

丁腈橡胶密封圈液压油中的老化机理

王占彬 肖淑华 范金娟 侯学勤

(北京航空材料研究院,航空材料检测与评价北京市重点实验室,中国航空工业集团公司失效分析中心,北京 100095)

文 摘 通过模拟实际工作状况对丁腈橡胶密封圈进行了热油加速老化试验,研究了密封圈压缩永久变形的变化规律,采用红外光谱、热失重、示差扫描量热、扫描电子显微镜等,考察了丁腈橡胶密封圈在液压油中化学结构、热性能、断口形貌的变化情况。试验结果表明,随着老化试验的进行,密封圈压缩性能逐渐下降,热分解温度与玻璃化转变温度均有所提高,分析在应力作用下密封圈的分子链段发生取向,约束了分子链的各种松弛行为,是老化过程密封圈压缩性能下降,热性能提高的主要因素。另外老化后橡胶断口形貌趋于光滑且出现孔洞,红外光谱显示添加成分含量降低,密封圈与液压油之间存在物质交换,物质交换也是造成密封圈压缩性能下降的另一个因素。

关键词 丁腈橡胶,密封圈,老化,机理

中图分类号:TQ330.7

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.04.013

Accelerated Aging Mechanism of Nitrile-Butadiene Rubber Seal in Hydraulic Fluids

WANG Zhanbin XIAO Shuhua FAN Jinjuan HOU Xueqin

(Beijing Key Laboratory of Aeronautical Materials Testing and Evaluation,

Failure Analysis Center of Aviation Industries of China, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095)

Abstract Under simulated conditions hot hydraulic liquid accelerated aging testing of nitrile-butadiene rubber seal was carried out. By the FT-IR, DSC, TGA and scanning electron microscopy methods; the variation of chemical structure, thermal property and fracture morphography of rubber seal was analyzed in hydraulic fluids. The results show that after aging testing, the compression property of the rubber seal decreased gradually, both thermal decomposition temperature and glass transition temperatures increase. On the one hand, under the effect of stress, molecular chain segments have been orientated in some directions, restricting the relaxation of molecular chains, which resulted in the compression property decreased and the thermal property increased. On the other hand, the tensile fracture surface tends to be smooth and have holes, and the content of additive decreases, which means embrittlement has occurred to rubber seal and there have been mass exchange between rubber seal and hydraulic fluid, this is the other factors of compression property decreased.

Key words Nitrile-butadiene rubber, Seal, Aging, Mechanism

0 引言

丁腈橡胶制品特别是固定密封件通常是在油料中工作^[1]。在贮存和使用过程中,长期受压缩应力,会严重破坏橡胶的分子结构,加速橡胶老化速率^[2-7];而油料隔绝空气对密封圈起到保护作用,减缓老化速率。因此,研究丁腈橡胶制品在油料中的老

化行为和失效机理已经成为科研工作者研究的重点。

本文针对某固体发动机密封圈结构和使用环境,将置于压缩状态下的丁腈橡胶密封圈放入 50、60、80℃的航空 10# 液压油中进行加速老化试验,对老化后的密封圈样品进行红外、热失重、差示扫描量热、扫描电镜及能谱分析,研究了丁腈橡胶密封圈在模拟实

收稿日期:2013-10-09

基金项目:中国航空工业集团公司北京航空材料研究院基金项目(KF53120730)

作者简介:王占彬,1983年出生,工程师,主要从事非金属失效分析。E-mail:284495778@qq.com

实际工况下的老化机理。

1 试验

1.1 试样

橡胶径向密封圈,材料为丁腈 5080,规格为 $\Phi 32$ mm \times 1.7 mm,由西北橡胶研究院提供。

1.2 测试

老化试验箱采用启东市双棱测试设备有限公司 401A 型电热鼓风干燥箱,温度误差 $\pm 1^\circ\text{C}$;压缩永久变形通过上海六菱仪器厂 CH-10-AT 型橡胶测厚仪测定密封圈厚度变化计算得到;红外光谱仪采用美国尼高公司 Nicolet magna-IR750,扫描波段从 600 ~ 4000 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} ;扫描电镜采用美国 FEI 公司 SEM Quanta600;差示扫描量热仪采用美国 TA 公司 DSC Q10,氮气气氛,升温速率 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$,测试温度 -100 ~ 200 $^\circ\text{C}$;热失重分析采用美国 TA 公司 TGA2050 仪,氮气气氛,升温速率 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$,测试温度 40 ~ 800 $^\circ\text{C}$ 。

1.3 试验方法

将密封圈装入压缩卡具中,并用螺栓压紧达到实际工作时的压缩高度(按 GB/T 7759—1996 规定,其初始压缩量为 25%)。然后,将装有试样的卡具放入盛有适量 10# 航空液压油耐油密封容器中,并保证卡具全部浸入液压油中,盖好密封容器后,放入已经恒温的老化试验箱,定期按 GB/T 7759—1996 测试方法对其压缩永久变形进行测定。

