

满足不断变化的环境要求的 汽车输油胶管的发展

R. Vara & J. R. Dunn 著 涂学忠译

汽车自发明以来,就一直在不断地改进。早期发展目标是提高乘坐舒适性、安全性和工作效率。成本的降低使汽车得以大批量生产,而且使寻常百姓也消费得起,同时,大量发明的涌现和汽车样式的不断翻新,刺激他们去更换新车。过去20年中,减轻对环境的污染以及节省能源和原材料资源成为汽车发展的动力。

本文追溯了满足节省能源和原材料资源以及减轻环境污染要求的输油胶管的发展。并将评述有关法规以及它们带来的燃料和原材料的变化。也将评述输油胶管的技术规范,讨论满足这些规范需要的或可能需要的结构。

1 环境的冲击

1.1 降低有害物质排放量

为减少排放气体中氧化氮和一氧化碳含量,北美70年代采用催化净化器使发动机舱生热显著增高。

从汽油中除去铅,必须添加芳香烃或氧化了的流体,如乙醇或甲基-叔-丁基醚(MTBE)为抗爆剂,从而提高了燃料对胶管用弹性体的渗透率。

1.2 节省燃料

70年代的石油危机促使美国政府颁布了“全公司平均油耗”(CAFE)法规,从而导致了轿车尺寸和重量的下降,进一步提高了更加拥挤的发动机舱的温度。该法规还导致了燃料喷射式发动机的发展,在这种发动机里,部分燃料在暴露到空气中以后重新循环使用。在这种情况下,尽管没有铅化合物,燃

料也往往容易氧化并生成过氧化物。过氧化汽油能软化氯醚橡胶(ECO),硬化丁腈橡胶(NBR)。这样,就需要保护弹性体不受过氧化汽油或酸性汽油的侵害,或使用本身就耐过氧化汽油的弹性体。

节油的需要引起了“gasohol”(汽油酒精混合物)的应用,在北美,该混合物中乙醇合法含量为10%。

1.3 降低大气污染

烃排放量是通过密封室内蒸发量测定试验(SHED)测量的。1988年加利福尼亚净化空气法要求到2000年汽车活性烃排放量至少降低55%^[1]。最终,整辆汽车每天允许的蒸发排放量将只有2g。烃的一个重要来源是从输油管中渗透出来的和从管路接头中泄露出来的。

1990年9月,加利福尼亚州空气资源局采纳了世界上最严格的排放标准,而美国其它州也纷纷效法。加利福尼亚州的法规命令,1998年该州销售的汽车应有2%为零排放汽车(ZEV。),到2003年至少有10%的销售汽车(约20万辆)为ZEV。这些车必须用外燃烧的动力驱动,例如用电动或燃油电池驱动。显然,这类汽车没有输油胶管。同时,从1994年开始,为所有汽车都制订了更为严格的排放标准。

1990年美国净化空气法的修正法案规定,到1992年11月份以后,美国41个城市在冬季使用的汽车中必须含有2.7%的氧气,以满足一氧化碳排放标准的要求。从1995年开始,在美国不能满足臭氧标准的九大城市,必须对汽油进行重新配制。

2 燃料

2.1 替换燃料

根据原油产地和炼油厂所用加工方法的不同,燃料油的成分总是各不相同的。重新配制的要求,将使情况进一步复杂化。参考文献^[2]中讨论了北美汽车生产者和炼油厂联合会进行的汽车/油、空气质量改进研究计划的某些成果。试验是在一个由1989年型汽车组成的车队和一个由较老的1983—1985年型汽车组成的车队中进行的。减少汽油中芳烃含量,使1989年型汽车烃排放量降低了6.3%,一氧化碳排放量减少了13.6%,氧化氮排放量提高了2.1%;使1983—1985年型车队烃排放量提高了13.8%,一氧化碳排放量降低了3.3%,氧化氮排放量降低了11.2%。显而易见,重新配制汽油的作用不是对所有型号汽车都相同,配制的理想组分是难以捉摸的。将MTBE含量从0提高到15%,使两个车队的烃和一氧化碳排放量都降低了。MTBE对氧化氮排放量影响不大。将烯烃含量从20%降至5%,烃排放量将增加,氧化氮排放量将减少,而对一氧化碳排放量没有影响。将蒸馏温度从180℃降至140℃,1989年型车队的烃排放量降低了21.6%,而该变化却使其氧化氮排放量增大,使1983—1985年型车队的一氧化碳排放量增大。业已证实,降低汽油中硫的含量是至关重要的。将汽油中硫含量从 466×10^{-6} 降至 49×10^{-6} ,使烃排放量降低16%,一氧化碳排放量降低13%,氧化氮排放量降低9%。

