

国内外汽车用胶管的种类及发展前景（二）

谢忠麟

（北京橡胶工业研究设计院，北京 100039）

（续上期）

2 散热器胶管

散热器胶管或称冷却液胶管（Coolant hose），俗称水箱弯管，属异型胶管。近年来，不少企业引进了国外的生产线，加上国内生产线的大量使用，此产品已成为大家关注的一种汽车胶管。特别是大众汽车公司 150℃级散热器胶管新标准（VW TL52361）比老标准（VW TL680 125℃级）要求更严格，国内企业遭遇一些难题（耐热老化性能、压缩永久变形等方面的问题）。

2.1 耐热等级

散热器胶管的耐热等级见表 10。目前国内大多为 125℃级，150℃级正在开发中，175℃级尚未产生。

表 10 散热器胶管的耐热等级

等 级	使用温度 /℃	瞬间峰值温度 /℃	材料
100℃级	≤ 100		SBR、NBR 或 CR（有耐油要求）
125℃级	≤ 125	140	EHM（硫黄硫化体系）
150℃级	125~150	175	EHM（过氧化物硫化体系）
175℃级	150~175		MVQ（有标准 SAE J20），水解问题待解决；AEM

2.2 过氧化物硫化胶管

从 20 世纪 80 年代开始，使用硫黄给预体（DTDM/DPI/TMID/BZ/PZ）硫化的 EHM 满足了 125℃级散热器胶管的要求（如大众 TL680 等标准）。目前耐 150℃级的散热器胶管要求它无锌或极低的含锌量（大众公司 TL52361 规定锌含量不超过 0.02%）。因为 EPDM 散热器胶管的锌（氧化锌及促进剂 BZ 和 PZ 等含的锌）会与冷却液中的金属防腐添加剂反应生成不溶性沉淀物，会堵塞发动机中的“毛细”管道，使发动机和冷却操作系统的温度越来越高。硫黄硫化体系易产生电化学腐蚀，使胶管早期损坏，而过氧化物硫化的 EHM

导电率要比硫黄硫化 EHM 低得多，不易产生电化学腐蚀，所以在高温下更为耐用。因此 150℃级的散热器胶管一定要用过氧化物硫化 EPDM。

在目前的标准中，大众公司的 TL52361（150℃级）的技术要求最严格。国外的一些乙丙橡胶公司（朗盛、尤尼罗伊尔、埃尼和 DSM 公司）提供的一些推荐配方，其胶料实测性能并不能完全达到 TL52361 的要求，或者一些指标擦边，余地较少（见表 11~13）。

表 11 德国拜耳公司推荐的 150℃级 EPDM 散热器胶管配方胶料部分性能

项 目	实测值	VW TL52361
100%定伸应力 /MPa	3.4	≥ 3.5
压缩永久变形 ¹⁾ /%	50	≤ 60
150℃×168 h 老化后		
拉断伸长率 /%	245	≥ 250
160℃×94 h 老化后		
硬度变化 /度	+6	0~+6
发动机机油 ²⁾ 浸泡 (100℃×22 h)后		
硬度变化 /度	-18	0~-18

注：1)按 VW P 3307 测试，160℃×22 h；2) VW TL52107 规定的发动机机油。

表 12 美国尤尼罗伊尔公司推荐的 150℃级 EPDM 散热器胶管配方胶料部分性能

项 目	配方编号				VW TL 52361
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	
拉断伸长率 /%	210	320	220	250	300~500
压缩永久变形 ¹⁾ /%	48	48	50	36	≤ 60
160℃×94 h 老化后					
硬度变化 /度	+7	+6	+4	+4	0~+6
拉断伸长率 /%	180	270	200	170	≥ 250
冷却液 ²⁾ 浸泡 (100℃×22 h)后					
硬度变化 /度	+2	+2	+2	-1	-5~+2

注：1)同表 11 注 1)；2) VW TL774 规定的 D 冷却液/蒸馏水（体积比 50/50）混合液。

表 13 意大利埃尼公司推荐的 150℃级 EPDM
散热器胶管配方胶料部分性能

项 目	硫化方式		VW TL52361
	平板硫化	蒸汽硫化	
拉断伸长率 /%	290	290	300~500
压缩永久变形 ¹⁾ /%	50	57	≤ 60
160℃×94 h老化后			
硬度变化 /度	+6	+10	0~+6
拉断伸长率 /%	290	180	≥ 250

