

# 羧基亚硝基氟橡胶在液相四氧化二氮中的老化行为

李少范<sup>1</sup> 苏允兰<sup>1</sup> 张欢<sup>2</sup> 许文<sup>2</sup> 赵莹<sup>1</sup>

(1 中国科学院化学研究所, 北京 100190)

(2 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

**文 摘** 采用多种分析测试方法研究了羧基亚硝基氟橡胶在液相四氧化二氮( $N_2O_4$ )介质中的老化行为。差式扫描量热分析、热重分析、溶剂溶胀方法和扫描电子显微镜结果表明,随着老化天数的增加,样品的玻璃化转变温度( $T_g$ )未发生明显变化,但是热稳定性有所下降,溶胀度增加,同时样品表面逐渐出现微裂纹;表明样品在液相介质中逐渐发生老化。X-射线光电子能谱结果表明,与未老化样品相比,老化样品表面各元素含量并未发生明显变化,但部分交联点被破坏。热重-红外-气相色谱/质谱联用系统结果表明老化过程中,白炭黑填料的表面改性剂在 $N_2O_4$ 介质作用下发生氧化,从而降低了样品的热稳定性。

**关键词** 羧基亚硝基氟橡胶,热稳定性,表面形貌,老化行为

中图分类号:TQ333.93

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2024.06.015

## Study on Aging Behavior of Carboxy Nitroso Fluororubber in Liquid Dinitrogen Tetroxide

LI Shaofan<sup>1</sup> SU Yunlan<sup>1</sup> ZHANG Huan<sup>2</sup> XU Wen<sup>2</sup> ZHAO Ying<sup>1</sup>

(1 Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

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

**Abstract** The aging behavior of carboxy nitroso fluororubber in a liquid dinitrogen tetroxide ( $N_2O_4$ ) medium was investigated using several analytical techniques. The results indicated that the glass transition temperature ( $T_g$ ) of the samples did not change significantly with the increase of aging days, but the thermal stability of the samples decreased and swelling ratio increased. Meanwhile, microcracks gradually appeared on the surface of the samples. These results indicate the samples gradually aged in the liquid medium. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) results revealed that compared to the unaged samples, the proportion of elements on the surface of the aged samples did not change significantly, but some crosslinking points were destroyed. The thermogravimetric analysis-Fourier transform infrared spectroscopy-gas chromatography/mass spectrometry (TGA-IR-GC/MS) result showed that the surface modifier of silica filler undergo oxidation in  $N_2O_4$  medium during the aging process, thus reducing the thermal stability of the samples.

**Key words** Carboxy nitroso fluororubber, Thermal stability, Surface morphology, Aging behavior

### 0 引言

橡胶的老化是指橡胶或橡胶制品在贮存或使用过程中,受到热、光、机械能、氧气、臭氧和接触介质等因素的作用,导致橡胶外观发生变化,物理机械性能降低的现象。一般橡胶分子链在老化过程中按照异裂、均裂和环化3种机理发生取代、加成、 $\beta$ -消除、分子重排等反应<sup>[1]</sup>。在不同因素作用下,橡胶的老化机理也不尽相同,其中研究最多的是热氧老化,在介质中老化机理研究相对较少。且大多数研究重点为

橡胶的宏观性能,而对老化过程中橡胶微观结构变化的研究较少<sup>[2]</sup>。

王占彬等人<sup>[3]</sup>研究了压缩状态下丁腈橡胶密封圈在液压油中的老化机理。密封圈的化学老化相对不明显,在压力作用下分子链段的松弛受到约束,同时样品与液压油之间存在物质交换,这两个因素使得样品韧性及压缩性能降低的原因。王荣华等人<sup>[4]</sup>研究了航空煤油介质中特种氟硅橡胶的老化行为,发现氟硅橡胶的力学性能随老化时间增加不断降

收稿日期:2022-09-29

第一作者简介:李少范,1996年出生,博士,主要从事聚合物纳米复合材料相关研究。E-mail:sfli507@iccas.ac.cn

低,红外光谱结果显示在老化过程中氟硅橡胶的基本结构没有发生明显变化。提出老化前期以油质小分子在橡胶内发生扩散,破坏了补强剂与分子链之间的桥连作用为主,属于物理老化,后期以少量油质小分子破坏交联键的化学老化为主。张录平等人<sup>[5]</sup>研究了氟橡胶在175℃柴油机油介质中的老化行为。随老化时间增长,氟橡胶的拉伸强度和扯断伸长率逐渐下降,邵氏硬度和回弹性提高。SEM结果显示随着老化时间增长,样品表面裂纹逐渐增加。XPS结果显示老化过程中C—F键断裂,是氟橡胶性能下降的主要原因。