重新配制汽油引起的某些变化,不会影响燃料油系统中使用的弹性体,但是有些变化却有重大影响。减少汽油中芳烃的含量,包括将苯最高含量规定为1%,这将使燃料对弹性体的渗透率下降,而提高氧化油含量,可能会提高燃料对弹性体的渗透率。用乙醇作燃料的情况也是如此。

据预测,提供的氧化油将不能满足要求,而重新配制汽油的用量将比立法机关希望的

少^[3]。尽管如此,变化正在来临,所有汽车都必须准备使用重新配制的汽油,因为这种汽油将在全美国投入应用。

其它替换燃料是一些汽车的专用燃料,其中包括公共汽车用的M100(100%甲醇),特种小轿车用的M85(85%体积份甲醇、15%体积份汽油),可灵活使用任意配比的甲醇和汽油混合物、天然气、电和氢等汽车用的燃料。

后面将讨论以酒精为基础的燃料对燃料系统用弹性体的影响。

2.2 试验燃料

随着燃料情况变得越来越复杂,试验燃料的品种也在日益增多。直到大约10年前,汽油燃料系统试验中,还仅使用ASTM燃料B和燃料C。现在试验燃料的品种包括ASTM燃料B,这是一种由30%甲苯/70%异辛烷组成的不含添加剂的标准汽油;ASTM燃料C为50%甲苯/50%异辛烷,是一种芳烃含量高的汽油;ASTM燃料D为40%甲苯/60%异辛烷,是中高芳烃含量的汽油,主要用于欧洲;M25是75%ASTM燃料C/25%甲醇,是含有甲醇氧化剂的最差汽油;FAM燃料为50%甲苯/30%异辛烷/15%二异丁烯/5%乙醇,是一种侵蚀性汽油,为欧洲试验燃料;M15为85%FAM燃料/15%甲醇,是含有甲醇氧化剂的一种差的汽油,为欧洲试验燃料。

3 原材料

3.1 金属管

早期的汽车输油管路完全是用铜管制作的,它使用寿命长,而且肯定可保证没有燃料渗透问题。金属管的问题是灵活性差,噪声大,在拐角处需要折弯。随着耐燃料油弹性体的问世,胶管逐渐被用作输油系统的部件,以提供所需的灵活性。由于低渗透率变得很重要,目前有更多使用金属管路或塑料、尼龙管路的趋势。由于系统刚性提高,噪声和灵活性

问题又重新抬头。

3.2 NBR 内层胶/CR 外层胶

直到 70 年代中期, NBR 作内层胶、氯丁橡胶(CR)作外层胶的胶管, 一直是汽车工业输油管路和加油管管颈用的标准管, 如果不存在耐酸性汽油和渗透率问题, 它仍可使用。

直到 70 年代中期, 典型胶管内层胶一直是填充炭黑和陶土的含 32%—34% 丙烯腈的 NBR^[4]。它和 CR 外层胶一样, 耐 100℃ 老化。

3.3 耐高温性能的改善

芳烃含量较高的无铅汽油, 抽提 CR 中的防臭氧剂, 导致胶管在使用中早期损坏^[5]。因此, 氯磺化聚乙烯(CSM)、氯化聚乙烯(CM)和 ECO 现在成了输油胶管外层胶选用的聚合物。由于耐燃料渗透和耐热, 70 年代末, ECO 还开始用作输油胶管内层胶。

