

# 汽车空调橡胶树脂复合软管简介

旋力伟 赵 昭 杨承璋 李兆云

(沈阳第四橡胶厂 110021)

**摘要** 为适应新型汽车空调致冷剂 HFC-134a(四氟乙烷),开发了橡胶树脂复合软管。该软管由树脂内衬层、粘合层、内胶层、增强层、中胶层和外胶层构成。其中树脂内衬层采用尼龙合金(尼龙-6/尼龙-12/改性聚烯烃),具有耐致冷剂 HFC-134a 渗透性、耐热性及耐混合液性好等特点;内胶层生胶选用 IIR,外胶层生胶选用 EPDM 和增强层选用聚酯纤维效果理想。

**关键词** 橡胶树脂复合软管,汽车空调软管,尼龙合金

为消除汽车空调系统中致冷剂 HFC-12(氯氟烃)对大气臭氧层产生的破坏作用,推出了新型无公害致冷剂 HFC-134a(四氟乙烷)。与此同时,还开发了适合于致冷剂 HFC-134a 的新型橡胶树脂复合软管。本文简介了该复合软管的特点。

## 1 结构

耐致冷剂 HFC-134a 的橡胶树脂复合软管典型结构如图 1 所示。

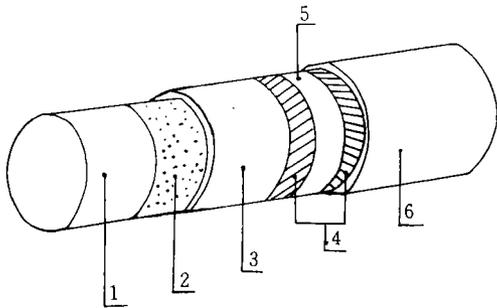


图 1 橡胶树脂复合软管结构

1—树脂内衬层(薄壁树脂管)[耐热水性、耐气体渗透性、耐高温疲劳性和耐聚乙二醇油(PAG)性好];2—粘合层(粘性好);3—内胶层(耐热性和耐透湿性好);4—增强层(纤维缠绕层)(强力和弹性高,耐热性好);5—中胶层(粘性好);6—外胶层(耐热性和耐候性好)

## 2 特点

### 2.1 内衬层

1982 年,美国通用汽车公司测定了适用

于制做汽车空调内衬层的聚酰胺树脂和橡胶的致冷剂透过速率<sup>[1]</sup>,结果见表 1。从表 1 可以看出,聚酰胺树脂耐致冷剂渗透性最佳,NBR 最差,氯磺化聚乙烯橡胶(CSM)介于二者之间。

表 1 聚酰胺树脂和橡胶的致冷剂透过速率

材 料	致冷剂(试验温度)		
	CFC-22	CFC-12	CFC-12
聚酰胺树脂	120.0	22.5	9.0
CSM	405.0	90.0	30.0
NBR	607.5	142.5	105.0

注:试验温度:CFC-22 和 CFC-12, 93℃;CFC-12, 66℃。

Tetsu Kitami 等<sup>[2]</sup>进一步给出了聚酰胺树脂和各种橡胶的耐致冷剂 HFC-134a 渗透性数据,如图 2 所示。图 2 说明聚酰胺树脂的耐致冷剂 HFC-134a 透过量最低。

总之,聚酰胺树脂具有优异的耐致冷剂 CFC-12 和 HFC-134a 渗透性能。但使用单组分聚酰胺树脂如尼龙-6、尼龙-66、尼龙-11 和尼龙-12 等做胶管内衬层,很难满足空调软管的诸多性能要求,为此开发了尼龙合金。尼龙合金的组分及相应性能见表 2。

尼龙合金是在尼龙-6 的海相中分散尼龙-12 岛相,再将第 3 组分改性聚烯烃混入岛相,构成复杂分散体,尼龙-12 和尼龙-6 的良好相容性,使其界面完全相容合,从而使共

