

汽车用橡胶减振材料及制品的应用与发展

王雪飞, 杨 军

(株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南 株洲 412007)

摘要:本文概述了汽车用橡胶减振制品的材料技术和产品的应用和发展情况。

关键词:汽车减振橡胶制品 橡胶

伴随着汽车制造工业高性能技术的高速发展,汽车技术的发展一方面谋求汽车的使用经济性,同时也正在改善汽车的舒适性、安全性。这就从减振、噪音、舒适性和行使稳定性的角度,对橡胶减振元件提出了更高的要求。

与其他减振制品相比,橡胶减振制品具有以下优点:

1. 形状自由度较大;
2. 可在 X、Y、Z 方向上旋转,具有六方向弹簧作用;
3. 具有适度的阻尼性能,可在低频至高频的范围内加以利用;
4. 同时具有减振、缓冲、隔音等多样性能;
5. 冲击刚度大于动刚度,动刚度大于静刚度,有利于减小冲击变形和动态变形。

汽车的振动现象十分复杂,最明显的振动是悬挂弹簧装置支承的簧上质量的固有振动。因此,减振橡胶制品主要用于控制汽车振动和噪声,及改善汽车操纵稳定性,一般置于汽车发动机机架、压杆装置、悬挂轴衬、中心轴承托架、颠簸限制器和扭振减振器等部位,以改善汽车的安全性和舒适性。

1 橡胶材料性能要求及发展方向

由于汽车的车轮、车型、车种以及悬挂机构不同,减振橡胶元件的种类也各不相同。用橡胶材料作为减振材料的优点在于:

1. 橡胶是非压缩材料,具有良好的阻尼特性,其泊松比接近 0.5,在弹性范围内的相对滞后值可以达到 10%~65%,动、静模数之比为 1.5 左右。

2. 橡胶的弹性变形比金属大的多(可达 10000 倍以上),而弹性模数比金属的小得多(为 1/700 到 1/4000)。

3. 形状能自由选择,可自由选择三个方向的弹簧常数比。

4. 容易与金属牢固地粘合成一个整体,可使减振橡胶件体积变小,重量减轻,且支承方法也简单化。

5. 橡胶的声速为 $40 \sim 200 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,钢的声速却为 $5000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

因此具有良好的减振、隔音和缓冲性能。减振所用橡胶的品种很多,主要以天然橡胶和丁苯橡胶为主,为改善减振制品的耐热性,也使用丁腈橡胶(NBR)、氯丁橡胶(CR)、丁基橡胶(IR)、三元乙丙橡胶(EPDM)等。通常针对不同的应用环境和使用要求,选用不同的橡胶材料或将几种橡胶共混以及采用某些改性方法来提高橡胶材料的某一项和几项性能。

1.1 低动倍率、高阻尼性能

理想的橡胶减振制品应具有以下功能:

1. 支撑功能:为支撑要求重量的物体,必须确保足够的静态弹簧常数 K_s ;

2. 减振功能:相对要求的频率,应具有足够低

的动态弹簧常数 K_d ;

3. 防振功能:为了控制共振(不可避免的)时的传导率增幅,所以应具有足够的高阻尼性。

在所要求频率下的动态弹簧常数 K_d 和静态弹簧常数 K_s 的比值,称之为动态比例因子。这一比值愈小,减振性能愈好,但通常是 $K_d/K_s > 1$ 。为了减小动态比例因子,从橡胶配合方面或材料方面也可加以探讨。在提高防振功能上,采用高阻尼材料是有效的。对通常的硫化胶来讲,随着 K_s 的增加, K_d 不可避免地会出现增大的倾向。因此,从 K_d 和 K_s 两者兼备的观点对橡胶的配合加以探讨是十分必要的。

