

氟醚与丁腈橡胶在航空液压油中的老化行为对比研究

王占彬¹, 李春光², 肖淑华¹

1. 中国航发北京航空材料研究院, 中国航空工业集团公司失效分析中心, 中国航空工业集团公司材料检测与评价航空科技重点实验室, 北京 100095
2. 中国民航科学技术研究院, 北京市民航安全分析及预防工程技术研究中心, 北京 100028

摘要 以氟醚FM-1D橡胶为研究对象, 在高温的15号航空液压油中进行了老化, 对老化后的拉伸强度、拉断伸长率、压缩永久变形、质量变化、体积变化、表面及断口形貌等进行了研究, 并与丁腈橡胶进行了对比。结果表明, 氟醚橡胶具有优异的耐热空气及耐介质老化性能, 其拉伸强度、拉断伸长率、压缩永久变形在170℃以下的液压油介质中长期老化后保持稳定, 耐热性能基本保持不变, 氟醚橡胶在液压油中的质量和体积变化随温度升高而增加, 随着时间的延长保持稳定, 在质量、体积变化及稳定性方面优于丁腈橡胶胶料。另外, 长时间老化过程中其压缩永久变形退化规律基本符合指数的衰减规律, 但拉伸性能的退化规律则明显不符合指数的衰减规律, 拉伸性能老化速度常数随温度的变化不适合采用常用的Arrhenius方程($P=Ae^{-kt}$)来进行寿命预测。

关键词 氟醚橡胶; 丁腈橡胶; 航空液压油; 老化; 退化规律

丁腈橡胶具有优良的耐油、耐介质、耐高温、耐磨以及耐压缩变形等性能, 被广泛用于航空航天油料中工作的活动或固定密封件^[1]。但由于丁腈橡胶分子结构中含有不饱和双键, 有材质不稳定的隐患, 一方面限制了丁腈橡胶的使用温度, 另一方面在贮存和使用过程中老化失效的问题凸出。随着工业的不断发展, 对橡胶密封件提出了更苛刻的要

求, 如需具有优异的耐高低温、耐介质性能、弹性和压变性能, 使得越来越多的耐温和耐介质性更好的氟醚橡胶替代丁腈橡胶作为高温油液环境下的密封材料。

氟醚橡胶通过乳液共聚手段在普通氟橡胶大分子侧链上引入氟烷基醚类单体, 在保留氟橡胶优异性能的同时, 由于存在的醚键破坏了分子链结构

收稿日期: 2021-07-14; 修回日期: 2021-09-15

基金项目: 北京市民航安全分析及预防工程技术研究中心开放基金项目

作者简介: 王占彬, 工程师, 研究方向为非金属材料失效分析, 电子信箱: 284495778@qq.com

引用格式: 王占彬, 李春光, 肖淑华. 氟醚与丁腈橡胶在航空液压油中的老化行为对比研究[J]. 科技导报, 2022, 40(5): 88-94; doi:10.3981/j.

issn.1000-7857.2022.05.010

的规整性,提高了氟碳分子链柔顺性,从而既克服了氟橡胶耐低温性差的缺点,又保留了其耐高温、耐介质、耐老化性能以及良好的综合物理性能^[2-5]。

与氟橡胶相比,氟醚橡胶具有更好的低温柔韧性,且兼顾了优异的物理性能和加工性能。醚键的引入改善了分子链的柔顺性,从而改善了氟醚橡胶的低温性能,具有耐介质、耐高低温、长寿命、高可靠等优点。氟醚橡胶代表了耐介质、耐高低温橡胶材料的发展方向,已大量替代丁腈橡胶应用于航空领域空气、燃油、液压和滑油等系统的密封,用以满足长使用寿命、油介质/空气交变环境等特殊使用要求^[6-11],同时氟醚橡胶长期老化过程中的性能变化规律以及老化后的寿命评估监测与研究也越来越重要。因此本文对氟醚FM-1D橡胶在液压油中老化后的性能与结构的退化规律进行研究,并与丁腈橡胶进行对比。

