

行业发展 SPECIAL REPORT

国内外汽车橡胶制品的发展现状与趋势(一)

钱伯章

(上海擎督信息科技有限公司金秋石化科技传播工作室,上海 200127)

摘要:详细论述了国内外汽车橡胶制品的发展现状与趋势,介绍新材料的应用和新标准实施对其影响,着重就我国汽车橡胶制品产业的状况、技术水平、企业情况、分类情况、未来发展进行介绍,并提出了发展建议。

关键词:汽车橡胶制品;新材料;技术发展;企业发展

橡胶工业是汽车工业的重要配套产业,汽车工业也是橡胶制品的主要市场。一辆汽车除了钢材之外,还使用了许多橡胶制品,其约占汽车总成本的6%左右。全球每年消耗生胶量的70%以上用于汽车行业,其中60%用于轮胎,40%用于非轮胎橡胶制品,即汽车橡胶制品,它们包括除轮胎以外的各种车用橡胶制品,主要是各种胶管、传动带(V带、同步带)、密封制品(油封、密封条、垫圈等)、减震橡胶及安全制品等多种橡胶配件。每辆汽车需要的橡胶配件达100~200种,数量有200~500个之多。除去轮胎之外,桑塔纳轿车所用橡胶制品质量达66 kg,折合生胶用量近20 kg。

由于全世界汽车产销量及保有量的持续增长,在非轮胎用胶中,汽车橡胶制品的耗胶量一直居首位。在汽车大国中,90%的减震橡胶制品和70%的胶管都用于汽车工业。如日本2007年汽车橡胶制品销售额就占到汽车橡胶产品总销售额的36%;美国2007年汽车橡胶制品销售额占当年美国工业橡胶制品销售额的38%。这两个国家汽车年产量都在1000万辆左右,每百万辆汽车需要超过5亿美元的汽车橡胶制品。由此可见,汽车橡胶制品在橡胶工业中占有重要地位。

1 国外汽车橡胶制品发展趋势

近年来,国外汽车橡胶制品发展的主要特点和动向如下。

1. 普遍实现高性能化和高功能化。目前,适应新车型所需的新型橡胶制品在不断研制开发中,现有产品的性能也有改进。如汽车用V带,现在已改用氢化丁腈橡胶(HNBR)制造;在减震橡胶制品方面,高功能的充液发动机垫和轴套以橡胶弹性体做流体密封膜,受震动时橡胶弹簧发生变形,从而起到缓冲作用;20世纪80年代初,美国研制成功的粘附聚四氟乙烯复合材料的油封,成功解决了发动机漏油、漏水问题,同时极大提高了汽车技术性能。

2. 新型原材料开发应用进展迅速。近年来,特种橡胶如氟橡胶(FKM)在汽车上的推广应用,使其成为汽车用特种橡胶中用量增长最快的胶种之一。在汽车工业中,FKM主要用于发动机阀杆密封、气缸套密封、离合器密封、燃油泵密封及燃油胶管内层胶等。HNBR耐热、耐油性能优异,并耐老化及耐多种介质,是丁腈橡胶(NBR)的换代产品,目前在高性能汽车配件中应用日益广泛,主要用作汽车同步带底胶、高性能V带底胶、汽车各种胶管内层胶、接触燃油的密封件等。丙烯酸酯橡胶(ACM)价格较为适中,耐热油和热氧老化性能优良,近年来成为汽车工业着重开发推广的一种密封材料,主要用作耐高温油封、减震部件和液压胶管。20世纪90年代,国外汽车节能环保的热塑性弹性体(TPE)材料用量增长很快,一些原来用氯丁橡胶(CR)、三元乙丙橡胶(EPDM)

制造的橡胶部件已经或正在改用 TPE 制造。

3. TPE 倍受青睐。为降低系统成本,减小部件质量,提高部件性能,提高回收利用率,世界各地的汽车设计机构、工程机构和材料机构都推荐采用 TPE 及热塑性硫化橡胶(TPV)产品。TPE 及 TPV 产品在汽车工业的各个方面均潜在很大的应用机会,最大优势之一是改善汽车外观。对于汽车来说,人们首先注重的是外观,即汽车的结构和外饰。汽车原装设备厂商不断寻求改善汽车外观的途径,最新趋势是提高外部部件的协调性,车身密封条和玻璃封装领域尤其如此。在这一领域,通常采用不同的材料相结合。

