

羧基亚硝基氟橡胶的性能及应用

赵云峰^{1,2} 吴福迪² 许文²

(1 北京航空航天大学材料科学与工程学院,北京 100191)

(2 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 全面介绍了羧基亚硝基氟橡胶 7113 硫化胶的力学性能、耐高低温性能、耐四氧化二氮(N_2O_4)介质性能、耐老化性能及其密封件的应用试验结果和贮存寿命,并将其与羧基亚硝基氟橡胶 7104 和氟醚橡胶 7110 硫化胶的性能进行了比较分析。7113 硫化胶具有优异的耐 N_2O_4 介质性能和良好的耐高低温性能,其耐介质、耐老化和成型工艺性能均在 7104 基础上有所提高。7113 密封件通过了 -40°C 、常温和 250°C 的密封模拟实验、 N_2O_4 介质浸泡 6 个月密封模拟试验和加速老化试验等考核,可以作为耐 N_2O_4 介质的密封材料使用。

关键词 羧基亚硝基氟橡胶,氟醚橡胶, N_2O_4 ,密封,贮存期

Properties and Application of Carboxy Nitroso Fluororubber

Zhao Yunfeng^{1,2} Wu Fudi² Xu Wen²

(1 School of Materials Science & Engineering, Beihang University, Beijing 100191)

(2 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract This paper gives a comprehensive presentation of the properties of a new kind of carboxy nitroso fluororubber 7113 developed by Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology (ARIMT) and also a description of several typical seals for aerospace application. The properties of vulcanized rubber 7113 are also compared with the carboxy nitroso fluororubber 7104 and the fluoroether rubber 7110 developed also by ARIMT for the N_2O_4 sealing system application. Results show that the new carboxy nitroso fluororubber and its sealing parts can meet the requirements for the N_2O_4 system sealing well.

Key words Carboxy nitroso fluororubber, Fluoroether rubber, N_2O_4 , Sealing, Aging

1 前言

羧基亚硝基氟橡胶是从 20 世纪 50 年代开始发展起来的一种新型氟弹性体,由于其独特的耐强氧化剂和耐低温性能,引起了国内外宇航工业界的广泛关注。美国多家公司和大学都开展过相关研究^[1~5],并于 1967 年在 Thiokol 公司建立了中试规模的生产装置,随后在其运载火箭和阿波罗飞船上得到应用^[6]。从 20 世纪 60 年代末期开始,我国航天材料及工艺研究所、晨光化工研究院等单位也开始了羧基亚硝基氟橡胶的合成、工艺及应用研究,研制的羧基亚硝基氟橡胶于 1975 年通过了鉴定,研制的 7104 羧基亚硝基氟橡胶胶料及其密封制品随后逐步应用于我国长征系列运载火箭的推进剂系统^[7~10]。20 世纪 90 年代以来,航天材料及工艺研究所研制了 7110 氟醚橡胶

胶料及其密封制品,并应用于我国长征系列运载火箭的推进剂系统^[11~12]。

近年来,为了满足我国运载火箭新的需求,航天材料及工艺研究所在 7104 的基础上,研制了 7113。本文全面介绍 7113 硫化胶的力学性能、耐高低温性能、耐介质性能、老化性能及其应用试验等,并对 7104、7110 和 7113 三种硫化胶的性能进行比较分析。

2 实验

2.1 材料

羧基亚硝基氟橡胶胶料 7104 和 7113 及氟醚橡胶胶料 7110 均为航天材料及工艺研究所产品。

2.2 试样及试验件制备

混炼胶在开放式炼胶机上制备,按照工艺条件

收稿日期:2009-05-04;修回日期:2009-06-16

作者简介:赵云峰,1964 年出生,博士研究生,研究员,主要从事高分子材料及其应用的研究。E-mail: zhaoyf@yahoo.cn

硫化制备所需尺寸的试样和 O 形密封件。

2.3 性能测试

(1) 硫化胶力学、耐介质和耐老化性能等测试标准见表 1。

表 1 硫化胶性能测试方法

Tab.1 Test methods for vulcanized rubbers

测试项目	测试标准
拉伸强度	GB/T528—1998
扯断伸长率	GB/T528—1998
扯断永久变形	GB/T528—1998
Shore A 硬度	GB/T531—1999
压缩永久变形(70℃×24 h,压缩 30%)	GB/T7759—1996
压缩耐寒系数	HG/T 3866 -2006
耐介质性能-力学性能	GJB751.1—1989
耐介质性能-质量变化率	GJB751.2—1989
加速老化试验	GJB92—1986