2 结果与讨论

2.1 压缩永久变形

橡胶密封圈压缩永久变形随老化时间的变化关系见图 1,可以看出,密封圈的压缩永久变形随老化时间的延长呈逐渐增大趋势,且试验前期增长的速率较快,后期增长速率较慢。此外 50、60 $^\circ\text{C}$ 之间的压缩永久变形变化差距较小,80 $^\circ\text{C}$ 的压缩永久变形明显大于 50、60 $^\circ\text{C}$ 的压缩永久变形。

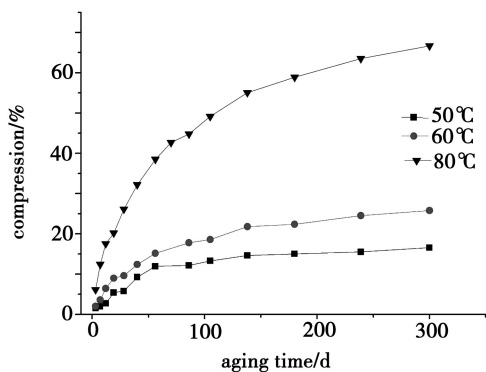


图 1 密封圈压缩永久变形随老化时间的变化关系曲线

Fig. 1 Variation of compression property of rubber seal with aging time

2.2 红外光谱分析

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014 年 第 4 期

压缩永久变形试验结束后,将密封圈从卡具中取出后,用滤纸吸除表面粘有的航空液压油,对其进行红外光谱(FT-IR)测定(图 2)。

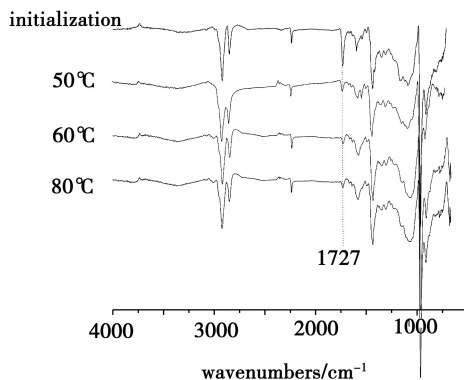


图 2 密封圈初始状态和 50、60、80 $^\circ\text{C}$ 条件下老化 300 d 的红外光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of rubber seal before and after aging at 50, 60, 80 $^\circ\text{C}$ for 300 days

从图 2 可以看出老化前后橡胶主链结构中的丁二烯 910、963 cm^{-1} 处和丙烯腈单元 2 235 cm^{-1} 处的峰形、位置及强度均没有发生明显的变化,老化前后橡胶的主体结构没有发生明显化学变化,分析认为丁腈橡胶化学老化主要是受氧的攻击而产生的^[8-10],老化过程中航空液压油包裹密封圈,起到隔绝空气的作用,减少了密封圈与氧接触,降低了热氧老化的发生。但 1 727 cm^{-1} 附近添加成分的吸收峰明显减小,特别是 80 $^\circ\text{C}$ 老化条件下吸收峰已基本消失,主要是由于老化过程中密封圈与液压油发生了物质交换,添加成分逐渐溶入液压油中。

2.3 热失重分析

对老化后的密封圈进行热失重(TGA)测试,图 3 为密封圈初始状态和 50、60、80 $^\circ\text{C}$ 条件下老化 300 d 的 TGA 曲线,图 4 为对应的积分曲线(DTG 曲线)。可以看出,未老化的密封圈热分解过程明显可分为两个阶段:第一个阶段温度在 200 ~ 400 $^\circ\text{C}$;第二个阶段在 400 ~ 470 $^\circ\text{C}$ 。这是由于丁腈橡胶经过硫化后的橡胶分子链段中仍有部分活性的碳碳双键($\text{C}=\text{C}$),在受热分解过程中活性的 $\text{C}=\text{C}$ 即为链段中的薄弱环节,双键上的碳氢键将在相对较低的温度下发生断裂,在图中显示为第一个分解阶段,随着温度的升高主链发生断裂形成第二个分解阶段。

随着老化试验的进行,密封圈材料的第一个分解阶段逐渐消失,特别是老化温度越高,第一个分解阶段越发不明显(图 3);初始热分解温度相应的由 238 $^\circ\text{C}$ 升高到 320 $^\circ\text{C}$ 左右。分析认为:(1)橡胶材料在温度和压缩应力的共同作用下,分子链段排布及空间结构随老化的延长而趋于规整,即橡胶材料产生了取

向,结构更加紧密,从而提高了橡胶的热分解性能;
 (2) 橡胶在热氧老化过程中活性的 $C=C$ 上的可能进一步发生交联反应即双键进一步与硫化剂作用形成交联网络结构。

