

聚硫型密封胶—XM-28

马 启 元

现代飞机广泛采用整体油箱结构,以充分利用机身、机翼甚至尾翼等结构内部空间贮放燃油,尽可能延长飞机航程。为保证油箱不渗油漏油,除所有构件必须严密配合外,还必须在所有装配面和缝隙涂敷密封材料,以确保结构绝对密封。此外,飞机客舱和驾驶舱都要求保持气密,水上飞机更要求整个机身保持水密,都需要使用密封材料。一架大型飞机使用的密封材料,有时竟达数百公斤。

根据使用要求,飞机密封材料应具有良好的耐老化性、耐油性、一定的强度和伸长率,以及对基体材料的粘附性。此外,为了便于施工,要求密封材料有适当的流动性,有些还要求有一定的触变性,一般都还要求能在常温下硫化。国外从四十年代开始采用聚硫橡胶作飞机的密封材料,以后又发展了液体聚硫橡胶密封材料,目前如波音-707、三叉戟、伊尔-62、超黄蜂、B-52、F-105、米格-21、米格-23等运输机、直升机、轰炸机和超音速战斗机均沿用液体聚硫型密封材料。我国自1962年开始研制液体聚硫橡胶密封材料,至今已有近10个牌号。XM-28密封胶就是在原有牌号基础上,根据新机设计要求研制的,具有良好的施工工艺性能及较好的粘附性能和伸长率。现择要介绍如下。

主要成分和基本性能

为了适应施工时有适当流动性又能在常温硫化的要求, XM-28密封胶采用多组分,在使用前配制而成。组分甲为基料,由交联度为0.5%的JLY-155液体聚硫橡胶以及二氧化硅、

二氧化钛和触变剂等组成,呈白色;组分乙为硫化剂,主要是活性二氧化锰;组分丙为环氧树脂增粘剂(与基料分别包装,目的是为了提
高基料的贮存稳定性);组分丁为促进剂,也作为单独组分,以便借变化用量来调节密封胶的活性期。密封胶经一定时间的常温硫化或加温硫化后的基本性能,见表1。常温硫化时间随环境温度而异,15℃时为28天,25℃时为14天,35℃时为7天,加温硫化为70℃24小时。表中所列机械性能数据为23批的统计值,其他为典型数据。

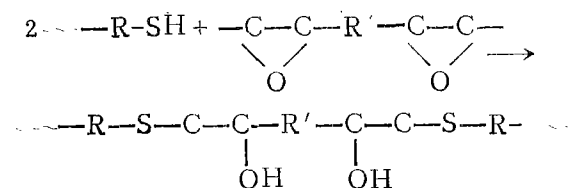
表1 XM-28密封胶的基本性能

性 能	试验结果	
	常温硫化	加温硫化
抗拉强度,公斤/厘米 ²	48.6	50.7
伸长率, %	681	602
永久变形, %	13	9
硬 度, °A	56	53
对阳极化铝合金的 抗剥强度, 公斤/厘米	11.2	11.4
表面电阻, 欧姆	2.3 × 10 ¹¹	
体积电阻, 欧姆·厘米	1.7 × 10 ¹¹	
击穿电压, 千伏/毫米	2	
脆性温度, °C	-42	
低温弯曲	-55°C、4小时, 迅速在 R为50毫米半圆上弯曲, 胶层无裂纹、脱胶和龟裂	
比重 (20°C)	1.42	
银纹效应	对2号有机玻璃不引起 银纹	
腐蚀性能	对铝、镁合金及镀锌钢 不腐蚀	

粘 附 性 能

飞机用密封材料一定要和基体材料有一定的粘附力,才能保证可靠的密封,这也是它与橡胶垫片密封的区别。密封结构在受力情况下变形时,不允许密封胶与基体材料脱开,产生所谓粘附性破坏,而宁可材料本身产生内聚性破坏,特别对油箱结构,要求更为严格。XM-28密封胶与多种材料均有良好的粘附性能,表2所列的测试结果,均为100%内聚破坏。

