

国产合成油对橡胶性能的影响

六二一所橡胶组 五一厂中心试验室

一、前言

航空发动机的发展,要求耐高温、耐负载和耐疲劳的润滑油。在五十年代初,国外出现双酯型合成润滑油时,相应地开始研究与其相适应的橡胶密封零件。根据资料报导,国外对耐合成润滑油的橡胶材料,进行了大量的研究工作。

目前,使用于合成润滑油的橡胶密封材料,有丁腈橡胶、硅橡胶、氟硅橡胶和氟橡胶。丁腈胶作静止密封最高温度 165°C ;硅橡胶作静止密封一般在 100°C ,短时 150°C ;氟硅橡胶长期 150°C ,短期 175°C ;氟橡胶可在 $200\sim 250^{\circ}\text{C}$ 使用。近年来,在氟橡胶方面,继续致力于研究长期耐高温合成润滑油,而且压缩永久变形小的氟橡胶,如杜邦公司以VitonB制成的牌号LD2873,它在Mobil Jet II 润滑油中 200°C 336小时后,其抗张强度为107公斤/厘米²,伸长率为160%,硬度为70,体积膨胀率为18%。

在航空液压系统,国外不仅发展了高温硅醚液压油,而且在民航方面大量使用磷酸酯抗燃液压油,增加了飞机的安全性。作为高温硅醚液压油的橡胶密封材料,已使用氟橡胶。用于磷酸酯抗燃液压油的密封材料,一般为乙丙橡胶、丁基橡胶以及硅橡胶,其中乙丙橡胶比较优越。

我国石油科学研究部门,遵照伟大领袖和导师毛主席“独立自主,自力更生”的教导,根据我国航空工业发展的需要,先后研究成功4104、4109、4050、4106等合成润滑油,以及

4611 磷酸酯抗燃液压油,4602-1 高温硅醚液压油,并且陆续投入生产使用,因此迫切需要进行橡胶与合成油相适应性的研究。现将一些试验研究结果简述如下。

二、试验结果

曾选择七种丁腈胶在合成油中试验,其中包括用丁腈-40配制、以硫黄和促进剂硫化的5480、5471,丁腈-40与丁腈-26混合配制、以过氧化物硫化的64602,丁腈-18与丁腈-26配制、以过氧化物硫化的5073,丁腈-18配制、以过氧化物硫化的5175。两种硅橡胶,包括普通用途的6144和高强度的P-19。氟硅橡胶32-1。三种氟橡胶,包括用F-26-41配制、以胺类硫化剂硫化的7370、7372,以及用F-246配制、以氢醌硫化剂硫化的低压永久变形氟橡胶FX-2。乙丙橡胶为三元乙丙橡胶配制、以过氧化物硫化的8360、8370、8380。

几种橡胶在4109、4050、4106合成润滑油中性能的变化,见表1、2、3;在4602-1航空高温液压油中性能的变化,见表4;在4611抗燃液压油中性能的变化,见表5。

从试验结果可以看出,丁腈胶的丙烯腈含量不同,耐合成润滑油的性能也有差异。丙烯腈含量愈高,耐油性能愈好,如5480、5471、64602等在油介质中膨胀不大。然而,用硫黄硫化的5480、5471耐热性能不好,压缩永久变形也很大,一般只能在 100°C 以下使用,若要求耐 150°C 油,则宜用过氧化物硫化的丁腈

胶 64602 等胶。

丁腈胶可以用于4602-1高温液压油,但收缩比较大,所以配合的密封槽尺寸必需适当。5480、5471在 4602-1 油中 150℃ 性能严重恶化,但45801的性能在150℃尚好。

丁腈胶在磷酸酯抗燃液压油4611中,膨胀很大,不适用。

氯丁胶在合成润滑油中膨胀很大,不适用;在高温液压油4602-1中收缩很大,在150℃下伸长率剧烈降低,压缩永久变形极大。

氟橡胶对合成润滑油及硅醚高温液压油的适应性;比其他的胶种优越。就三种氟橡胶来看,用F246配制的耐油膨胀性比用F-26-41配制的好些。近年来新发展的低压缩永久变形氟橡胶,采用氢醌或双酚AF作为硫化剂。FX-2是用氢醌硫化的,在油介质中仍显示出优越的压缩变形性能,在 4109 油中180℃以下长期性能很好,在 4050 油中200℃也很好,但是在 4109、4106 油中200℃下强度、伸长率下降特别快,而压缩永久变形及体积膨胀性能仍良好。用胶类硫化剂硫化,其强度、伸长率的下降较慢。由此看来,用氢醌硫化的交联键类型C-O和用胺硫化的交联键类型C-N,耐油性能也不一样。为了进一步弄清FX-2在4109油

200℃迅速恶化的原因,将 4109 的基础油及其添加剂的影响做了试验,见表6。结果表明,基础油(癸二酸=2-乙基己基酯与季戊醇酯混合液)加有N-苯基-β-萘胺抗氧剂严重影响FX-2的性能,其它的添加剂三氮茛、硫氮杂蒽、三甲酚磷酸酯虽然对橡胶性能有一定的影响,但比N-苯基-β-萘胺的影响小得多。