羧基亚硝基氟橡胶是由亚硝基三氟甲烷(CF<sub>3</sub>NO)、四氟乙烯(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)和少量γ-亚硝基全氟丁酸(NO(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOH)三种单体聚合得到的弹性体。与普通橡胶相比,羧基亚硝基氟橡胶由于与碳原子相连的氢原子均被氟原子取代,因此具有优异的化学稳定性,对强氧化剂N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>具有优异的耐受性;同时主链的氮氧链节赋予分子链很好的柔顺性,使其具有优异的耐低温性能,因此羧基亚硝基氟橡胶广泛用于国内外航天系统密封材料<sup>[6-8]</sup>。N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>是火箭液体推进系统常用的氧化剂,具有强烈的腐蚀性,普通橡胶难以用作N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的密封材料。由于N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>对羧基亚硝基氟橡胶具有一定渗透性,导致其在实际应用环境中具有一定局限性,为了满足羧基亚硝基氟橡胶在火箭密封圈材料、弹性袋以及宇航等应用需求,研究羧基亚硝基氟橡胶在N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>介质中的老化机理至关重要,这将为性能改进,延缓或避免羧基亚硝基氟橡胶在应用环境中的老化提供科学指导。目前,关于羧基亚硝基氟橡胶在N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>介质中的老化行为和机理的研究还很少。邹士文等人开展了羧基亚硝基氟橡胶与N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>长期相容性及寿命研究,采用力学性能和红外光谱等方法对材料的性能和微观结构变化进行了研究;发现随着接触时间延长(30 d内),橡胶的压缩永久变形值变大,部分羧酸根转变为羧基<sup>[9]</sup>。本文以N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>液相介质中老化不同天数的羧基亚硝基氟橡胶为研究对象,综合采用多种分析测试方法和溶剂溶胀等方法研究了其老化行为。

## 1 实验

### 1.1 材料

羧基亚硝基氟橡胶胶料为航天材料及工艺研究所产品,其生胶结构式如图1所示。

羧基亚硝基氟橡胶样条在22℃液相N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>介质中进行老化试验,老化时间分别为30、60、90、182、273和365 d。样条浸泡不同时间后取出,用无水乙醇冲洗样条表面两遍,然后置于室温挥发除去乙醇,之后将样条密封保存。直接取样进行DSC、TGA和TGA-

IR-GC/MS测试。将样品置于真空烘箱,于室温干燥8 h,然后进行SEM、XPS和溶胀测试。

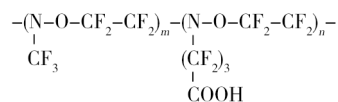


图1 羧基亚硝基氟橡胶的结构式

Fig. 1 Structure diagram of carboxy nitroso fluororubber

## 1.2 表征测试

### 1.2.1 差式扫描量热分析(DSC)

采用美国TA公司的Q2000型示差扫描量热仪(DSC)测定样品的玻璃化转变温度( $T_g$ )。氮气为保护气氛,氮气流速为50 mL/min。称取3~5 mg样品以10℃/min的速率从-70℃升温至30℃,记录样品的升温曲线。

### 1.2.2 扫描电子显微镜(SEM)

采用日本日立公司的场发射扫描电子显微镜S-4800观察橡胶样品表面的形貌变化。样品表面喷铂处理后进行观察,加速电压为10.0 kV。

### 1.2.3 热重分析(TGA)

(1)氮气气氛TGA测试,采用美国PE公司热重分析仪PE8000表征样品在氮气气氛中的热分解过程;氮气流量为20 mL/min;首先在100℃等温3 min,随后从100℃加热到800℃,升温速率为20℃/min。

(2)空气气氛TGA测试,采用美国PE公司空气热重分析仪Pyris 1TGA测试样品在空气气氛中的热分解情况;空气流量为20 mL/min;首先在100℃等温3 min,随后从100℃加热到500℃,升温速率为20℃/min。

### 1.2.4 热重-红外-气相色谱/质谱联用系统(TGA-IR-GC/MS)

使用PE公司的TGA8000-Frontier FTIR-Clarus SQ8 GC/MS03030623型热重-红外-气相色谱/质谱联用系统对样品热分解产生的逸出气体进行分析。TGA测试在氮气氛围下进行,首先在30℃等温3 min,然后以30℃/min的速率升温到600℃,FTIR扫描范围为:4 000~550 cm<sup>-1</sup>,光谱分辨率为8 cm<sup>-1</sup>,扫描次数为2次。MS的离子源温度为230℃,离子源(EI)电子轰击能量为70 eV,检测范围为质荷比( $m/z$ )30~300,延迟检测时间为1 min。

### 1.2.5 X射线光电子能谱(XPS)

使用Thermo Scientific ESCA Lab 250Xi型X射线光电子能谱仪分析样品表面元素,分析室内真空度保持在3×10<sup>-8</sup> Pa,将C—C键的C1s结合能285 eV作为参考,进行荷电校正。

### 1.2.6 溶胀实验

采用六氟异丙醇进行溶胀实验。取约 130 mg 未老化和老化 365 d 样品在室温下的真空烘箱中干燥 8 h, 取出称重后分别加入两个内有 15 mL 六氟异丙醇的样品瓶中, 盖好盖子静置 3 d 后取出, 用滤纸吸除表面残留的溶剂, 称重, 计算溶胀率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 液相 $N_2O_4$ 对羧基亚硝基氟橡胶 $T_g$ 的影响