液体聚硫橡胶本身与金属、玻璃等表面粘附力较低,因而早期使用的密封材料必须先要在基体上施用底层胶。XM-28密封胶含有环氧树脂等增粘剂,可以使它和金属、玻璃等材料表面直接粘合。环氧树脂实际上也是液体聚硫橡胶的硫化剂,生成的羟基赋予密封胶以良好的亲合力:



密封胶对不同材料的粘附性能受硫化温度影响,硫化温度过低(如15℃以下)会降低其粘附性。影响密封胶粘附性的更大因素是被粘附材料的表面性质和状态,必须在选材、表面处理和涂胶施工中给予充分注意。例如,对铝合金表面的粘附性,与表面氧化处理工艺有关,但更重要的是只有新鲜的氧化表面亲合力最大,时间过久表面活性下降,逐渐陈化,因此一般规定应在表面处理后24小时内施工或喷底漆。

密封结构金属表面选用底漆时,应考虑它同密封胶的相容性,国外往往把它作为技术指标规定在密封结构内部防护涂层的规范内。试验证明,环氧、酚醛、环氧-聚酰胺等底漆与XM-28密封胶相容性较好,而对 α -脂肪族聚氨酯黄底漆则有时出现粘附破坏现象。出现这种情况的原因尚待进一步研究,但如底漆表

面先用偶联剂处理则可保证良好的粘附性。对不锈钢等材料表面,也可采取同样的处理措施。

待粘合表面的清洗也应特别注意。用溶剂擦拭一次只能在一个小面积上进行,避免溶剂流淌和自然干涸,并要及时用干净布擦去,防止油污扩大,清洗后要充分干燥。

XM-28密封胶对不同材料的粘附性能,在各种介质长期作用下也是稳定的,即使在高温介质中也不致发生很大的变化,见表3。但在湿热蒸汽(90℃,相对湿度100%)中,对不涂底漆的阳极化铝合金表面会失去粘附力。

表2 XM-28密封胶对不同材料的粘附性能

被 粘 合 材 料	抗剥强度, 公斤/厘米
LY12铝合金, 铬酸阳极化	11.0
LY12铝合金, 化学氧化	8.6
LY12铝合金, 硫酸阳极化	11.0
1Cr18Ni9Ti不锈钢①	10.9
环氧玻璃钢	17.0②
无机玻璃	17.0②
2号有机玻璃①	17.5②
45号钢, 镀锌	17.0②
钢 灰 漆	22.2②
F06-9酚醛底漆	10.0
F06-8酚醛底漆	11.5
5号环氧聚酰胺底漆	12.3
H06-2环氧锌黄底漆	12.9
SF-9环氧底漆	11.3

①表面用偶联剂处理

②90°剥离, 另一面为铝合金

表3 不同介质环境对 XM-28 密封胶
抗剥强度的影响(单位:公斤/厘米)

试 验 条 件	LY12 铝 合金, 阳 极 化	SF-9 底 漆	聚氨酯 底 漆
130℃×100小时空气老化	8.5	—	8.5
120℃×15天空气老化	11.2	—	12.0
120℃×25天空气老化	9.7	—	10.1
100℃×45天空气老化	13.0	—	13.0
130℃×50小时浸2号煤油	9.1	8.9	—
70℃×90天浸2号煤油	10.1	10.3	—
室温浸海水半年	10.6	—	10.8
90℃、100%相对湿度, 22天	粘附破坏	8.3	10.2

耐老化性能

飞机密封材料要求和飞机有同样长的使用寿命, 因此必须具有优异的耐老化性能。评价密封材料的使用寿命, 最可靠的是长期自然老化试验。XM-28密封胶的二十年自然老化试验现已开始进行。但对密封胶进行热空气加速老化试验, 仍是评定材料耐老化性能的主要方法。XM-28密封胶在 80、100、120 和 130°C 空气中老化后抗拉强度和伸长率的变化见图1、图2和表4、表5。可以看出, 在热空气的长时间作用下, XM-28 密封胶的物理-机械性能逐渐下降, 试验温度越高, 下降得越快; 在同一温度下 (120°C 以下), 随着时间的延续, 下降的幅度变缓。总的说来, XM-28 密封胶的耐老化性能是极良好的, 据初步计算, XM-28 密封胶热空气老化温度系数为 2.0, 由此估算常温下的使用寿命将在20年以上。130°C 短时间老化后硬度增高和伸长率降低较显著, 说明是由于结构化加快的缘故。