氟橡胶在航空抗燃液压油4611(三正丁基磷酸酯、正丁基二苯基磷酸酯及二正丁基苯基磷酸酯混合液为基础油)中,膨胀性很大,不适用。但在工业发电机组及军舰用抗燃液压油(二苯基异辛基磷酸酯为基础油)中,膨胀性很小,氟橡胶可以采用。

硅橡胶 6144,可以在 100℃以下合成润滑油中使用,在150℃只能工作 72 小时。硅橡胶在油介质100℃24小时压缩永久变形为负值,即浸油后取出测量的高度值比原高度大,这是在油中膨胀引起的。高强度硅橡胶P-19比普通硅橡胶6144耐油性差。硅橡胶可以用于磷酸酯液压油。氟硅橡胶可以在150℃合成润滑油中使用,但在硅200℃则发粘。在4611磷酸酯液压油中膨胀很大,不宜使用。

乙丙胶 8360、8370、8380 在4611液压油中,100℃ 200 小时仍有良好的物理机械性能。

表 1 各种胶料在4109润滑油中的性能

胶 号	浸油条件	抗张强度 公斤/厘米 ²	伸长率 %	硬度 邵氏	压缩永久变形 %	重量变化 %	体积变化 %
丁 腈 胶 5073	原 始 值	204	308				
	150℃ 24小时	163	144			17.77	
	72小时	177	148			18.8	
5471	原 始 值	149	560				
	150℃ 24小时	157	472			3.9	
	72小时	154	308			6.1	
64602	原 始 值	182	176	73			
	150℃ 24小时	158	140	68		4.3	5.7
	100小时	144	122	70			
	200小时	105	103	68			

(接表 1)

氟 橡 胶							
7370	原 始 值	170	328	75			
	200°C 24小时	132	370	66	66	7.3	16.4
	72小时	130	376	64	60	9.1	20.0
7370	原 始 值	216	257	75			
	200°C 24小时	164	255	66	47	8.1	16.0
	72小时	135	228	64	53	9.1	19.0
FX—2	原 始 值	251	194	76			
	200°C 24小时	102	125	70	23	5.1	11.0
	72小时	45	88	68	26	6.6	14.0
	150°C 24小时	172	162	67	13	4.1	8.8
	100小时	173	170	70	15		
	200小时	165	187	68			
硅 橡 胶							
6141	原 始 值	42	184				
	150°C 24小时	35	232			13.1	
	72小时	38	248			11.8	
	96小时	36	236			13.5	
6144	原 始 值	86	280	46			
	150°C 72小时	41	193	38	31	11.9	13.7
	168小时	18	250	28	59	13.3	17.0
	100°C 120小时	69	254	44	23	10.1	12.8
	168小时	57	240	44	28	9.7	12.3
P—19	值 原 始	119	668	47			
	100°C 72小时	51	450	26	14	34.0	43.6
	150°C 72小时	32	367	20	21	51.4	65.6
氟 硅 胶							
32—1	原 始 值	52	140	58			
	150°C 72小时	44	184	47		4.0	4.0

表 2 各种胶料在4050润滑油中的性能

胶 号	浸油条件	抗张强度 公斤/厘米 ²	伸长率 %	硬度 邵氏	压缩永久变形 %	重量变化 %	体积变化 %
丁 腈 胶							
5480	原 始 值	138	372	75			
	150°C 72小时	133	76	95	95	0.3	—0.2
	100°C 24小时	156	322	83	55	—2.3	—3.4
	100小时	179	260	83	81	—0.6	—1.0
	200小时	198	296	84	86	—0.1	—0.6
5471	原 始 值	147	450	74			
	150°C 72小时	127	138	72	91	6.1	8.2
	100°C 24小时	159	398	75	71	2.2	3.7

(接表 2)

	100	175	300	70	92	6.3	7.3
	200	183	272	70	92	5.4	7.5
5073	原 始 值	218	224	75			
	150°C 72小时	145	143	62	29	24.2	34.4
5175	原 始 值	145	195	77			
	150°C 24小时	83	134	66	68	36.5	42.0
64602	原 始 值	182	176	73			
	150°C 24小时	159	143	68	32	4.2	5.3
	72小时	156	130	70	39	4.6	5.7
	150°C 100小时	141	137	70	46		
	200小时	99	101	63			
45801	原 始 值	215	180	80			
	150°C 72小时	144	121		13	18.6	24.8
氟 橡 胶							
7370	原 始 值	170	328	75			
	200°C 24小时	136	373	65	61	7.4	16.7
	72小时	124	372	64	64	9.2	20.8
7372	原 始 值	216	257	75			
	200°C 24小时	169	277	64	45	8.4	18.2
	72小时	155	275	64	48	9.7	19.3
FX—2	原 始 值	251	194	76			
	200°C 24小时	199	190	68	17	4.9	11.0
	72小时	209	233	68	16	5.3	10.5
	230°C 24小时	101	95	70	25	8.2	18.9
硅 橡 胶							
6144	原 始 值	86	280	46			
	100°C 24小时	65	220	44	—8	8.5	10.3
	100°C 120小时	65	250	44	1	8.6	11.7
	168小时	60	254	44	12	8.2	10.7
	150°C 72小时	49	198	40	40	11.9	14.9
	168小时	11	214	26	66	10.7	14.1
P—19	原 始 值	119	668	47			
	100°C 72小时	60	478	28	—3	27.7	35.0
	150°C 72小时	32	367	20	21	38.7	48.7
氟 硅 胶							
32—1	原 始 值	52	140	58			
	150°C 72小时	43	160	50		0.4	3.5

