

## 用混合纱增强的新型流体输送胶管

吕红, 刘春芳 (中国石油兰州化工研究中心, 甘肃兰州 730060) 编译

**摘要:** 该新型柔性胶管由内管、编织增强层和外套管构成, 其中编织增强层系由一种共聚 *p*-芳族聚酰胺纱和另一种 *m*-芳族聚酰胺组成的混合纱构成。该胶管的爆破压力有很大提高, 耐脉冲疲劳性能有很大改善。

**关键词:** 胶管; 混合纱; 共聚 *p*-芳族聚酰胺; *m*-芳族聚酰胺; 爆破压力; 耐脉冲疲劳

**中图分类号:** TQ 336.3      **文献标识码:** B      **文章编号:** 1671-8232(2011)06-0028-04

### 1 概述

#### 1.1 胶管的构造

图1是该胶管的结构示意图。胶管11由内管12、编织增强层14以及外套管16构成, 14位于12的外部, 16位于12和14的外部。内管12由1层或多层弹性体或塑料这样的柔性材料制成, 其内表面所选用的材料必须能够经受胶管所要输送的流体及管内环境的影响。外套管16由可经受胶管11所处外部环境影响的弹性体或塑料等柔性材料制成。内管12和外套管16可用相同的材料制成。胶管11可用模压、包覆或挤出的方法成型。

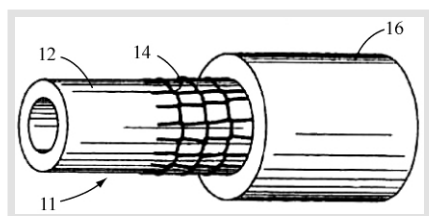


图1 胶管构成示意图

#### 1.2 混合纱的组成与制备

编织增强层14由图2所示的混合纱构成。基纱32由共聚 *p*-芳族聚酰胺纱34构成, 基纱36由 *m*-芳族聚酰胺纱38构成, 这2股基纱捻合后形成混合纱30。基纱是指购自制造商的成捆的细丝或纤维, 这种基纱本身可能已经过捻线加工, 也可能未经捻线加工; 混合纱是由至少2种不同材料的基纱经过混、并、捻、绞或定向并纱等方法中至少1种加工方式混合而成的

纱。捻度单位在本文内定义为“捻/in”(用TPI表示, 1TPI = 0.39捻/cm)。如图2所示, 2股基纱的相对尺寸可以大致相同。编织增强层14、混合纱30、基纱32或36均经过胶粘剂处理, 或者弹性体或塑料层与编织增强层之间存在着某种程度的直接结合。另一种情况是使用未经处理的编织增强层或纱时, 弹性体或塑料之间的粘合主要是材料的互穿(如机械粘合)。因此, 编织增强层14可能镶嵌于柔性胶管材料层中, 也可能介于胶管材料层之间(如位于内管12和外套管16之间)。

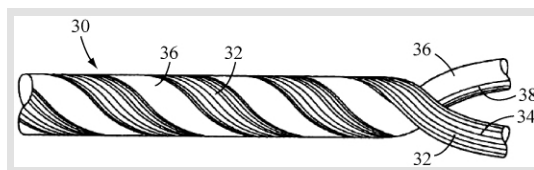


图2 混合纱构成示意图

##### 1.2.1 混合纱

混合纱至少由一种共聚 *p*-芳族聚酰胺基纱和至少一种 *m*-芳族聚酰胺基纱通过任何一种适宜的加工方式混合而成, 然后经过编织, 通常使其至少与胶管的一部分接触, 或镶嵌于胶管的弹性部分。

所谓芳族聚酰胺是指其酰胺键在对位或间位与芳环连接成的长链合成芳族聚酰胺。例如 *p*-芳族聚酰胺, 其中包括聚(*p*-亚苯基对苯二甲酰胺)(PPD-T)、聚(*p*-苯甲酰胺)或类似物, 这类商品纤维包括 DuPont 公司生产的 KEVLAR® 纱以及 Teijin 有限公司生产的 TW-ARON® 纱; *m*-芳族聚酰胺有聚(*m*-亚苯基间苯

二甲酰胺) (MPIA) 如 DuPont 公司生产的 NO-MEX<sup>®</sup> 纱、Teijin 有限公司生产的 TEIJIN-CONEX<sup>®</sup> 纱。共聚 *p*-芳族聚酰胺由 2 种或多种 *p*-芳族酰胺单体共聚而成,如共聚(*p*-亚苯基对苯二甲酰胺-3,4'-氧联二亚苯基对苯二甲酰胺)其商品牌号为 TECHNORA,由 Teijin 有限公司生产。下文将要涉及的适宜的共聚 *p*-芳族聚酰胺纱系指 TECHNORA<sup>®</sup>,适宜的 *m*-芳族聚酰胺纱指 NOMEX<sup>®</sup>。可以预期,任何一种 *p*-芳族聚酰胺与任何一种 *m*-芳族聚酰胺组合,将制备出一种性能优良的混合纱。