1 试验

1.1 航空油液浸泡

高温老化试验参考 GB/T 3512—2001 和 GB/T 1690—2010,将氟醚 FM-1D 橡胶和丁腈 5080 橡胶试样呈自由状态分别浸入 15 号航空液压油中,两者距密封容器底部和油液表面的间距均不少于 10 mm、距容器壁不少于 5 mm,且保持试样之间相互隔开。进行了 130、150、170℃ 这 3 个温度下不同时间(3、7、14、21、26 和 31 d)液压油老化后氟醚橡胶的性能与结构的变化规律研究,并与丁腈橡胶进行对比。

1.2 仪器设备

401A 型热老化试验箱,启东市双棱测试设备有限公司;T2000E 电子式拉力机,北京友深电子仪器厂;AL104 型电子天平,梅特勒-托利多公司;Nioclet magna—IR750 红外光谱仪,美国尼高公司;DSC25 示差扫描量热仪,美国 TA 公司;Qunta450 扫描电子显微镜,美国赛默飞;TGA2050 热失重分析仪,美国 TA 公司。

1.3 分析与测试

按照 GB/T 528—2009,测试拉伸强度及断裂伸

长率(II 型拉伸试样、拉伸速率 500 mm/min);按照 GB/T 531.1—2008,测试邵氏硬度;按照 GB/T 7759—1996,测试压缩永久变形(试样尺寸 13 mm×6.3 mm,轴向压缩 25%);按 GB/T 1690—2010 测定质量变化、体积变化;用扫描电子显微镜观察试样的表面形貌和断口形貌变化、用热失重分析仪测试评价热稳定性;用差示扫描量热仪分析老化过程中的玻璃化转变温度的变化;用红外光谱仪分析老化前后的化学结构变化。

2 结果与分析

2.1 拉伸强度与扯断伸长率

130、150、170℃ 下氟醚 FM-1D 橡胶和丁腈 5080 橡胶拉伸性能随老化时间的变化趋势见图 1 和图 2。

从图中可以看出,尽管丁腈 5080 橡胶的初始拉伸性能略高于氟醚 FM-1D,但随着老化的进行,氟醚 FM-1D 橡胶在 130℃ 和 150℃ 这 2 种条件下老化 31 d 的过程中拉伸强度保持不变,在 170℃ 条件下 14 d 后拉伸强度开始缓慢下降。而丁腈 5080 橡胶在 130℃ 条件下老化 31 d 过程中拉伸强度基本保持不变,但在 150℃ 条件下老化 14 d 后拉伸性能迅速下降,老化 31 d 时拉伸强度下降为初始的 51.7%。同样,丁腈 5080 橡胶初始的扯断伸长率性能明显优于氟醚 FM-1D。但氟醚 FM-1D 橡胶在 130℃ 和 150℃ 两种条件下老化 31 d 过程中扯断伸长率保持不变,在 170℃ 条件下老化过程中扯断伸长率略有下降。丁腈 5080 橡胶在 130、150、170℃ 这 3 个温度下老化过程中,扯断伸长率均不断下降,150℃ 老化 31 d 时扯断伸长率保持率仅为初始的 26.3%。丁腈 5080 橡胶的初始力学性能优于氟醚 FM-1D 橡胶,但 130℃ 以上的热油老化过程中力学性能的稳定性明显较氟醚 FM-1D 橡胶差。

另外,无论是丁腈橡胶还是氟醚橡胶,其拉伸性能均是初期退化缓慢,而到达一定时间后则开始迅速下降,特别是拉伸强度变化尤为明显,其不符合前期下降快后期下降慢的指数衰减形式,文献中也可见很多类似的报道,甚至于老化初期强度呈现