注：1)同表 11注 1)。

由于散热器胶管在硫化罐中裸硫化,在有氧的环境下,胶料的过氧化物会导致硫化胶表面发粘而且使硫化胶性能下降。因此,探索吹氮脱氧工艺,用无氧蒸汽硫化取代有氧(空气)蒸汽硫化十分重要。从设备、工艺和成本来看都是要面对的难题。

2.2.1 增强纤维

主要使用涤纶和芳纶纤维,国外使用芳纶纤维。因为其可以延长散热器胶管的使用寿命。浸树脂涤纶和芳纶纤维不适用于针织胶管,其所用增强纤维都是未经处理的。

过氧化物硫化的 EPDM散热胶管不宜使用人造丝增强,因为过氧化物形成高浓度氧环境会导致人造丝损坏。

短纤维散热器胶管(EPDM MVQ)直接将短纤维混入胶料中,实现自动挤出成型。许多国外公司均没有制定短纤维散热器胶管标准,我国标准 GB/T 18948—2003也未有这方面指标,只有 SAE J20—1997中有短纤维散热器胶管指标(EPDM短纤维,125℃级)。

2.2.2 生产设备

虽然仍有少数企业用编织或缠绕法生产散热器胶管,但绝大多数企业使用针织法生产线。针织法散热胶管坯采用无芯法成型,硫化则采用有芯法。从国外进口了许多针织胶管生产线,清华大学核能技术设计研究院生产的针织胶管管坯的连续挤出生产线在国内得到推广。短纤维散热器胶管生产设备从英国引进,可以成型 9个弯向,但该种设备的使用数量远不如针织胶管生产线。

2.3 空调胶管

2.3.1 新型致冷剂

1992年 11月缔约国会议(哥本哈根)决定在 1996年 1月 10日禁止使用破坏大气臭氧层物质——氟氯烃致冷剂(氟利昂)。我国政府决定

在 2000年全面停止使用氟利昂。

在明令禁止的氟利昂致冷剂中,与橡胶制品有密切关系的是氟利昂 12(CFC12或 R12)。汽车空调器使用的橡胶制品有空调胶管、压缩机内 O形圈、油封和垫片等密封制品。取代 R12的致冷剂是 R134a它在大气中存在的时间短,不含氯,对大气臭氧层不产生破坏,致冷效果高于 R12 导热系数高(比 R12耐热)。新旧致冷剂使用不同的冷冻机油(见表 14)。橡胶材料对这两种致冷系统的适应性不同(见表 15和 16)。新型致冷剂对弹性体要求更苛刻。PA的 R134a渗透率最小,XIII在橡胶材料中的渗透量最低。意大利埃尼公司却提出与众不同的观点:R-134a/PAG致冷体系用的空调胶管最好选用 CR(试验结果见表 17),但未见国外实用的报道。

表 14 汽车空调系统用的致冷系统

项 目	旧致冷系统	新致冷系统
致冷剂	CFC-12,即 R-12 (二氟二氯甲烷,CCl ₂ F ₂)	HFC-134a,即 R-134a (四氟乙烷,CH ₂ CF ₃)
润滑油	矿物油	PAG(聚亚烷基二醇)
介质工作温度	120~127℃	132~138℃

表 15 新旧致冷剂对不同橡胶的渗透性(80℃)

胶 种	透 过 率 × 10 ⁻¹ / (cm ² · s ⁻¹ · MPa ⁻¹)	
	R134a	R12
NBR		
丙烯腈含量 40%	100	60
丙烯腈含量 45%	80	30
HNBR		
丙烯腈含量 45%	80	50
EPDM	760	340
BIII	30	75
CIII	15	70
CR	120	280

注:透 过 率 = Vd / (AΔP), 式 中 V为 透 过 气 体 体 积, d为 试 样 厚 度, 为 试 验 时 间, A为 试 样 面 积, ΔP为 气 压 差。

表 16 新旧致冷剂对 NBR与 CR的影响

项 目	NBR	CR
浸泡后体积变化率 /%		
R134a ¹⁾	+11	+2
R12 ¹⁾	+4	+9
PAG ²⁾	+17	+3
矿物油	+4	+47
透 过 率 (800℃) / (g · mm · m ⁻² · d ⁻¹)		
R134a	450	180
R12	250	900