为了提高外观协调性,AES 公司特别开发了汽车级新型 Santoprene TPV 产品。Santoprene 新品及能与 TPE 体系、原有 EPDM 型材粘合。该产品主要用于要求摩擦因数较低的窗玻璃槽角件注塑,具有良好的粘合强度和抗压缩变形性能,能确保优良的密封;具有优良的熔体流动特性,能形成光洁平滑的外观,有助于提高汽车外观协调性。采用该产品,不需要像普通工艺一样对边角模塑件进行二次涂层,这样可降低系统装配成本。该产品包括邵尔 A 型硬度 70 和 80 度两个品种,还可用于生产端盖和专用固定件。AES 推出的另一种新品级产品,可确保与不同热塑性材料或橡胶材料制成的汽车部件外观协调一致。通过切削处理,可调整部件外观,形成光洁、光亮或无光外观。用于模塑密封条领域时,该产品便于注塑,尤其适合于复杂几何形状的部件;密封性能优良;具有高流动特征,能形成光亮的表面;弹性回复性优良;可最大限度降低部件翘曲;粘合力强。除了提高汽车外部部件外观协调性之外,该类粘合注塑级产品还具有 TPV 的常见优点,例如:密度小,可减小部件质量,耐老化性能优良,能延长部件寿命,压缩变形小,以及适应温度范围广等。随着各种新技术的出台,预计 TPE 的应用范围将会持续扩张。

4. 工艺设备革新取得新发展。炼胶是橡胶加工的最基本工序,目前少数大型汽车橡胶制品厂炼胶系统已趋大型化和智能化,但绝大多数的中小型企业不可能配置庞大的高度自动化炼胶设备,为此国外已专门形成了生产各种混炼胶、母炼

胶的混炼胶制造行业。挤出成型一体化的典型工艺设备是胶管自动生产线,以 LPC 微机控制整个工序,彻底解决了多年存在的管壁厚薄不均、偏心 and 大小头现象;有的还通过 CAD/CAM,使高压胶管进一步实现硫化连续化。在模压制品生产方面,为适应高温快速硫化的需要,全自动抽真空平板硫化机、注射成型硫化机已被广泛应用。

5. 生产规模扩大,专业化程度提高。发达国家汽车橡胶零部件企业生产规模日趋扩大,具有强大的科研实力,且专业化程度高,有先进的生产技术装备和自动化程度很高的管理系统,因而劳动生产率很高。如日本东海橡胶公司是一家以生产汽车橡胶制品为主的大公司,其在美国建设的一个胶管与减震橡胶制品工厂,年销售额为 2 亿美元,只有 1 000 名员工,人均销售额为 20 万美元,比我国同类企业要高出十几倍。

6. 科研开发与新车型开发同步。发达国家的汽车零部件企业研发能力必须领先于整车企业,因此国外汽车橡胶制品生产企业非常重视新产品开发,把企业的研发能力看作是企业的核心竞争力之一,不惜投入大量人力和财力,对原材料、产品结构设计、产品检测等进行研究。国外有的油封企业各种测试设施和研发设备占总投资 1/3 以上,从而产品开发能达到与汽车主机厂的新车型开发同步甚至超前。

7. 供销向全球采购和模块供货发展。在汽车的制造成本中,零部件成本占 60%~70%。在当前汽车市场的成本价格竞争中,各大跨国汽车公司纷纷将零部件企业独立出去,在配套选择上,采取全球化择优供货举措,并促使零部件企业实施系统供货和模块化生产,使零部件企业最大限度参与开发新产品和提供好的售后服务,以保证整车质量,降低成本,与整车企业共同承担风险。模块化生产的显著特点是几个不同系列产品供应厂家,从开始阶段就共同协作,共同针对模块化供货提出方案,向汽车整车厂家以系列化、模块化方式供货装配。

2 汽车橡胶制品材质新进展

橡胶占汽车用材料总质量的 5%,每辆车上可装配多达 400~500 个橡胶件。随着环保、汽车

多样化、橡胶可再生利用、材料耐热性等要求的提高,进一步降低成本已成为汽车橡胶制品发展的主要课题。新型弹性体材料如 TPE 和 HNBR 在汽车上的应用取得了长足的发展,其用量已占汽车用橡胶总消耗量的 20%~50%(除轮胎外);FKM、硅橡胶(MVQ)、ACM 等特种橡胶和耐热弹性体成为我国汽车用橡胶发展的主流产品。

1. FKM。FKM 已经形成系列化多品种的特种橡胶,主要有聚烯烃类 FKM、亚硝基类 FKM 及用过氧化物硫化的 GH 和 GLT 型产品。随着科学技术进步和应用领域对 FKM 性能要求提高,目前国外新型高性能 FKM 产品仍不断被开发出来。