从图1中 80°C 时的老化曲线还可看出, XM-28密封胶在80°C下最初5天强度逐渐增大,

说明硫化还在继续, 如果硫化温度系数为 2, 那么在常温下达到正硫化点将需要一年时间。

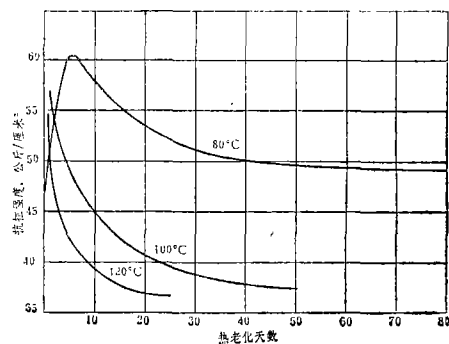


图1 XM-28密封胶在热空气老化后的抗拉强度变化

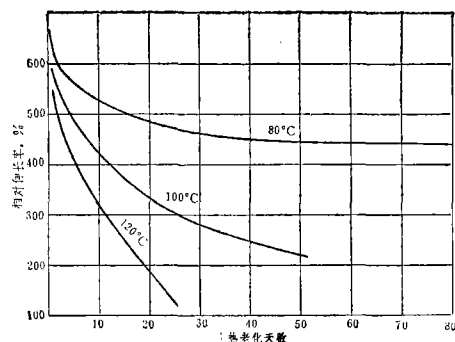


图2 XM-28密封胶在热空气老化后的伸长率变化

表4 XM-28 密封胶热空气老化后性能变化

性能 \ 老化温度 天 数	80°C				100°C				120°C			
	10	25	60	80	5	15	30	45	3	10	15	25
抗拉强度, 公斤/厘米												
阳极化铝合金	12.6	12.2	13.7	13.0	12.3	11.3	12.5	13.0	11.6	11.0	11.2	9.7
聚氨酯底漆	13.2	13.6	14.0	13.3	13.1	13.2	12.3	13.0	11.8	11.6	12.0	10.1
硬度, °A	—	—	—	—	62	—	64	65	—			
永久变形, %	10	8	6	—	10	5	—	4	—			
脆性温度, °C	-41, 不断				-41, 不断				-41, 不断			

表5 XM-28密封胶130°C 热空气老化后典型性能

性能 \ 老化时间	50小时	100小时
抗拉强度, 公斤/厘米 ²	35.0	34.0
伸长率, %	330	280
永久变形, %	4	4
硬度, °A	56	57
抗剥强度, 公斤/厘米	10.0	8.5

耐 介 质 性 能

XM-28密封胶在不同温度下耐各种介质的性能见表6、表7。在常温下，这些介质对密封胶影响很小，温度升高，介质的侵蚀作用就显示出来，其表现主要是溶胀和降解；强度、硬度降低，伸长率、永久变形增大，在严重情况

下，密封胶将变软、发粘。在试验条件下，密封胶的粘附强度变化不大。值得提出的是，刚混炼好的密封胶，在常温下也不会被水、油介质渗透、溶胀，可以在水中或油介质中正常硫化，这一特性将为密封结构的应急修理提供了方便。表6中130℃50小时耐油性能为多批次的统计值。

表6 XM-28 密封胶的耐油性能

性能	试验条件 130°C × 50小时		110°C, 2号煤油		70°C, 2号煤油		120°C × 50	混炼胶在 2号煤油中室 温硫化14天
	2号煤油	1号煤油	100小时	200小时	一个月	三个月	小时, 8号滑油	
抗拉强度, 公斤/厘米 ²	28.6	27.1	28.3	28.5	46.5	37.6	52.4	43.0
伸长率, %	745	649	567	540	620	576	543	667
永久变形, %	16	12	8	12	11	9	4	12
硬 度, °A	42	43	47	40	53	52	54	53
体积变化, %	1.8	1.2	-3.1	-4.6	—	—	—	—
重量变化, %	2.3	2.0	-1.9	-3.4	—	—	—	—
抗剥强度, 公斤/厘米								
阳极化铝合金	9.1	10.6	10.7	9.2	9.1	10.1	10.4	10.0
SF-9底漆	8.9	—	—	—	9.3	10.3	10.6	10.0