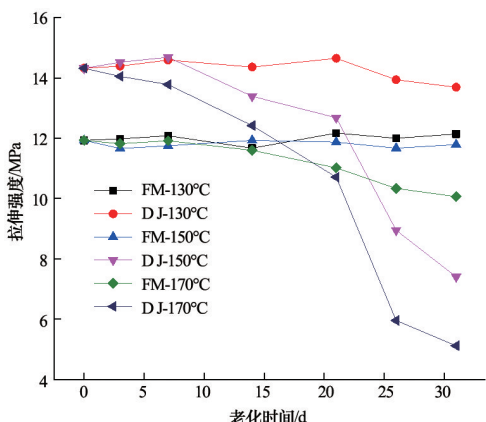


图1 拉伸强度随老化时间的变化曲线

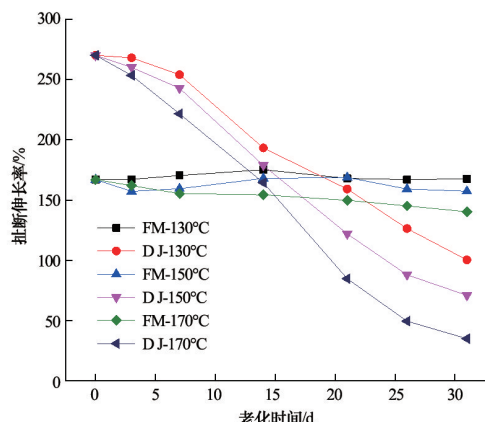


图2 扯断伸长率随老化时间的变化曲线

上升的趋势^[12-14]。这是由于橡胶中含有没有完全固化或交联的部分存在,在后期温度作用下发生后固化/后交联反应,例如丁腈橡胶中残留的不饱和双键在后期老化过程中会进一步交联,后固化或交联反应的存在会提高橡胶的交联密度,在老化初期对材料的强度有所提升,一定程度上抵消了初期因老化而造成的强度下降,从宏观上表现为老化初期强度或扯断伸长率没有明显下降的趋势,而在后期迅速下降。即老化过程中拉伸性能变化主要是化学老化在起主导作用,进一步说明橡胶油液老化过程中,拉伸性能老化速率常数随温度的变化不适合采用常用的 Arrhenius 方程($P=Ae^{-k/t}$)来进行寿命预测,但可尝试采用俄罗斯的 GM 古尼耶夫的剩余模型进行寿命预测^[15]。

2.2 硬度变化

130、150、170℃下氟醚 FM-1D 橡胶和丁腈 5080 橡胶硬度随老化时间的变化规律见图 3。

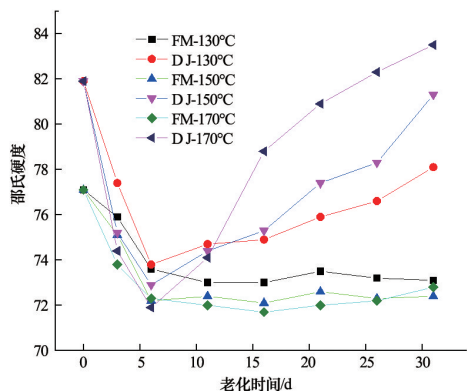


图3 橡胶硬度与老化时间的关系曲线

氟醚橡胶和丁腈橡胶在老化初期硬度均呈下降趋势,这一过程主要是物理的吸油软化起到了主导作用,且温度越高硬度下降越快,在 6 d 左右时硬度均达到最低,其中丁腈橡胶下降程度更大。老化 6~31 d 的过程中氟醚橡胶在 130、150、170℃这 3 种条件下硬度均趋于稳定,即整个过程氟醚橡胶表现出更为优异的耐介质性和耐老化性,而丁腈橡胶的硬度则不断上升,即老化变硬开始占据主导作用,且温度越高升高越快,表明在 130℃以上时丁腈橡胶会发生明显老化。

