

# 高低温循环条件下氟橡胶耐油介质老化性能

孔令泽<sup>1</sup> 董可海<sup>1</sup> 裴立冠<sup>2</sup> 夏成<sup>1</sup> 陈思彤<sup>1</sup>

(1 海军航空大学岸防兵学院, 烟台 264001)

(2 91550部队, 大连 116000)

**文 摘** 为了获得高低温循环条件下某种导弹用密封氟橡胶材料的老化机理,对某牌号的弹用密封氟橡胶试样进行了高低温循环油介质加速老化实验。对其在高低温油介质条件下的压缩永久变形、机械性能、微观形貌、分子结构、动态力学性能的变化规律进行了研究,同时计算了氟橡胶分子几个重要的化学键的离解能。结果表明:高低温循环下特种氟橡胶的最大拉伸强度与拉断伸长率随着循环周期数的增加逐渐降低,油介质中贮存的氟橡胶试样压缩永久变形率在老化前期逐渐增大,老化后期略有恢复,随着老化时间增长氟橡胶分子侧基分解,主链柔顺性增强。

**关键词** 氟橡胶,油介质,变温环境,老化机理

中图分类号:TQ333.1

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2020.03.013

## Aging Properties of Fluororubber in Oil Medium Under High-low Temperature Cyclic Environment

KONG Lingze<sup>1</sup> DONG Kehai<sup>1</sup> PEI Liguan<sup>2</sup> XIA Cheng<sup>1</sup> CHEN Sitong<sup>1</sup>

(1 College of Coast Defense School, Naval Aeronautical University, Yantai 264001)

(2 91550 Troops, Dalian 116000)

**Abstract** In order to obtain the aging mechanism of a certain kind of sealing fluororubber under high-low temperature cyclic conditions, the fluororubber seal ring was subjected to an accelerated aging test of high-low temperature conditions in oil medium. The changes of compression set, mechanical properties, microstructure, molecular structure and dynamic mechanical properties under the condition of temperature-changing oil medium were studied. The dissociation energy of several important chemical bonds of fluororubber molecules was calculated. The test results show that the maximum tensile strength and elongation at break of special fluororubber decrease with the increase of the number of cycles, and the compression set rate of fluororubber samples stored in oil medium increases gradually in the early stage of aging. The compression set rate of fluororubber samples slightly restored in the late stage of aging, as the aging time increases, the side groups of the fluororubber molecules decompose and the main chain flexibility increases.

**Key words** Fluororubber, Oil medium, High-low temperature, Aging mechanism

### 0 引言

目前导弹、火箭等军事装备动力系统中使用了大量橡胶材料作为密封材料,近年来,连续发生多起由密封结构失效导致的事故,如导弹助推器密封失效导致的燃烧室与喷管连接处穿火、导弹燃油系统密封件失效导致的燃油泄露等,造成了严重的安全隐患。因此密封结构的失效成为了导弹动力系统的主要失效形式之一。氟橡胶由于碳氟键(C—F)键能高,对碳碳键(C—C)起到很好的屏蔽作用<sup>[1]</sup>,使得其具有高度稳定性,能够承受高温、油介质以及多种化

学药品的侵蚀<sup>[2]</sup>,逐渐成为我国反舰导弹、运载火箭等液压系统与燃油系统密封结构中常用的材料<sup>[3]</sup>。

近年来,国内外对氟橡胶耐油介质老化行为进行了大量研究,张录平<sup>[4]</sup>、张玉乾<sup>[5]</sup>、王树浩<sup>[6]</sup>研究了高温油介质条件下特种氟橡胶的老化性能。结果表明,随老化温度的升高,老化时间越长,橡胶的拉伸强度和拉断伸长率越低,硬度增大,压缩永久变形老化前期增大,老化中后期有所恢复。陈玉如<sup>[7]</sup>进行了氟橡胶高温航空煤油介质加速老化实验,通过XPS分析表明氟橡胶老化60 d后,与碳元素相比,氟元素

