

# 三种硬度等级的氟橡胶

## ——介绍FX-4、FX-5、FX-6胶料

张洪雁 路普春 谭光志

### 一、前言

近代航空工业对高温密封橡胶提出两点要求：一是要求材料在长期高温环境下有良好的弹性，二是与密封介质有满意的相容性。特别是在液压、滑油系统改用双酯和多元醇酯润滑油后，许多胶料都不适应这些介质，仅有氟、氟硅橡胶能兼顾这两方面的要求，因而近年来一些高速飞机上，如AN20M、37 $\phi$ 2C、37 $\phi$ 3C、JT-3D、斯贝等发动机的滑油系统都大量使用了氟橡胶密封件，其使用效果良好，延长了整机的使用寿命。

航空橡胶密封件品种很多，其使用条件也不尽相同。高压活动部位为防止胶圈的啃伤，需要抗挤压性好、硬度较高的胶料，一些电缆套管和密封垫片则需要易于成型和便于装配、硬度较低的胶料。为满足飞机和发动机各种密封件的需要，我们参考了国外不同硬度等级氟橡胶的标准，于1978年初步研制成FX-4、FX-5、FX-6（邵氏硬度65、75、85）三个硬度等级的低压缩永久变形氟橡胶。经在发动机滑油系统和深井检波器上试用结果良好，现已鉴定定型批量生产，适于制做长期在-40~180℃石油基、合成酯类油系统和250℃空气中工作的活动和固定密封件。

### 二、硫化胶的物理机械性能

为了改善胶料的耐压缩性能和贮存稳定性，必须选择高效能低挥发性的硫化系统。1970年美国杜邦公司研制出VitonE-60C氟弹

性体，具有良好的模压和贮存性能。据推测，系使用了双酚AF-苄基三苯基氯化磷硫化剂。因而本研究首先是合成这种硫化系统，配方试验表明这种硫化剂能够起到降低压缩永久变形和改善工艺性的作用。在此基础上开展了生胶的选择，组分配比试验，改善模压工艺性和调整硬度等工作，最后采用国产F<sub>246</sub>、F<sub>26</sub>和低门尼粘度F<sub>246D</sub>生胶、氧化镁、氢氧化钙、碳黑和上述硫化系统配制成本胶料。其硫化胶的物理机械性能如下：

#### 1. 胶料的强伸性能

双酚AF-苄基三苯基氯化磷硫化剂的硫化速度快，交联密度高，因而与胺类硫化胶相比在强伸性能上表现为：定伸模数和高温强力增高，扯断伸长率和撕裂强度降低。三种胶料的定伸模数在80~150kg/cm<sup>2</sup>而胺类胶料仅有30~40kg/cm<sup>2</sup>其伸长率降至100~200%。由于胶料中承受载荷的交联键的增多，高温强力要比同硬度的胺类硫化胶提高5~10kg/cm<sup>2</sup>。高模量低伸长的胶料，其撕裂强度低，对裂口也比较敏感，因而在零件的生产和装配时应十分细心。

#### 2. 耐热老化性能

氟弹性体是以C—C键为主链，C—F键为侧链的高分子聚合物。由于C—F键能高达107千卡/克分子，负电性强的氟原子直径接近C—C键长，它对主链有屏蔽作用，因而氟碳弹性体具有优异的耐热、耐化学介质性能。

三种胶料在长期高温下强度变化如图1。试验表明，胶料在200℃、250℃、300℃下强度的衰减程度是不同的，老化温度愈高衰减速度愈快。在相同温度下三种胶料强度的衰减速度

表 1 胶料的强伸性能

性 能	FX-4	FX-5	FX-6
	4	5	6
硬度, 度 (邵氏)	66	74	87
抗拉强度, $\text{kg/cm}^2$	197	233	227
扯断伸长率, %	217	165	104
永久变形, %	7	6	5
撕裂强度 (起始型), $\text{kg/cm}^2$	16.9	13.8	24.5
150°C 下抗拉强度 $\text{kg/cm}^2$	35	—	59
200°C 下抗拉强度, $\text{kg/cm}^2$	24	35	52
250°C 下抗拉强度, $\text{kg/cm}^2$	22	32	49