(2) 硫化胶拉伸性能在 MTS 电子拉力机上测试; TG 试验在 Pyris -1 型热重分析仪上进行,升温速率 5℃/min,空气气氛; DMA 在 VA4000 黏弹谱仪上进行,升温速率 1℃/min,频率 1Hz,位移 10 μm。

3 结果与讨论

3.1 力学性能

表 2 为 7104、7110 和 7113 硫化胶力学性能。可以看出,7113 硫化胶的压缩永久变形性能稍优于 7104,其他性能与 7104 基本相当;7104 及 7113 硫化胶的拉伸强度、扯断伸长率和扯断永久变形均大于 7110;而压缩永久变形性能和耐低温性能则相反。

表 2 7104、7110 和 7113 硫化胶的力学性能

Tab.2 Mechanical properties of vulcanized rubbers 7104,7110 & 7113

胶料 牌号	Shore A 硬度值	拉伸强度 /MPa	扯断伸长 率/%	扯断永久 变形/%	压缩永久 变形/%	压缩耐寒系 数,-40℃
7113	64~83	8.8~14	321~651	15~31	15~19	0.2~0.4
7104	70~80	8.7~15	300~510	9.6~24	19~22	-
7110	75~85	7.5~12	70~112	1.2~3.0	11~25	0.3~0.6

3.2 耐高温性能

图 1 为羧基亚硝基氟橡胶生胶、7104 和 7113 硫化胶的 TG 曲线。可以看出,羧基亚硝基氟橡胶生胶在 200℃左右就出现较大的质量损失,在 280℃左右就出现了严重的热分解。这是由于氟橡胶主链中 N—O 键的键能较低,易高温裂解,但硫化后其耐热性有所提高,可在 180~200℃长期使用,在 250℃短期使用。因此羧基亚硝基氟橡胶硫化胶的耐热性较一般氟橡胶差,但优于大多数通用橡胶。7104 和

7113 硫化胶的耐高温性能相当,其裂解温度均在 310℃左右。文献[12]表明,7110 胶料密封件可在 350℃下正常工作,因此其耐高温性能明显优于 7104 和 7113 胶料密封件。

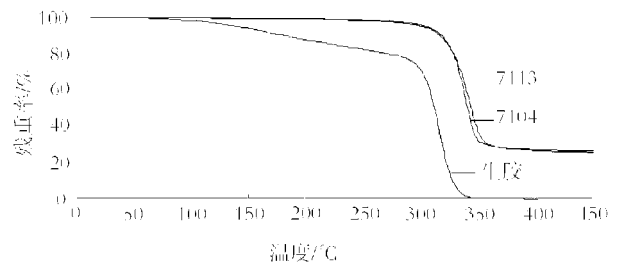


图 1 羧基亚硝基氟橡胶生胶、7104 和 7113 硫化胶的 TG 曲线

Fig.1 TG curves of CNR polymer & vulcanized rubbers 7104 and 7113

3.3 耐低温性能

由于羧基亚硝基氟橡胶主链中含有 N—O 链节,从而赋予了 7104 及 7113 硫化胶优于普通氟橡胶的低温性能,图 2 为 7113 硫化胶损耗因子—温度曲线,其 T_g 为 -41.05℃。由表 2 可见,7113 硫化胶试样 -40℃下压缩耐寒系数大于 0.2,可以满足不低于 -40℃下的低温环境密封应用要求。而 7110 硫化胶的低温性能则要优于 7104 及 7113。