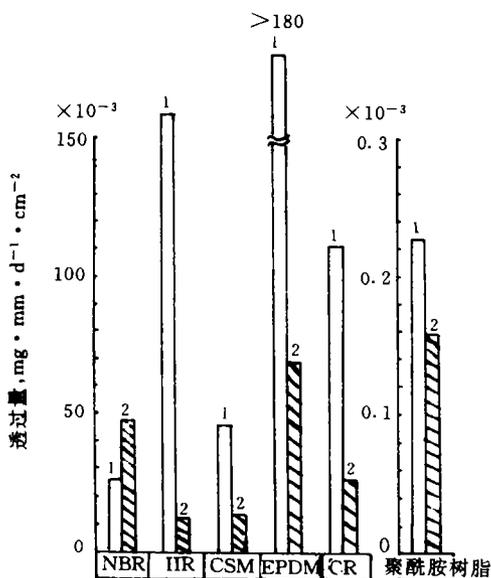


图2 聚酰胺树脂和各种橡胶的耐致冷剂 HFC-134a 透过量对比

温度 100℃, 半成品试验结果

1—致冷剂 CFC-12; 2—致冷剂 HFC-134a

表2 尼龙合金的组分及性能

组 分	性 能
主体尼龙: 尼龙 6	耐致冷剂渗透和易成型加工
第 2 组分尼龙: 尼龙 12	耐热水、耐透湿和耐 PAG 性好
第 3 组分聚合物: 改性聚烯烃	耐热水和耐透湿性好, 柔软

混体兼具 3 种聚合物特性。特别重要的是岛相大小要适当, 构成混杂结构时才能达到各组份特性平衡, 满足软管耐热性、耐 PAG 性和耐持久性的要求。

尼龙合金的特点如下<sup>[3]</sup>: ①耐气体渗透性好。用于输送致冷剂 CFC-12 的传统空调橡胶软管在 100℃×72h 的条件下, 致冷剂 CFC-12 气体透过量一般为 20—25g·m<sup>-1</sup> (成品试验结果), 致冷剂的更换期为 2 年<sup>[4]</sup>; 尼龙合金在 100℃×72h 条件下致冷剂 HFC-134a 气体透过量不超过 5g·m<sup>-1</sup>, 完全满足软管无维修输送的要求。②耐热性好。Hideo Nakaucki 等<sup>[3]</sup>指出: 尼龙合金在 150℃过热水中经 24h 老化后, 扯断伸长率保

持率较高(如图 3 所示)。③耐混合液性好。尼龙合金和尼龙-6 在致冷剂 HFC-134a 和 PAG 混合液中经 150℃×96h 老化后, 尼龙合金的扯断伸长率明显高于尼龙-6<sup>[3]</sup>。

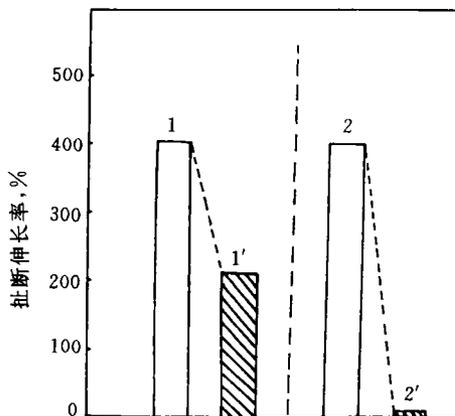


图3 尼龙合金的耐热性(150℃×24h 热水中)

尼龙合金: 1—老化前; 1'—老化后; 尼龙-6:

2—老化前, 2'—老化后

美国固特异轮胎橡胶公司 M. P. Pinngton 于 1987 年发明了尼龙共混物内衬层空调软管专利<sup>[5]</sup>, 并以 GY-4780A 和 GY-4780 为商品牌号推出了这种软管。1988 年日本横浜橡胶公司开发了以尼龙-6/尼龙-11/聚烯烃尼龙合金为内衬层的空调软管专利<sup>[6]</sup>。1992 年日本普利司通公司开发出以尼龙合金为内衬层的汽车空调橡胶树脂复合软管, 这是目前具有代表性的耐致冷剂 HFC-134a 的新型软管结构<sup>[3]</sup>(如图 1 所示), 已投放市场。