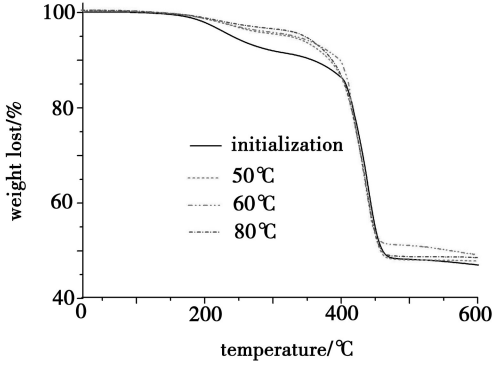


图3 密封圈初始状态和 50、60、80°C 条件下老化 300 d 的 TGA 曲线

Fig.3 TGA curves of rubber seal before and after aging at 50, 60, 80°C for 300 days

从图 5 曲线上可以看出,未经老化的丁腈橡胶密封圈具有相对较低 T_g (-38.0°C),经热氧老化 300 d 后, T_g 均有所升高, 50°C 条件下老化 300 d 后密封圈的 T_g 相对未经老化的试样升高了 5.0°C ; 另外加速老化试验温度越高 T_g 升高越明显, 60°C 、 80°C 老化 300 d 时 T_g 相对 50°C 时分别升高了 0.8 和 3.8°C 。分析认为一方面施加的应力作用使得分子链段发生取向,约束了分子链的各种松弛行为,另一方面丁腈橡胶老化过程中,分子链的断裂分解反应和新的交联反应同时存在,并且新的交联反应或称结构化占优势,交联反应对分子链段的运动起到了阻碍作用,从而使得材料表现出更高的 T_g 。这与老化后密封圈表现出更高的热分解温度的结果相一致,同时老化试验温度越高 T_g 升高越明显的变化规律也与热分解温度的变化趋势相一致。

2.5 断口观察

由图 6 可见老化前的丁腈橡胶密封圈断口呈波浪式,成分比较均匀。老化 300 d 后试样断口趋于平滑,材料韧性下降,老化过程中的密封圈在应力下发生取向使得丁腈橡胶发生脆化。老化后橡胶断口局部还有孔洞出现(图 7),未老化的密封圈成分均匀,添加剂颗粒被牢牢束缚在丁腈橡胶大分子的网络结构中。

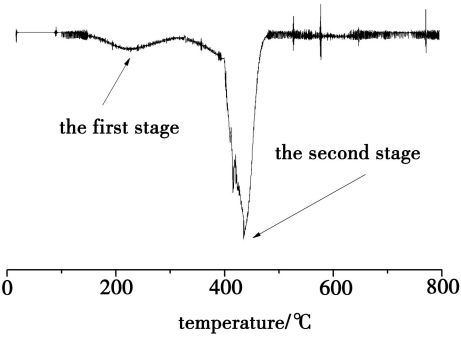


图4 老化前丁腈橡胶的 DTG 曲线

Fig.4 DTG curves of rubber seal before aging

2.4 DSC 分析

采用 DSC 研究了丁腈橡胶密封圈液压油中加速老化前后 T_g 的变化情况,图 5 为密封圈初始状态 and 50°C 、 60°C 、 80°C 条件下老化 300 d 的 DSC 曲线, T_g 取热熔变化的中点。

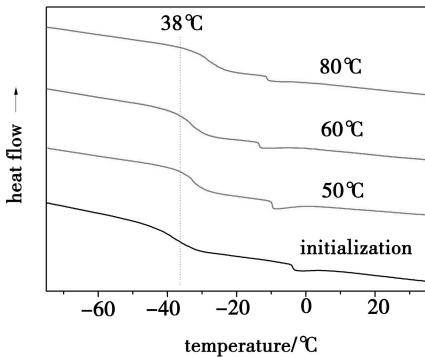


图5 密封圈初始状态和 50、60、80°C 条件下老化 300 d 的 DSC 曲线

Fig.5 DSC curves of rubber seal before and after aging at 50, 60 and 80°C for 300 days