注：1)40℃×24 h 2)150℃×70 h

表 17 不同材料的致冷剂透过性比较 (100 °C)

材 料	透过率 / (g · mm · cm ⁻² · d ⁻¹)	
	R134 ^a	R12
PA	1.6×10^{-3}	2.3×10^{-3}
IIR	130	1 600
CM	140	450
CR	250	1 100
NBR	470	260
EPM	680	> 1 800

2.3.2 对空调胶管的主要要求

1. 低的透过性和耐 R134^a;
2. 耐润滑油 PA;
3. 工作温度 -30 °C ~ +150 °C;
4. 压缩永久变形小;
5. 定伸应力高;
6. 良好的耐动态应力性, 耐振动性和耐高压 (达 3 MPa);
7. 低噪声传导和低脉冲。

2.3.3 空调胶管的材料构成

空调胶管多为多层复合结构, 内层为低透过性橡胶, 研究表明, XIR (CIIR, BIIR) 和 HNBR 都是 R134^a 空调系统空调胶管内层胶的理想材料。空调胶管还使用 PA 作防渗透层。外层胶使用耐热、耐臭氧橡胶 (如 EHM, CR, CR/EPDM, EVM, CIR 和 BIR 甚至 HNBR 和 AEM)。

国外 R134^a 空调胶管结构和材料的基本情况如下。

1. 欧洲和南美

内层胶: CIR, BIR, HNBR;

防渗透层: PA;

增强层: 合成纤维;

外层胶: EPDM, CR, CIIR, BIR, EVM, HNBR;

2. 北美

内层胶: EPDM, CIR, BIIR;

防渗透层: PA;

增强层: 合成纤维;

外层胶: EPM, CR, CIR 或 PA (Nylon 610 Nylon 612)。

3. 日本

内层胶: IIR;

增强层: 合成纤维;

外层胶: CIR, BIR;

大众公司不同车型空调胶管的材料构成 (由内至外) 如下。

1. POL PA/EPDM/增强层 /EPDM;

2. A₃ PA/EPDM/增强层 /EPDM;

3. A₄ PA/EPDM/增强层 /AEM, PA/EHM/增强层 /HNBR;

4. B₅ PA/EPDM/增强层 /CR, PA/EPDM/增强层 /HNBR;

部分国外公司空调胶管标准使用的材料构成如下。

1. 福特公司标准 WSHM96 D25—A₃ CR/增强层 /IR;

2. 通用公司欧洲标准 GM—E13003 CIIR/增强层 /CR;

3. 克莱斯勒公司标准 EA98 CIR/PA/增强层 /CR, EA99 CIIR/PA/增强层 /EPDM;

4. 大众公司标准: T150170 CR/NBR/增强层 /CIR, T152708 PA/EPDM/增强层 /HNBR;

中国和 SAE 空调胶管标准 (R134^a) 如下。

1. 中国: QC/T664—2000;

2. 美国 SAE: SAE J2604—1999。

2.4 制动胶管

汽车用非石油基制动液制动胶管执行标准有 HG/T7127.1—2000 和 SAE J1401 等, 国外制动胶管的结构一般为内层胶/增强层/中层胶/外层胶。曾对 SBR/NR/(CR+EPM), EPDM/IR/(CR+EPDM), EPDM/IR/EHM 和 IR/IR/EPDM (内层胶/中层胶/外层胶) 4 种不同材料构成的制动胶管进行了水透过性试验, 结果表明胶管的抗水透过性按前面材料顺序逐步提高。虽然 IR 具有优异的抗水透过性, 但它耐合成制动液的性能较差, 因而 EPDM 是制动胶管内层胶的最佳选择。

有资料介绍, 为了兼具较小压缩永久变形和较高的老化后拉伸强度保持率, 要使用过氧化物硫化 EPDM 且少用或不用软化剂, 也可以用液体 EHM 代替石蜡油, 因为含石蜡油的 EPDM 胶料在 DOT4 合成制动液中石蜡油会被抽出, 体积变化率为负值 (收缩), 而不用软化剂或用液体 EHM 则为正值。

(下转第 23 页)