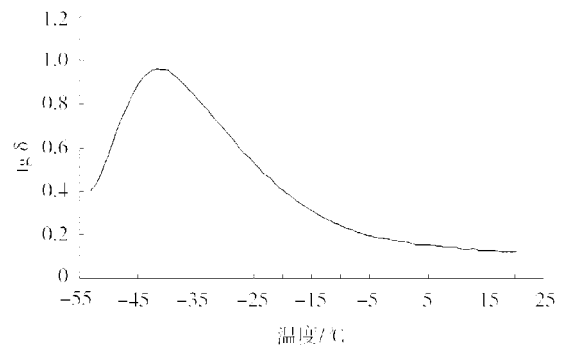


图 2 7113 硫化胶 DMA 曲线

Fig.2 DMA curve of vulcanized CNR rubber 7113

3.4 耐 N₂O₄ 介质性能

表 3 为 7104、7110 和 7113 三种硫化胶在液态 N₂O₄ 介质中的力学性能及质量变化情况。可见在长达 6 个月的介质浸泡过程中,7113 硫化胶的质量增重在 10% 以内,拉伸强度保持率在 90% 以上,羧基亚硝基氟橡胶的耐液态 N₂O₄ 介质性能明显优于 7110 氟醚橡胶;而在浸泡过程中,7113 硫化胶的质量变化率也明显小于 7104。图 3 为未浸泡和浸泡 N₂O₄ 介质 3 个月后的 7113 密封件的图片,可见其浸泡前后外观基本没有变化,也未观察到任何缺陷。

表3 7104、7110 和 7113 硫化胶在液态 N_2O_4 介质中力学性能及质量变化
 Tab.3 Change of mechanical properties & weight of vulcanized rubber 7104, 7110 & 7113 dipped in liquid N_2O_4 with time

胶料 牌号	介质中浸泡 时间/d	拉伸强度 /MPa	扯断伸长率 /%	扯断永久 变形/%	Shore A 硬度值	质量变化率 /%
7113	0	11	561	22	83	-
	7	10	601	28	69	6.5
	15	10	604	28	69	5.5
	30	9.5	542	30	70	3.9
	90	9.3	572	38	65	6.3
	180	10	600	35	66	7.1
7104	0	14	508	24	76	-
	7	12	536	24	64	11.5
	15	8.4	424	20	63	11.3
	30	9.4	448	12	62	12.6
	60	8.8	436	27	61	12.1
	90	9.6	500	20	62	11.4
7110	0	12	80	3.0	85	-
	7	6.3	90	2.0	70	36.3
	15	6.0	92	2.7	70	37.2
	30	5.9	95	2.7	70	35.6
	90	5.1	95	2.0	68	36.7

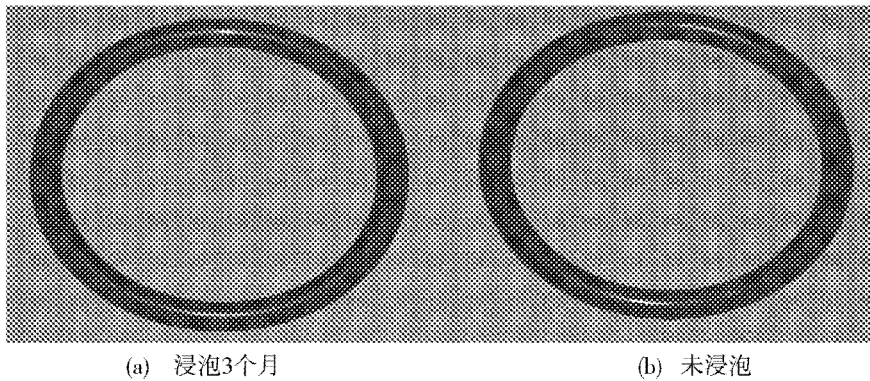


图3 7113 密封件经 N_2O_4 浸泡 3 个月前后的照片

Fig. 3 Photos of 7113 sealing parts before & after dipping in liquid N_2O_4 for 3 months

3.5 7113 胶料密封件应用试验

3.5.1 常温及低温 (-30、-40℃) 密封模拟试验

选择了三种典型结构的 O 形密封件及密封装置各六套反复进行了常温及低温 (-30、-40℃) 密封模拟试验, 典型件的规格及试验压力见表 4。

首先用酒精将密封装置上的密封面和密封件擦洗干净, 再将密封件装入密封槽中, 装上螺钉并均匀拧紧。将装好的密封装置和气压试验台连接, 在常温下向密封装置中充入预定压力的气体, 保压一定时间后, 检查气密性。将常温检查气密性合格的密封装置放入温度设定好的试验槽中, 保温一定时间后, 在此温度下充预定压力的气体, 保压一定时间后, 采用气泡法检查气密性。