基本相近, 这是选用了相同的生胶和硫化系统的缘故。氟橡胶大约在 250°C 时有微量裂解产物放出, 在 320°C 以上这种反应变得急剧。热老化作用的前期以降解反应为主, 表现在胶料的强度和硬度降低, 伸长率增加。对于三元氟共聚物这种情况更为明显。老化后期主要是结聚反应, 所以 300°C 老化 100 小时后强度和伸长率都急剧降低, 而硬度增高。如果按强度衰减 50% 的时间来测定耐热性, 那么上述胶料在 200°C 下可连续工作 3000~3500 小时; 250°C 下连续工作 1500~2000 小时; 300°C 下为 100~130 小时。它能满足航空发动机对密封橡胶的耐热性要求, 也是其它胶种所不能相比的。

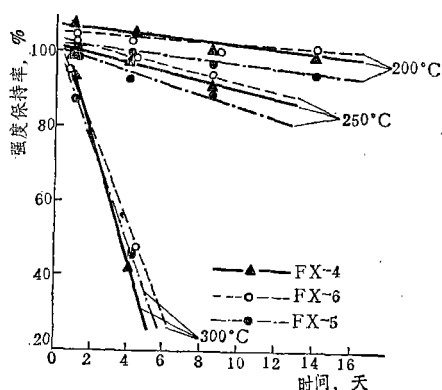


图 1 高温对胶料强度保持率的影响

氟橡胶是一种饱和型高分子材料, 它具有极好的耐臭氧、氧、光老化性能。氟橡胶置于 38°C 下臭氧浓度高达 100ppm 空气中一年, 弯曲试样的表面也不会出现裂纹。在国外氟橡胶

作为不受贮存期限限制的胶种, 如果在可用氟胶料的部位更多使用它制造零件, 将会极大地延长零件的使用寿命和贮存期限。

### 3. 耐航空油料性能

氟橡胶对各种航空油料的配伍性能见表 2。胶料在石油基油料中的重体变化分别为 1~4%、2~7%, 经 200 小时油老化后强伸性能的保持率在 85~95%。在合成酯类油中其重体变化分别为 5~7% 和 10~15%, 油老化 200 小时后强伸性能可保持在 50% 以上。但在温度高于 180°C 时, 其性能衰减较快, 这是因为高温下酯类油酸值急剧增高, 促使氟橡胶酯解的结果。如果间断使用或定期换下酸值增高变质的油料, 这种作用将大为减轻。实践表明上述胶料在发动机滑油系统工作 200 小时后性能良好, 完全满足使用要求。虽然氟橡胶耐合成酯类油性能要比其他胶种好, 但在高于 180°C 长期使用仍不够理想, 因而研究一种耐酯类油和高芳香烃燃料的胶料仍是当前急需解决的问题。

优异的耐热、耐介质性能是氟橡胶作为高温密封橡胶最有利的条件, 但其分子链僵硬, 低温性能较差。FX-4 脆性温度为 -36°C, TR-10 回缩温度为 -12°C, FX-5 脆性温度为 -30°C、FX-6 为 -13°C。氟橡胶的使用温度通常不低于 -40°C, 故广泛用于滑油系统。至于更低的温度主要依使用条件、工作状态和密封要求而定。最近美国空军材料试验室采用改善了低温性能的氟弹性体 Viton GLT, 完成低温 -54°C 液压密封试验, 顺利通过 MIL-R-83485 新标准。

### 4. 耐压缩性能

脂肪族胺类及其衍生物硫化时生成 C—N 型交联键, 这种化学键的耐热性差, 在 200°C 以上高温压缩时, 原来的交联键部分被破坏, 同时又与变形后邻近的大分子进行交联, 因而胺类硫化胶压缩永久变形大, 密封效能差。季磷盐—芳香族二元酚硫化胶, 不但交联密度高, 而且生成热稳定的醚键, 从而改善了胶料高温下的耐压缩性能。

表 2 FX 4、5、6 氟橡胶耐航空油料的性能

性 能	FX-4		FX-5		FX-6	
	浸 渍 时 间, 小 时					
	24	200	24	200	24	200
150°C RP-1燃油浸渍后						
老化系数Kd (按抗拉强度计)	0.89	0.77	0.83	0.82	0.93	0.86
Ks (按伸长率计)	1.1	0.93	1.05	0.98	1.38	1.03
硬度H (邵氏)	64	62	72	70	83	82
重量变化 ΔW, %	3.7	3.3	3.0	3.0	2.7	2.5
体积变化 ΔV, %	7.1	6.5	7.1	6.2	5.5	4.7
150°C HP-8油浸渍后						
Kd	0.94	0.93	0.96	0.88	0.97	0.95
Ks	1.04	0.98	1.1	0.99	1.27	1.23
H	64	62	73	72	86	82
ΔW	1.1	1.2	1.1	1.3	1.1	1.2
ΔV	1.4	0.8	2.4	1.5	2.0	1.3
150°C YH-12油浸渍后						
Kd	0.96	0.87	0.88	0.86	0.96	0.92
Ks	1.27	1	1.16	1.05	1.33	1.32
H	63	62	72	72	84	84
ΔW	2.2	2.0	1.8	2.0	1.4	2.0
ΔV	3.9	3.3	4.5	3.5	2.8	3.5
180°C 4109油浸渍后						
Kd	0.71	0.21	0.79	0.25	0.87	0.26
Ks	1.1	0.42	1.11	0.51	1.18	0.65
H	60	58	66	67	80	78
ΔW	5.6	7.6	4.1	6.8	5.4	7.7
ΔV	10.8	14.8	10	14.0	11	15.3