表7 XM-28 密封胶耐湿热老化和海水浸泡性能

性能	试验条件 90°C, 100%相对湿度		室温, 海水		
时间	11天	22天	7 天	50天	半年
抗拉强度, 公斤/厘米 ²	33	19.3	38.3	67.6	69.0
伸长率, %	573	658	660	625	636
永久变形, %	12	20	14	12	12
硬度, °A	50	45	54	56	58
抗剥强度, 公斤/厘米					
阳极化铝合金	粘附破坏		8.9	9.8	10.6
SF-9底漆	12	8.3	—	—	—
聚氨酯底漆	12	10.2	9.6	10.4	10.8

工 艺 性 能

密封材料的使用，是在飞机部件组装工序的适当阶段，直接在零部件上涂敷施工，与上下工序的衔接、配合有密切的关系。所以，要求密封胶不仅有良好的物理-机械性能、老化性能和耐介质性能，还必须有良好的施工工艺

性能，必须使用方便，适应性强。XM-28 密封胶在材料状态、涂敷性能和硫化特性等方面，有着较好的工艺特性。

1. XM-28 密封胶由四个组分组成，便于根据使用时的环境温湿度和预期的活性期在使用时调配。密封胶的贮存期较长，一般在九个月以上。基膏（白色）和硫化膏（黑色）有明

显的色差, 很容易鉴别混炼的均匀程度, 为手工调胶提供了方便。混炼后的密封胶为驼灰色, 还可根据需要调配成军绿、深灰、咖啡、铁灰等多种颜色, 在密封胶施工中, 能明显地区别涂胶层次和修补部位。XM-28 密封胶根据施工要求可制成三种类型, 即缝内胶、缝外胶和稀刷胶。

2. 缝外填角密封和紧固件钉头堆胶密封, 要求密封胶有良好的触变性, 在施工压力作用下可注射、刮抹, 在静止时又能保持胶条型面不变。因而在缝外类胶中含有触变剂, 使之具有触变性, 在垂直面或仰面向上涂胶时, 也不致流淌, 钉头密封堆胶时, 工艺纹路清晰, 堆砌胶不变形 (图3), 缝外填角的胶经工具整形, 可获得尺寸准确、光滑流线的表面。缝内胶有良好的渗透、流动性和较长的施工期, 用 Rheotest 型旋转式粘度计测量, 其粘度随切变速率的递增或递减而变化的数值, 要比缝外胶小得多。

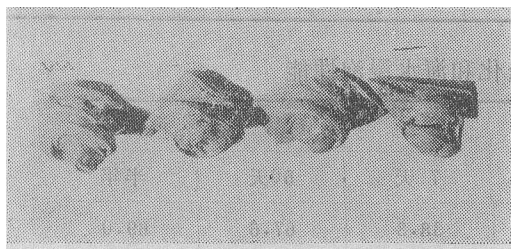


图3 模拟钉头密封堆砌试验实物照片

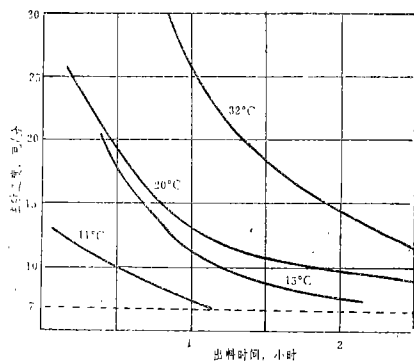


图4 缝外胶在不同温度下的注射试验结果

注: 在20°C以下试验时, 由于混炼下料后密封胶温度较高, 试验中逐渐冷却到试验温度。

3. 施工要求密封胶的最小注射速度为7克/分, XM-28 密封胶在环境温度15°C以上时, 均能在要求的期限内保证适宜的注射性能。图4示出不同涂胶温度下, 缝外胶的注射特性, 试验风压为6公斤/厘米², 风动注胶枪口径为5毫米。