结果表明, 三种规格的 7113 O 形密封件及密封

装置各六套均通过了不同压力下的常温及低温密封模拟试验考核, 在不同条件下的密封性能均满足技术要求, 所有密封装置分解后密封件未见异常。

表4 7113 胶料密封件密封模拟试验条件

Tab.4 Conditions for sealing experiments of 7113 O rings

O形密封圈规格/mm	试验压力/MPa
$\Phi 56 \times 5$	0.2, 0.4, 0.8, 1.2
$\Phi 162 \times 5$	0.3, 0.6, 1.2, 1.8
$\Phi 490 \times 6.2$	0.2, 0.4, 0.8, 1.0

3.5.2 高温 (250℃) 密封模拟试验

选取典型密封件 $\Phi 65 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 进行耐高温密封试验, 试验压力 0.8 MPa。首先按 3.5.1 节装配好密封装置, 并进行常温密封试验。将常温气密检查不泄

漏的密封装置吹干,用耐高温的金属软管与压力表连接,充以一定压力的气体后,与气瓶断开,堵住进气口,关闭阀门,将密封装置置于 250℃ 的烘箱中,观察压力表变化。当压力表两次读数相同后,再保温 30 min 以上,记录温度及压力。若此期间压力下降,则停止试验,说明高温下密封已失效;若压力不下降,试验结束后取出密封装置于空气中冷却至室温,观察压力表读数是否保持在试验前的读数,若压力读数相同,则认为该密封装置在高温下没有泄漏。

结果表明,试验的三套密封装置在 250℃ 保温 30 min 期间压力均不下降。说明在此高温下 7113 胶料密封件能保持密封;恢复至室温后密封装置内气体压力与试验开始时所充气体压力一致,说明在高温时密封装置无泄漏,满足密封技术要求。

3.5.3 N₂O₄ 介质浸泡 6 个月密封试验

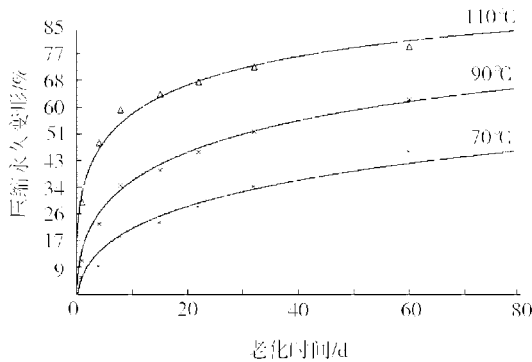
选取经过上述常规密封模拟试验或老化试验后合格的典型尺寸密封件及装置(表 4),先用适量的 N₂O₄ 清洗,然后充满 N₂O₄ 介质,并充 0.35 MPa 压力

氮气后于室温下贮存,其间观察压力泄漏情况。分别在 1、3 和 6 个月存放周期结束后卸除介质并用氮气置换干净,然后再按表 4 进行常温、-40℃ 和 50℃ 下的密封模拟试验,所有密封装置均通过考核,密封性能满足要求,说明 7113 胶料 O 形密封件可以满足耐 N₂O₄ 介质 6 个月的密封技术要求。

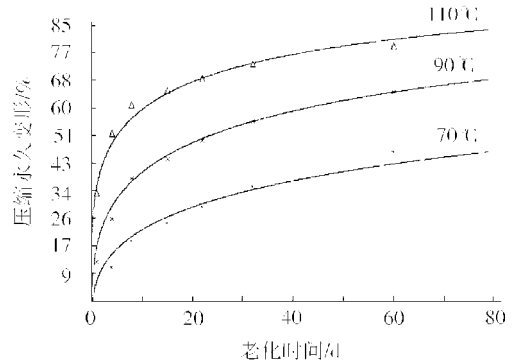
3.6 7113 硫化胶及其密封件的加速老化试验

3.6.1 加速老化试验结果

压缩率分别为 20% 和 30% 的 7113 硫化胶在热空气中老化后的压缩永久变形数据见图 4。同时选取两种 7113 胶料典型密封件(Φ56 mm × 5 mm 和 Φ490 mm × 6.2 mm),在加速老化试验前,对密封装置进行气密性检查,合格后将投入 90℃ 热氧老化试验箱中老化 22 d 后,即模拟自然贮存 5 年的加速老化试验后,取出密封装置按表 4 要求进行气密检查,合格后再将其加注 N₂O₄ 进行介质浸泡试验,分别浸泡 1、3 和 6 个月后进行气密试验,结果表明均满足要求。