收稿日期:2019-09-09

第一作者简介:孔令泽,1995年出生,硕士研究生,主要研究方向为海战场环境固体火箭发动机。E-mail:konglingze42@163.com

与氧元素相对原子含量减少。揭示了老化60 d后橡胶出现孔洞、橡胶内部出现交联的原因。陈旭东<sup>[8]</sup>、龚高平<sup>[9]</sup>等研究了老化时间与温度对舰船用硫化氟橡胶物理性能的影响,分析了添加剂对氟橡胶耐热空气老化性能的影响。这些研究内容多集中在高温介质条件下氟橡胶的性能变化规律,事实上,作为导弹用密封件,密封件的工作环境温度常随时间发生周期性变化,导致氟橡胶老化速率加快。本文主要通过氟橡胶高低温循环加速老化实验,基于其动态、静态力学性能实验与傅里叶红外光谱实验结果,结合对氟橡胶分子化学键键离解能的仿真计算,拟总结出高低温循环条件下油介质中贮存的氟橡胶性能变化规律及其老化机理。

## 1 实验

### 1.1 设备与材料

选用苏威(上海)公司生产的特种氟橡胶,实验用油选择RP-3航空煤油。

力学性能实验的试样类型为GB/T 528—2009中规定的1型拉伸试样,测试仪器为美特斯工业生产的CMT4203型万能实验机,拉伸速率为500 mm/min,测试温度为 $(23\pm 2)^\circ\text{C}$ ;压缩永久变形测试的试样按照GB/T 7759—1996中规定的A型圆柱试样制备,设置限制器高度为9.12 mm,压缩率为25%。红外光谱仪采用美国尼高公司 Nicoletti S50,波数范围为 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ ,分辨率为 $4\text{ cm}^{-1}$ ;扫描电镜采用HITACHIS-4800,扫描位置为拉伸实验中试件断面;动态热机械分析仪采用PE公司生产的DMA 8000进行,频率为1 Hz,升温速率为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ,测试温度为 $-90\sim 60^\circ\text{C}$ 。

### 1.2 实验方法

特种氟橡胶耐介质老化实验参照GB/T 1960—2010《硫化橡胶或热塑性橡胶耐液体实验方法》,温度调节范围为 $-40\sim 80^\circ\text{C}$ 。结合GJB 1172.3—1991《军用设备气候极值地面空气湿度》,选定高低温循环实验参数如下。温度循环路线图如图1所示。

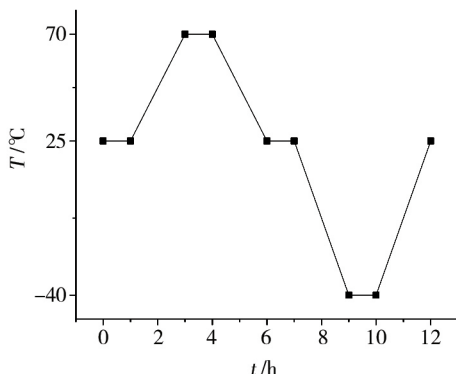


图1 温度循环路线

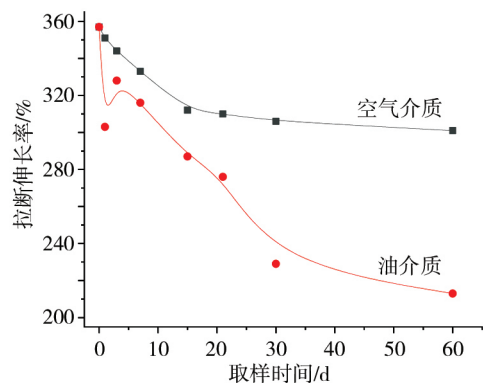
Fig. 1 Curve of temperature cycle

在25、70与 $-40^\circ\text{C}$ 均保持1 h以便橡胶试件温度达到稳定;为尽量减少温度载荷对试样的冲击,选择温度转换速率为0.375、 $0.542^\circ\text{C}/\text{min}$ ,均小于 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ,一个循环周期 $T$ 为12 h。实验分别选择2(1 d)、6(3 d)、14(7 d)、30(15 d)、42(21 d)、60(30 d)、120(60 d)个循环周期作为取样时间,为避免实验用油在老化过程中产生的过氧化物对氟橡胶老化产生影响,对老化实验用油进行定期更换。

