

专家论坛 SPECIAL REPORT

国内外汽车用密封制品的种类及发展前景 (一)

谢忠麟

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

摘要: 介绍了国内外汽车用密封制品的种类、技术标准、原材料构成及今后的发展方向。

关键词: 密封胶条; 油封; O形圈; 阀杆油封; 制动皮碗; 制动皮膜; 防尘罩

在汽车用橡胶制品中, 汽车密封胶条是发展快、需求量不断增加的一个品种, 预计到 2010年我国的密封胶条需求量将达到 49000万 m。其次是油封、O形圈等, 近几年都得到了长足发展。

1 密封胶条

1.1 密封胶条的品种

密封胶条分为纯胶密封胶条 (包括密实橡胶密封胶条和海绵橡胶密封胶条) 和复合橡胶密封胶条 (包括密实橡胶/海绵橡胶双复合、密实橡胶/金属双芯复合、海绵橡胶/密实橡胶/金属双复合及多复合) 某些密封胶条 (如导槽密封胶条和内外侧密封胶条) 有单面或双植绒。门框密封胶条与车门安装接触面还要涂覆一定厚度的涂层 (PU或硅油类涂覆材料)。

目前, 我国汽车用橡胶密封胶条执行新标准: QC/T639-2004 各汽车公司 (如上海大众公司) 也有自己的技术标准。

1.2 生产工艺

1. 挤出: 采用冷喂料挤出机, 微波硫化挤出机的螺杆长径比 (L/D) 一般为 16/1, 剪切机头硫化挤出机的螺杆 L/D 较大 (达 24)。机头有单机头、复合机头 (双复合、三复合和多复合) 和剪切机头。

2. 硫化: 采取连续硫化, 主要有微波硫化 [微波+热空气硫化 (HF)]、剪切机头硫化 (剪切机头+热空气)、盐浴硫化 (LCM)、沸腾床硫化 (又叫流化床硫化, 以 $\Phi 0.1 \sim 0.2\text{mm}$ 的玻璃微珠为介质、 250°C)、热空气硫化 (仅适用于硅橡胶密封胶条) 以及高速热空气硫化 (热空气的时速为

120 km, 温度高达 400°C)。高速热空气硫化虽然可以硫化密封条, 但此方法只适用于壁厚较薄的密封条, 而且薄壁部分易发生过硫, 加上空气传热速度较慢, 加热设备能耗是微波硫化的 3倍, 是剪切机头硫化的 5倍, 此方法近几年已被淘汰。同时, 硫化罐硫化工艺也已完全淘汰。

我国目前大多数是微波硫化生产线。从我国 18家引进橡胶密封条生产线的单位统计, 在总共 32条生产线中, 微波硫化有 27条 (占 84.4%)、剪切机头硫化有 3条 (占 9.4%)、盐浴硫化有 2条 (占 6.2%)。

密封条的几种硫化方式各有优缺点, 归纳如下:

1. 微波硫化: 优点: 适用于壁厚较大、断面复杂的密封胶条, 排放物较少, 加热速度快且均匀。缺点: 只适用于极性配方, 不能采用过氧化物硫化, 对炭黑分散程度要求高, 否则可能产生“热点”, 海绵密封条外观较差, 发泡剂 (AC TSH OBS等) 对微波敏感, 若微波泄漏会伤害人体。

2. 剪切机头硫化: 优点: 极性和非极性配方均适用, 加热速度快且均匀, 因而能量利用率较高, 可适用于抗塌陷较差的胶料。缺点: 不适用粘度较低的胶料, 不适用于过氧化物硫化, 只能生产断面简单的产品。因剪切机头需要一定压力, 产量较低, 且需要 $L/D > 20$ 的挤出机, 因此成本高。

3. 盐浴硫化: 优点: 可采用过氧化物硫化, 此硫化体系不产生亚硝胺, 压缩永久变形最佳。硫磺硫化、过氧化物硫化和树脂硫化均可, 含极性材料和非极性材料的配方均适合, 热传递性优异, 硫化速度快, 可获得“最佳外观质量”的海绵密封

条,废品率较低。缺点:密封胶条壁厚不能过大,易发生变形、易出现气孔,密封条成品表面需要清洗,生产线的启动耗时过长,生产过程中安全性要求较高、产生的废水对环境有污染。

4 沸点床硫化:优点:比热空气传热快,成品表面光滑、特别适用于海绵密封条,硫化时变形小,对抗塌陷性要求不高。缺点:传热介质(玻璃微珠)成本较高,玻璃微珠容易粘附在成品表面,容易产生加热不均现象,不能采用过氧化物硫化。

