氟橡胶密封材料热氧老化试验与寿命评估

张晓军，常新龙，陈顺祥，华明军
（第二炮兵工程大学，西安 710025）

摘要：对氟橡胶密封材料进行了热氧加速老化试验，对老化试验前后材料压缩永久变形量与红外光谱进行了分析，结果表明，老化引起材料内部的分子结构变化。建立了该材料在贮存温度下的压缩永久变形与贮存时间的老化动力学方程，预测了25 ℃下氟橡胶密封材料的贮存寿命，结果表明，氟橡胶在热氧条件下，失效机理为分子断裂和交联；非正常老化因素引起的变形对氟橡胶密封圈的性能影响很大；氟橡胶密封件在25 ℃下的贮存寿命为13.8 a。

关键词：氟橡胶；密封材料；加速老化；贮存寿命
中图分类号：V216.5；TQ333.93；TU57　　**文献标识码：**A
文章编号：1672－9242(2012)04－0035－04

Thermal Oxidation Aging Test and Life Assessment of Fluorine Rubber Sealing Materials

ZHANG Xiao-jun, *CHANG Xin-long*, *CHEN Shun-xiang*, *HUA Ming-jun*
(The Second Artillery Engineering University, Xi′an 710025, China)

Abstract: The thermal oxidation aging tests of fluorine rubber sealing materials were carried, and by measuring compression permanent deformation and investigating infrared spectrum before and after aging test, molecular structure changes inside the material was analyzed. Aging dynamics equation considering the material compression performance change with the storage time was established, and the storage life of fluorine rubber sealing materials at 25 ℃ was predicted. The results showed that fluorine rubber failure mechanism in conditions of thermal oxidation, is molecular fracture and cross linking; deformation caused by abnormal aging factors have significant influence on the performance of rubber ring; the storage life of fluorine rubber sealing parts at 25 ℃ is 13.8 years.

Key words: fluorine rubber; sealing material; accelerated aging; storage life

氟橡胶作为一种重要的密封材料，在航空航天领域得到了特别的应用[1—3]，美国在航天器的密封部位采用的大多是氟橡胶密封件[4]。氟橡胶密封件在仓库贮存条件下，由于受机械应力、介质及空气中氧

收稿日期：2012-03-07
基金项目：武器装备预研项目(41328136032)
作者简介：张晓军(1979—)，男，山东荣成人，博士，讲师，主要从事武器装备失效物理与可靠性研究。

和温度的作用而产生累积永久变形，导致密封制品压缩比减小而引起泄漏，产生严重后果[5]。文中对F108氟橡胶密封材料进行了热氧老化试验[6]，并对老化后的试验件进行永久压缩变形测量和红外光谱分析，研究其热氧老化机理。利用高分子材料性能变化与老化时间关系式及阿伦尼乌斯方程，建立了该材料在贮存温度下的压缩永久变形与贮存时间的老化动力学方程，预测了其在25 ℃下的贮存寿命。

1 试验

1.1 试样

试样为F108氟橡胶，由西北橡胶公司提供，将其模压为 ϕ10 mm × 10 mm的圆柱体，如图1所示。试验时，试样安装在轴向压缩率为30%的专用夹具内，如图2所示。

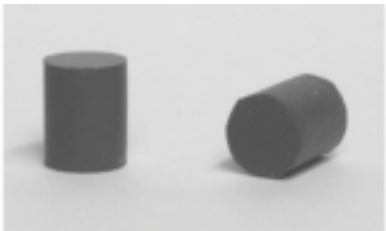

图1　F108试样

Fig. 1　F108 sample

图2　F108试样试验状态

Fig. 2　F108 sample test state

1.2 试验条件

1）老化温度为70，80，90，100 ℃，相对湿度均为50%。

2）加速老化时间：1，3，6，9，12，16 d。

3）压缩率：轴向压缩30%。

4）试样：每种条件下试样数为3个。

1.3 设备

试验所采用的主要试验设备有LR016老化试验箱、专用夹具、测厚仪。

1.4 试验

1）参照标准为GB/T 3512—2001，GB/T 7759—1996，GB/T 2941—91[7—9]。

2）初始值的确定。压缩永久变形试样的初始高度是将圆柱形试样在压缩状态下（压缩率为30%）于室温停放1 d后卸压，再在室温下停放1 d后用厚度计所测得的试样高度（精确到0.01 mm）。