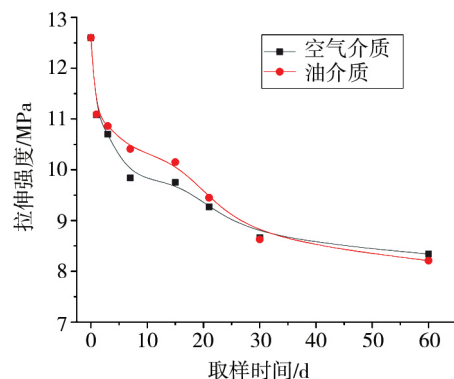
## 2 结果与分析

### 2.1 力学性能

氟橡胶两种介质条件下拉断伸长率与拉伸强度随老化时间的变化关系曲线如图2所示。



(a) 拉断伸长率与取样时间关系



(b) 拉伸强度与取样时间关系

图2 不同介质下氟橡胶拉断伸长率、拉伸强度与取样时间关系曲线

Fig. 2 Curves of elongation-time, tensile strength-time of fluororubber under different media

由图2可以看出氟橡胶拉断伸长率与拉伸强度均随老化时间的延长而降低,在油介质中贮存的氟橡胶试样在老化60 d后拉断伸长率为223%,油介质中贮存的氟橡胶试样其拉断伸长率在3 d时出现异常,这可能是由实验所用试样内部存在气孔所导致的。油介质中橡胶试样的拉伸强度在老化初期下降较快,老化中后期下降缓慢。分析认为,产生这种差异的原因主要是在橡胶制作过程中,为了使橡胶具

有更高的抗溶胀性、耐磨性等特性,会向橡胶中添加诸如炭黑、木质素、碳酸钙等补强填充剂,以上填充剂在循环温度载荷与介质中油分子的共同作用下逐渐溶解、脱落,橡胶弹性体三维网格结构特性发生了改变,致使在贮存前期橡胶试样的力学性能迅速下降。值得注意的是,不同介质中氟橡胶拉伸强度均出现了不同程度的平台期,原因可能是采用了胺类硫化剂的氟橡胶硫化由亚胺键脱去 HF 而形成席夫碱式的  $>C=N$  交联键,其在温度高时易水解导致二次固化,与橡胶氧化断链过程达到平衡,从而导致氟橡胶力学性能出现平台期。

## 2.2 压缩永久变形

氟橡胶压缩永久变形-时间曲线如图3所示。

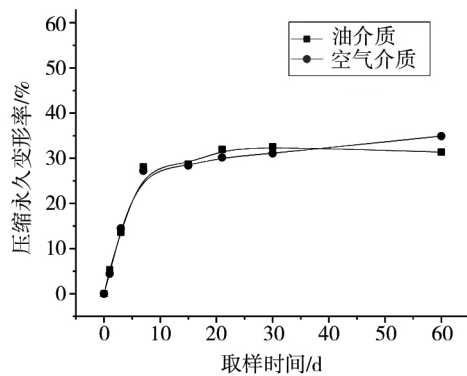


图3 不同介质下氟橡胶压缩永久变形率与取样时间关系  
Fig. 3 Curves of compression set-time of fluororubber under different media