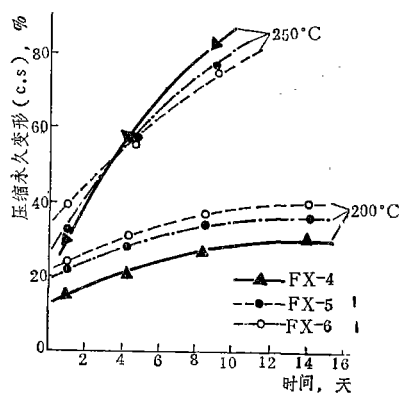


图 2 胶料压缩永久变形和时间的关系

在耐压缩性能上, 采用季 磷盐—双酚 AF 的胶料要比季 铵盐—氢醌系统 (FX-2) 和双肉桂叉 1.6 已二胺 (如 7270、7271) 胶料又有明显的提高 (如图 2)。例如在 200°C 下压缩 1000 小时后, FX-4、FX-5 胶料的压缩永久变形 (C.S 值) 在 50% 左右, FX-2 为 75%, 而胺类硫化胶 24 小时后 C.S 值超过 50%。现 FX-4、FX-5 基本达到了 Viton E-60C 200°C × 1000 小时 C.S 值 50~55% 的水平。

胶料在各种航空油料中的 C.S 值如表 3。三种胶料在航空油料中除具有良好的物理机械

表 3 胶料在航空油料中的压缩  
永久变形 (%)

介 质	FX-4	FX-5	FX-6
RP-1燃油内			
150°C×24小时	3	11	11
150°C×200小时	6	13	12
HP-8滑油内			
150°C×24小时	9	11	16
150°C×200小时	11	21	16
YH-10液压油内			
150°C×24小时	8	14	15
150°C×200小时	10	19	20
4109合成油内			
180°C×24小时	11	17	15
180°C×200小时	16	—	26
200°C×100小时	17	21	28

性能外,还具有极低的C.S值,甚至比最好的丁腈橡胶还要好得多。

### 5. 对金属的腐蚀性

将硫化胶片与金属紧密贴合,在200°C下经200小时热空气老化后,胶料对金属的腐蚀情况是:三种胶料均使所接触的45#、Ly12铝合金表面光泽变暗失光,此外并未发现其他腐蚀斑痕,可以认为上述胶料对钢和铝合金无腐蚀作用。在实际使用和胶料混炼以及硫化工艺中也未发现对炼胶机和硫化模具产生腐蚀现象。

## 三、胶料的工艺性能

FX-4、FX-5、FX-6胶料是在开放式炼胶机炼制的。它的炼制工艺与丁腈、氯丁、天然橡胶基本相近,因而通用橡胶所用的机械设备都适用。由于氟弹性体的内聚能高和配合技术上的特殊性,因而这种胶种的模压流动性较差、收缩率大、粘接工艺比较困难,并且需要二段硫化(烘箱硫化)来进一步改善胶料的物理机械性能。现就硫化、粘接、贮存等性能分述如下:

### 1. 硫化工艺

胶料在硫化前应先在炼胶机上进行返炼。其工艺为:胶料先在3~4毫米辊距的炼胶机上通过几次,待胶料变软后锁紧辊距薄通10~15次,薄通后的胶料按压制零件的尺寸辗成合适厚度的平滑胶片,再剪成所需的坯料。最好采用冲刀和划刀或挤出管材制成与所压零件相近的连续型坯料。