NR 的特点是动态比例因子比其他橡胶低,所以天然橡胶应用最广泛。在天然橡胶胶料中当增加炭黑用量时就可达到高阻尼化,但同时也会使动倍率上升;而增大硫黄用量时动倍率就会降低,但同时也会使阻尼下降。从橡胶配合方面已有很多探讨工作。有专利介绍,在天然橡胶中配合 60% 溴化丁基橡胶,添加六甲撑四胺,作为改性酚醛树脂固化剂。与添加前相比,虽然硬度和静态弹性模量有较大的增加,但动倍率处于同等水平以下,而且损耗系数增大,并达到了高阻尼化。在天然橡胶/聚氯乙烯为 60/40(份)配合中,当作为两成分填充体系添加滑石粉($\text{SiO}_2 + \text{MgO}$)或陶土($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$)时,就可达到低动倍率、高衰减化。在相对氯丁橡胶的炭黑配合体系,当添加有碳化硅(须晶)或氮化硼(为粉末状,在表面有许多锐角的角或凹凸状)时,就可达到低动倍率、高阻尼化,而且损耗系数对温度的依赖性也比较小,可获得在宽广温度范围内稳定的特性。

此外,利用橡胶材料的共混技术改善橡胶的动态性能的还有:Wang Xiaorog 等人采用聚(芳香烯烃-co-马来酰亚胺)共聚物与马来酸化的烷基烯烃和烷基双胺在充分干燥的条件下形成聚烯烃接枝聚(芳香烯烃-co-马来酰亚胺)共聚物,将这种材料和橡胶混合可以制备高阻尼材料;Kentaro 等人由芳香乙烯基单体和丁二烯共聚物形成的减振用绝缘橡胶材料,具有很好的防止振动和防止噪音的特性,同时这种材料还具有很好的屈挠疲劳性能。Toshiaki 等人采用不能硫化的异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物和可硫化的溴化对甲基苯乙烯-异丁烯共聚物的混合物以比例 80:20 到

25:75 配制成的共混橡胶材料,在应用到减振橡胶配方中时材料的损耗因子 $\tan\delta$ 大于 0.5,同时在 $-30^\circ\text{C} \sim 20^\circ\text{C}$ 的范围内损耗因子 $\tan\delta$ 的变化小于 0.5,使材料不仅具有很好的减振性能,而且还具有很好的减振稳定性,同时材料还有很好的耐氧化和耐臭氧化性能;Masashi 等人采用溴化乙烯基共聚物橡胶(溴含量 0.2%~5%)和 NR 以及异丁烯橡胶制成的减振橡胶材料具有很好的耐热老化、拉伸疲劳性能和臭氧裂解性能,在 90°C 条件下处理 1000h 后拉伸强度保持 62%,压缩永久变形保持 39%;Okada 等人采用不饱和的乙烯、芳香族烯烃、非共轭烯烃以一定比例形成的不饱和共聚物制成的橡胶共混物使得减振橡胶在力学性能、耐热性、耐老化性能、减振性能、振动性能消失和耐屈挠疲劳性能上都具有很好的性能。

1.2 耐热性能

为保证制品的耐久性,在减振橡胶的配合设计上,必须考虑的一点是随时间老化的性能保持性,将橡胶的耐热温度从目前的 100°C 提高到 150°C ,将来还要用超耐温(300°C 以上)和可变弹性常数橡胶制备减震制品。减振橡胶随时间老化的原因来自于多方面,但主要的还是热氧、动态疲劳、臭氧等老化现象。其中,热的影响在减振橡胶使用环境变化中是主要的因素之一。

改善天然橡胶类材料的耐热性,常采用以下方法:

1. 交联形态的最佳化:对交联形态最佳化的减振橡胶来讲,出于物性和加工性能两方面的原因,多数场合是采用硫黄进行交联的。为了提高硫黄交联体系的耐热性,有必要选择可获得单硫化物体系交联形态的硫化体系。但由于单硫化物体系的交联形态会使减振橡胶的耐疲劳性交差,所以如何兼备耐热性和耐疲劳性,这在改善天然橡胶类材料的耐热性上是十分重要的,配方上大多采用半有效硫化体系。

2. 防老剂的选择:由于减振橡胶是在动态下使用的,它的老化(氧老化、臭氧老化、和疲劳老化)远比静态时严重得多,各老化因素不仅单独作用,还以各种各样的耦合形式对橡胶施加作用,如机械方面的影响因素(载荷、振动条件等)常常有大气中的氧、臭氧和光等参与作用,还有热(温度)