由于羧基亚硝基氟橡胶主链中含有大量键能低, 柔顺性好的 N—O 链节, 同时分子链结构中含有大量能起到阻止结晶作用的  $CF_3$  侧基, 因此具有良好的耐低温性能, 其  $T_g$  在  $-41\text{ }^\circ\text{C}$  以下<sup>[7-8]</sup>。不同老化时间的羧基亚硝基氟橡胶的玻璃化转变行为见图 2, 可以看出随着老化时间的增加,  $T_g$  未发生明显变化, 均在  $-45\text{ }^\circ\text{C}$  左右, 这说明分子链的运动能力未随老化时间的延长发生明显改变。

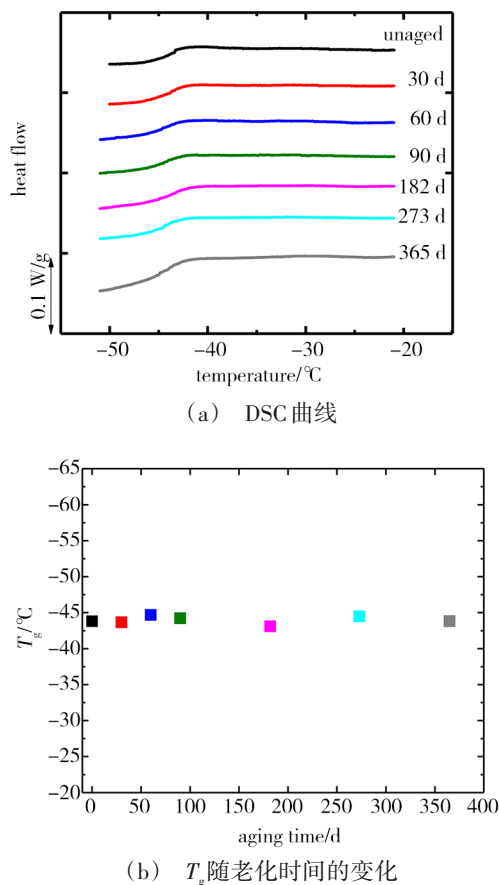


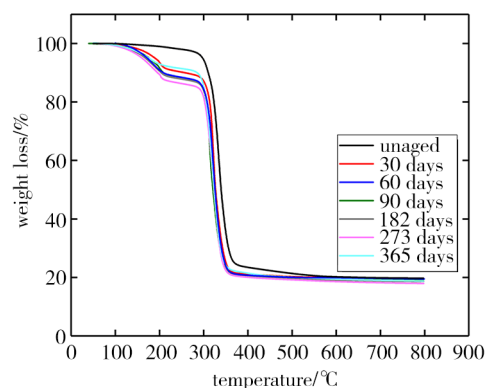
图 2 不同老化时间的羧基亚硝基氟橡胶的玻璃化转变行为

Fig. 2 Glass transition behavior of carboxy nitroso fluororubber at different aging times

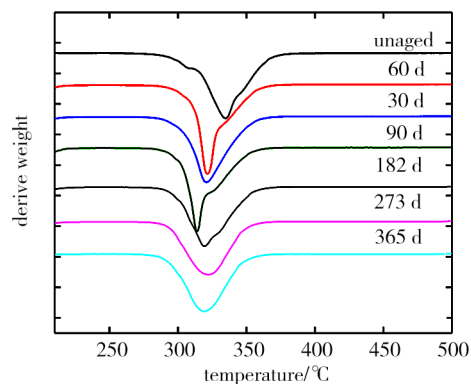
### 2.2 液相 $N_2O_4$ 对羧基亚硝基氟橡胶热稳定性的影响

橡胶的热稳定性可以用 TGA 方法进行表征<sup>[10]</sup>, 图 3 为老化不同天数的羧基亚硝基氟橡胶样品的

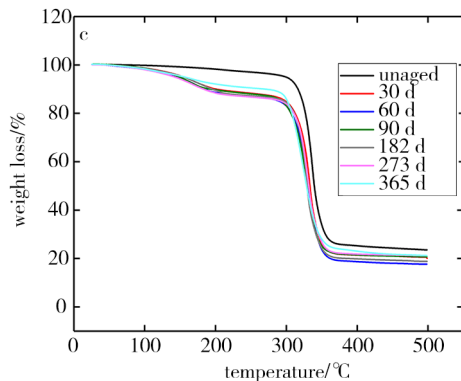
TGA 曲线。亚硝基氟橡胶中 F 含量较高, 不含 C—H 键, 高温裂解时会放出气体  $COF_2$  和  $CF_2=NCF_3$ <sup>[8]</sup>。从图 3 可见亚硝基氟橡胶在氮气[图 3(a)]以及空气气氛[图 3(c)]中热失重过程随着老化时间的变化相比于未老化样品发生了明显改变, 在氮气和空气气氛中样品均有约 20% 残重, 这源于橡胶中添加的白炭黑填料。为进一步分析橡胶样品热稳定性随老化时间的变化规律, 我们采用二阶导数方法(dTGA)<sup>[11]</sup>得到了老化橡胶样品的 dTGA 曲线[图 3(b)(d)]。随橡胶老化时间的延长, 样品在氮气和空气气氛中达到最快分解速率时的温度呈现下降趋势, 这反映了随老化时间增加, 样品的热稳定性有所下降。