胶料的硫化过程分两个阶段:压机硫化和烘箱硫化。压机硫化条件为:温度为 $175 \pm 3^\circ\text{C}$ ;压力应保证模具单位面积超过 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ ,硫化时间为15分钟。如果零件截面厚度超过6毫米,则每增加2毫米时间延长5分钟。压制含有金属嵌件制品时,可以根据胶粘剂或表面处理剂固化速度硫化时间可适当增加。清除胶边的零件,装在芯棒或平放金属板上,放到带有鼓风装置的烘箱内继续二段硫化。其处理条件为:1小时内从室温均匀升至 $160^\circ\text{C}$ ,其后以每小时 $50^\circ\text{C}$ 速度均匀升至 $250^\circ\text{C}$ ,在此温度下保持8小时,其后关闭电源自然冷至室温。整个硫化过程应保证连续鼓风,另外零件应避免挤压或放置不平产生的变形。

胶料的模压收缩率除受原材料质量、配方和工艺等因素影响外,零件的几何形状和尺寸也影响收缩率的大小。一般而言,季磷盐硫化胶要比胺类硫化胶有较小的收缩率,而且随着填料量的增加收缩率也减小。另外内径大的胶圈要比内径小的胶圈收缩率大些。从长条( $100 \times 20 \times 6\text{mm}$ )试样测知:FX-4胶料的收缩率约2.7~2.9%;FX-5为2.4~2.6%,FX-6约为2.2~2.4%。

胶料的硫化曲线表明:双酚AF-苄基三苄基氯化磷属于后效性硫化剂。硫化诱导期内胶料的粘度无明显的变化,经2~3分钟后粘度才急剧增高,所以这种硫化剂要比胺类硫化胶有较好的模压工艺性。为考查胶料的模压性能压制了 $\phi$ 内径11~31.5毫米四种规格的胶圈。FX-5胶料压制了304件,总的废品率为11.1%,其中由于杂质和流动性不足造成的废品率为4.1%,余下为启模、清除胶边时损坏和厚度

超差引起的。FX-6胶料压制了325件，总的废品率为25%，其中由于杂质和流动性不足造成的废品率为16.7%，操作因素为9.3%。FX-4胶料虽然采用高门尼粘度生胶，但碳黑量少，其模压工艺性与FX-5相近。只要经过熟悉和掌握氟橡胶模压工艺特点并细心操作，FX-4、FX-5的废品率降到10%以下，FX-6降到15%以下是完全可能的。

2. 粘接工艺

这三种胶料采用热硫化方法能够与钢、铝、钛合金牢固的粘接。一种粘接方法是采用金属粘接表面酸洗处理配用 FXY-2 底胶，另一种是采用 FXY-4 表面处理剂。前者工艺比较复杂，粘接稳定性略好。由于三种胶料采用同种硫化剂，其粘接性能也很相近。FX-5 胶料与各种金属的粘接性能如表 4。

表 4 FX-5与金属的粘接性能

性 能	粘接方法 金 属	采用FXY-4表面 处 理 剂			酸洗处理配 用 FXY-2 45#钢	注
		45#钢	铝合金	钛合金		
原始扯离强度, kg/cm <sup>2</sup>		35	33	31	58	橡胶层破坏
200°C×200小时空气老化后 扯离强度, kg/cm <sup>2</sup>		38	31	24	50	橡胶层破坏
150°C×200小时RP-1燃油老化 后扯离强度, kg/cm <sup>2</sup>		43	49	41	47	橡胶层破坏
150°C×200小时YH-10油老化 后扯离强度, kg/cm <sup>2</sup>		54	57	46	47	橡胶层破坏
150°C×200小时HP-8油老化 后扯离强度, kg/cm <sup>2</sup>		53	54	53	53	橡胶层破坏
180°C×200小时4109油老化后扯 离强度, kg/cm <sup>2</sup>		26	29	32	41	部分橡胶层和部分从金属表面破坏

3. 混炼胶的贮存性能

双酚AF的熔点为160±2℃，苯基三苯基氯化磷为317~319℃，因而贮存过程中硫化系统的挥发量少吸潮性低，硫化活性比较稳定。将混炼胶碾成3~4毫米厚的胶片，在无包装情况下悬挂于库房内，全年温湿度在5~30℃和40~90%的范围内。贮存过程中性能变化如图3。胶料经一年贮存后它的硬度基本无变化，强度略有降低，伸长率和压缩永久变形有所增加，但性能变化范围不超过10%。硫化过程中也未

出现胶料粘模和流动性变差等现象。在采用双层塑料袋密封包装情况下，一年内三种胶料的性能是稳定的。

四、使用情况

在五年的试产中，三种胶料应用于飞机、船舶和石油勘探仪器上取得了良好的使用效果。FX-4胶料的密封件使用在波音707机JT-3D发动机滑油系统，工作压力4.2公斤/厘米<sup>2</sup>，工作温度为-40~143℃，介质为飞马Ⅱ号油(Mobile Oil JetⅡ)，使用超过600飞行小时现继续再使用。在三叉戟飞机恒速器上，有88项密封件是采用FX-4胶料，其中包括七件金属嵌件密封皮碗，工作介质为Castrol-325合成油，飞行近1000小时没有出现任何问题。子爵号飞机螺旋桨部位也使用该胶