## 2.2 内胶层

从图 2 可以看出, IIR 同 CSM, CR, NBR 和 EPDM 相比, 致冷剂 HFC-134a 的透过量较小, 因此 IIR 是制做软管内胶层的理想材料。IIR 内胶层具有以下特点: ①透湿性低。如果大气中的湿气穿过外胶层和内胶层进入流动的致冷剂内, 会使致冷系统出现冷凝现象, 导致压缩机损坏, 因此应严格控制湿气的

浸入。各种内胶层胶的透湿性如图 4 所示。由图 4 看出, IIR 内胶层的透湿率最低。②耐热性好。IIR 和 NBR 内胶层胶热老化后扯断伸长率的变化情况如图 5 所示。由图 5 看出, IIR 内层胶热老化后扯断伸长率下降较少。③耐 PAG 性好。各种内胶层胶料在 PAG 中的膨胀性如图 6 所示, 由图 6 看出, NBR 在 PAG 中发生收缩, 而 IIR 显示出良好的膨胀

性。④耐寒性好。吉曼试验 (ASTM-D1053) 表明<sup>[3]</sup>, IIR 内胶层耐寒性可达  $-70^{\circ}\text{C}$ , 而 NBR 内胶层仅为  $-33^{\circ}\text{C}$ 。

由于采用尼龙合金作胶管的内衬层, 大大降低了气体的渗透性, 因而减薄了内胶层的厚度, 从而使胶管轻量化, 并增加了胶管的柔软性。

### 2.3 粘合层

粘合层采用含有甲氧基甲基蜜胺, 六亚甲基四胺及类似性质化合物的胶料<sup>[5]</sup>。

### 2.4 增强层

增强层可用人造丝、聚酰胺纤维和聚酯纤维。由于聚酯纤维经热定型后不仅模量提高, 而且热收缩率减小, 因此选用聚酯纤维做增强层最为适当。

### 2.5 外胶层和中胶层

EPDM 不仅具有优异的耐臭氧、耐热性, 而且具有良好的耐湿性, 因此 EPDM 是外胶层最理想的生胶胶料。

中胶层为粘合剂层, 通常是采用聚氨酯粘合剂。

## 3 结语

目前美国在新型汽车上已经使用了耐 HFC-134a 的橡胶树脂复合软管<sup>[7]</sup>; 日本 1993 年已经停止使用致冷剂 CFC-12 汽车空调软管标准, 普利司通公司和横滨橡胶公司等已较大量地生产耐致冷剂 HFC-134a 汽车空调橡胶树脂复合软管。可见, 发展汽车空调橡胶树脂复合软管已成为必然的趋势。

我国于 1987 年由南京 7425 厂生产出汽车空调软管, 不久上海胶管总厂和广州胶管厂等也相继投产。但该类橡胶软管仍属传统型。由于我国“九五”计划期间汽车工业将会突飞猛进发展, 加之停止生产致冷剂 CFC-12 的期限日趋临近, 因此尽快开发出耐致冷剂 HFC-134a 的新型汽车空调橡胶树脂复合软管已迫在眉睫。