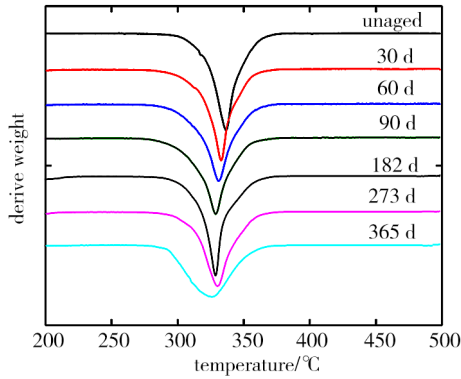
(a) 氮气氛围的 TGA 曲线



(b) 氮气氛围的 dTGA 曲线



(c) 空气氛围的 TGA 曲线



(d) 空气氛围的dTGA曲线

图3 老化不同天数的羧基亚硝基氟橡胶的TGA和dTGA曲线

Fig. 3 TGA and dTGA curves of carboxy nitroso fluororubber at different aging days

此外,经过老化的羧基亚硝基氟橡胶在氮气气氛和空气气氛中的TGA曲线,均在200℃附近出现一个较为明显的失重过程[图3(a)(c)]。图4为氮气气氛中老化30 d样品的热失重曲线,经老化30 d后的样品在200℃附近热失重约为7%,随着温度的进一步升高,在280~374℃内橡胶主链开始发生分解,发生快速失重。

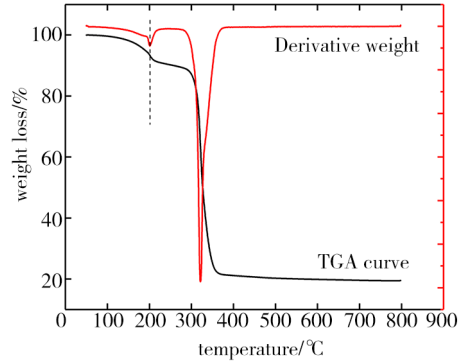


图4 老化30 d的羧基亚硝基氟橡胶在氮气氛围下的TGA和dTGA曲线

Fig. 4 TGA and dTGA curves of the carboxy nitroso fluororubber in nitrogen atmosphere after aging 30 days

### 2.3 羧基亚硝基氟橡胶样品表面形貌变化

为考察橡胶样品表面形貌的变化,我们采用SEM对样品表面进行了观察。如图5所示,未老化样品的表面比较平整,随着老化时间增加,老化样品表面发生了一定程度的变化,逐渐出现了微裂纹,老化365 d时出现了一些孔洞。由于表层与主体相比量很少,材料的宏观性能不会受到影响。

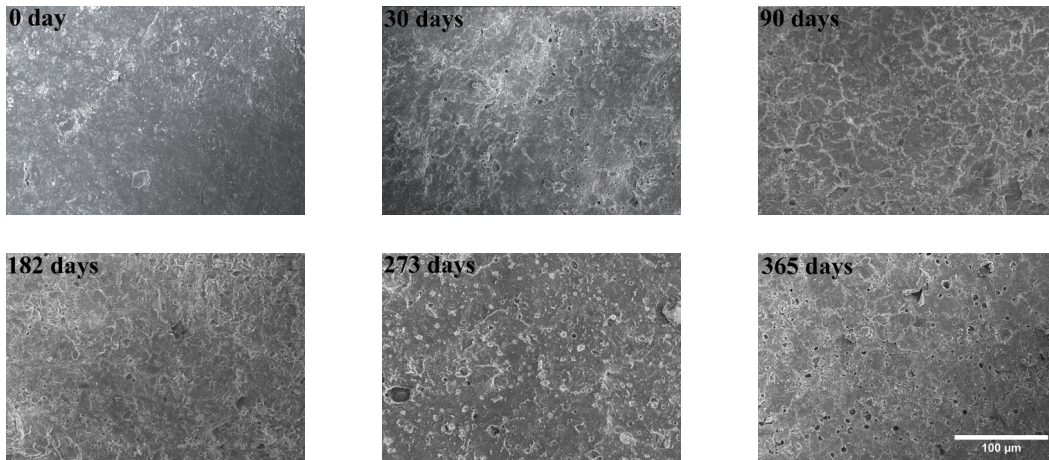


图5 老化不同天数的羧基亚硝基氟橡胶表面的SEM图片

Fig. 5 SEM images of sample surface at different aging days

### 2.4 老化羧基亚硝基氟橡胶样品表面元素分析

采用XPS方法对老化样品表面元素的变化进行了分析,结果如图6所示,老化前后样品表面各元素相对含量没有明显变化。

图7为不同老化时间橡胶样品的C1s窄扫描图,结合能为294.75 eV的C1峰对应侧链中CF<sub>3</sub>化学环境中的C原子,结合能为292.95 eV的C2峰对应主链上CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>化学环境中的C原子,289.03 eV处C4峰对应O-C=O化学环境的C原子。图8为对未老化样品和老化365d样品C1s窄扫描图的分峰拟合结果。分峰结果显示随着老化时间的增加,在293.95 eV左右出