2.3 压缩永久变形

130、150、170℃下氟醚橡胶 FM-1D 和丁腈 5080 橡胶压缩性能随老化时间的变化规律见图 4 和图 5。

2 种橡胶在各试验温度下,压缩永久变形随老化时间的延长呈逐渐增大趋势,温度越高压缩永久变形越大且增长速度越快。同时,在试验温度下的

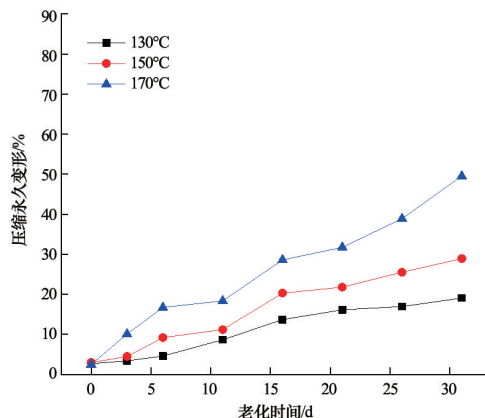


图4 氟醚 FM-1D 老化过程压缩永久变形变化规律

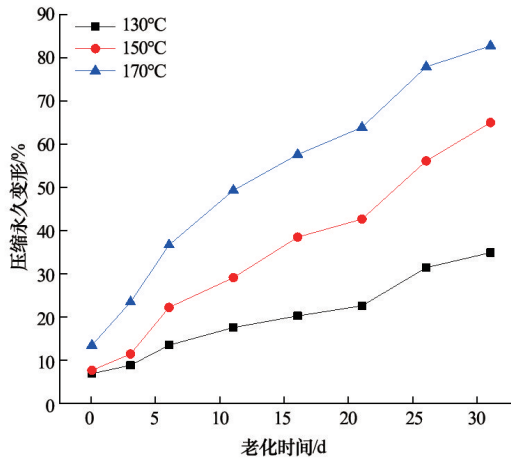


图5 丁腈 5080 老化过程压缩永久变形变化规律

热油老化过程中,相同温度下丁腈橡胶的变形量明显较氟醚 FM-1D 橡胶大(氟醚 FM-1D 橡胶在 170°C 条件下老化 31 d 后压缩永久变形为 40.5%,丁腈 5080 橡胶在 170°C 条件下老化 31 d 后压缩永久变形为 81.6%)。另外值得注意的是,与拉伸性能规律相反,2 种橡胶的压缩永久变形均是试验前期增长的速度较快,试验后期增长的速度较慢。其形变一方面是因为老化前期橡胶浸油后的硬度变软,使得试验前期受压容易发生变形;另一方面主要是受压缩应力作用,橡胶内部分子链排布逐渐趋于规整,空隙减少,之后变形会逐渐减慢,从而呈现前期变形增长快、后期慢的指数衰减的规律,即老化过程中压缩永久变形主要是物理老化在起主导作用,比较适合采用 Arrhenius 方程来进行寿命预测。

2.4 质量和体积变化

测试了氟醚 FM-1D 橡胶和丁腈 5080 橡胶在 15 号航空液压油中,150°C、72 h 老化后的质量变化和体积变化,测试结果如图 6 所示。

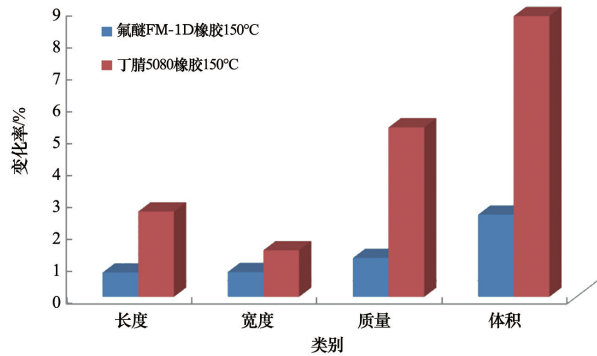


图6 老化 72 h 前后橡胶质量和体积的变化

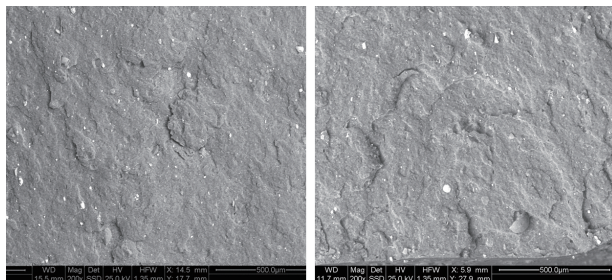
氟醚橡胶在液压油介质中的质量和体积变化远低于相同条件下丁腈橡胶的质量和体积变化。随着温度的提高,氟醚橡胶的体积变化和质量变化增加,相同温度下其质量和体积变化随着时间的延长变化不大;随着温度的提高,丁腈橡胶的体积和质量变化增加。