也参与作用,从而将导致橡胶的发粘(切断交联)硬化(交联的进行)或者龟裂及裂纹等现象发生,所以防老剂的使用及其配合十分重要。

3. 共混胶的应用等。以改善臭氧性为目的在天然橡胶中混合 30%左右的 EPDM 是常见的方法,但在改善减振橡胶的耐热性时,主要用的以 SBR、EPDM 为主的 IIR 等。Nishiue Takeshi 等人使用天然橡胶、含有不饱和键的顺丁橡胶、以及碳原子数大于 4 的含有-OH 基团有机酸的金属盐,和一些其他的添加剂制成的减振器具有较好的耐久性和压缩永久变形性能,在 70℃ 压缩 22h 和在 40℃ 压缩 148h 的压缩永久变形分别是 17.0% 和 11.7%。Okada Osamu 采用 EPDM 橡胶和 EAM 橡胶共混制得减振橡胶材料,发现材料具有很好的耐热性和耐油性。

1.3 疲劳性能

在橡胶制品中,多少都存在潜在的缺陷部位,这是由于制品在受到反复变形时,产生应力集中,引起结构和弹性的变化。因这种变化而产生的微小龟裂,受到反复变形时会加速增长,直至破坏。

Liu Lan 等人利用蒙脱土的层状结构,制得 NBR 橡胶层状硅酸盐纳米复合材料,发现不仅可以显著提高材料的定伸应力、拉伸强度、撕裂强度等性能,而且可以显著降低高结构炭黑的用量,改进交联网络的结构,从而使材料的疲劳生热显著降低,延缓疲劳破坏过程。

1.4 抗蠕变性能

蠕变是指在一定的温度和恒定外力作用下,材料的形变随时间的增加而逐渐增大的现象,是一种随时间呈非线性变化的力学松弛过程。当橡胶减振器蠕变过大时,会引起橡胶减振器位置偏斜、干扰、挡块间距减小、非线性弹簧特性不当变化等情况。

橡胶的蠕变性能反应了材料的尺寸稳定性和长期的负载能力,有重要的实用性。橡胶蠕变除受负荷(或应力、变形)大小外,还受温度影响,温度远低于 T_g 时,蠕变很小,且很慢,短时间内只看到蠕变的起始部分,温度远高于 T_g 时,蠕变很快,只能看到曲线右边向上升起的部分。由于蠕变过程中实验要持续很长时间,因此还必须注意

蠕变(及其回复)过程中试样的结构是否发生了变化。

橡胶减振器的最大使用力应该考虑能够避免过度蠕变,设计时可从以下两个方面考虑。

1. 注意选择生胶的品种和硫化体系。一般来说,天然橡胶、顺丁橡胶蠕变较小,丁苯橡胶、丁基橡胶较大。从配方方面,宜选用硬质炭黑和硫黄硫化体系。

2. 从使用条件方面考虑,温度的影响最大,所以严格控制温度是十分必要的。

2 橡胶减振制品

汽车交通控制振动的途径和其它领域相同:①降低振源的激发力;②将振动与激发源离开(隔振);③缓和振动体的振动。橡胶减振主要用于后两个方面。

橡胶减振器具有许多优点:①可以通过设计结构、调整橡胶性能来满足对各个方向刚度的要求;②兼具衰减和吸能两种能力,减振效果好,容易越过共振区;③弹性模量比金属小得多,能够产生较大弹性形变;④没有滑动部分,因此无磨损,易于保养;⑤重量轻,安装、拆卸方便。

当然,橡胶减振器也有一些缺点:①高温低温性能不如金属;耐油性能不如金属;②对于直射日光需要注意用薄膜遮蔽等;③长期用于大载荷时弹性减弱。

2.1 发动机座

机座是支撑动力装置(发动机、变速器)的重要部件,除要求具有一定的减振特性外,还必须兼备有限制位移的功能。

发动机安装用橡胶减振配件,产品如发动机后安装垫、引擎前支撑、发动机螺钉接线索环等。

最近,为了进一步提高舒适性和平稳性,已有许多采用液体封入式及电子控制式的实例。而且在汽车用减振橡胶中,也最有希望开发出提高橡胶材料的耐热性制品。

作为液体封入型的减振橡胶也可分为单孔、双孔和电子控制三种类型。

液体封入型底座由橡胶件、喷嘴和工作液体(通常为不冻液,如乙二醇和丙二醇的混合液)构

成,在得到第一次振动输入时,位移被橡胶吸收;同时液体腔室的容量发生变化,液体通过喷嘴流动。流动液体的共振效应被用来在低频振动时产生较大的缓冲力和在高频振动时产生较低的动态弹簧常数,若用橡胶底座,这种共振效应是无法实现的。液体封入型的减振橡胶是实现高性能化的重要手段,但作为缺点来讲还存在有因振动受力方向而不能达到液体封入的预期效果等问题。