(a) 压缩率 20%



(b) 压缩率 30%

图 4 7113 硫化胶压缩永久变形随老化时间的变化曲线

Fig. 4 Compression set-aging time relationship of vulcanized rubber 7113 at different temperatures

3.6.2 数据处理与贮存期评估

采用压缩永久变形 ε 与时间 τ 的关系模型 $1 - \varepsilon = Ae^{K\tau^\alpha}$ (式中: K 为老化速率; A 为拟合常数; α 为拟合时间指数), 分别对老化时间与压缩永久变形数据进行拟合计算, 得到两种压缩率在各加速老化温度下的拟合方程, 拟合曲线见图 4。

采用老化速率 K 与老化温度的关系模型——Arrhenius 方程 $K = Ze^{-\frac{E}{RT}}$ (式中: T 为绝对温度; Z 为频率因子; E 为活化能; R 为气体常数), 对温度下的老化速率与老化温度进行拟合回归, 结果见图 5。

按评估值外推在贮存温度为 25℃ 时的老化速率, 并拟合得到 25℃ 时 7113 硫化胶压缩永久变形与老化时间的关系方程, 见表 5。按表 5 中的外推拟合关系方程, 可计算压缩永久变形 ε 对应的贮存时间

τ , 处于临界状态时的压缩永久变形 ε_c 所对应的贮存时间即为贮存寿命。

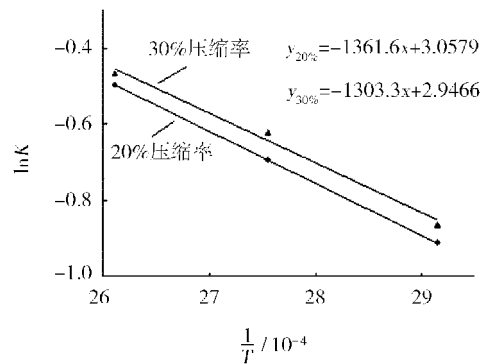


图 5 两种压缩率下老化速率对数 (lnK) 与温度倒数 (1/T) 线性回归拟合结果

Fig. 5 Linear relationship of aging rate and aging temperature for vulcanized rubber 7113 at different compression ratio

两种 7113 典型密封件的模拟密封装置在 90℃ 热氧老化试验箱中老化 22 d 后的密封性能仍满足设计要求,其压缩永久变形接近 50%。因此分别推算在压缩率 20%、30% 状态下,当压缩永久变形达到

50% 时对应的贮存寿命分别为 8.52 和 7.66 年,见表 5。而以前对 7104 胶料密封件在压缩率 30% 条件下的贮存寿命评估结果为 6.8 年(贮存温度 20℃)^[10]。可见 7113 密封件的贮存期要略长于 7104。

表 5 7113 硫化胶压缩永久变形与老化时间的外推拟合关系方程及其密封件贮存寿命评估结果

Tab.5 Equations of compression set and aging time for vulcanized rubber 7113 and stock life of sealing part

压缩率/%	外推拟合关系方程	相关系数	贮存寿命外推结果
20	$1 - \varepsilon = 1.0165e^{(-0.0517t^{0.39})}$	$r = -0.9999$	8.52 年(置信度 95%)
30	$1 - \varepsilon = 1.0122e^{(-0.1238t^{0.37})}$	$r = -0.9952$	7.66 年(置信度 95%)