现了一个新峰,C3峰,说明在老化过程中N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>介质对样品的分子链结构产生了影响,部分CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>或CF<sub>3</sub>结构发生了变化,生成了新的C-F结构;同时289.03 eV处C4峰对应的O-C=O化学环境的C原子含量减少,说明老化过程中交联位点比较薄弱,易受N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>介质的作用发生部分破坏。邹士文等人利用衰减全反射红外光谱研究了羧基亚硝基橡胶在N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>中老化样品的表面结构变化,发现30 d后部分羧酸根转变为羧基<sup>[9]</sup>。XPS探测的是样品表层的结构信息,因此,上述结果进一步表明样品表层中部分羧酸根发生了变化,转变为羧基。

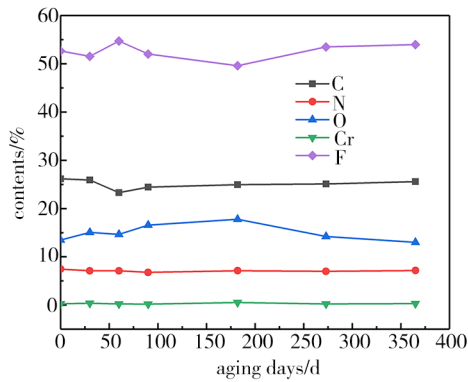


图6 样品表面各元素含量随老化天数的变化

Fig. 6 Change of content of different elements of the surfaces of samples with aging days

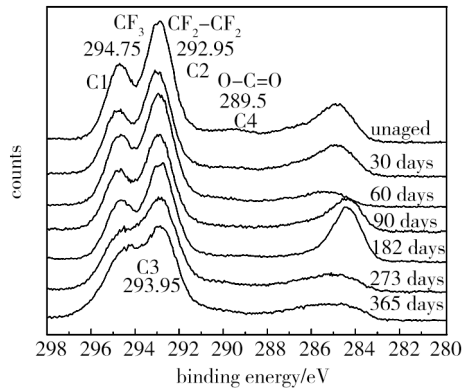
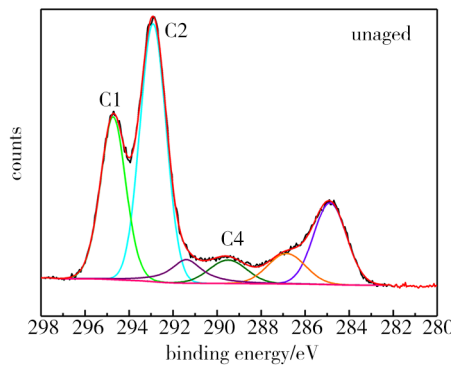
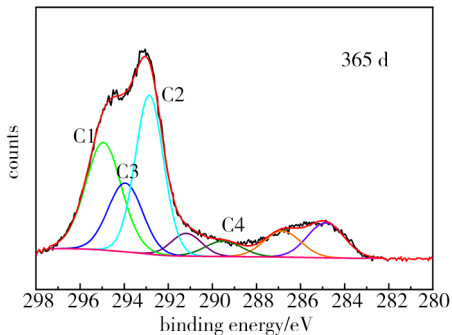


图7 老化不同天数的样品表面的XPS高分辨率C1s窄扫描图

Fig. 7 XPS high resolution carbon scan of sample surface with different aging days



(a) 未老化样品



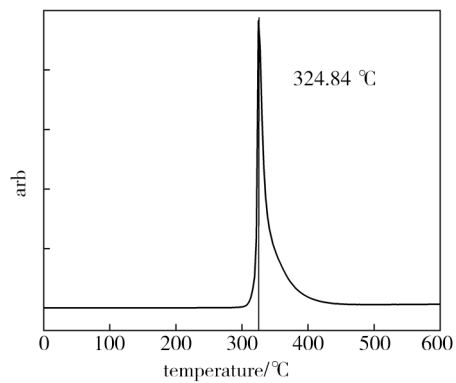
(b) 老化365 d样品

图8 高分辨率C1s窄扫描图的分峰拟合结果

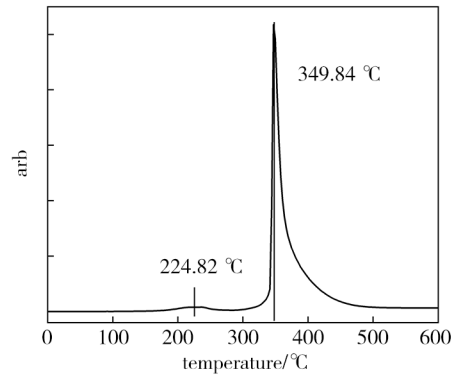
Fig. 8 Fitting results of high resolution carbon scan of samples