在发动机产生的较高温度下对液压底座橡胶件有特别的要求,对底座性能的要求也更高:

1. 耐热性要求提高($80\sim 130^{\circ}\text{C}$);
2. 动态比例因子降低(500Hz 下 $K_d/K_s\leq 2$)。

2.2 橡胶衬套

橡胶衬套在支撑悬挂部件的同时,具有扭转的功能,是确保车辆驾驶安全及稳定性的重要制品。此外,还具有减少振动和冲击的功能。通过对橡胶材料的探讨,在一定程度上是可以调整动态特性的,但同时也应考虑到对加工性能(塑炼、成型)和动态疲劳寿命(特性变化、撕裂、弹性下降、磨损等)的影响。

从弹簧特性以及制作方法来看,可分为以下几个类型:

1. 仅为橡胶的橡胶衬套(负荷较小时使用);
2. 仅为粘接内筒的整体衬套(负荷与轴成直角的情况下使用);
3. 有内外筒的无声整体衬套(负荷较大时使用)。

2.3 缓冲器

载重汽车在行驶中,特别是载重情况下与路况较差时行驶,往往上下层幅比较大,为有效防止箱体与车桥、车架的冲击,重型车中大都采用橡胶缓冲制品。这类产品诸如弹簧限位块、中后桥限位块总成等。

缓冲器具有吸收冲击力(由车轮对车体的冲击力)的作用,因此耐冲击特性和负荷—挠度特性受到重视。由于冲击变形速度快,会显示振动时的高频率区域变化相同的状态,因此不适合使用耐寒性差的材料以及受温度影响大的材料。作为材料来讲,除 NR 类橡胶材料外,也可用发泡聚氨酯类材料。在一般情况下,缓冲器要受到自由高

度 $70\%\sim 80\%$ 的压缩变形,所以设计时,对形状必须加以充分注意。多层结构橡胶缓冲器也称为橡胶弹簧,具有金属弹簧的辅助功能。

2.4 消音器支架

支架具有支撑排气管系统的功能,但在减小车内噪音方面也起着重要的作用。作为消音器支架来讲,大致有悬挂和与配件粘合的两种类型。由于是在高温环境下使用的,所以多数用的是 EPDM 类橡胶材料。

2.5 橡胶空气弹簧

空气弹簧是汽车空气悬架系统的弹性元件及重要组成部分。空气弹簧是一种在柔性密闭容器中加入压力空气、利用空气的压缩弹性进行工作的非金属弹性元件,具有缓冲、减振和动作等功能。它主要由橡胶气囊和上盖及底座组成,有的还带有箍带或箍罩。它的优点是弹簧常数低,固有振动频率大致保持一致,与空车或重车的状态无关。它对高频振动的减振性能好,也可防止噪音。不足之处在于确定车桥位置的机构复杂,容易产生横向摆动和纵摇。

根据橡胶气囊工作时的变形方式,空气弹簧可分为膜式空气弹簧、囊式空气弹簧和混合式空气弹簧三种。膜式空气弹簧主要靠橡胶气囊的卷曲获得弹性变形;囊式空气弹簧主要靠橡胶气囊的挠屈获得弹性变形;混合式空气弹簧则兼有以上两种变形方式。

畦田、利夫等人研究表明,作为空气弹簧气囊的老化因素,是以交变应力为基础,再以热、紫外线等的氧化老化因素相复合,并指出今后应将重点放在耐疲劳性的材料设计上。

2.6 动态减振器

对汽车来讲,由于在各种各样的频率区域存在有固有振动频率,所以这样的振动将会降低隔音、舒适性和驾驶稳定性等。作为对策,可采用与橡胶制作的共振体系(动态减振器)来减小特定频率的振动。因此,在设计上要求因环境变化和时间变化而引起共振点的移动要小。主要使用的橡胶材料仍然是天然橡胶类。可是,对苛刻的热环境部位使用的制品,已有采用 EPDM 类橡胶材料的实例。