3）试验和性能测定。将已物理松弛的试样装回原夹具内，投入老化箱中，分别在70，80，90，100 ℃（RH为50%）下进行老化试验，测试时间点分别为1，3，6，9，12，16 d。老化后的试样从试验箱中取出，置于室温1 h后卸压，再停放1 h后测量高度，计算压缩永久变形。

为了进一步了解橡胶密封圈在不同环境下的失效机理，选取未经老化氟橡胶原样及150 ℃下热氧老化45 h的氟橡胶试样进行傅立叶变换红外光谱分析试验。

2 结果与分析

2.1 红外光谱分析

图3为氟橡胶未老化与热氧老化后的红外光谱比较。热氧老化后，$CH_2=CF_2$双键和C—F键吸收强度减少，—OH，CH_2和C=O吸收强度增加。在热氧老化过程中，橡胶分子中不饱和键位置加氧变为C=O结构，随着老化程度继续加深，C=O键断裂，形成C—OH结构，—OH增加；$CH_2=CF_2$键强度减少，说明$CH_2=CF(CF_3)$键发生断裂、重组，其支化程度增加，所以—CH_2基团吸收强度也有所增加。此情况下，引起橡胶失效的原因是分子断裂和交联。

2.2 压缩永久变形数据分析

不同老化温度下，压缩永久变形ln（1− ε）与时间的关系曲线如图4所示。

从图4可以看出，相同老化时间，老化温度越高，

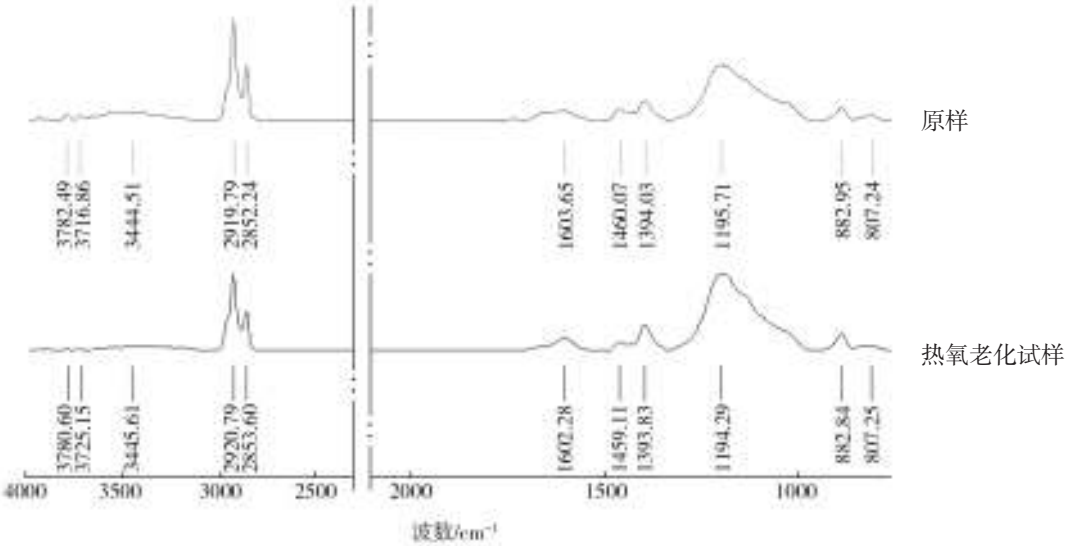

图3　氟橡胶原样与热氧老化试样红外光谱

Fig. 3　Comparison of infrared spectroscopy of fluorine rubber specimen before and after thermal oxidation aging