在硫化剂量给定的情况下, 密封胶的注射速度 (由粘度决定) 受两个因素的影响, 一是物理因素——胶的粘-温特性, 二是化学因素——胶的交联硫化。二者均和环境有关, 但效应却相反。粘-温特性的效应是, 温度越低粘度越大, 因而注射速度越小, 温度和粘度成指数关系:

$$\eta_0 = A_e \frac{E}{RT}$$

实测数据表明, JLY-155 聚硫胶和XM-28 基膏的粘度与温度之间存在着这样的关系 (图5), 只是由于基膏有触变性, 其粘度 (粘度

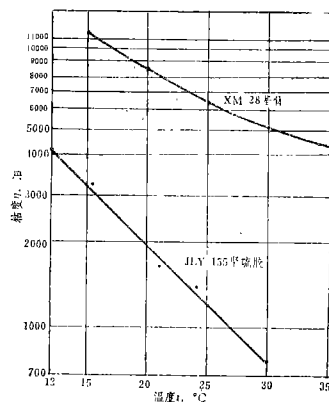


图5 JLY-155、XM-28基膏的粘-温关系

计转速为2.5转/分) 随温度的降低而增大的数值要稍高一些, $\ln \eta - T$ 的关系仅近似于直线。从图5看出, 15°C时XM-28基膏粘度在11000泊以上, 对照图4, 混炼胶的注射速度也较低。与此相反, 密封胶的交联硫化反应随温度的降低而减慢速度, 如不考虑前一因素的影响, 温度越低, 同样出料时间的粘度应较小, 注射速度应较快。实际迁到的是两个因素的综合效果, 而在

一般施工条件下主要反映出来的是物理因素的效果。所以, 为保证良好的注射性能, 环境温度最好在20℃以上, 最低不应低于15℃。

图6是XMQ-1风动注胶枪的照片, 风动开关手柄在枪体上, 装胶筒、枪咀和注塞均为聚乙烯模压件, 可随时更换, 不用清洗。

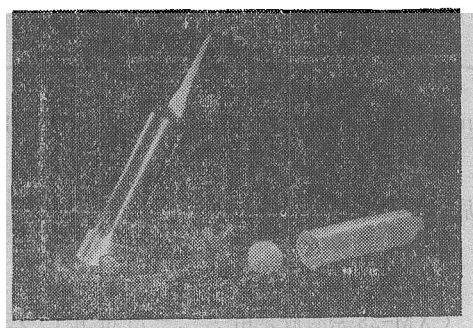
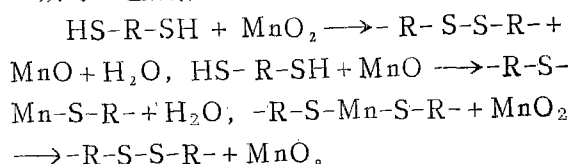


图6 XMQ-1风动注胶枪实物照片

4. 密封胶的不同工艺期限, 实质上是硫化过程中达到不同硫化程度所需要的时间。XM-28密封胶的硫化过程, 从四个组分混合后即开始, 随后粘度逐渐增大, 失去流动, 最后由粘流态变为坚实的弹性体。所谓活性期, 实际上是密封胶逐渐交链增稠到开始胶凝产生回弹, 失去可涂敷、刮抹的性能, 即硫化效应达到这个阶段所需要的时间。因而活性期又可称为涂敷期限。再进一步硫化, 密封胶向最初的弹性体过渡, 逐渐丧失可塑性, 以至在铆枪压力下难以在夹缝中迅速变形, 硫化到这个程度所需要的时间, 称为施工期(又称铆装期限)。对缝外胶来讲, 硫化到表面失去粘性, 贴上的聚乙烯薄膜能干净地揭下来, 硫化效应到这个程度所需的时间, 称为不粘手期, 在工艺上, 涂胶部件就能进行下一道工序(搬动、钻孔等); 密封胶硫化达到起码硬度(30°A)时, 密封件将可以抽真空和充压, 达到这个状态所需的时间, 在工艺上称为起码硫化时间。

根据聚硫橡胶的硫化机理(见下式), 影响硫化速度的因素除温度、湿度外, 主要决定于促进剂的加入量, 适当减少或增加其用量, 即可调节硫化速度, 也就能调节其活性期、施