分析图3可知,在空气介质与油介质中贮存的氟橡胶试样其压缩永久变形率的变化均分为两个阶段。空气介质中贮存的橡胶试样在老化初期(0~10 d),压缩永久变形率显著增大,10 d后的压缩永久变形率达到25%,老化中后期,其压缩永久变形率增长缓慢,基本保持不变。而油介质中贮存的橡胶试样则呈现老化前期(0~20 d)压缩永久变形率不断增加,老化中后期缓慢下降的趋势。可以得出,在压力与温度载荷的作用下,橡胶一方面形成新的交联键,另一方面主链断裂分子丧失柔顺性,导致橡胶压缩永久变形率呈现逐渐增大的趋势,而在油介质中贮存的橡胶其压缩永久变形率在实验后期下降说明循环温度载荷下少量油介质的入侵造成橡胶基体中出现孔洞与微裂纹,随着加速老化的时间增长,微裂纹不断扩展,油分子进一步扩散,造成橡胶溶胀,从而压缩永久变形有所恢复。

## 2.3 表面形貌

图4~图8为橡胶在不同介质中不同老化天数的断面形貌图。

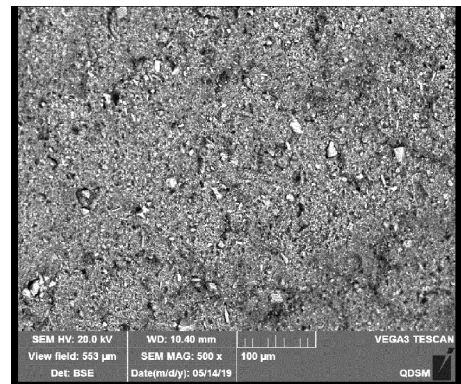


图4 未老化试样  
Fig. 4 Unaged sample

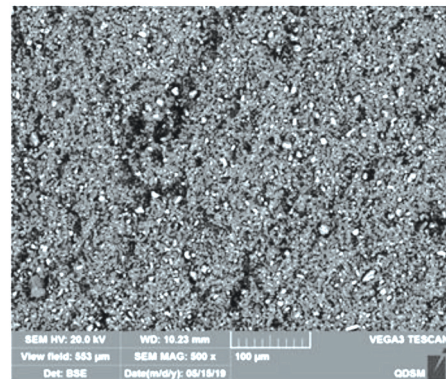


图5 空气介质老化15 d  
Fig. 5 15 days of aging under air media

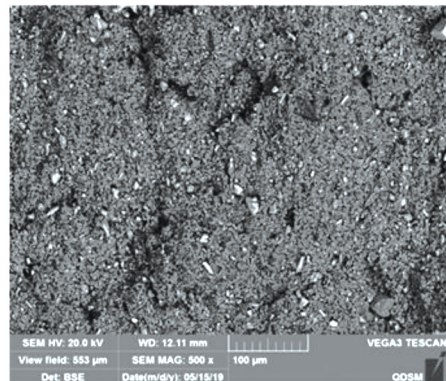


图6 空气介质老化30 d  
Fig. 6 30 days of aging under air media

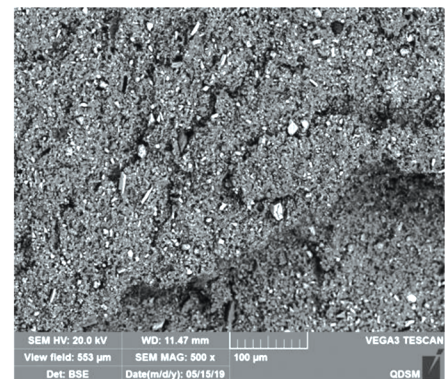


图7 油介质老化15 d  
Fig. 7 15 days of aging under oil media



存的氟橡胶其亚甲基吸收峰峰面变宽,吸光度增加,说明在温度载荷与油分子的作用下,氟橡胶产生溶胀,分子间距增大,氢键作用力减弱,并且分子长链结构存在一定程度的瓦解,取代基效应减弱,导致氟橡胶硬度与力学性能下降。在空气中贮存的氟橡胶其亚甲基吸收峰随着老化时间的增长逐渐增强,分析认为这是由于空气中氧气与水分子导致氟橡胶分子出现了一定程度的自催化氧化交联反应,正是由于这种原因使得其在老化初期的硬度有所上升(空气介质中贮存的氟橡胶试样老化过程中硬度变化如图12所示)。