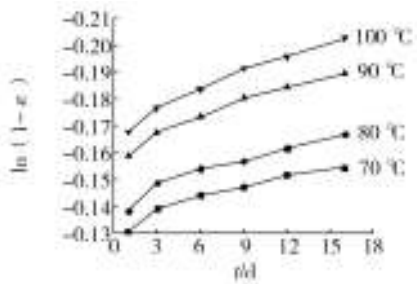

图4　ln(1−ε)与时间t的曲线

Fig. 4　The curves of ln(1−ε) and t

|ln (1−ε)|值越大。试验中发现:氟橡胶在热老化1 d后,|ln (1−ε)|值很大,70 ℃时压缩永久变形率ε值高达12.24%,而后其压缩永久变形增加较为平缓。

根据式(1),当t=0时,1−ε=B。在70 ℃热老化试验中,1−B=0.1114,即氟橡胶在老化前的变形率就已经达到11.14%。分析表明,在热老化初期,橡胶内部旋转弯曲的分子链在受到高温高压的作用下被压缩卷曲,逐渐形成不可逆变形,分子间隙减小,只有少量分子链断裂。以70 ℃为例,老化1 d后,ε=12.24%,其非正常老化作用引起的变形即1−B=11.14%,可以计算在1 d内,橡胶内部正常老化作用引起的变形仅为1.1%。

$$\ln(1-\varepsilon)=\ln B-kt^{\alpha} \tag{1}$$

式中:1−ε为压缩永久变形保留率;B为常数;α为老化常数;k为与温度有关的性能变化速度常数;t为老化时间。

文献[10—13]在研究其它类型橡胶(如耐高温材料硅橡胶等)时,发现非正常老化因素对其影响较小,容易被忽略,但是这种非正常老化因素引起的变形对橡胶密封圈的性能影响很大;如果机械设备在一定条件下诱发高温高压环境,则这种影响在一定程度上会突然降低橡胶的密封效果,容易引发事故。因此,在进行橡胶贮存延寿时,将重点考虑该因素。

3　橡胶密封圈贮存寿命评估

从图4可以看出,ln (1−ε)与时间t明显不呈线性关系,因此式(1)中α不为1,查阅资料可知[14],F108氟橡胶的老化常数为0.368。

令y=ln (1−ε),$x=t^{\alpha}$,α=ln B,$b=-K$,建立线性回归模型:

$$y=a+bx \tag{2}$$

利用最小二乘法,对式(2)进行回归分析,结果见表1,进而得到不同老化温度下性能变化速率K。

针对ln K与1/T进行拟合,如图5所示,拟合的直线方程为ln K=0.573−1679.261/T。将T=298 K代入,得25 ℃时的反应速率K=0.0063,取B=0.8758,得25 ℃下老化动力学方程为:

$$\ln(1-\varepsilon)=-0.133-0.0063t^{0.368} \tag{3}$$

根据密封材料使用要求,若以ε≤26%作为密

表1　不同老化温度下的回归参数值

Table 1　Regression parameter values at different aging temperatures

参数	70 ℃	80 ℃	90 ℃	100 ℃
a	−0.118	−0.124	−0.141	−0.147
b	−0.013	−0.015	−0.017	−0.020
R	0.991	0.981	0.997	0.994
K	0.013	0.015	0.017	0.020
B	0.889	0.883	0.868	0.863