美国杜邦公司开发的 VitonA-HV, VitonE60 和 E60C 用于垫片、O 形圈和油封上;VitonE-430 用于旋切垫片等复杂零件;Viton970 用于液压系统密封;VitonGLT 用于低温柔性产品等。

3M 公司已开发出 24 个品级,其中有些是压缩变形小,且硫化速度快的品种,如 2170,2173,2174,2179 和 2180,可用于 O 形圈及垫圈;还有撕裂强度高、中等粘度和高粘度的品种等;FX-11818 具有低温柔性、耐航空燃料和含醇汽油等。意大利 Ausimont 公司的 TecnoflonP819N,含氟量达到 70%,具有极佳的耐化学介质性能,适于制造轴封和 O 形圈等密封制品。

美国费尔斯通公司开发的氟化磷腈橡胶(PNF),虽然含氟量低,但是对许多化学介质有足够的耐受能力,具有优异的耐温性能,耐温范围为-55~230℃,其性能类似 MVQ 和其它 FKM,并具有优异的耐磨、耐低温性能。

美国杜邦公司氟弹性体 Kalrez,称为全氟醚橡胶,日本大金公司和前苏联也开发出此类产品,该橡胶具有聚四氟乙烯的耐热、耐化学稳定性,能耐氟溶剂以外的一切溶剂,由 Kalrez 加工的密封制品可以在 260~290℃下长期使用,间断使用温度可达到 315℃,是目前耐热性能最好的 FKM。

杜邦公司推出 3 种过氧化物硫化的 Viton FKM,新的耐汽车燃油的 GBLT-201 和 GBLT-601,是替代现有产品的理想选择,不仅成本低,且可以在-40℃下提供可靠密封。

随着无铅汽油和电喷装置等在汽车上的使

用,燃油胶管的内层胶也已逐步用 FKM 代替了 NBR。由我国自主开发的 FKM 内层胶的胶管目前在桑塔纳、奥迪、富康等汽车上广泛使用。

2. TPE。TPE 在汽车上的最大用途是密封条,因其具有与 EPDM 类似性能,耐撕裂强度优于 EPDM,并且在质量上小于 EPDM,正适合于目前汽车工业提出的轻量化目标。另外,TPE 在汽车胶管及其他零件中也有广泛应用。据报道,日本三菱公司用 Santoprene 做汽车后挡板挡风密封材料的成本比用橡胶低 5%~10%,而且还有提高材料回收利用率和耐久性等好处。随着世界汽车工业的飞速发展,汽车的产量和消费量猛增,其结果是每年汽车的报废量大得惊人,欧美等着手制订法规,强制性地要求汽车制造商采用可循环材料,于是汽车橡胶部件材料出现了 TPE 化趋向。汽车上常用的 TPE 品种及主要用途如表 1。

表 1 汽车上常用的 TPE 及其主要用途

品 种	主要用途
烯烃类 TPE(TPO)	汽车保险杠、内饰表皮材料、门窗密封条、挡泥板等
聚酯类 TPE(TPEE)	等速万向节护套、手动动滚轮
聚氨酯类 TPE(TPU)	具有优良的耐磨性和耐弯曲疲劳性,可用于连接轴套、密封环及垫片等

目前在汽车制造中使用最活跃的 TPE 是 TPO,特别是在 20 世纪 80 年代出现动态硫化 TPO,接着又开发出完全交联的动态硫化 TPO。由于其突出的物理性能、一定程度的耐油性和出色的耐老化性,它的应用越来越受到人们的重视。当前,TPO 在汽车上用量最大的方面是制造保险杠和作为内饰表面材料。

TPEE 在汽车上的主要于等速万向节护套,过去该护套用 CR 制造,由于其耐屈挠疲劳性较差,加上在高湿环境中使用,经常发生破裂,更换新的护套很费力,浪费又大。改用 TPEE 后,材料的强度和耐久性均令人满意,在整个汽车寿命时段内可以不必更换新的护套。由于 TPEE 可以吹塑成型,生产效率大大提高,产品质量也比原来橡胶制造的小。

其他方面,转向齿条护罩、悬挂护罩、变速箱操纵杆防尘罩等都可以用 TPEE 以吹塑成型方法制造;汽车上应用的各种连接轴套、手动动滑轮、防尘密封环等可以用 TPEE 材料以注射成型

法制造,线束和电缆护套可以用 TPEE 以挤出成型法制造。

TPU 具有高强度、高耐磨、高弹性、耐老化、耐油等特点,在汽车零部件中的应用十分广泛,如用于换挡拉杆手柄、各种联轴节的轴套和垫圈、各种线束的接插件、螺旋伸缩电线、电缆护套、齿形带、转向拉杆的护套和垫片、悬挂联结铰链、液压气动悬挂隔膜、减震隔膜、弹簧限位块等。