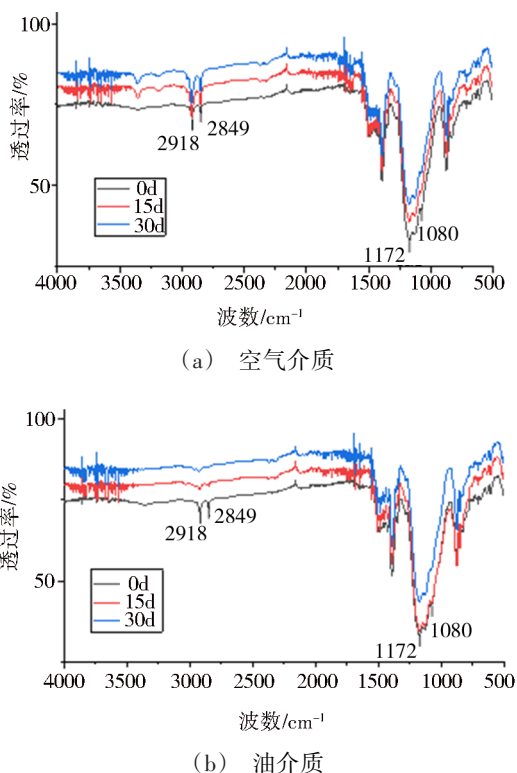


图11 在空气和油介质中氟橡胶的傅里叶红外光谱  
Fig. 11 Fourier infrared spectroscopy of fluororubber under air and oil medium

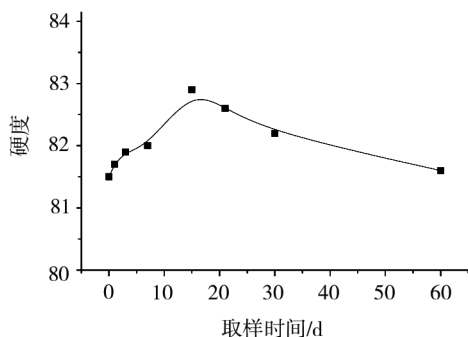


图12 空气介质中贮存不同天数的氟橡胶硬度变化  
Fig. 12 Hardness change of fluororubber stored in air medium for different days

结合上一节对氟橡胶分子解离能的模拟可知,碳氟键有较高的键能,因此两种介质下碳氟键吸收峰强度变化均不显著。加之氟橡胶主链中不存在不饱和碳碳双键结构,因此较其他种类橡胶有着较好的化学、热稳定性。