综上所述,微波硫化是主要的连续硫化技术,第二选择是用盐浴硫化(特别是用过氧化物硫化时),生产结构复杂的密封胶条,只能采用微波或盐浴硫化。

虽然由于盐浴硫化污染环境而有争议,但至今还没有找到一种可以达到盐浴硫化的效果,从而替代盐浴硫化的方法,近10年来,此法多少有所复兴,尤其是在西欧。盐浴硫化得以维持的主要原因是采取了“绿色措施”,开发出新的液体硫化介质,例如: $\text{LiNO}_3/\text{KNO}_3$ 共熔盐(组成比 = 32/68 共熔点 135°C)以代替以往有毒的液体硫化介质—— $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_2/\text{NaNO}_3$ 共熔盐(组成比 = 53/40/7 共熔点 135°C)、多烯醇、硅油和低熔点合金也作为新型“绿色”液体硫化介质在研发之中,另外的原因是新的生产装备以及开发出硫化之后回收盐技术,使盐浴硫化生产的环保问题得到改善。

1.3 新型乙丙橡胶——CLCB EPDM

目前,汽车用橡胶密封条是用EPDM生产的,包括传统的纳塔-齐格勒催化体系的EPDM和茂金属催化体系的EPDM。最近,采用新型催化体系的“可控长支化链”(CLCB-Controlled Long Chain Branching)技术,开发出新型乙丙橡胶——CLCB EPDM,特别适用于汽车密封胶条,备受业界关注,例如DSM公司的Keltan 8304 A和7341 A。CLCB技术创新点是同时实现高支化度与窄分子量分布(M_w/M_n),因此比传统的EPDM有以下一系列优点。

1 炭黑混入速度快,大量的CLCB长度化链使炭黑分散更加均匀,短时间内已达到较高的分散程度,避免在混炼过程中发生“炭黑焦烧”(挤出过程中也可能产生);

2 已赋予低门尼粘度胶料更佳的抗塌陷性能;

3 硫化速度快,尽管只有中等ENB含量,硫化速度相当于高ENB含量的传统EPDM;

4 压缩永久变形好,可达到高ENB-EPDM的水平;

5 流动性优异、挤出速度快;

6 强伸性能达到高ENB含量的传统EPDM水平,而老化性能得到改善;

7 虽然分子量分布窄、生胶门尼粘度高,但焦烧性能很好,加工安全性优。

1.4 热塑性 EPDM

热塑性乙丙橡胶是由EPDM/PP共混的一种“全动态硫化热塑性弹性体”(“TPV”),国内目前常将热塑性乙丙橡胶称“TPV”。1998年,德国戴姆勒-奔驰(Daimler-Benz)公司生产的新型A级系列汽车的后侧角窗密封条指定使用AES公司的Santoprene热塑性乙丙橡胶,2000年开始,DSM公司在一些汽车上使用该公司的Sarlink热塑性乙丙橡胶生产汽车密封胶条。

Sarlink TPV已使用的汽车密封胶条的例子:

1 车门密封条,已在梅塞德斯等使用, Sarlink C8165N 比重 0.65 化学发泡级, DSM的目标定在门条上过渡到全部采用TPV。

2 玻璃导槽,密封胶条已在拉达、通用、克莱斯勒等使用,有 Sarlink 4765 B/GRC-04, Sarlink 5765 B4/TM-80和 Sarlink 3190 B/TM-40等。

3 车门外侧密封胶条,已在雷诺、通用、克莱斯勒等使用,有 Sarlink 5765 B在线植绒、Sarlink 5765 B4植绒条, Sarlink B4植绒条和 Sarlink 5775 B4/TM-80等。

4 散热器密封胶条,已在克莱斯勒上使用,有 Sarlink 4165 B。

5 车窗内饰件,已在奥培尔(Opel)、本田上应用,有 Sarlink 3775 B和 4775 B40等。此外,发动机盖密封条、行李箱密封条、排水槽和车门外侧胶条也在试用。上面提到的GRC-04和TM-80均为低摩擦系数涂层。

TPV密封胶条的优点:

1 无需混炼和硫化,可直接生产产品;

2 可与硬质塑料(PR、PE)共挤出或共注塑;

3 可生产彩色密封胶条,例如EPDM(黑色)/Sarlink 5000(彩色),5000系列耐UV性能优异;