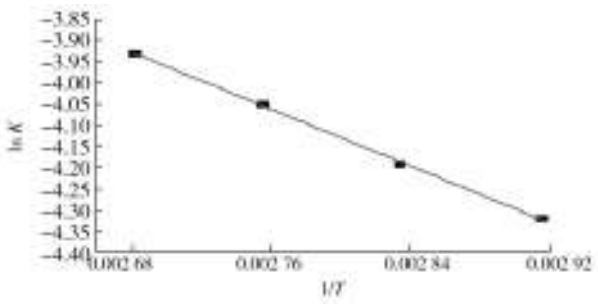

图5　ln *K*与1/*T*的拟合直线

Fig. 5　Fitted curve of ln *K* and 1/*T*

封件贮存时的性能临界值，可得氟橡胶密封件在25 ℃下的贮存寿命*t*=7559 d，约为20.71 a，取安全系数为1.5，则贮存寿命为13.8 a。

4　结论

从材料评估的角度，结合贮存与使用条件，采用热氧加速老化试验方法，研究了贮存时间对氟橡胶密封材料压缩永久变形的影响，以及老化前后的红外光谱特性，得出以下结果。

1）25 ℃下，氟橡胶密封材料压缩永久变形与老化时间的动力学方程为$\ln(1-\varepsilon)=-0.133-0.0063t^{0.368}$。

2）以 $\varepsilon\leqslant 26\%$作为密封件贮存时的性能临界值，当安全系数为1.5时，可预测氟橡胶密封材料的贮存寿命约为13.8 a。

3）红外光谱分析表明，氟橡胶在热氧条件下的老化机理为分子断裂和交联。

4）非正常老化因素引起的变形对橡胶密封圈的性能影响很大，这种影响在一定程度上会突然降低橡胶的密封效果。

参考文献：

[1]　彭兵，肖风亮，李翔宇. 橡胶密封制品[M]. 北京：化学出版社，2009.

[2]　杨高潮，巨增奖，任丽颖，等. 氟橡胶低温性能研究[J]. 特种橡胶制品，2010(5)：29—31.

[3]　穆志韬，邢耀国. 固体发动机密封技术的研究现状与发展[J]. 机床与液压，2004(5)：6—7.

[4]　吴国庭. 密封材料空间环境失效分析[J]. 中国空间科学技术，1997(6)：40—43.

[5]　刘登瑞. 航天飞机的故障和风险[J]. 质量与可靠性，1999(5)：21—24.

[6]　肖琰，魏伯荣，杜茂平. 橡胶加速老化试验及贮存期推算方法[J]. 合成材料老化与应用，2007，36(1)：40—43.

[7]　GB/T 3512—2001，硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验[S].

[8]　GB/T 7759—1996，硫化橡胶、热塑性橡胶 常温、高温和低温下压缩永久变形测定[S].

[9]　GB/T 2941—91，橡胶试样环境调节和试验的标准温度、湿度及时间[S].

[10]　张凯，黄渝鸿，马艳，等. 丁基橡胶密封材料贮存寿命的预测[J]. 四川化工，2004(7)：47.

[11]　林总君，高劼. 不同温、湿度条件下硅橡胶密封圈贮存寿命研究[J]. 海军航空工程学院学报，2009，24(2)：237—240.

[12]　熊渲. 硅橡胶密封材料贮存寿命的预测[J]. 宇航材料工艺，1996(2)：83—87.

[13]　赵丽嵩，刘兵吉. 导弹密封皮碗的可靠寿命试验与评估[J]. 上海航天，1999(2)：20—23.

[14]　魏浩. 高温加速老化试验温度对F108硫化胶老化性能预测结果的影响[J]. 特种橡胶制品，2009，30(5)：48—49.

（上接第14页）

[7]　王永红，鹿中晖，李英志. 线缆金属材料在土壤中腐蚀行为研究[J]. 现代有线传输，2004(4)：82.

[8]　胡士信. 阴极保护工程手册[M]. 北京：化学工业出版社，1999：51.

[9]　曹楚南. 中国材料的自然环境腐蚀[M]. 北京：化学工业出版社，2005：90.

[10]　吕人豪. 全国土壤腐蚀试验网资料选编(第二集)[G]. 上海：上海交通大学出版社，1992：108—110.