2.5 断口形貌观察

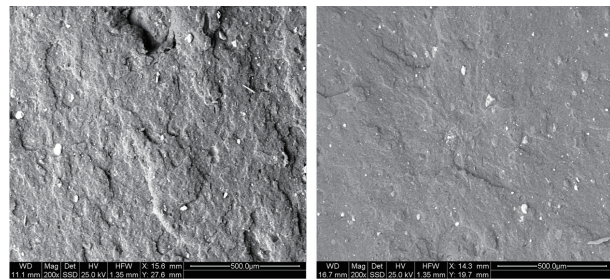
对 150°C、31 d 老化前后的氟醚 FM-1D 橡胶和丁腈 5080 橡胶拉伸试样的断口进行了对比观察,测试结果如图 7 和图 8 所示。

氟醚 FM-1D 橡胶老化前后的拉伸断口表面形貌相似,断口较均匀,高差小,填充作用的无机颗粒也均匀分布,表面可见清晰的撕裂棱线,老化前后没有明显的变化,如图 7 所示。

丁腈 5080 橡胶老化前断口明显较氟醚更为粗糙,分析与丁腈橡胶的初始强度和断裂伸长率优于氟醚橡胶有关。但随着老化的进行,断口表面逐渐变得平整光滑,韧窝状特征逐渐消失,另外扩展区出现的光滑过渡区面积随老化时间的延长有所增大,快速扩展的中后期及末端的层片状撕裂特征逐



(a) 未老化 (b) 150°C 老化 31 d
图7 FM-1D 橡胶老化前后断口形貌的变化



(a) 未老化 (b) 150°C 老化 31 d
图8 丁腈 5080 橡胶老化前后断口形貌的变化

渐变得模糊。这表明老化过程中丁腈橡胶由韧性断裂逐渐变为脆性断裂,材料逐渐由黏弹态向玻璃态转变,与老化过程中橡胶的扯断伸长率变化相一致,如图8所示。

2.6 红外光谱分析

由图9可看出,氟醚FM-1D橡胶最强峰 1155 cm^{-1} 为 CF_2 的伸缩振动特征吸收峰, 882 cm^{-1} 附近为 CF_2 的变形振动特征吸收峰, 1434 cm^{-1} 和 1396 cm^{-1} 为与 CF_2 相连 CH_2 的伸缩振动特征吸收峰, 1729 cm^{-1} 处的小峰为添加成分的吸收峰。 150°C 条件下氟醚FM-1D老化31 d后的红外谱图在峰型、峰位、峰高等方面均与老化前相同,老化前后氟醚FM-

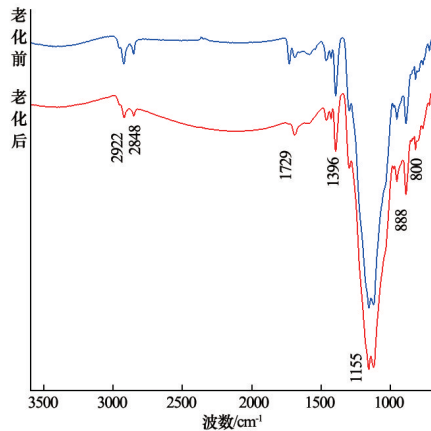


图9 氟醚FM-1D老化前后的红外光谱

2.7 热分析

1) 差示扫描量热(DSC)分析。

对 150°C 、31 d老化前后的氟醚橡胶和丁腈橡胶进行了差示扫描量热对比分析,测试气氛为氮气,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,结果见图11和图12。