工期等工艺期限。



XM-28密封胶工艺期限的可调节范围较宽, 以基膏128份(重量份, 下同), 促进剂的加入量为0.1~1.5, 活性期可在 $\frac{1}{2}$ ~8小时或更长期限调节。表8列出了在23~24℃时活性期与促进剂对应用量及硫化胶的基本性能。

表8 促进剂用量对密封胶性能的影响
(23~24℃)

促进剂用量, 重量份	0.1	0.2	0.3	0.4
活性期, 小时	8	4	3.5	3
抗拉强度, 公斤/厘米 ²	43.6	42.5	44.4	44.2
伸长率, %	682	672	668	662
抗剥强度, 公斤/厘米	9.5	10	11	10

5. 在密封胶硫化系统给定的情况下, 影响工艺期限的主要因素是环境温度。达到一定硫化效应E(如产生回弹)所需要的时间 $\Delta\tau$ (如活性期), 与硫化温度 t 的关系, 可参考橡胶硫化效应的经验式:

$$\Delta\tau = E \cdot K \frac{t_0 - t}{a}$$

K——硫化温度系数(一般为2左右, 随胶料而异);

t_0 ——规定硫化效应所采用的温度(如为25℃);

a ——计算K值所选用的温度阶差数(~6)

如以活性期为例, 温度每下降6℃, 活性期将延长一倍。实际上湿度、原料变化等因素也会有影响, 只有在不同的恒温恒湿条件下,

用不同的胶料进行试验,才能更准确地确定K值。

6. XM-28 密封胶在常温下达到正硫化点,需要很长时间,前面已经提及。但在较短的时间里(一般在三星期内,随温度而异),密封胶即可达到足够的物理-机械强度。当然,促进剂用量过少,温度过低,这个时间还得延长。实际上,在飞机零部件制造过程中,并不需要达到正硫化点。如采取加热措施,主要目的应是使其较快达到起码的硫化程度,不致影响下一道工序的进行,并不需要达到正硫化点,因为在常温下,密封胶还会继续硫化,终将达到要求的技术性能(见表9)。技术文件上规定70℃×24小时等试验条件,只是为了缩短检验周期,并非硫化的必要条件。此外,对硫化程度的掌握,必须适当。实践表明,缝内密封胶后,由于胶流动性较大,如此时急于铆装,容易在铆枪冲击力下溅胶,沾污产品和工具,造成铆枪顶把打滑,铆钉墩头歪斜、开裂等,

表9 硫化时间对硫化程度的影响

时间,天 性能	7	15	50	半年
抗拉强度,公斤/厘米 ²	36	43	65	69
伸长率, %	770	730	620	570
永久变形, %	18	16	12	8
硬度, °A	45	50	56	58

还可能会造成缝内缺胶,严重影响密封铆接质量。所以铆装的时间不宜过早,最好在活性期以后,施工期以内进行。

(XM-28 密封胶是由六二一所和五七〇三厂、七〇八设计院共同协作研制的,已中试生产23批,并于今年四月通过部级鉴定,可以生产、使用。本文综合了三个单位的有关试验结果。参加这项研制工作的主要有周玉铭、浦荣生、郭玉英、刘万才、沈聿玲、虞明强、王宝兰等同志。)

(上接第27页)

七、结 论

挤压半成品的粗晶环是由于挤压变形不均匀引起并在淬火加热过程中形成的。粗晶组织的本质是发生了聚集再结晶,消除了变形组织。

粗晶组织使纵向强度、周期强度、弯曲疲劳等性能降低,但对横向性能影响不大。由于粗晶组织的不利影响,应当尽量避免及控制(可采取压低淬火温度缩短淬火保温时间等)。

表6 LY12 铝合金型材不同组织的板状弯曲疲劳

试样状态	批 号	取样部位	频 率 次/分	循环应力 公斤/毫米 ²	循环次数, ×10 ⁴		
					细晶组织	粗晶组织	部份粗晶
CZ	254	横 向	1400	25	7.9	4.0	7.5
					8.0	6.0	
	02-29	纵 向	1400	25	9.0	5.2	7.1
					9.2	5.2	8.4