## 2.6 动态力学性能

图13分别为不同老化天数的氟橡胶试样在空气介质与油介质中损耗因子正切值与贮能模量随温度变化曲线。

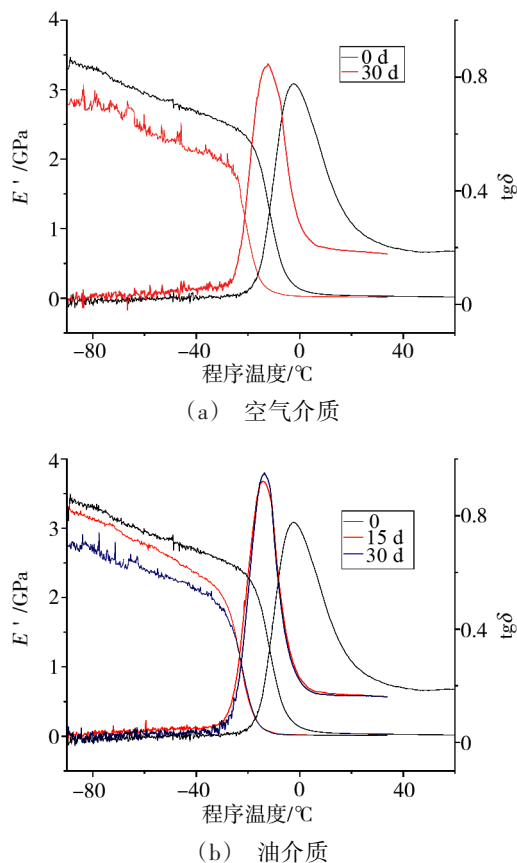


图13 在空气和油介质中氟橡胶贮能模量与损耗角正切值  
Fig. 13 Storage modulus and loss tangent of fluororubber under air and oil medium

由图13可以看出,不同老化天数下的氟橡胶其 $tg\delta$ 与 $E'$ 均发生了明显变化。

$tg\delta$ 随老化时间增加呈现上升趋势,峰值对应的温度逐渐朝着低温方向移动,说明其 $T_g$ 逐渐降低,分析认为氟橡胶试样在老化过程中,交联点消失,交联密度降低,存在一定程度的主链断裂与侧基丢失,这个过程中主链柔顺性增强,加之高聚物分子量减小与自由体积的增大,导致试样的 $T_g$ 向着低温方向移动。由于 $\delta$ 是耗能模量与贮能模量的比值,与试样尺寸无关,可以证实试样在老化过程中损耗模量下降速率更快,即分子链解缠的速度要大于后固化与氧化过程中分子交联的速度。

氟橡胶在 $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 有较高的模量,随着温度的升高,试样在玻璃化转变区域的 $E'$ 明显降低,当温度升高到高弹态区域时,模量几乎不再发生改变。航空煤油中贮存的氟橡胶在 $-90\sim-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 $E'$ 随着贮存时间的增加,逐渐减少,而转变区与高弹区 $E'$ 随贮存时间的增加相差不大。造成氟橡胶油介质中贮能模量随着老化时间延长而降低的原因可能是:一方面橡胶在老化后期裂解分子解缠,分子量降低,模量随之下降;另一方面在介质的作用下,橡胶中的补强剂、填充剂等填料逐渐脱落,导致橡胶强度下降。对比两图曲线可知,橡胶耗能模量呈现下降趋势,一方面说明橡胶在油介质中的溶胀作用降低了橡胶分子间作用力;另一方面,随着油分子在橡胶自由体积中的含量越来越大,破坏了硫化形成的交联点,从而使得橡胶在力作用下发生形变时的损耗模量大幅降低。

### 3 结论

(1)不同介质条件下贮存的氟橡胶试样随温度循环周期数的增加,其拉伸强度与拉断伸长率均降低,其中,不同介质中橡胶试样拉伸强度的变化趋势相似,而拉断伸长率存在较大差异,对比空气介质条件下贮存的氟橡胶试样,贮存在航空煤油中的氟橡胶试样在油介质的作用下老化60 d后拉断伸长率下降较为显著;与温度循环条件下空气介质中贮存的氟橡胶试样相比,在航空煤油介质中贮存的氟橡胶试样随循环周期数的增加,压缩永久变形率在老化后期呈现有所恢复的趋势。实验初期两种橡胶的性能下降均较为明显。

(2)通过分析动态力学性能曲线与红外光谱可知,在循环温度载荷与油分子的作用下,随着老化时间的延长,硫化氟橡胶分子主链柔顺性提高,链段解缠,交联点断裂,这是导致氟橡胶 $T_g$ 与 $E'$ 降低的主要原因。

(3)观察橡胶拉断断面表明形貌可知,老化过程中由于油分子与橡胶基体热胀系数差异导致的裂纹扩展与热应力导致的基体补强填充物质的脱落,也是造成循环温度应力下氟橡胶性能下降较快的一个重要因素。

### 参考文献

[1] 王文贵,杨勇,陈秉倪. 高分子含氟聚合物材料[J]. 上海涂料,2007,45(5):27-31.