表 3 各种胶料在4106润滑油中的性能

胶 号	浸 油 条 件	抗张强度 公斤/厘米 ²	伸长率 %	硬度 邵氏	压缩永久变形 %	重量变化 %	体积变化 %
丁 腈 胶 5480	原 始 值	154	240	85			
	150°C 72小时	108	71	90	95	-0.7	-1.6
5870	原 始 值	142	215	80			
	150°C 72小时	94	74	77	100	6.7	12.2
45801	原 始 值	215	180	83			
	150°C 72小时	158	130	73	26	18.5	24.1
氯 丁 胶 4172	原 始 值	138	233	80			
	150°C 72小时	59	151	54	66	40.5	40.9
氟 橡 胶 7372	原 始 值	186	245				
	150°C 24小时		230				
FX—2	原 始 值	204	172	71		4.4	9.0
	200°C 24小时	157	161	67	20	3.6	7.2
	72小时	99	107	65	22	3.6	7.3

表 4 各种胶料在 4602—1 液压油中的性能

胶 号	浸 油 条 件	抗张强度 公斤/厘米 ²	伸长率 %	硬度 邵氏	压缩永久变形 %	重量变化 %	体积变化 %
氯 丁 胶 4172	原 始 值	138	233	80			
	150°C 72小时	132	57	91	100	-6.2	-8.2
丁 腈 胶 5480	原 始 值	154	240	85			
	150°C 72小时	168	74	91	99	-6.8	-9.0
45801	原 始 值	215	180	83			
	150°C 72小时	200	128	84	46	-3.3	-3.6
5870	原 始 值	142	215	80			
	150°C 72小时	214	9	95	119	-14.5	-17.8
氟 橡 胶 FX—2	原 始 值	186	160	78			
	200°C 72小时	153	148	76	28	0.9	1.8

表 5 各种胶料在4611液压油中的性能

胶 号	浸 油 条 件	抗张强度 公斤/厘米 ²	伸长率 %	硬度 邵氏	压缩永久变形 %	重量变化 %	体积变化 %
丁 腈 胶 45801	原 始 值	215	180	83			
	150°C 72小时	73	97		-50	63.8	78.9

(接表5)

氟橡胶	原始值	180	160	78			
FX-2	150°C 72小时	37	103		40	37.4	73.9
乙丙胶							
8360	原始值	184	260	62			
	100°C 200小时	183	257	60	16	-0.3	-1.1
8370	原始值	200	187	73			
	100°C 200小时	185	182	68	15	4.3	4.1
8380	原始值	200	153	78			
	100°C 200小时	176	151	72	11	4.1	4.0

表 6 4109基础油和添加剂对FX-2氟橡胶性能的影响

油样序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
油样组成	癸二酸二 己基酯	季戊四 醇酯 C ₅ ~C ₈	季戊四 醇酯 C ₆ ~C ₇	混合基础 油 癸二 酸二己基 酯45%, C ₅ ~C ₈ 季戊四醇 酯和C ₆ ~ C ₇ 季戊 四醇酯各 27.5%	混合基 础油 1%N-苯 基- β-萘 胺	混合基 础油 0.1%三 氮茛	混合基 础油 1%N-苯 基-β-萘 胺 0.2%硫 氮杂蒽	混合基础 油 1%N-苯 基-β-萘 胺0.2%硫 氮杂蒽 0.1%三氮 茛	混合基础 油 1%N-苯 基-β-萘 胺0.2%硫 氮杂蒽 0.1%三氮 茛 2%三甲酚 磷酸酯	4109成 品油
原始性能	抗张强度 173 公斤/厘米 ² , 伸长率217%, 硬度69									
200°C72小时油老化后的性能										
抗张强度 公斤/厘米 ²	154	145	141	145	87	137	95	62	90	
伸长率, %	244	218	218	220	134	208	140	108	130	
硬 度	65	65	65	63	64	64	64	64	64	
压缩永久 变形, %	19	20	19	23	24	21	24	27	23	
重量变化 %				4.1	4.3		4.2	5	4.3	
积体变化 %				8.5	9.3		9.1	11	10	
200°C200小时油老化后的性能								180°C200 小时		
抗张强度 公斤/厘米 ²					50				29	129
伸长率, %					87				70	256
硬 度					65				65	65
压缩永久 变形, %					55 有裂纹				47 有裂纹	

(朱兆祥 执笔)