2 股基纱的相对用量并不严格规定,但要预先确定模量较低的 *m*-芳族聚酰胺纱的用量,使其在捻线后足以在一定程度上覆盖模量较高的共聚 *p*-芳族聚酰胺纱。*m*-芳族聚酰胺纱的用量为 10%~90%,或者 30%~70%,具体用量按总的尺寸足以使混合纱满足使用要求的原则来确定。如图 2 所示,混合纱表面部分由 2 种基纱的 2 种原料纤维组成。因此,当预先确定所选纱的用量时,要确保这一用量使较低模量的 *m*-芳族聚酰胺纱能部分覆盖、包裹或保护较高模量的 *p*-芳族聚酰胺纱,这样,*m*-芳族聚酰胺纱就能保护 *p*-芳族聚酰胺纱免受在重复性应力或压力循环作用下或在编织或加工过程中的自身磨损。这种基纱经过编织后,拉伸强度保持率非常好,爆破压力得到提高。这与采用加外套管、完全包裹或用一种纱完全保护另一种纱的方法不同,它的优点是不需要加外套管,却能生产出更加耐用的胶管,即耐爆破压力和耐脉冲疲劳性能得到改善的胶管。

### 1.2.2 增强层

增强层 14 可由任何已知的编织方法围绕内管 12 进行编织,可由 1 种或多种纤维增强材料制成的 1 层或多层纤维或纺织增强层组成。

可采用任何适宜的传统材料和工艺,对基纱或混合纱用 1 种或多种底涂胶或胶粘剂进行处理,以改善其与周围弹性体组件的粘合力。例如,用胶粘剂处理纱,使丝与丝之间粘接在一起,以提高纱与胶管弹性材料之间的粘合力。先用底涂胶对纱进行处理。底涂胶既可以是水基型的,也可以是溶剂型的,如聚异氰酸酯和环氧化合物。经过底涂胶处理的纱,再用一种适宜的胶粘剂[如间苯二酚-甲醛胶乳(RFL)]处

理。最后,在干燥箱(100℃~290℃)中干燥这些纱,使胶粘剂硫化。另一种方法是用空气干燥这些经过处理的纱,或者吹干它们。干燥的纱再经过胶粘剂涂层处理:用溶于水基型介质的高含固量胶乳、颜料和硫化剂混合物处理之,或用颜料、硫化剂和溶于溶剂中的聚合物溶液的混合物处理之,如从洛德(Lord)公司购买的 CHEMLOK<sup>®</sup> 产品或其他适宜的胶浆,以进一步提高纱的粘合力。未经处理的芳族聚酰胺纱通常是不太牢固的,在动态使用过程中纤维与纤维之间会产生磨损,而文中介绍的胶管的优点之一便是即使混合纱未经任何胶粘剂处理,其性能也可显著提高。

### 1.3 管体材料的组成

胶管的管体部分(如内管 12 和外套管 16)可由适宜的可交联弹性体材料制备。适合于这一用途的弹性体材料包括聚氨酯弹性体(也包括聚氨酯/脲弹性体)(PU)、氯丁橡胶(CR)、丁腈橡胶(NBR)、氢化丁腈橡胶(HNBR)、丁苯橡胶(SBR)、烷基化氯磺化聚乙烯(ACSM)、氯醚橡胶、聚丁二烯橡胶(BR)、天然橡胶(NR),以及乙烯- $\alpha$ -烯烃弹性体[如二元乙丙橡胶(EPM)、三元乙丙橡胶(EPDM)、乙烯-辛烯共聚物(EOM)、乙烯-丁烯三元共聚物(EBM)、乙烯-辛烯三元共聚物(EBDM)和乙烯-丁烯三元共聚物(EBDM)、乙烯-醋酸乙烯酯弹性体(EVM)、乙烯-甲基丙烯酸共聚物(EAM)]、氯化聚乙烯(CPE)、氟橡胶、硅橡胶等,或者上述弹性体中任何几种的并用体。适用于散热器、加热器和 CAC(空对空冷系统)胶管的弹性体有 EPDM 和 CPE。

制备内管 12 和外套管 16 的弹性体可由传统橡胶配方制备,其中包括填料、增塑剂、稳定剂、活性助剂、硫化剂、交联剂和促进剂等,采用常规用量即可。若使用乙烯- $\alpha$ -烯烃弹性体和二烯烃弹性体(如 SBR、HNBR)就要加入 1 种或多种  $\alpha$ - $\beta$  有机酸的金属盐,其用量要足以提高制品的动态性能。因此,二甲基丙烯酸锌或丙烯酸锌可用于这样的配方中,用量为 1~50 份,以 10~25 份为佳。这些化合物可进一步增强材料的粘合力,采用过氧化物进行离子型交联,还可增加聚合物的总交联密度。