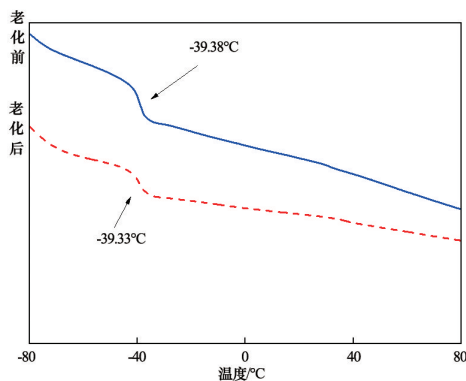


图11 氟醚FM-1D的老化前后DSC曲线

1D的化学结构没有发生变化。

图10中丁腈5080橡胶老化前 908 cm^{-1} 、 963 cm^{-1} 处的吸收峰是丁腈橡胶中丁二烯链段中 $\text{C}=\text{C}$ 振动吸收峰,且 963 cm^{-1} 处的吸收峰为最强吸收峰; 1434 cm^{-1} 为链状 CH_2 的特征吸收峰; 1732 cm^{-1} 处为橡胶添加剂的吸收峰; 2235 cm^{-1} 处的吸收峰为一 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的特征吸收峰。从图中还可以看出,橡胶老化后 2235 cm^{-1} 处腈基及 1732 cm^{-1} 处添加剂的吸收峰明显降低,且 1661 cm^{-1} 处出现新的吸收峰,为双键氧化生成的过氧化物,说明老化过程中丁腈5080橡胶分子结构已经发生了变化,另外添加成分的含量有所降低。

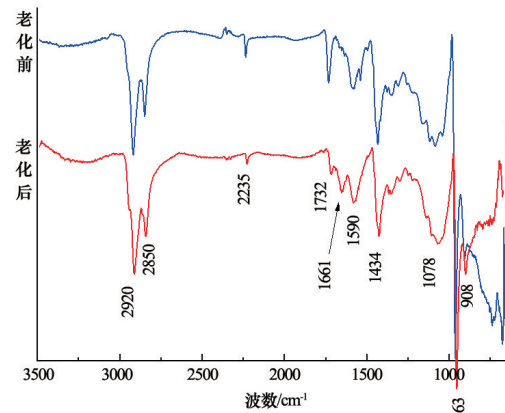


图10 丁腈5080老化前后的红外光谱

从氟醚FM-1D橡胶的DSC曲线上可以看出,橡胶的玻璃化转变温度为 -39°C ,老化前后橡胶的曲线形态基本相同,说明老化前后其结构形态未发生明显变化。丁腈5080老化前后DSC存在明显差别,老化前丁腈5080在 -35°C 附近存在明显的玻璃化转

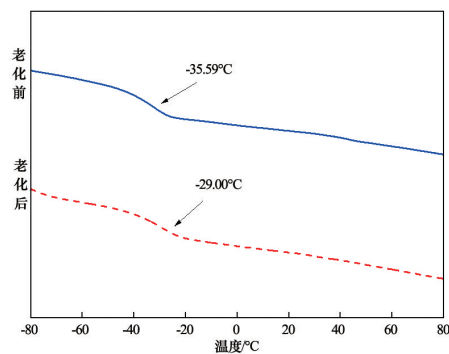


图12 丁腈5080老化前后的DSC曲线

变,而老化后玻璃化转变温度区间变得模糊,且向高温方向移动,分析一方面由于吸油溶胀可能使得分子间作用力降低,另一方面随着老化试验的进行橡胶的物理化学结构发生了不可逆的转变,使得橡胶韧性和耐低温性能下降。进一步说明相对于丁腈5080,氟醚FM-1D显示更为优异的温度稳定性。