NBR 过去常常被叫作“100℃橡胶”, 但实际上, 它能满足对输油胶管内层胶在 125℃ 下弯曲 720h 后展直时耐龟裂的技术条件要求^[6]。这一点可以通过采用含有氧化锌和氧化镁的低硫-硫给予体硫化体系, 使用白炭黑为主要填充剂并选用适当的防臭氧剂和增塑剂来实现。使用与聚合物结合的防臭氧剂和丙烯腈含量为 39%—45% 的 NBR 对降低燃料渗透率是有利的。

3.4 耐过氧化汽油性能

ECO 硫化胶在过氧化(即酸性)汽油中软化, 而 NBR 硫化胶变硬^[7]。氟弹性体(FKM)暴露在过氧化汽油中的变化非常小, 因为它们不易受到氧化降解。这一点加上 FKM 的燃料渗透率很低, 使 FKM 输油胶管迅速发展。日本已将氢化丁腈橡胶(HNBR)用于输油管路, 因为它比 NBR 更耐氧化汽油。由于 FKM 和 HNBR 的价格都很贵, 所以人们一直在想方设法改进 ECO 和 NBR 的耐过氧化汽油性能。

研究人员发现, 含有 5% 烯丙基的 ECO 改善了耐过氧化汽油的性能, 这大概是因为

它受到的是降解和交联的联合作用^[8]。最佳交联体系含有三噻三硫醇、氧化镁和硫酸钙。以前曾发现 1,2-二-(3,5-叔-丁基-4 羟基肉桂酰)肼可改善 ECO 硫化胶的耐过氧化汽油性能。其独特的作用似乎是微量金属离子的螯合作用^[9]。经适当配合的常规 NBR^[10]或结合防臭氧剂 NBR^[12], 都能满足对 NBR 的耐过氧化汽油初始技术条件的要求。还发现, 在耐热胶料中添加 0.5 份 1,2-二-(3,5-叔-丁基-4 羟基肉桂酰)肼, 使这种用氧化锌活化的 NBR 胶料, 在过氧化汽油中耐 14d 老化的性能获得很大改善^[16]。还发现, 将丙烯腈含量提高到 40% 以上, 也可改善耐过氧化汽油的性能。

3.5 燃料渗透率

3.5.1 燃料渗透率的测量

(1) 杯法——用这种方法测量胶管内层胶的燃料渗透率。将 30cm³ 燃料置于一个铝制容器内, 将一直径 58mm 的硫化胶圆片置于容器顶部, 用一黄铜环压住, 再用一带螺纹的锁环固定^[10]。称量该组装体, 并将其测量 30min, 证实确无泄漏发生, 然后将其保持倒置在一受控环境里, 每隔 24h 称重一次, 直至观察到恒定的失重。这方法的优点是它不需要生产胶管和生产胶管的设施; 缺点是燃料的组分将会随时间的推移而发生变化, 因为其中各组分对这种胶料的渗透率各不相同。

(2) 堵塞胶管法——这种方法是工业上常用的方法^[13]。通常将一段长度为 300mm 的胶管或纯胶胶管的两个端头堵死并装入规定量的燃料。将组装体每隔 24h 称重一次, 用重量损耗计算渗透率, 单位为 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot (24\text{h})^{-1}$ 。因为这一试验中用的燃料量比较少, 所以随着试验进行, 燃料量明显减少, 而且其成分也发生变化。

(3) 贮槽法——这种方法是为克服上述两种方法的缺点而采用的^[13]。使用这种方法, 将胶管一端与一个燃料贮槽相接, 通常该端头从贮槽底部开始水平地延伸, 以便充满