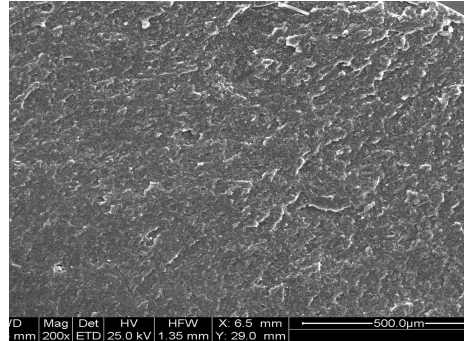


图6 密封圈老化前的断口形貌

Fig.6 Appearance of rubber seal fracture surface before aging

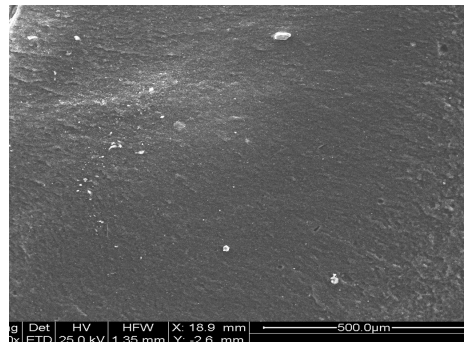


图7 密封圈 80°C 老化 300 d 的断口形貌

Fig.7 Appearance of rubber seal fracture surface aged at 80°C for 300 days in hydraulic fluids

首先,老化过程中丁腈橡胶脆化,添加剂颗粒容易脱落出来,其次在热油作用下材料分子链段运动加快,部分添加成分溶于油中,在原来的位置形成孔洞。另外形成孔洞后,在外界持续压力作用下密封圈网络结构更易发生变化,从而使压缩永久变形增加,压缩性能下降。

3 结论

密封圈在液压油中的老化过程中,液压油起到隔绝空气的作用,降低了热氧老化速率,化学老化相对不明显。橡胶材料在温度和压缩应力的共同作用下,分子链段排布及空间结构随老化的延长而趋于规整,即橡胶材料产生了取向,结构更加紧密,约束了分子链的各种松弛行为,可能成为橡胶的热分解温度、玻璃化转变温度提高韧性降低的主要原因。另外在老化过程中伴随物质交换也是造成韧性及压缩性能下降的一个因素。

参考文献

[1] 姜广东. 丁腈橡胶制品在不同介质中的寿命试验[J]. 宇航材料工艺 1994(4):50-52
[2] 朱立群,黄慧洁,赵波. 丁腈橡胶硫化胶在乙二醇中

的加速老化失效及寿命预测[J]. 航空材料学报 2007,27(3):69-73

[3] 孟江燕,严寒,王云英,等. 丁腈橡胶混炼胶 5870 紫外辐照行为研究[J]. 失效分析与预防,2013,8(4):202-204
[4] 王进,左国兵. 疲劳试验在橡胶减震制品寿命预测中的应用[J]. 铁道车辆,2005,43(7):7-10
[5] Morrell P R, Patel M, Skinner A R. Accelerated thermal aging studies on nitrile rubber O-rings[J]. Polymer Testing 2003,22(6):651-656
[6] 胡文军,刘占芳,陈勇梅. 橡胶的热氧加速老化试验及寿命预测方法[J]. 橡胶工业,2004,51(10):620-624
[7] 陈金爱,钟庆明,陈允保. 橡胶 O 形密封圈的老化寿命试验研究[J]. 合成材料老化与应用,1998(1):6-12
[8] Piton M, Rivation A. Photooxidation of polybutadiene at long wavelengths [J]. Polymer Degradation and Stability. 1996,53(3):343-359
[9] 李昂. 橡胶的老化现象及其老化机理[J]. 特种橡胶制品,2009,30(5):56-67
[10] 陈舜娥. 橡胶的大气老化[J]. 合成材料老化与应用,2003(1):34-49

(编辑 任涛)

《宇航材料工艺》2015 年征订启事

《宇航材料工艺》(双月刊)创刊于 1971 年,是经国家科委和国家新闻出版署批准出版的国家级技术类期刊,中国科技论文统计用刊,中国中文核心期刊,已被国际宇航文摘《IAA》、美国化学文摘《CA》、金属文摘《METADDEX》、《中国知网》、万方数据资源系统(ChinaInfo)数字化期刊群、《中国学术期刊(光盘版)》、《中国学术期刊综合评价数据库》、《中国科学引文数据库》等多种文摘和数据库收录。2002 年在第二届国家期刊奖评比活动中,《宇航材料工艺》获百种重点期刊奖。

《宇航材料工艺》主要报道我国材料及工艺的科技进展、科研成果和工程实践,内容丰富,信息量大。除大量刊登学术类技术论文、研究报告、综述和专论外,还刊登新材料、新工艺、新产品及技术改造、技术革新、生产经验、国外科技、科技见闻、成果简介及会议信息等。

刊号 $\frac{\text{ISSN1007-2330}}{\text{CN11-1824/V}}$ 国内订价:120 元/年 国外订价:120 美元/年

帐户名称:航天材料及工艺研究所 开户银行:工行东高地支行 帐号:0200006509008800374

邮汇:北京 9200 信箱 73 分箱《宇航材料工艺》编辑部。 邮编:100076

联系电话:(010)68383269 联系人:任涛 E-mail:rtao703@163.com

(未收到订单的读者可直接邮汇至编辑部,留言务必注明开发票单位名称及邮寄地址)