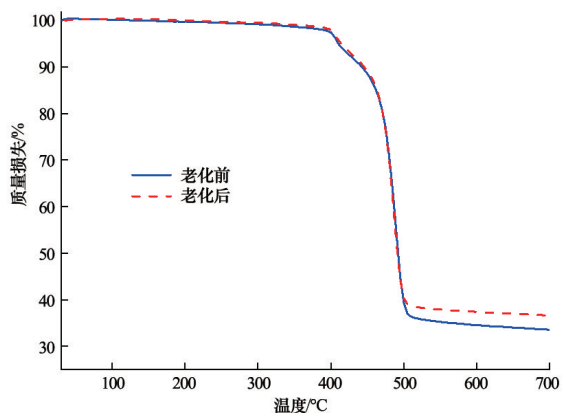


图13 氟醚FM-1D老化前后的TGA曲线

由图中可以看出,老化前氟醚FM-1D橡胶的初始热分解温度和最大降解速率时的温度分别为410°C和480°C。另外150°C条件下,氟醚FM-1D老化31 d后的TGA谱图与老化前相同,即老化前后氟醚FM-1D的热分解性能未发生明显变化。老化前丁腈5080橡胶的初始热分解温度和最大降解速率时的温度分别为301°C和425°C,热分解性能低于氟醚FM-1D。对比老化前后氟醚FM-1D与丁腈5080的TGA测试结果,表明氟醚FM-1D具有更高的热分解温度。150°C条件下老化31 d后丁腈橡胶在220°C附近开始存在质量损失,分析一方面可能是橡胶吸取的15号航空液压油提前分解的结果,另一方面橡胶在热油老化过程中,活性的C=C上进一步发生氧化或交联等反应,这也是橡胶在老化初期的强度没有明显变化的主要原因。

3 结论

氟醚橡胶具有优异的耐介质老化性能,其热性能没有发生变化,相对丁腈橡胶其拉伸强度、拉伸率、压缩永久变形在170°C以下的15号航空液压油介质中老化后能够保持更好的稳定性。

2) 热失重(TGA)分析。

对150°C、31 d老化前后的氟醚和丁腈橡胶进行了热失重对比分析,测试气氛为氮气,升温速率为10°C/min,测试温度范围为40~700°C,结果见图13和图14。

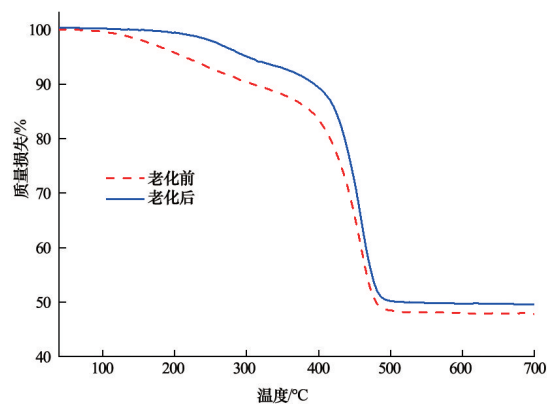


图14 丁腈5080老化前后的TGA曲线

在考核的温度范围内,氟醚橡胶在15号航空液压油中的质量和体积变化随温度的升高而增加,随时间的延长基本保持稳定,在质量、体积变化及稳定性能方面优于丁腈橡胶。从实验结果来看,丁腈橡胶只适用于120°C以下的油液中长期使用,而氟醚橡胶则可以在170°C的油液中长期使用。

无论是丁腈橡胶还是氟醚橡胶,老化过程中拉伸性能变化主要是化学老化在起主导作用,其拉伸性能均是初期退化缓慢,而到达一定时间后则开始迅速下降,特别是拉伸强度变化尤为明显,其不符合前期下降快后期下降慢的指数衰减形式,拉伸性能老化速度常数随温度的变化不适合采用常用的Arrhenius方程($P=Ae^{-kt}$)来进行寿命预测。

氟醚和丁腈橡胶压缩永久变形主要是物理老化在起主导作用,其均是试验前期增长的速度较快,试验后期增长的速度较慢,呈现指数衰减的规律,比较适合采用Arrhenius方程来进行寿命预测。

参考文献(References)