燃料。每次称重后,将组装体倒置,排出燃油,再重新充入。这样保证了燃料组分稳定得多。这一方法现已载入 SAE J30 输油胶管试验法。

3.5.2 燃料渗透率和燃料溶胀率

提高丙烯腈含量或与 PVC 并用,减轻了燃料 C 或 85/15 的燃料 C/甲醇混合液对 NBR 硫化胶的渗透和溶胀^[14]。用片状填充剂,如滑石粉代替炭黑,也可降低渗透率,但不能降低溶胀率。丙烯腈含量为 50% 的 NBR,其渗透率低于丙烯腈含量为 34% 的 NBR 与 PVC 配比为 70:30 的并用体。高丙烯腈含量的代价是低温屈挠性能降低。但是,实际上这不应成为一个问题,因为汽油是一种优异的增塑剂,而胶管通常都被燃料所浸润。

主体聚合物中丙烯腈含量对最大渗透率的影响最大^[15]。丙烯腈含量为 40% 及其以下,提高 PVC 用量可降低最大渗透率,但丙烯腈含量超过 40%,加 PVC 是不利的。文献^[16]研究了以丙烯腈含量为 45% 和 50% 的 NBR,与配比为 70/30 的 NBR(丙烯腈含量为 40%)/PVC 为基础的耐燃料和过氧化汽油的胶料的对比数据,与 NBR 胶料相比,NBR/PVC 胶料的溶胀比较低,而且物理性能保持率比较好。此外,含 45% 丙烯腈的 NBR 一般优于含 50% 丙烯腈的 NBR。日本和欧洲在输油系统中使用 NBR/PVC 并用已有多年,目前北美正将它们用于加油管管颈,以降低燃料渗透率。

当对 FKM,ECO 和 NBR 硫化胶耐高芳烃燃料(燃料 C)和标准汽油 Indolene HO III 的渗透性能进行对比时,FKM 的平衡渗透率不到所测试的任何一种其它弹性体的 5% 以及输油胶管中所用丁腈橡胶的 0.6%^[17]。FKM 由于燃料渗透率低,现已广泛用于输油胶管的内层胶。

3.5.3 薄面层压结构

由于 FKM 比较贵,所以常常把胶管内层胶制成双层结构,薄面层 FKM 与燃料接

触,其下面还有一层 ECO,CSM 或 NBR 内层胶。最便宜的是以 NBR 为下层内层胶的结构,但是若不进行表面处理,FKM 与 NBR 之间就不容易获得良好的的粘合。人们发现,如果在 NBR 胶料中添加氢氧化钙,增加 FKM 中有机磷促进剂的用量和用二乙氨基基团使 NBR 官能化,则可进行直接粘合^[18]。专利技术^[20]表明,NBR 胶料中还含有氧化钙和 2 份多硫硅烷^[15]。NBR 用过氧化物硫化。NBR 胶料与 FKM 胶料之间的剥离强度为 $3.3\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

尼龙的燃料渗透率低,可用于输油管路,但是如前所述,尼龙输油管路噪声大,而且由于其屈挠性差,必须进行预成型。对涂覆熔融尼龙的 NBR 硫化胶圆片做杯法试验,证实了尼龙衬以 NBR 的层压结构具有低燃料渗透率^[21]。此后十几年,这种结构开始出现于输油胶管。

3.5.4 耐 M85 和 M100 的渗透性

如果为汽车专用 M85 或 M100 燃料开发了配油装置,那么输油胶管的材料将不成问题。Dunn^[16]指出,溴化丁基橡胶(BIIR)胶料极耐 M85 和 M100 的溶胀和渗透。含 40% 丙烯腈的 NBR 有几乎同样好的效果,而且耐含汽油量较高的燃料,这使它常常得到意外的应用。HNBR 的溶胀也很低,但渗透率稍高。如果 M85 中可能存在过氧化物,则可使用 HNBR。

EPDM 已经成功地应用于巴西 100% 乙醇燃料系统,天然橡胶也可令人满意地用于 100% 乙醇燃料系统。

3.5.5 耐混合燃料性能

选择耐各种配比的甲醇/汽油混合液的胶管内层材料是一项非常复杂的任务。在燃料中添加乙醇和甲醇,提高了通过 NBR 硫化胶的渗透速率,在酒精添加量为 10%—20% 时,影响最为显著,而添加甲醇时的影响更大^[22]。NBR 硫化胶在纯酒精中溶胀低是因为氢键降低了酒精极性。而以燃料油稀释