## 2.5 液相 $N_2O_4$ 对羧基亚硝基氟橡胶热分解产物的影响

TGA-IR-GC/MS 联用技术不仅可以得到样品在热解过程中的质量变化情况,还可以对热解的气体产物进行分析,从而推测反应机理<sup>[12]</sup>。为了探索亚硝基氟橡胶的老化机理,选取未老化和老化 365 d 两个样品进行了 TGA-IR-GC/MS 测试,对样品在热分解过程中的产物进行分析。Gram-Schmidt 重建曲线 (GS 曲线) 反映逸出气体红外总吸收强度与时间或热失重温度的变化情况,两个样品的 GS 曲线如图 9 所示。可以看出,未老化样品的热分解产物只出现一个峰,说明样品只有一个分解阶段,最大红外总吸收强度对应的温度为 324.8 °C;而老化 365 d 样品的热分解产物出现两个峰,两个红外总吸收强度峰值对应的温度分别为 224.8 和 349.8 °C,表明样品分解呈现为两个阶段。上述结果说明与未老化样品相比,老化 365 d 样品在较低温度下已经发生了分解,该变化规律与 TGA 结果(图 3)一致。



(a) 未老化样品



(b) 老化 365 d 样品

图9 未老化和老化 365 d 样品的 GS 曲线

Fig. 9 GS curves of unaged sample and sample aged 365 days

对不同分解温度 IR 和 MS 谱图分析可得到对应温度下热分解产物的信息。未老化样品在 324.8 °C 分解产物的 IR 和 MS 谱图见图 10, 分解产物主要含  $CO_2$ 、 $COF_2$  和  $CF_2=N-CF_3$  等化合物,说明热失重主要

因分子主链中N—O键和C—C键的断裂分解<sup>[8]</sup>。

老化365 d样品在224.8和349.8 °C时分解产物的IR和MS谱图见图11、图12,可以发现,老化365 d样品在高温(349.8 °C)下的分解产物谱图(图12)与

未老化样品相近(图10),含有CO<sub>2</sub>、COF<sub>2</sub>和CF<sub>2</sub>=NCF<sub>3</sub>等化合物,低温(224.8 °C)分解产物主要是H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>和含—CH<sub>2</sub>—基团的物质。羧基亚硝基氟橡胶生胶结构中不含—CH<sub>2</sub>—基团。为了进一步提高橡胶

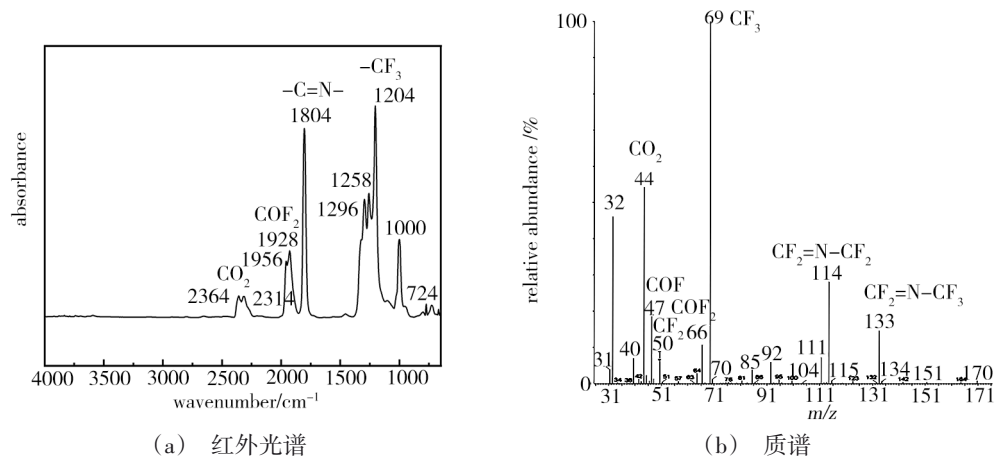


图10 未老化样品在324.84 °C下分解产物的谱图

Fig. 10 Spectrograms of decomposition products of the unaged sample at 324.84 °C

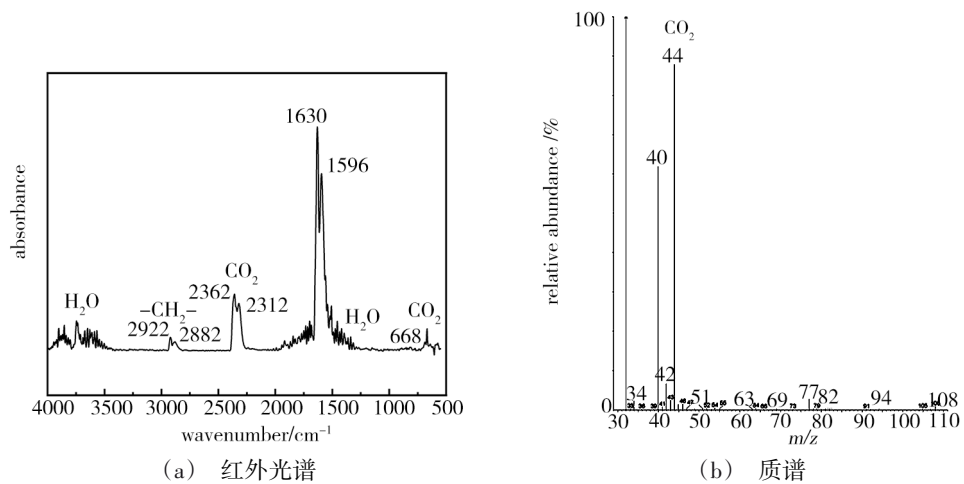


图11 老化365 d样品在224.8 °C下分解产物的谱图

Fig. 11 Spectrograms of decomposition products of the sample aged 365 days at 224.8 °C