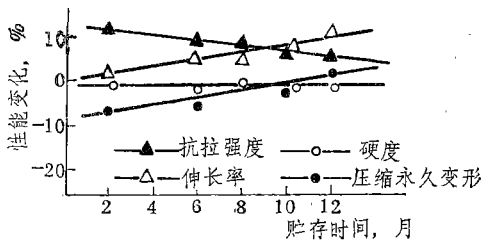


图 3 贮存中物理机械性能的变化

# 新型航空氯醇橡胶薄膜

吴荣煌

橡胶薄膜是飞机、发动机调节控制系统使用的关键性敏感元件。多年来,国产航空橡胶薄膜,特别是以5266和5870丁腈橡胶为基、特种棉布为骨架的薄膜,由于丁腈橡胶本身的耐老化能力差,加上使用的骨架棉布厚度、纺织密度和表面平整度每批次不同以及断头、断线的存在,使薄膜在贮存和使用过程中极易产生鼓泡、离层、渗漏、龟裂和耐压爆破强度低等质量问题,不仅满足不了飞机发动机提高性能和延长寿命的要求,而且在保证贮存使用期内也经常出现问题,成为当前影响飞机、发动机使用和延寿的关键技术问题之一。

六十年代中期国际市场上出现了新型的氯醇橡胶,由于它的独特性能和低廉成本很快引起人们的重视,纷纷研究它的使用范围。七十年代初,我国也开始试制和生产这类新型的氯醇橡胶,并用来试制新型的航空橡胶薄膜,经过几年的努力,结果证明了氯醇橡胶及其薄膜具有优良的性能,能够初步满足各类航空产品使用和延寿的要求,并有可能完全取代现有

料压制的密封件,使用效果良好。采用FX-4胶料压制的密封件装于涡喷型发动机滑油系统,工作介质为4109合成酯类油,在厂内进行197和235小时长期试车,发动机密封性良好,未发现泄漏现象。

FX-5胶料主要用于直升机滑油系统,与4051合成酯类油有良好的适应性,三年内共飞行了655小时,现仍在使用中。该胶料还装于国产五千吨级油轮尾部推进器上取得满意效果。

这三种胶料还成功用于DJ-8型石油钻井检波器的密封。其工作温度200~250℃,压力1200~1500kg/cm<sup>2</sup>,除高温高压作用外,还接触腐蚀性的泥浆和H<sub>2</sub>S气体。采用胶类胶料(如7372)一次使用后变形达70%以上,而采用该

的丁腈橡胶薄膜。这里将着重叙述氯醇橡胶及其薄膜的性能特点和使用要求。

## 一、氯醇薄膜的结构特点和基本性能

材料的性能与材料本身的分子结构是紧密相连的,氯醇橡胶通常由三种方法聚合而成,即由环氧氯丙烷均聚而成的均聚型氯醇橡胶;由环氧氯丙烷与环氧乙烷大致等克分子共聚而成的二元氯醇橡胶和由环氧氯丙烷与环氧乙烷、环氧丙烷大致等克分子共聚而成的三元氯醇橡胶。与丁腈橡胶结构比较,它具有二个明显的结构特征:(1)橡胶分子主链上为不含双键的醚型结构。(2)橡胶分子的侧链含有极性很强的氯甲基,因而所形成的橡胶具有许多独特的特点:

1. 优异的耐臭氧、耐氧化性能;
2. 良好的耐各种介质油和化学溶剂的性能;
3. 良好的耐热性能。

此外,均聚型氯醇橡胶透气性比现有的任胶料变形量不大于20%。现该检波器已应用在我国第一口6011米和7200米超深井的探测中。

FX-4、FX-5、FX-6三种硬度等级的氟橡胶除具有优异的耐热、耐介质和良好的物理机械性能外,由于采用新型硫化系统,因而胶料的耐压缩永久变形比FX-2胶料有所改善,基本接近国外Viton-60C弹性体的性能水平。另外模压工艺性和混炼胶的贮存性能也均有明显的改善。三种胶料的硬度范围为58~88度(邵氏),基本可满足航空工业所用密封件的硬度要求。因而该胶料的研制成功,对老机种所用材料的更新换代,延长使用寿命和翻修期限,对大推重比发动机的设计选材都是很有价值的。