据 Freedonia 集团公司预测,2006 年北美轻型汽车对 TPU 需求量达 2 万 t,年增长率为 4.7%。TPU 需求增长也受到其他 TPE 如 TPO 和 TPV 需求增长的竞争。表 2 列出 1992~2011 年北美轻型汽车对 TPU 的需求。

表 2 北美轻型汽车对 TPU 的需求

项 目	1992 年	1996 年	2001 年	2006 年	2011 年
车辆数/万辆	1 247.5	1 510.0	1 538.0	1 706.0	1 872.0
每辆车 TPU 用量/kg	0.73	0.77	1.04	1.18	1.36
TPU 用量/t	9 106	11 627	15 995	20 130	25 459
TPE 用量/kg	190	273	375	520	710

我国汽车工业正飞速发展,汽车零部件国产化进程也在积极推进中,采用 TPU 配件可有效减小车身质量,提高汽车性能,TPU 在汽车工业领域的发展不可低估。

现今的汽车工业正在向高性能、轻质量、舒适与安全的方向发展。橡塑合成材料正在逐步取代金属材料,这就为聚氨酯弹性体的应用开辟了极为广阔的前景。利用聚氨酯弹性体的高强度和承载能力,美国固特里奇公司开发出第二代 TPU,其商品名为 Estaloc。该产品保持了第一代 TPU Estaloc 的特性,并采用中空玻璃球作填料,使光泽度提高 15% 以上,可用于制造汽车边板和减震垫等。

在汽车上安装安全气囊,是现代汽车工业发展的需要,对保护驾驶员的生命安全有重大作用。这种气囊必须具备一定强度才能经受高速冲击,还要有较好的低温柔性,适宜用聚氨酯制作,每个气囊用量约 300 g。我国大部分汽车尚未安装气囊,市场需求量很大。

3. 有机硅弹性体。GE 先进材料(现被沙伯兼并)公司开发的 FSL 7586/40 TP 3854 产品为新型液体硅酮橡胶(LSR),它具有高耐油和耐燃

料性能、自润滑性能及极好的加工性能。这种快速硫化的有机硅弹性体,可用于汽车等领域的垫圈和密封件。其具有特定的氟结构,其加工性能类同非氟化的 LSR,但却大大提高了耐化学介质性能。它适用于需与汽车燃料不定时接触的使用工况,或长期与车用油品相接触的应用场合,如空气吸入系统中连接器的垫圈和密封部件。FSL 7586/40 TP 3854 具有低的压缩率和溶胀性,有助于保持极好的长期密封性。其极低的溶胀性,使它可成为常规非氟化级橡胶制品的良好替代品。它可用于液体注模加工,可用作有良好自润滑性的高性能弹性体零部件。

面对汽车用特种橡胶良好的需求前景,我国发展特种橡胶机不可失。国内应充分利用自己的萤石资源,通过引进国外资金和技术发展 FKM;在现有生产基础上,加大 ACM 的生产与应用技术开发力度;利用中石油兰州石化分公司 NBR 装置,开发高性能汽车橡胶制品专用 NBR;扩大吉化公司氯磺化聚乙烯橡胶(CSM)装置生产规模,并尽快采用环保效果好的非四氯化碳溶剂或固相法生产工艺;加强 MVQ 和氯醚橡胶(ECO)的研发。我国汽车用特种橡胶制品应当向高性能化、专用化和本土化方向发展。

3 汽车新标准对汽车橡胶制品的要求

环保政策的深入对汽车橡胶制品提出了更为苛刻的要求。其中,欧盟的限制最严,要求汽车实现低排放甚至零排放,迫使汽车进一步提高燃油的燃烧效率,导致橡胶制品在更苛刻的条件下工作,传统的橡胶制品往往难以承受。欧盟还规定,自 2005 年 7 月 1 日起禁止在高压胶管和燃油胶管中使用含铅硫化助剂和稳定剂,而替代助剂大多是新型助剂,价格较高,大大增加了橡胶制品的生产成本。

汽车使用介质的不断更新也对橡胶制品提出了新的要求。随着汽车发动机的功率越来越大,发动机罩下空间越来越拥挤,而流线型的设计又使空气循环变差,以致汽车发动机罩下的温度越来越高,再加上尾气排放要求的提高以及开发新型燃油应对汽油短缺的需要,都要求汽车所用介质不断改进和更新,这就对汽车橡胶制品的耐热