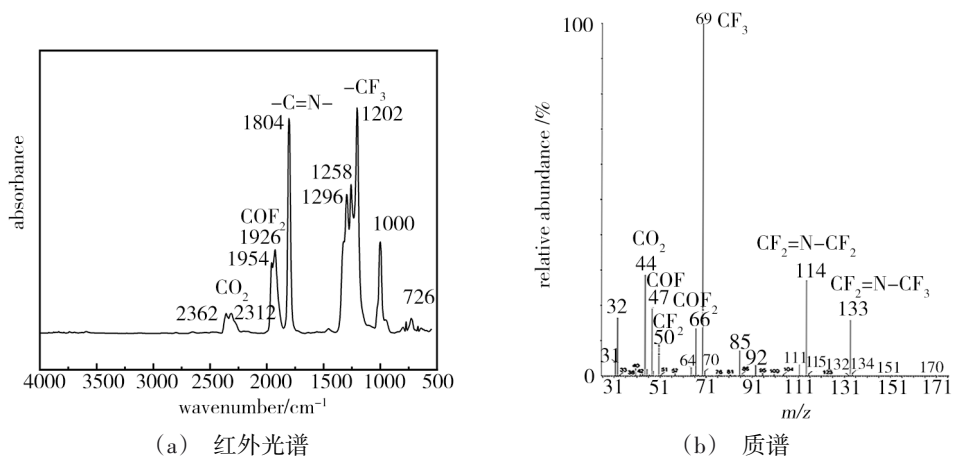


图12 老化365 d样品在349.8 °C下分解产物的谱图

Fig. 12 Spectrograms of decomposition products of the sample aged 365 days at 349.8 °C

制品的性能,橡胶中加入了一定量的白炭黑填料,其表面经过改性处理,处理剂含有一CH<sub>2</sub>—基团。因此,上面的结果说明,表面改性剂在N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>介质作用下发生氧化,热稳定性降低,在较低温度下发生分解;从而使得老化样品在TGA测试中出现低温失重过程。

## 2.6 溶胀实验结果

为进一步考察经过介质老化样品的微观结构是否发生变化,考察了老化样品的溶胀性能。选用可以将羧基亚硝基氟橡胶溶胀的六氟异丙醇进行实验。测试结果如表1所示,可以看出液相N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>中老化365 d后,样品的溶胀率明显提高,表明样品内部微观结构发生一定程度的变化。这可以通过XPS和TGA-IR-GC/MS结果进行理解。一方面,部分交联点的破坏,使得样品的交联密度有所降低;另一方面,白炭黑填料表面的改性剂在N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>介质作用下发生氧化,可能削弱了填料与橡胶基体间的界面结合。这两种因素使得样品抗溶剂渗透能力降低,表现为溶胀度的增大。

表1 溶胀实验结果  
Tab.1 Swelling results

sample	initial weight /mg	swollen weight /mg	swelling ratio /%
unaged sample	129.00	141.30	9.5
sample aged for 365 days	138.00	162.97	18.1

## 2.7 老化机理分析

TGA、SEM、XPS、TGA-IR-GC/MS联用技术和溶胀实验结果表明羧基亚硝基氟橡胶在液相N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>中老化后,其结构和性能发生了一定程度的变化。TGA结果显示,样品老化30 d时在约200 °C出现一个分解过程,说明老化样品的热稳定性有所降低;SEM结果显示样品表面发生了变化,出现了微裂纹。老化样品低温分解产物的红外谱图和质谱结果表明其来自于—CH<sub>2</sub>—结构的分解,羧基亚硝基氟橡胶生胶中并不含有一CH<sub>2</sub>—结构,而表面改性的白炭黑填料含有一CH<sub>2</sub>—结构。因此,在老化过程中改性剂受到氧化作用,热稳定性降低,在较低的温度下即发生分解。这也使得填料与橡胶基体间的界面结合减弱,样品抗溶剂渗透能力降低,导致溶胀度增大。

另一方面羧基亚硝基氟橡胶的硫化剂为三氟乙酸铬(CTA),其硫化机理为CTA与羧基亚硝基氟橡胶侧链的端基羧基反应,形成离子型交联结构,生成聚合物铬盐,同时放出少量三氟乙酸<sup>[13-14]</sup>。离子型交联结构使得羧基亚硝基氟橡胶具有优异的耐化学性和物理机械性能<sup>[13]</sup>。XPS结果显示老化过程中亚

硝基氟橡胶样品与交联点相关的O—C=O结构含量下降,转变为羧基,部分交联点结构被破坏。这可能是由于N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>与环境中的微量H<sub>2</sub>O发生反应生成HNO<sub>3</sub>,HNO<sub>3</sub>进而与Cr离子交联点发生反应,破坏了离子交联键,形成羧基,导致部分交联点结构被破坏。