3.5.2 全年总回收热量

以 350 个生产日计算, 则全年总回收热量:

$$\sum Q = 4\,546 \times 10^8 \times 350 = 1\,591\,1 \times 10^{11} \text{ kJ}$$

3.5.3 全年节煤量 $\sum W_M$

折算为燃煤, 则全年节煤为:

$$\sum Q = \sum W_M \times q_M$$

所以

$$\sum W_M = \sum Q / q_M$$

$$= 1\,591\,1 \times 10^{11} \div 18\,883.4$$

$$= 8\,426 \text{ (燃煤)}$$

经测算, 实际可节约标准燃煤为 5 429 t, 但这种燃煤市场较少, 而且价格高。

3.5.4 全年节约软化水量 $\sum W_S$

$$\sum W_S = 480 \times 350 = 168\,000 \text{ t}$$

3.5.5 全年节约资金 $\sum R$

$$\sum R = \sum W_M \times V_M + \sum W_S \times V_S$$

式中 V_M ——燃煤的单价, 普遍使用的燃煤单价大约 200 元 $\cdot \text{t}^{-1}$;

V_S ——目前水的单价, 大约 3.20 元 $\cdot \text{t}^{-1}$ (工业用水价格)。

计算得 $\sum R = 222.28$ 万元。

考虑到废热回收过程中回收凝结水泵 (输送到锅炉除氧器) 的动力消耗: 4 台 7.5 kW 的电机全负荷计算, 则年消耗电

$$D = 4 \times 7.5 \times 24 \times 350 = 252\,000 \text{ kWh}$$

相当于消耗电费 15.12 万元 (电费价格以 0.6 元 $\cdot \text{kWh}^{-1}$ 计, 实际上没有这么多)。

因此, 全年实际节约资金: 207.16 万元。

3.5.6 效益评估

可见, 采用闭式循环回收系统, 大大减少了散蒸汽及热量排放现象, 能源回收率高, 全年回收投资资金达 200 余万元, 技术改造后全部投入运行, 在较短

的投资回收期内即可得到高值回报, 为企业增收节支, 创造良好的经济效益、环境效益和社会效益。

4 节能技术改造方案

节能减排, 为企业增效是我们每个轮胎企业的神圣职责和追求的目标, 各轮胎企业在节能技术改造实践中总结了不少的经验, 也为企业创造了可观的经济效益和社会效益。然而, 各轮胎企业的节能技术改造方案/方式不同, 都在探索最佳的节能技术改造方案。这里简要介绍一些节能改造方案。

废热回收作为轮胎 (斜交轮胎) 硫化工段胎坯烘房采暖的加热介质; 废热回收间接加热澡堂洗澡用水; 废热回收作为锅炉给软化水的加热介质; 废热回收作为成型工段溴化锂吸收式空调机的动力能源; 废热回收作为炼胶车间的原料烘房加热介质; 直接或间接回收入锅炉除氧加热器以及锅炉给水系统的加热介质, 形成闭式或开式循环; 废热回收作为轮胎胎坯定型蒸汽介质; 废热回收作为其它加热介质用等。

以上各个节能改造方案各有其优缺点, 轮胎企业可根据自身具体特点进行实施节能技术改造。

5 结语

综上所述, 轮胎企业进行废蒸汽及冷凝水回收节能技术改造, 对降低公司产品的能源、动力消耗成本是可行的。采用闭式循环废热回收系统是轮胎企业进行节能技术改造的发展方向。这将为企增收节支, 创造良好的经济效益、环境效益和社会效益。

参考文献: 略

(上接第 9 页)

2.5 包塑工艺代替包铅工艺

为避免铅污染, 胶管的包铅硫化工艺不再使用, 我国 20 世纪 80 年代以来引进的多台包铅机组只好废置。胶管生产工艺的最新动向是用包塑工艺代替包铅工艺。

包塑工艺有以下 3 种。

1. 包 PA 国外采用熔融包覆工艺, 国内采用

挤出包覆工艺。

2 包 PP 采用挤出包覆工艺 (国内某企业已用于生产, 但尚未见文献报道)。PP 热收缩性能不如 PA 但价格比较低廉。

3 包 PA/PP (共混比 70/30) 共混物, 包覆形状记忆合金 (但未见国内外工业化生产的报道)。

参考文献: 略

(完)