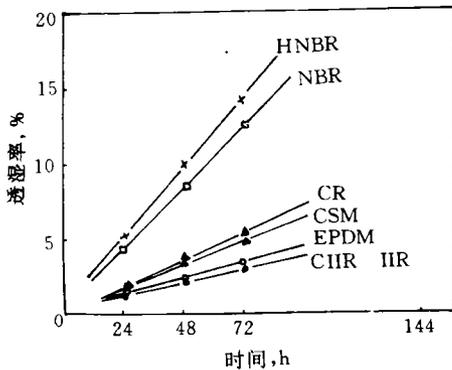


图 4 各种内胶层胶的透湿率

试样厚 0.5mm, 温度  $50^{\circ}\text{C}$ , 湿度 97%

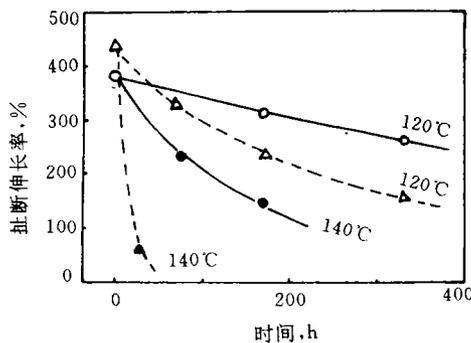


图 5 各种内胶层胶的耐热性

— IIR; ··· NBR

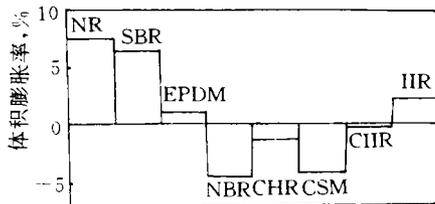


图 6 各种内胶层胶的耐 PAG 性

$100^{\circ}\text{C} \times 48\text{h}$ ; CHR—氯醚橡胶

# 抗强冲击耐间断高温减震垫的研制

李碧林

(成都红旗橡胶厂 610066)

抗强冲击耐间断高温减震垫(以下简称减震垫)是重型机械工业冲击模压机的配套产品。由于该减震垫在强冲击下间断高温可达150℃,因此制做较困难。本文简介该产品的研制情况。

减震垫的结构如附图所示,由2块钢板夹1层橡胶减震层组成,整体为圆形,侧周边为弧形。该结构有利于强大的冲击力均匀分布于橡胶减震层上,延长减震垫的使用寿命;周边弧形使减震层变形后仍能均匀地承受一定冲击力。

产品;其它配合剂均为橡胶行业通用品。

## 1.2 胶料配方及生产工艺

胶料配方为:NBR 100;硫黄 1.5;促进剂 2;氧化锌 15;硬脂酸 2;补强填充剂 95;耐热剂 5;防老剂 2;高沸点软化剂 5。

胶料在开炼机上混炼,生胶包辊后依次加入硫黄、氧化锌、硬脂酸、补强填充剂、软化剂、防老剂、耐热剂、促进剂、薄通5次下片。

钢板除污处理→涂刷粘合剂→成型硫化。

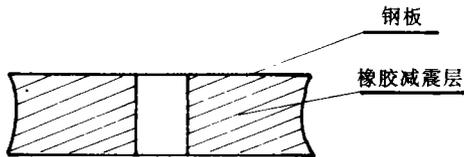
## 2 结果与讨论

### 2.1 生胶对减震垫性能的影响

减震垫减震层的生胶通常采用IIR和EPM,但由于本减震垫要求高强度、高硬度、耐高温,因而不能采用这两种橡胶,而采用NBR较合适<sup>[1]</sup>。不同NBR对减震层胶料性能的影响见表1。从表1看出,NBR2707胶料的综合性能最能满足减震层的性能要求,因此生胶选用NBR2707。

### 2.2 粘合剂对减震垫粘合效果的影响

粘合剂对橡胶减震层与钢板粘合性能的



附图 减震垫的结构示意图

1—钢板;2—橡胶减震层

## 1 实验

### 1.1 原材料

NBR2707,兰州化学工业公司产品;NBR(N-41),日本瑞翁公司产品;NBR(CKH-26ACM),俄罗斯克拉斯诺雅尔斯克

## 参考文献

- 1 Trexler H E. Resistance of polymers to permeation by air conditioning refrigerants and water. *Rubb. Chem. Technol.*, 1983;56(1):105—112
- 2 董宝林. 限制氟利昂对策的军用空调软管. 现代胶管胶布技术, 1994;(2):6
- 3 中内秀雄など. 新冷媒(HFC-134a)用エアコンホースの開発. *自動車技術*, 1991;45(11):1911
- 4 Tetsu Kitami, Hadano *et al.* Hose for refrigerating sys-

- tems. *Int. Cl<sup>4</sup>*:F16L9/12, USP4880036, 1989;1—10
- 5 Mervinv. Pilkington *et al.* Hose construction. *Int. Cl<sup>4</sup>*: F16L11/08, USP4633912, 1987;1—13
- 6 富田良幸. 压力御型摩擦駆動装置. *Int. Cl<sup>4</sup>*:F16H19/02, 特开昭 63-125855
- 7 Vara R G. Resistance of elastomers to refrigerant HFC. 134a and its lubricants. Presented at the 143rd Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, Denver, 1993:18—21

收稿日期 1996-03-27