(下转第 7 页)

内轮胎产量可能以每年 13% 的速度继续增长。我国其他橡胶制品的产量也有不同程度的增长。预测,近期内橡胶制品业对炭黑的需求量可能以每年 10% 的速度增长,2004 年需要炭黑约 106 万 t。

涂料工业也是炭黑的消费部门之一。炭黑作为黑色着色颜料用于制造各种磁漆。近年来,我国涂料产量增长较快。2003 年我国涂料产量增长到 241.51 万 t,比 2000 年增长 31.3%,创历史最高纪录,“十五”的前 3 年年均增长率为 9.5%。预测,近期内涂料工业对炭黑的需求量可能以每年 3% 的速度增长。今年涂料工业对炭黑的需求量约 0.8 万 t。

其他方面(包括电池工业、油墨工业、塑料制品业和建筑业等)今年约需炭黑 13 万 t。

综上所述,今年国内市场对炭黑的总需求量约 120 万 t。

7 技术创新支持炭黑生产稳定发展

中橡集团炭黑工业研究设计院经过 10 年艰苦攻关,开发成功国产万吨级油/油、油/气新工艺炭黑生产装置软、硬件新技术,并实现装置全部国产化,从而使我国炭黑生产技术达到国际水平。这一技术适应国内资源特点,形成了我国自有的特色技术,满足了子午线轮胎对炭黑品种、质量的要求。该项目因此获得国家 2002 年度科学技术进步二等奖。

万吨级新工艺炭黑生产技术具有如下特点:适应各个炭黑厂使用原料油和燃料的具体情况,使炭黑反应炉既可以用油、天然气、煤层气或其他气体作燃料,也可以用乙烯焦油、煤焦油等系列油品作原料;开发了适应国内原料油的炭黑生产工

艺软件包和反应模型;生产线的规模达到年产 1.5~3 万 t,实现规模化生产;炭黑反应炉采用新型耐火材料,延长了炭黑反应炉的使用寿命;空气预热温度达到 650℃,原料油预热温度达到 200℃ 以上,充分利用了过程余热,强化了反应条件,提高了产品质量和收率,降低了单位产品的综合能耗。此外,流程中设置微米粉碎机、磁选机等精制设备和废(次)品回收加工设备,提高了产品合格率;采用湿法造粒工艺,增加了粒子强度,方便散装运输并防止环境污染;炭黑生产过程全部采用计算机控制,工艺参数自动调节,产品质量稳定;炭黑尾气实现综合利用,一部分用来作干燥机的热源,其他用来烧锅炉,产生蒸汽用来供热或发电。

万吨级油/气新工艺炭黑生产技术于 2001 年 4 月底通过了原国家石油和化学工业局组织的科技成果鉴定及工程验收。生产装置目前运行良好,已累计生产炭黑 3 万 t 以上,产品质量全部符合 ISO9001 要求,并出口到亚洲和非洲国家。

目前万吨级油/油新工艺炭黑技术已先后在苏州炭黑厂及抚顺、邵阳、上海等地推广应用于 30 多套生产装置上。推广实践证明,万吨级新工艺炭黑生产装置不仅布置紧凑、装备先进,而且投资少,每套装置比引进装置可节省投资 8500 万元。根据国家的产业发展规划,预计在 10 年内,全国所有炭黑厂将对现有的老装置采用万吨级新工艺炭黑生产技术进行改造。因此,该项技术推广应用前景好。

炭黑生产技术的开发创新将支持我国炭黑生产的稳定发展,并为世界炭黑产业的发展作出贡献。

(上接第 4 页)

3 结束语

近年来,为提高汽车的安全性、舒适性和操作性,对减振橡胶元件的要求也越来越高,减振橡胶制品的应用品种和数量越来越多。随着科学技术的发展,国内外对减振橡胶的胶料配方、结构设

计、测试方法及生产工艺技术进行了大量的研究,并结合 ANSYS、Abaqus 等分析技术对减振橡胶制品进行优化分析,减振橡胶的结构与减振性能都有明显的改进与提高,其应用也将更为广泛。

参考文献:略