4 可生产高硬度制品;

5. 接角光滑;
6. 无需表面喷涂修饰;
7. 边角料和废品可回收使用;
8. 无卤素,比 PVC密封条环保。

当然,TPV也有缺点,要在技术层面和市场经济两方面与硫化 EPDM密封胶条的竞争中取胜,能否完全取代硫化 EPDM密封胶条,目前还难预料,有待时日。

1. 5 低摩擦涂层 (LFC)

某些汽车密封胶条 (如玻璃导槽密封条)需

要植绒,以降低摩擦系数。最新的动向是在 TPV密封胶条表面覆盖一层薄薄的低摩擦涂层 (LFC)以取代植绒。这些 LFC是热塑性材料,可以与TPV密封条通过共挤出而涂覆。

以 DSM为例,该公司经日本 Tokiwa公司许可生产的 Lubmer TM-80以及自己开发的 XRD-GR02和 GRC03都是较好的 LFC,尤以 TM-80的综合性能最佳。它们都具有很低的摩擦系数和耐磨性 (见表 1)以及耐 UV性,可用于玻璃导槽、车门外侧胶条、车门导条和分隔条等。

表 1 几种 LFC的对比

牌号	Lubmer TM80B	Sarlink GRC03	Sarlink GRC04	Sarlink 3145 DB	
公司	Tokiwa/DSM	DSM	DSM	DSM	国外某公司
成份	超高分子量聚乙烯(分散相)与高密度聚乙烯(连续相)的共混物	TPV中分散超高分子量聚乙烯粒子	类似 CRC03	TPV	TPV
密度 /(g·cm ⁻³)	0.970				
邵尔 D型硬度 /度	66	56	52	45	45
拉伸强度 /MPa	30.2	60	57		43.5
拉伸伸长率 /%	36	100	340		31.5
撕裂强度 /(kN·m ⁻¹)	115	94	118		45.6
曲挠模量 /MPa	700	430	340	250	200
动态摩擦系数	0.12	0.15	0.19	0.15	0.48
磨损试验 *外观	合格	合格	合格	唇部翻转引起塌陷 (几百次之后)	唇部翻转引起塌陷 (几百次之后)
涂层厚度 /μm					
试验前	50	55	50		
试验后	50	50	40		

注: * 7.5万往复次。

1. 6 设计和检测

原先,国内密封胶条的结构设计,基本上是按整车厂图纸生产。近几年,已能根据整车厂提供的整车三维车身数据,通过 CAD(计算机辅助设计)、CAE(计算机辅助试验)和 FEM(有限元分析方法)设计和分析密封胶条的结构和性能,自主开发和生产多种中、高档乘用车密封胶条,利用这些技术还进行了原有产品的结构优化和配方优化,并解决了产品出现的质量问题。

汽车密封胶条的检测项目十分多,新的标准 QC/T639-2004“汽车用橡胶密封胶条”中成品试验有 11项,由于每个公司、不同车型都有一些不同的检测项目,数量繁多,据说有近百种。国内几家大型专业化生产厂,通过从国外引进技术及装备,同时自行研发新的检测装置和开展环境试验等特殊项目,使我国汽车密封胶条的检测水平进

一步提升。

2 油封

2. 1 油封的结构

旋转轴唇形密封圈习惯称为油封或骨架油封。根据国家标准 GB9877. 1-1988 GB9877. 2-1998和 GB9877. 3-1988 油封的结构共分 3类 6种,即 (1)内包骨架油封: B型 (无副唇)和 FB型 (有骨架); (2)外露骨架油封: W型 (无副唇)和 FB型 (有副唇); (3)装配式油封: Z型 (有骨架)和 FZ型 (无骨架),这些结构形式与美国标准 SAE Ø46完全一致。油封的结构参数是十分重要的设计参数,上世纪 70年代之前,我国橡胶和机械行业对此并不大了解,每当油封发生漏油时,总是归咎于油封胶料。上世纪 70~80年代,北京橡胶工业研究设计院、西北橡胶塑料研究设计院

和 7425 厂等单位对油封结构 (断面形状和尺寸) 进行了较深入的研究, 并研制了一系列与结构设计有关的检测仪器和试验台 (例如油封径向力、唇口接触宽度、摩擦扭矩、唇口温升、寿命试验台等), 奠定了油封结构设计的基础, 基本上确定了油封的结构设计参数 (腰部形状和尺寸、唇口与弹簧槽的关系、过盈量大小的影响、副唇的形状和尺寸等)。这些原则至今尚无实质性的变化, 已在 GB9877. 1、GB9877. 2 和 GB9877. 3 中体现, 若按上述国标提供的结构参数设计油封, 基本上没有问题。