后,氢键作用削弱,酒精中极性基团与NBR之间的亲合力加强。

除FKM以外的大多数弹性体都会受到汽油/甲醇混合液的严重影响,乙醇的影响与甲醇类似,尽管程度较轻^[23]。总共测试了16种弹性体的硫化胶,发现其中有几种的溶胀率比NBR硫化胶低,而且在酒精-汽油混合液中老化后的拉伸强度保持率较好。这些性能较好者包括FKM、氟硅橡胶(FVMQ)、聚硫橡胶、F-70A聚醚弹性体、氯醚均聚橡胶和聚酯型聚氨酯。除FKM和ECO外,所有弹性体的最大溶胀都发生在酒精浓度为0—25%之间,FKM的最大溶胀发生在100%的甲醇中,而ECO的最大溶胀发生在40%甲醇的混合液中。

后来的研究工作表明,在给定弹性体中,产生最大溶胀的甲醇/Indolene(美国联邦试验汽油)的比,是溶解度参数十分接近弹性体溶解度参数的比^[24]。唯一的例外是FKM。FKM被纯甲醇高度溶胀的原因是它具有氢键结构,因此,其溶解度参数比预期的低。

Balz^[25]研究了酒精/燃料C混合液对符合SAE技术条件胶管的影响,并与燃料C进行了对比。燃料中添加10%乙醇,将使其对SAE 30 R7胶管的渗透率提高25%左右,而添加15%乙醇将提高63%。虽然SAE 30 R8胶管的燃料C渗透率显著低于SAE 30 R7胶管,但添加10%乙醇使燃料渗透率提高了151%,添加15%乙醇提高了342%。SAE J30 R9型胶管对哪一种燃料的抗渗透性都要高得多。

配比为25/75和80/20的甲醇/燃料C混合液对含有66%氟的FKM、氟硅弹性体或这两者并用物的物理性能都有严重的不利影响^[26]。燃料C本身对胶料物理性能的不利影响很小。甲醇-燃料C混合液对氟含量较高的FKM的物理性能只有中等程度的影响。

通过对几种FKM层压结构输油胶管在汽油/甲醇混合液中渗透率的比较,推荐使用

含氟68%的FKM代替含氟66%的FKM^[27]。在下层内层胶和覆盖胶中所用的原材料也很重要。

其他人的研究结果表明,氟含量越高,耐溶胀性能越好^[28]。通常很难预测在甲醇/汽油中暴露对物理性能的影响,因为通常达不到渗透平衡,暴露引起渗透、网络膨胀和一些次要组分被抽提,而后者又引起网络收缩。总的来说,燃料的主要作用被看作是“塑化作用”。建议多注意渗透的动力学。

用杯法对NBR,HNBR和FVMQ的渗透速率与FKM、氟塑料和尼龙12的渗透速率进行了对比^[25]。试验进行了21—28天,记录了平均和最高渗透速率。在各种甲醇添加量下,渗透速率最低的材料都是氟塑料。在各品级FKM中,含70%氟的渗透速率是所有被测弹性体中最低的,含68%氟的次之。

含66%氟的FKM在燃料C、燃料C/乙醇混合液以及85/15配比的燃料C/甲醇混合液中的渗透率,稍低于尼龙12,而在配比为15/85的燃料C/甲醇(M85)中又以尼龙12较优。在厚度规范化以后,FVMQ的结果基本类似于含44%丙烯腈的HNBR。这些弹性体的渗透速率比除含33%丙烯腈的NBR以外的其它材料要高得多,含33%丙烯腈的NBR在所有燃料中的性能都最差。

最近发表的一些文献^[30—33]主张在甲醇-燃料系统中使用FVMQ,因为它具有良好的低温屈挠性和在较宽温度范围内物理性能保持率。但这些文献都没有公布渗透率数据。