- [1] 《中国航空材料手册》编委会. 中国航空材料手册 第8卷 橡胶 密封胶[M]. 北京: 中国标准出版社, 2002: 26-

- 40.
- [2] 王莉. 一种新材料密封圈在航空领域的应用[J]. 液压与气动, 2006, 12: 55-58.
- [3] 柳洪超, 吴立军, 尤瑜, 等. 氟醚橡胶的性能及其应用[J]. 化工新型材料, 2007, 35(4): 11-24.
- [4] Stevens R D. Long term fuel and heat aging of low temperature types of fluoroelastomers[J]. Rubber World, 2006, 233(5): 23-27.
- [5] 裴涛, 程俊梅, 张昱昊, 等. 氟醚橡胶的耐热性能研究[J]. 橡胶工业, 2014, 61(9): 528-531.
- [6] 朱永康. 低温型氟橡胶的长期燃油老化与热老化[J]. 世界橡胶工业, 2010, 37(7): 11-15.
- [7] 王云英, 孙旭, 范金娟, 等. 密封级氟橡胶在两种航空油液中耐 150℃ 高温试验研究[J]. 失效分析与预防, 2015, 10(4): 212-216.
- [8] 张录平, 李晖, 庞明磊, 等. 特种氟橡胶耐油介质老化性能研究[J]. 世界橡胶工业, 2011, 38(1): 27-30.
- [9] Stefano A, Fabiano M. New perfluoro-elastomer or seeking at low temperature[J]. Sealing Technology, 2010(9): 9-13.
- [10] 李少龙, 李珍莲, 董红莉. 航空发动机耐高温橡胶密封圈性能试验研究[J]. 航空标准化与质量, 2019(2): 19-23.
- [11] 孙书, 李秀杰, 李伟煜, 等. 航天器用 GD414 硅橡胶材料的湿热老化试验与贮存寿命预测[J]. 失效分析与预防, 2020, 15(2): 79-83.
- [12] 王珍, 陆明, 孙霞容, 等. 氟醚橡胶长期老化性能研究[J]. 合成材料老化与应用, 2018, 47(5): 4-10.
- [13] 田辉, 张凤玲, 王越. 丁腈橡胶老化拉伸断裂分析[J]. 测控技术, 2010, 29: 348-350.
- [14] 阙刚, 彭旭东, 沈明学, 等. 丁腈橡胶热空气老化力学性能分析及贮存寿命预测[J]. 润滑与密封, 2018, 43(2): 18-25.
- [15] Bulmanis V N, Gunyaev G M, Krivonos V V. Risaspavlam[M]. Moscow: USSR, 1991.

Comparative study on aging behaviors of fluorane and nitrile butadiene rubbers in aviation hydraulic oil

WANG Zhanbin¹, LI Chunguang², XIAO Shuhua¹

1. AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Failure Analysis Center of Aviation Industry Corporation of China, Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Materials Testing and Evaluation, Beijing 100095, China
2. Beijing Engineering and Technical Research Center of Civil Aviation Safety Analysis and Prevention, China Academy of Civil Aviation Science and Technology, Beijing 100028, China

Abstract Fluoroether rubber is usually used as a sealing material in high temperature oil environment. In this study, FM-1D fluoroether rubber is the research object and is aged at high temperature in No.15 aviation hydraulic oil. Its tensile strength, elongation at break, compression permanent deformation, mass change, volume change, surface and fracture morphology after aging are studied and compared with those of nitrile butadiene rubber. The results are as follows. Fluoroether rubber has excellent aging resistance to aviation hydraulic oil medium. Its tensile strength, elongation at break and compression permanent deformation may keep stable after aging in the hydraulic oil medium below 170℃. Its heat resistance basically remains unchanged. Changes of mass and volume of fluoroether rubber in hydraulic oil increase with increase of temperature and keep stable over time. It is better than the nitrile butadiene rubber compound in terms of mass, volume changes and stability. In the aging process of fluoroether rubber, degradation of compression permanent deformation basically conforms to the exponential decay law, but degradation of tensile property obviously does not conform to that law, and model Arrhenius ($P=Ae^{-Kt}$) equation does not apply to life prediction either.

Keywords fluoroether rubber; nitrile rubber; aero hydraulic oil; aging; degradation rule ●



(责任编辑 王丽娜)