WANG Wengui, YANG Yong, CHEN Bingni. Polymer fluoropolymer material [J]. Shanghai Coatings,2007,45(5): 27-31.

[2] KADER M A, BHOWMICK A K. Thermal ageing, degradation and swelling of acrylate rubber, fluororubber and their blends containing polyfunctional acrylates [J]. Polymer Degradation and Stability,2003,79(2):283-295.

[3] 张凯,黄渝鸿,马艳,等. 橡胶材料加速老化实验及其寿命预测方法[J]. 化学推进剂与高分子材料,2004,2(6):44-48.

ZHANG Kai, HUANG Yuhong, MA Yan, et al. Methods for accelerated aging tests shelf-life predictions of rubber materials [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials,2004,2(6):44-48.

[4] 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.

ZHANG Luping, LI Hui, PANG Minglei, et al. Study on the aging properties of special fluoroelastomers in the of oil medium [J]. World Rubber Industry,2011,38(1):27-30.

[5] 张玉乾. 轴承密封橡胶材料使用寿命的实验研究[D]. 大连海事大学,2013.

ZHANG Yuqian. Experimental research on the lifetime of the bearing sealing rubber material [D]. Dalian Maritime University,2013.

[6] 王树浩,丁孝均,赵云峰. 空气和液压油环境中氟橡胶老化性能研究[J]. 宇航材料工艺,2018,48(4):56-59.

WANG Shuhao, DING Xiaojun, ZHAO Yunfeng. Aging properties of fluoroelastomer in medium environment [J]. Aerospace Materials & Technology,2018,48(4):56-59.

[7] 陈玉如. F275 氟橡胶耐介质性实验研究[D]. 南昌航空大学,2015.

CHEN Yuru. The research of fluororubber (F275) resistant medium [D]. Nanchang Hangkong University,2015.

[8] 陈旭东,刘林,许家瑞,等. 舰船用高性能密封橡胶研究(Ⅲ)氟橡胶硫化胶热老化性能研究[J]. 弹性体,2004(6):16-18.

CHEN Xudong, LIU Lin, XU Jiarui, et al. High performance sealing rubber used for ships (Ⅲ) Study on thermal aging properties of fluorinated rubber vulcanizate [J]. China Elastomerics,2004(6):16-18.

[9] 龚高平,马青华,董作敬,等. 舰船用高性能密封橡胶研究——(Ⅰ)硫化剂对氟橡胶硫化胶物理性能的影响 [J]. 弹性体,2003,13(6):1-3.

GONG Gaoping, MA Qinghua, DONG Zuojing, et al. High performance sealing rubber used for ships (Ⅰ) The effect of vulcanizing agent on the physical properties of fluorinated rubber vulcanizate [J]. China Elastomerics,2003,13(6):1-3.

[10] 张录平,付建农,庞明磊,等. 热氧老化对特种氟橡胶交联结构及力学性能的影响[J]. 弹性体,2010,20(4):25-30.

ZHANG Luping, FU Jiannong, PANG Minglei, et al. The influence of thermal-oxidative aging on crosslink structure and mechanical properties of special fluoroelastomer [J]. China Elastomerics,2010,20(4):25-30.

[11] PEI Liguan, DONG Kehai, TANG Yanhui, et al. Theoretical studies of the decomposition mechanisms of 1,2,4-butanetriol trinitrate[J]. Journal of Molecular Modeling,2017,24(3):6-13.

[12] YAN Q, ZHU W, PANG A, et al. Theoretical studies on the unimolecular decomposition of nitroglycerin [J]. Journal of Molecular Modeling,2013,19(4):16-25.

[13] FRISCH M, TRUCKS G, SCHLEGEL H, et al. Gaussian 09, Revision A. 02[CP]. Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.