某些弹性体(估计是FKM),确实不能很快在甲醇/燃料混合液中达到渗透平衡。因此,建议在燃料中暴露3个月后再进行溶胀和物理性能变化的试验^[38]。在60℃的各种燃料混合液中暴露3个月后进行各种弹性体的性能对比^[32]。一种FVMQ的物理性能变化与和它进行对比的FKM弹性体基本类似。当甲醇/燃料C的比低于50%时,FKM的溶胀低于FVMQ,而高于50%时,其溶胀高于

FVMQ。值得注意的是,不能把氟硅橡胶看作一类。在一种给定燃料中,不管哪一种配方能否通过,都不能由此得出其它配方将显示类似行为的结论。还有一点值得注意的是,FVMQ耐过氧化汽油,在浓度低于20%时,甲基或乙基-叔-丁基醚(MTBE和ETBE)对溶胀的FVMQ性能的影响低于甲醇。

发现聚四氟乙烯(PTFE)和四氟乙烯与全氟烷氧基单体(PFA)的共聚物耐含甲醇燃料的性能优于亚乙基四氟乙烯(ETFE)、FKM或尼龙12,尼龙12耐所有燃料的性能都最差^[34]。氟塑料在20/80的甲醇/燃料C混合液中的渗透率比尼龙12或尼龙1212低得多^[35]。

对缩醛共聚物、PBT(聚对苯二甲酸二丁酯)聚酯、LCP(液晶聚合物)、尼龙66和聚亚苯基硫化物(PPS)暴露于燃料C、过氧化汽油以及甲醇/汽油混合液中以后的物理性能进行了对比^[36]。树脂的选择取决于使用环境。缩醛共聚物荐用于60℃以下,而PPS可用于较高温度(121℃)。LCP荐用于在较低温度下要求尺寸稳定的地方。其它热塑性材料,如EVOH(乙烯乙烯醇共聚物),PBT和PVDF(聚亚乙烯基二氟)也有潜在的良好的抗渗透性能。

无疑,结晶热塑性材料具有优异的耐侵蚀性燃料侵蚀的性能,但由于成本高和屈挠性差,所以必须采用层压结构,将一薄面层热塑性材料衬一层弹性体。

4 输油胶管技术规范

4.1 输油胶管技术规范的发展

为满足许多环境要求,或应付这些要求的冲击,输油胶管技术规范在过去20年里基本上已逐渐形成。不幸的是,不管是国内还是国外的汽车公司,在制定这些技术规范时,几乎都是各行其是,没有统一标准。这主要是由于各种汽车发动机罩盖下的条件不同以及各地区燃料不同造成的。对胶管生产厂来说,能

满足所有汽车的通用输油胶管技术规范是最理想的。但这只不过是一厢情愿的美梦,我们将继续拥有满足最终相同要求的众多技术规范。与这一理想关系最密切的是汽车工程师协会(SAE)和国际标准化组织(ISO)发起的制订各种通用技术规范的活动。许多胶管生产厂还希望制订胶管使用性能技术规范来代替以原材料为基础的技术规范。这一愿望最终可能会实现。

引起过去20年输油胶管技术规范变化的原因有发动机罩盖下温度升高、汽车保用期延长、燃料发生变化和降低燃料渗透率的要求。

4.2 输油管路胶管

这些变化通过北美三大汽车公司输油管路胶管技术规范以及SAE J30 R技术规范的变化得到很好的说明。20年前,NBR为基础的内层胶和CR为基础的外层胶便足以满足在100℃的使用温度下耐燃料B或燃料C以及 $250\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot (24\text{h})^{-1}$ 燃料渗透率的要求。后来,使用温度提高到125℃,同时技术规范中还增加了耐酸性汽油的要求。为了满足这些要求,需要使用质量更高的NBR内层胶以及CSM或CM外层胶。从80年代初期到中期,延长汽车保用期和降低燃料渗透率的要求,必然导致技术规范中改用FKM作为内层胶的选用材料。耐热老化时间从125℃下720h提高到125℃下1000h,渗透率降低到 $25\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot (24\text{h})^{-1}$ 。