和耐久性能提出了新的更高的要求。

例如,汽车空调致冷剂的改变。由于禁用破坏大气臭氧层的致冷剂 R12 或 CFC12,而改用新型致冷剂 R134a,同时对空调系统的润滑剂也进行了相应的调整,所以原用于 R12 致冷剂的橡胶材料就不能适应 R134a 的要求了,而且以后致冷剂要进一步发展为二氧化碳致冷剂,橡胶材料还可能做新的调整。

再例如,汽车制动液的改变。用于醇型制动液(蓖麻油/乙醇或丁醇)的橡胶制品(制动皮碗、制动胶管等)基本上采用天然橡胶(NR),但是近年来国内外开始大量使用合成制动液,那么 NR 就不能适应了。

2007 年和 2010 年我国分别执行国 III 和国 IV 汽车尾气排放标准,汽车燃油效率在逐步提高,这就要求汽车橡胶制品的耐热、耐油等性能必须相应提高。据介绍,国 III 对轻型汽车氮氧化物的排放量限制在 $0.15 \text{ g} \cdot \text{km}^{-1}$ 以内,国 IV 为小于等于 $0.08 \text{ g} \cdot \text{km}^{-1}$ 。为了满足汽车尾气排放标准,汽车的燃油效率在不断提高,发动机罩和尾气排放的温度也相应提高,这对橡胶制品尤其是胶料在高温下的性能要求越来越高。为此,车用密封件

可采用 FKM 材料,如曲轴油封用 FKM 取代 NBR 或 ACM,阀杆油封可用 FKM 取代 ACM,燃料喷射装置 O 形圈、氧传感器套管、电动燃料泵止回阀和叶片连轴器密封等可以应用 FKM。

此外,专用耐胶型 FKM 更适合在汽车动力系统密封件中应用。汽车散热胶管的使用温度要从现在的 $125 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 提高到 $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$,以后还可能提高到 $175 \text{ }^{\circ}\text{C}$,散热胶管材料应由现在使用的硫黄硫化 EPDM 转向过氧化物硫化 EPDM,再进一步转向 MVQ 或是乙烯丙烯酸酯共聚物弹性体(AEM)。汽车同步带要求在 $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (瞬间 $175 \text{ }^{\circ}\text{C}$) 下工作,而目前使用的 CR/玻纤线绳已难以达到要求。现在的发展趋势是使用 HNBR/芳纶线绳。与 CR 同步带相比,HNBR 同步带的耐久性可以提高 2~6 倍,耐热性可以提高 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上。

汽车橡胶制品还必需提高耐燃油性。FKM 的耐燃油性是最好的,其燃油透过率比 NBR 小很多,因此近年来燃油胶管内层胶中大有用 FKM 取代 NBR 的趋势。对于国内正在推广的乙醇(甲醇)汽油来说,FKM 的耐乙醇(甲醇)汽油性能也是最好的,最适合作为燃油胶管的内层胶。

(未完待续)

《化学工程师》2009年征订启事

《化学工程师》期刊创办于 1978 年,是由黑龙江省化工研究院和黑龙江省化学学会共同主办的综合性化工科技月刊。《美国化学文摘(CA)》收录期刊,《中国化学化工文摘》来源刊物,中国学术期刊综合评价数据库来源期刊,《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊,《万方数据—数字化期刊群》全文收录期刊,《中国核心期刊(遴选)数据库》、重庆维普咨询网、《中国化学化工文摘》等全文收录期刊,曾获“第六届全国石油和化工行业优秀期刊二等奖”。

该刊主要报道国内外石油化工领域新的科技成果与技术进展、现代管理、企业的生产与技术改造以及相关的科技动态和经济信息,是科研、生产、设计和管理等方面技术人员的良师益友。

主要栏目设置:科研与开发、继续教育、分析

测试、环境工程、化工设备、化工自动化、综述、生产与技术改造、现代管理、安全工程及工程师园地等。

国内统一刊号:CN23—1171/TQ,国际标准刊号:ISSN 1002—1124。每期定价 10.00 元,全年定价 120.00 元(共 12 期,含邮资),国内邮发代号:14—165。全国各地邮局均可订阅,也可以直接与编辑部联系。

本刊还承办相关领域的国内外广告,包括新仪器、新设备、新产品、新工艺、新成果介绍,单位介绍和人才招聘启事等,欢迎垂询。

地址:哈尔滨市香坊区衡山路 18 号(150090)

电话:0451-82320208,13644614217

传真:0451-82320208

E-mail:hxgcs@yahoo.com.cn