2.2 外露骨架油封

国外汽车油封基本上是外露骨架, 外露骨架油封安装同心度高, 密封效果好。国内仍以内露骨架为多, 其原因是模具加工、尺寸精度控制、外露骨架油封研磨有一定难度。在上世纪 80 年代初, 原化工部对外露骨架油封组织了攻关, 攻关组由北京橡胶工业研究院、西北橡胶塑料研究设计院、铁岭市化工橡胶研究所、沈阳第四橡胶厂、沈阳第一模具厂和石家庄橡胶一厂组成, 对胶料配方、结构设计、基本性能测试、无芯磨床、磨削工艺、粘合和外骨架防锈处理、弹簧、模具设计和加工、台架试验等进行了系列研究, 于 1985 年 12 月通过原化工部鉴定, 但由于种种原因迄今未实现大规模工业化生产。

2.3 回流油封

70 年代初, 国外出现了一种新型的油封—流体动力油封, 在油封主唇的空气侧设置回流沟槽, 产生“回流效应”, 会将从油侧渗出的油“泵”回油箱方向, 从而提高了油封的密封性能和使用寿命。笔者将“流体动力学油封”更名为“回流油封”, 已被国内业界普遍采用。

回流油封分为单向回流油封和双向回流油封, 前者在反转时会发生漏油, 因而在油封上常常以箭头标出轴的旋转方向, (例如 CA141 汽车发动机配套进口油封, 其曲轴后油封为左旋螺纹沟槽回流油封, 曲轴前油封则是右旋螺纹沟槽回流油封) 而后者则在两个方向都有回流作用。普通单向沟槽回流油封为螺旋沟槽 (SG 型), 目前国内均有采用, 另外还有单向变截面回流油封。双向回流油封有普通双向沟槽回流油封 (SC 型)、直角锯齿形凸棱双向回流油封 (DP 型)、波

浪式三角形凸台双向回流油封 (2DR 型)、正弦波沟槽双向回流油封, 此外还有许多双向回流形式: 三角形凸块、三角形凹槽、正弦波唇口式等。西北橡胶塑料研究设计院在回流油封方面作了比较深入的研究和应用, 并形成系列, 而且研究成功 SG 型和 SC 型回流油封模具上沟槽的加工方法。

表 2 油封的回流量实测结果

油封	回流量 / (m ³ h ⁻¹)	
	普通油封	SG 型回流油封
螺纹角度	0	
3°		966 ~ 1161
10°		460 ~ 875
20°		100 ~ 355.5
35°		15.5 ~ 21

研究表明, 回流油封在运转过程中确实存在一个反向压力, 将经过唇口漏出的油推送回去, 在试验规格下轴径为 $\Phi 39$ 的 DP 型双向油封, 反压力为 20 ~ 30 kPa, 而无回流沟槽的普通油封的反压力为 0。不仅如此, 西北橡胶塑料研究设计院和北京橡胶工业研究设计院还通过专门设计的试验装置测定了回流油封的回油量, 定量地评价回流油封的回流能力。此外, 回流量与轴的转速有关, 回流量随转速的增加而增加, 当转速到达某个范围, 回流量达最大值, 之后随转速增加呈下降趋势。与普通油封相比, 回流油封的唇口温升较低, 因而密封寿命提高。在所试验的 4 种回流油封中, 单向变截面沟槽油封和正弦波沟槽油封的温升较慢。表 2 的试验表明, SG 型单向回流油封的回流量与沟槽螺纹角度有关。

回流油封只适用于高速油封, 低速油封效果不佳, 甚至无效。回流量不是越大越好, 当回流量过大时, 带副唇的油封在主唇和副唇之间形成真空而引起渗漏。一些回流油封的回流沟槽或回流花纹形状复杂, 模具加工相当困难, 因而 SG 型回流油封的回流沟槽系有一定角度, 深度和间距的多头螺旋线通过唇口切割而成, 模具加工简易, 因此目前仍以回流油封为主。

值得指出, 回流油封只是在结构上改进油封密封性能的一个措施, 并不是克服油封的漏油唯一办法。更重要的是油封的材质、配方和结构参数, 否则, 即使加上了回流沟槽, 也不能保证密封。

(未完待续)