弹性胶管材料的组分中,还可以填充非连

续性纤维,如棉花、聚酯、玻璃纤维、碳、芳族聚酰胺和尼龙等。这些材料以短纤维、研磨或切成的碎纤维、纤维絮或浆的形式使用,常规用量。填充的纤维因挤出成型或其他加工工艺而具有一定的取向。

除如图 1 所示的结构外,还可以有很多其他结构,例如胶管中还可增添由塑料或弹性体材料制备的内衬、外套、中间层,用于要求具有耐流体、耐环境或具有某些物理特性的特殊场合。另一个例子是在使用中胶管需要外加纺织或金属增强层、夹套、套管或类似的部分。还可以将纱线缠绕镶嵌于胶管壁内,或用于胶管内侧防止被压扁。

## 2 应用实例

### 2.1 实例 A

表 1 是 3 种不同结构、直径为 4 in (1 in =

25.4 cm) 的 CAC 胶管的现场对比试验结果。从这些有限的实验室数据中可以看出胶管性能有所提高。这 3 种胶管中的每一种,其外套管都是由 EPDM 制成,内管由 CPE 或 EPDM 制成(在需要耐油的应用场合以及压力额定值或疲劳性能不是限制因素的情况下,可用 CPE 取代 EPDM)。对照例 1 是 20 世纪 80 年代开发的一种比较典型的胶管,在涡轮增压系统的最大系统压力不超过 45 psi (1 psi = 6.89 kPa) 的情况下成功应用了很多年。该胶管采用 TECHNO-RA<sup>®</sup> 纱常规编织增强层。对照例 2 是一种 20 世纪 90 年代开发的改进型胶管,用于剧烈震动的低压涡轮增压系统,其增强层也是由传统 NOMEX<sup>®</sup> 纱编织而成,比早先 TECHNORA<sup>®</sup> 纱结构的胶管具有更优异的耐疲劳性。然而,对照例中的 2 种胶管在现场试验中都过早损坏,不能满足现代涡轮增压器在更高的系统压力峰值和更大剧烈震动的情况下的使用要求。

表 1 3 种结构的 CAC 胶管<sup>1)</sup> 现场试验结果比较

编号	纤维材料牌号	捻度/TPI	纱的拉伸强度 /lb <sup>2</sup> )	爆破压力 (室温) /psi <sup>3)</sup>	相对爆破压力 (温度 366.5 K)	现场试验结果 <sup>4)</sup>	耐脉冲疲劳 <sup>5)</sup> /次
对照例 1	TECHNORA	0	78	118	—	失败	—
对照例 2	NOMEX	2.3	24	134	1.0	失败	—
实例 3	TECHNORA/NOMEX	3.0	79	226	1.4	通过	>300 000

注:1) 胶管直径 4 in (1 in = 25.4 cm,下同); 2) 1 lbf = 4.45 N,下同; 3) 1 psi = 6.89 kPa,下同; 4) 现场试验结果是新的、较高压力的涡轮增压 CAC 系统的结果; 5) 脉冲 8 次/min 振荡 120 次/min, 16 in 软管, 压力峰值 45 psi。

实例 3 所用的混合纱由 TECHNORA<sup>®</sup> 纱和 NOMEX<sup>®</sup> 纱通过绞、捻 (3.0 TPI) 结合在一起组成,然后缠绕在一个 3°30' 的锥体上。表 1 中的结果表明,只有实例 3 胶管在涡轮增压器的现场试验中能满足要求。实例 3 胶管在耐疲劳脉冲试验中运行良好,表现出至少耐 300 000 次脉冲的使用寿命。在室温和 366.5 K 下,实例 3 胶管的爆破压力也高于对照例 2。热爆破试验仅在绝对压力值不可靠的条件下作相对比较时进行。从表 1 可以看出,实例 3 胶管的室温爆破压力远高于对照例 1 的爆破压力与对照例 2 爆破压力一半的总和。

实例 3 的这种 4 in 胶管采用混合纱编织排列制备,将 TECHNORA<sup>®</sup> 纱与 NOMEX<sup>®</sup> 纱一起送入编织机,2 种基纱编织在一起形成胶管的混合纱增强层。