前不久,北美将燃料C/乙醇(90/10)和燃料C/甲醇(85/15)作为试验燃料。但是欧洲一段时间以来,一直使用侵蚀性更大的M15(FAM/甲醇为85/15)。北美和日本的输油管路胶管技术规范朝着类似的耐燃料、耐高温和耐燃料渗透目标发展。这些目标还要求必须使用氟含量较高的FKM作为目前的内层材料。但是,美国更严格的燃料渗透率规定和代用燃料的应用,可能需要新型材料或创新结构。通用汽车公司1995年型J-轿车的

输油胶管已规定使用 ETFE/尼龙作内层材料。

欧洲有关输油管路胶管技术规范的情况不太明朗。某些豪华型轿车或出口到美国轿车的技术规范与美国的技术规范类似,要求用 FKM 作内层材料。许多输油管路技术规范是围绕用 NBR, NBR/PVC 或 ECO 作内层材料的性能撰写的。

4.3 加油胶管

美国三大汽车公司在加油胶管所用材料方面比较一致。但在试验燃料和耐渗透性要求方面仍存在差异。总的趋势是输油管路胶管耐渗透性的要求越来越严格。通用汽车公司已采用一项技术规范草案(GM6289),以减少渗透,满足加州污染标准的要求。该规范要求使用 FKM 作内层胶,用 NBR 作胶管中间层,用 CSM 或 CM 作外层胶。福特公司也采用了一个技术规范(福特 WSA-M96D33-A2),它以含氟 70%的 FKM 为内层胶,以 ECO 为中间层和外层。一种大口径的弯管向胶管生产厂提出了某些挑战。

日本和欧洲采用的原材料和结构稍有不同。用 NBR/PVC 并用很容易满足胶管使用性能要求。高丙烯腈含量 NBR/PVC 并用在日本广泛用于无织物增强层的注压胶管。但是,令人怀疑的是在 NBR/PVC 并用材料中,NBR 的丙烯腈含量超过 40%是否还能在耐燃料油或耐燃料渗透方面具有明显的优点。在欧洲,注压胶管和夹布胶管都使用 NBR/PVC 并用。欧洲还有扩大使用含 40%丙烯腈 NBR/PVC 并用的趋势。

5 胶管结构

5.1 普通胶管

多年来,输油胶管一直存在有织物增强和无织物增强两种结构。胶管生产厂的大多数努力都是试图通过提高劳动生产率和降低原材料成本来降低胶管成本的。某些劳动生产率的提高是通过改变增强方法加快生产速

度来实现的。胶管螺旋缠绕增强层,不仅提高了生产速度,而且还提供了连续生产长胶管的手段。无增强层的有芯硫化胶管的加工方法已转向自动注压法。加工方法的改变对成品环境要求的影响很小或无影响。在某些场合,加厚输油胶管内层胶可减少燃料渗透,但这样会增加成本和产品重量。

5.2 热塑性材料管

金属管和热塑性材料管用作输油管路已有多。如前所述,这些材料不能提供设计工程师所要求的屈挠性,而且它们往往有噪声。使用热塑性材料时,要特别注意接头,要求接头设计能避免泄漏。福特公司一直用聚酰胺作输油管路。通过在塑料管外面加一层挤出的橡胶套筒克服了热塑性材料的噪声和潜在安全性问题。像聚酰胺和 PTFE 等材料具有极低的燃料渗透率和良好的耐老化性能。为满足耐汽油-酒精混合液渗透的要求,Pilot 工业公司开发了一种用 ETFE 和聚酰胺复合挤出的热塑性材料管,商品名称为 P-Cap。

5.3 复合材料管

也可以用聚酰胺内层、织物夹布层和热固性橡胶外层制造夹布胶管。Parker Hannifin 公司推出这种胶管(Parflex 80)用于空调器。这种结构由于噪声大、刚度大、难以插入接头或接头处易泄漏,所以在输油胶管中没有什么意义。