图 6 为 7104 硫化胶在 12 年的压缩永久变形随自然贮存时间变化的曲线。

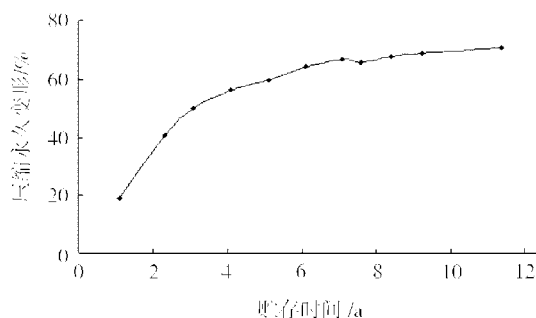


图 6 7104 硫化胶压缩永久变形与自然贮存时间关系曲线

Fig.6 Relationship of compression set and natural aging time for vulcanized rubber 7104

可以看出,7104 硫化胶在自然环境中贮存 5 年后,其压缩永久变形已接近 60%,自然贮存 10 年后,压缩永久变形已接近 70%,将其与 7113 硫化胶的加速老化试验数据相比,可以看出 7113 硫化胶的压缩永久变形的变化速率要比 7104 硫化胶稍慢,即 7113 密封件的贮存性能稍优于 7104。

4 结论

(1)7113 硫化胶的压缩永久变形稍优于 7104,其他性能与 7104 硫化胶基本相当;7104 及 7113 硫化胶的拉伸强度、扯断伸长率和扯断永久变形均大于氟醚橡胶 7110;而压缩永久变形和耐低温性能则相反。

(2)7104 和 7113 硫化胶的耐高温性能相当,其裂解温度均在 310℃ 左右。而 7110 硫化胶的耐高温性能明显优于 7104 和 7113,可在 350℃ 下工作。7113 胶料密封件可以满足 -40℃ 下的密封要求,而 7110 硫化胶的耐低温性能则优于 7104 及 7113。

(3)7113 硫化胶在液态 N₂O₄ 介质中浸泡 6 个月的质量增加在 10% 以内,拉伸强度保持率在 90% 以上,其质量变化率小于 7104 硫化胶。7104 和 7113 硫化胶

的耐液态 N₂O₄ 介质性能明显优于 7110 硫化胶。

(4)由加速老化试验评估得到目前状态的 7113 胶料密封件在压缩率 20% 和 30% 状态下的贮存寿命分别在 8.52 年和 7.66 年以上,长于 7104 密封件。

(5)7113 胶料具有优异的耐 N₂O₄ 介质和良好的耐高低温性能,其耐介质、耐老化和成型工艺性能均在 7104 胶料基础上有所改进。7113 胶料密封件通过了 -40℃、常温和 250℃ 下的密封模拟实验、耐 N₂O₄ 介质浸泡 6 个月密封模拟试验和加速老化试验等一系列考核,可以作为耐 N₂O₄ 介质的密封材料应用。

参考文献

- Green J. Nitroso rubber research, development and production AD-463 777, 1965:32
- Thomas D K. An evaluation of nitroso rubber 'vulcanisates', PB-169618, 1965:17
- Paustian John E, Green J. Process development program nitroso rubber terpolymer. AD-813939, 1967:70
- Levine N B. Carboxy nitroso rubbers. Rubber Age, 1969; (5): 45 ~ 52
- Padgett C D. Patton J R. Manufacturing methods for carboxy nitroso rubber. AD-904 683/OSL, 1972:87
- Baucom K B. New Elastomeric polymers and specialty chemicals. AD-922 172/2/XAD, 1974:87
- 雷治大. 耐四氧化二氮弹性体 - 羧基亚硝基氟橡胶. 材料工艺, 1976; (2): 1 ~ 10
- 任淑媛. 羧基亚硝基氟橡胶配方、硫化工艺研究及其应用. 材料工艺, 1978; (6): 17 ~ 28, 33
- 任淑媛. 羧基亚硝基氟橡胶的工艺研究. 特种橡胶制品, 1982; 3(1): 6 ~ 12
- 李昌盛. 快速估算 7104 胶料及其制品 MF102-229 密封环的贮存期. 材料工艺, 1982; (4): 51 ~ 55
- 赵云峰, 吴福迪, 任淑媛. 用于火箭液体氧化剂 (N₂O₄) 系统的新型橡胶密封材料. 特种橡胶制品, 2000; 21(5): 14 ~ 15
- 赵云峰, 吴福迪, 任淑媛. 新型氟醚橡胶密封材料. 特种橡胶制品, 2002; 23(1): 28 ~ 30

(编辑 李洪泉)