### 2.2 实例 B

实例 B 用以说明这种胶管用作散热器胶管在实验室试验时的优越性。表 2 中,3 种直径为 2.5 in 的散热器软管的内管和外套管均由 EPDM 制成。对照例 4 使用常规编织增强层,所用纱是牌号为 TWARON 的 *p*-芳族聚酰胺纱;对照例 5 也使用常规编织增强层,所用纱为共聚 *p*-芳族聚酰胺纱,牌号为 TECHNORA,与表 1 中对照例 1 所用的纱相同。实例 6 所用的混合纱与表 1 中实例 3 的相同。表 2 中,3 种胶管都具有相似的初始爆破压力 [约 (125 ± 10) psi],其设计满足了 SAE J 20 标准中规定的 20 R 4 型胶管 80 psi 的最小爆破压力指标的要求。表 2 还表明,在 80 psi 和 423.15 K 的条件下试验时,实例 6 胶管的耐脉冲疲劳性能优于对照例 4 和对照例 5 的胶管,说明这是一种具

有混合纱编织增强层的胶管,其耐脉冲疲劳性能比常规胶管有很大提高。在其他苛刻程度低一些的条件下(即 394.26 K),脉冲疲劳测试在 45 psi 和 80 psi 下进行,实例 6 胶管的直径增大

程度相比于对照例 4 和对照例 5 的胶管有所减小,但这 3 种胶管的耐脉冲疲劳寿命都超过 300 000 次。

表 2 3 种结构的散热器软管<sup>1)</sup>实验室试验结果比较

编 号	纤维材料牌号	捻度/TPI	纱的拉伸强度/lbf	初始爆破压力/psi	耐脉冲疲劳 <sup>2)</sup> /次
对照例 4	TWARON	0	69	128	386
对照例 5	TECHNORA	0	78	120	1 620; 2 833
实例 6	TECHNORA/NOMEX	3.0	79	135	>101 616; >102 600 <sup>3)</sup>

注:1) 软管直径 2.5 in; 2) 试验在 80 psi、423.15 K、脉冲 8 次/min、振荡 120 次/min、软管直径 16 in 的条件下进行; 3) 实例 6 胶管未被破坏,试验中断。

### 3 结 语<sup>[1]</sup>

文中涉及由内管、外套管和编织增强层构成的低压流体输送胶管的制造技术,其优越性是既有高度耐久性(爆破压保持力),又有耐疲劳性(耐脉冲压力或耐屈挠变形能力),可用作液体输送胶管、汽车散热器胶管、进气胶管、制动胶管或燃料胶管等,工业上输送空气、蒸气、水、化学品等用途胶管以及包布胶管等。与普通增强技术制造的胶管相比,这种通过使用共聚 *p*-芳族聚酰胺/*m*-芳族聚酰胺混合纱制备

的胶管编织增强层,既能提高耐屈挠疲劳性,又能增加耐久性。可以预期,这种混合纱不仅适用于胶管和胶管系统,还可用于轮胎帘布、气垫以及其他承受动态载荷的复合橡胶制品上。

#### 参考文献:

- [1] Morris Branch, Yelena Gray, Doug Schelhaas. Fluid transfer hose reinforced with hybrid yarn [P]. US 2008/0072984 A 1: 2008-03-27.

[责任编辑:朱 胤]

收稿日期:2010-12-15

#### 信息传真

### 福特汽车利用蒲公英研发合成橡胶

福特汽车公司和俄亥俄州立大学正从全新的角度对蒲公英展开研究,有望让蒲公英成为可持续的天然橡胶来源。从蒲公英根渗出的一种乳白色物质可用来制成具有可持续性的橡胶。这种物质有望在福特汽车的塑料件中得到用武之地,比如作为杯架、地垫和内饰的抗冲改性剂。

利用蒲公英根作为橡胶替代品是福特投资研发可持续车用材料的范例之一,其他此类产品包括大豆泡沫座垫、麦秆填充塑料内饰、以牛仔布中的再生棉制成的吸声材料、在车底系统中使用再生树脂,以及利用再生纱线制成的座椅套。蒲公英分为很多品种,并不是所有的蒲公英都适合作为可持续的橡胶来源。其中适合汽车应用的是俄罗斯蒲公英 *Taraxacum kok-saghyz* (TKS),目前正由俄亥俄州立大学的农业研究与开发中心 (ARDC) 进行栽种。

在源自蒲公英的橡胶材料真正投入使用前,福特的研究人员将先对蒲公英的基本质量展开评定,看看其在各种车用塑料中发挥的性能如何,同时要确保蒲公英能达到福特严格的耐用性标准。

除蒲公英外,研究小组还在研究把银胶菊(生长在美国西南部的一种灌木)作为天然橡胶来源。目前 ARDC 也在种植银胶菊,这种植物同样适宜在美国本土生长。近几年来,福特在可行的情况下全面加大了对非金属再生材料和生物基材料的利用,此类材料用于专门用途时对环境更为有利。

(钱伯章)