## 3 结论

(1)羧基亚硝基氟橡胶样品在液相N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>介质中老化不同时间后T<sub>g</sub>未发生明显变化。

(2)SEM、TGA和溶胀结果表明老化样品的微观结构发生了一些变化。

(3)XPS测试结果表明在老化过程中部分交联点被破坏。

(4)TGA-IR-GC/MS测试结果表明,羧基亚硝基氟橡胶在老化过程中,在介质作用下,白炭黑填料表面的改性剂被氧化,从而使样品的热稳定性能发生变化。

## 参考文献

- [1] 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.
- [2] LI Ang. Aging and aging mechanism of rubber[J]. Special Purpose Rubber Products, 2009, 30(5): 56-67.
- [3] 孔令泽,董可海,陈思彤,等. 橡胶介质老化研究进展[J]. 弹性体, 2019, 29(3): 73-77.
- [4] KONG Lingze, DONG Kehai, CHEN Sitong, et al. Progress in medium ageing of rubber materials[J]. China Elastomers, 2019, 29(3): 73-77.
- [5] 王占彬,肖淑华,范金娟,等. 丁腈橡胶密封圈液压油中的老化机理[J]. 宇航材料工艺, 2014, 44(4): 64-67.
- [6] WANG Zhanbin, XIAO Shuahua, FAN Jinjuan, et al. Accelerated aging mechanism of nitrile-butadiene rubber seal in hydraulic fluids[J]. Aerospace Materials & Technology, 2014, 44(4): 64-67.
- [7] 王荣华,李晖,刘亚平,等. 特种氟硅橡胶耐介质老化行为规律研究[J]. 材料导报, 2014, 28(4): 99-102+106.
- [8] WANG Ronghua, LI Hui, LIU Yaping, et al. Study on the behavior of special fluorosilicone rubber in the medium aging process[J]. Materials Reports, 2014, 28(4): 99-102+106.
- [9] 张录平,李晖,庞明磊,等. 氟橡胶耐油介质老化过程中的结构与性能[J]. 合成橡胶工业, 2010, 33(5): 391-393.
- [10] ZHANG Luping, LI Hui, PANG Minglei, et al. Structure and properties of fluoroelastomer aged in oil medium[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2010, 33(5): 391-393.
- [11] [6] LEVINE N B. Carboxy nitroso rubbers[J]. Rubber Age, 1969, 101(5): 45-52.
- [12] 赵云峰,吴福迪,许文. 羧基亚硝基氟橡胶的性能及应用[J]. 宇航材料工艺, 2009, 39(4): 26-30.
- [13] ZHAO Yunfeng, WU Fudi, XU Wen. Properties and application of carboxy nitroso fluororubber[J]. Aerospace

Materials & Technology, 2009, 39(4):26-30.

[8] 赵云峰, 吴福迪, 许文. 耐 $N_2O_4$ 新型羧基亚硝基氟橡胶密封材料性能研究[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30(6): 32-35.

ZHAO Yunfeng, WU Fudi, XU Wen. Study on sealing properties of new  $N_2O_4$  resistance carboxy nitroso fluororubber [J]. Special Purpose Rubber Products, 2009, 30(6): 32-35.

[9] 邹士文, 许文, 张欢, 等. 羧基亚硝基氟橡胶与 $N_2O_4$ 推进剂长期相容性及寿命研究[J]. 导弹与航天运载技术, 2016, 346(增刊 I): 158-162.

ZOU Shiwen, XU Wen, ZHANG Huan, et al. Study on the long-term compatibility and service life of carboxy nitroso fluororubber with  $N_2O_4$  propellant [J]. Missiles and Space Vehicles, 2016, 346( Supplementary issue I ): 158-162.

[10] 武晶, 韩文霞. 氟橡胶类型分析鉴定[J]. 特种橡胶制品, 2012, 33(6): 64-67.

WU Jing, HAN Wenxia. Analysis and identification of types of fluororubber [J]. Special Purpose Rubber Products, 2012, 33(6): 64-67.

[11] STASZCZUK P, PLANDA M. The investigations of

adsorption layers on material surfaces by means of the thermogravimetry technique [J]. Materials Chemistry and Physics, 2001, 70(3): 305-315.

[12] 杨锐, 陈蕾, 唐国平, 等. 热分析联用技术在高分子材料热性能研究中的应用[J]. 高分子通报, 2012(12): 16-21.

YANG Rui, CHEN Lei, TANG Guoping, et al. Application of thermo-analysis combination techniques in the thermal analysis of polymer [J]. Polymer Bulletin, 2012(12): 16-21.

[13] 任淑元. 羧基亚硝基氟橡胶配方、硫化工艺研究及其应用[J]. 材料工艺, 1978(6): 17-26, 33.

REN Shuyuan. Study on formula and vulcanization process of carboxy nitroso fluororubber and its applications [J]. Materials Technology, 1978(6): 17-26, 33.

[14] 任淑元. 羧基亚硝基氟橡胶的工艺研究[J]. 特种橡胶制品, 1982(1): 6-12.

REN Shuyuan. Study on the preparation technology of carboxy nitroso fluororubber [J]. Special Purpose Rubber Products, 1982(1): 6-12.