5.4 薄面层压胶管

输油胶管内层胶是用一层 FKM 薄面衬以成本较低的耐油弹性体制作的。FKM 薄面层提供了一层优异的抗燃料渗透层,而且具有良好的耐燃油性和杰出的耐热性能。背衬材料,通常是 CSM, ECO 或 NBR,一方面提供了降低成本的手段,另一方面也在某种程度上又为防止燃料透过薄面层泄漏提供了一道屏障。直到不久前,随着有芯法挤出较小口径输油管路胶管的出现,这种结构才成为可能。大口径加油胶管的加工相当困难。如果不使用溶剂基粘合体系,则 FKM 薄面层

与背衬材料之间不容易实现直接粘合,尽管如前所述,能够这样做。薄面层和背衬材料的连续双复合挤出也给生产带来了困难。

薄面层压原理也可用于具有良好耐油性能和耐热性能的热塑性材料。这一原理已用于空调器胶管,其内层采用聚酰胺为薄面层并衬以常用的以丁基橡胶为基础的胶料。热塑性薄面层材料,如聚酰胺,仍存在潜在的接头问题和噪声问题,但是提供了一种花钱少的能获得低渗透率胶管的手段。

5.5 隔离层抗渗胶管

使用多层包装薄膜获得隔水、隔气和其它所需特性的原理一直应用于塑料工业。Dayco 公司 Anchor Suan 分公司提供了一个以此原理为基础的新胶管设计方法。固特异推出了应用这一隔离层抗渗原理制造的商品化胶管。其商品名为 Galaxy。这种结构利用一薄层聚酰胺或热塑料隔离层夹在两层普通橡胶之间。这种胶管已用于空调器。虽然这种胶管可能克服了热塑性材料薄面胶管的某些问题,如噪声和潜在的接头泄漏,但内层胶和隔离层之间可能存在气泡。如果内层胶和隔离层之间不能实现极为良好的粘合,则燃料(或流体)会透过内层胶,在界面上形成气泡。

这一原理为胶管生产厂开发可满足汽车工业低渗透率要求的廉价输油胶管提供了机会,又提出了挑战。前面已经讨论了某些可能的内层和隔离层材料。主要困难是不用涂敷粘合剂,而使隔离层与内层直接粘合;具有最佳平衡使用性能的适宜材料的选择;低成本的加工方法。这种胶管还可能需要使用昂贵的“快接”接头。这些问题的难度甚至要大于大口径加油弯管的难度。尽管存在这些问题,但是隔离层抗渗胶管在长时期仍将是制造廉价输油胶管的一个可行的手段。

在短期内,高含氟量 FKM 面层与低成

本材料,如 CSM, ECO 或 NBR 作背衬的层压胶管看来最切实可行。高丙烯腈含量(40%—45%)NBR 被认为是可满足汽车公司降低成本要求(如 GM6289 所示)的有吸引力的背衬材料。汽车公司可能会制订以使用性能为基础的技术规范来代替以原材料为基础的技术规范。这将鼓励胶管生产厂寻求低成本的新型胶管结构。表面涂层工业可能提供有关对普通胶管进行表面处理以提高其抗渗透性的技术和观念。同时,带有小段可弯曲胶管的金属可满足某些工业要求。

6 结束语

节省能源和减轻污染的要求代表了输油胶管的发展方向。节省燃料和减少排气中的污染物导致了氧化汽油的应用。氧化汽油对输油胶管结构中使用的多种普通弹性体材料的耐渗透性有着显著的影响。由于降低能耗和减轻污染的要求,胶管所用的原材料及制造方法在不断发生变化。

短期内的趋势将是使用更多的金属管或热塑性材料管以及长度较短的可弯曲的胶管。胶管内层将采用以高含氟量 FKM 为薄面层并衬以低成本弹性体的层压结构。也可采用隔离层抗渗结构,该结构中由两层低成本弹性体夹着一薄层聚酰胺、EVOH, PVDF, PTFE, PBT 或其它热塑性材料隔离层。

以使用性能为基础的技术规范的制订将鼓励生产厂寻求新的加工方法,如对胶管进行表面处理来降低渗透率。主要威胁来自不用液体燃料的“零排放”汽车,这种车辆不需要输油管路。

参考文献(略)

译自美国“Rubber World”, 209[6],

24—30(1994)