

# 美国 MIL—P—83461胶料与国产

## 5080胶料配方技术分析对比

朱兆祥

### 一、前言

美国 MIL—P—83461B “改进在135℃工作性能的耐石油基液压油预成型密封圈”规定的材料，反映美国目前用于液压系统橡胶材料的新水平。在此之前使用的规范 MIL—P—25732工作温度范围为 -54~+135℃，但在135℃工作寿命仍满足不了要求，往复动密封模拟试验在135℃只70,000次循环，而MIL—P—83461B密封圈可达110,000次。

我国现行航空液压系统主要橡胶材料508<sup>0</sup> (HG6—878—76)，长期用于-50~+125℃，短期150℃，在航空产品上工作要求寿命250小时。本文就MIL—P—83461B胶料与5080胶料配方技术作些分析，以供今后配方时参考。

### 二、MIL—P—83461B胶料与5080胶料配方成分

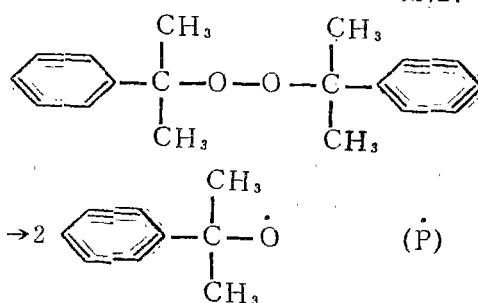
两种胶料配方成分（份数）见表1。

表 1

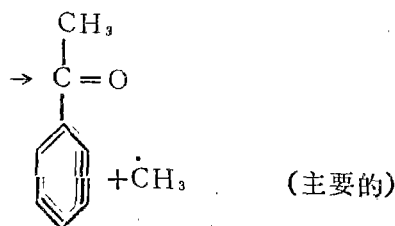
MIL—P—83461B		5080	
丁腈胶 (Chemigum N917)	100.0	丁腈-26	90.0
MgO	5.0	丁腈-18	10.0
ZnO	5.0	硬脂酸	2.0
炭黑N330RAF	40.0	ZnO	5.0
炭黑N550FEF	35.0	喷雾炭黑	90.0
防老剂 Aminox	1.5	防老剂 AH	2.0
抗氧剂 ZMB	1.5	(或RD)	
癸二酸二丁氧乙酯	10.0	癸二酸二辛酯	10.0
壬二酸二异辛酯	10.0	硫化剂 DCP	2.0
硫化剂 Varox	3.5		

### 三、两种配方技术分析

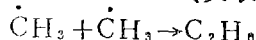
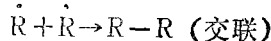
上述两种胶料的配方技术有共同点，也有较多的差别。一个共同点是获得耐热良好的丁腈胶料，同时兼顾耐寒耐油性能，选用生胶的丙烯腈含量在中等以下。美国Goodyear公司生产的Chemigum N917含丙烯腈24%以下，我国5080胶料的生胶为90份丁腈-26加10份丁腈-18混合，改善耐寒性。丙烯腈含量高，耐热耐油性能好，但对耐寒性不利。另一个共同点是采用过氧化物硫化剂，以期硫化橡胶获得热稳定的碳-碳交联键，碳-碳的键能为62.8kcal/mol，比单硫键或双硫键高。过氧化物硫化过程属于自由基交联形式，如DCP硫化：



枯基氧游离基

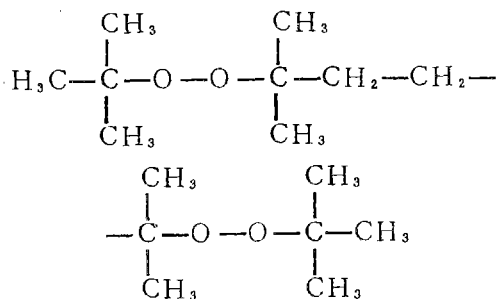


主要反应



碳-碳交联的橡胶耐热性好, 压缩永久变形小, 耐寒性也较好, 有利于作密封零件, 但是C-C键是刚性键, 拉伸不易取向, 强度、伸长率、抗撕裂均不如双硫键的橡胶。

MIL—P—83461采用Varox硫化剂〔2,5—二甲 基—2,5双(叔丁基过氧)己烷〕, 分子结构式:



双2, 5硫化剂 理论活性氧量 11.02%, 活化成 36.0 kcal/mol, 分解温度(半减期1分钟) 179℃, 半减期10小时 118℃。5080胶料采用 DCP (二枯基过氧化物), 其理论活性氧量 5.92%, 活化成40.6kcal/mol, 分解温度(半减期1分钟) 171℃, 半减期10小时 117℃。过氧化物分解温度与时间的关系如下:

分解温度与时间	分解量 (%)
半减期 (分) ×1	50
×2	75
×3	87.5
×4	93.8
×5	97
×6	98
×7	99

由上可见, 双2,5硫化剂含氧量比DCP高, 配合用量可以少些。双2,5硫化剂 气味很小, 而DCP则有臭味。5080胶料硫化 条件151℃40分钟, MIL—P—83461 B胶料硫化条件188℃4分钟, 后者时间短效率高。硫化温度、时间与压缩永久变形的关系如图1。从图中可见DCP的压缩永久变形性能比双2,5好, 就硫化温度而言, 180℃的压缩永久变形比150℃的小。

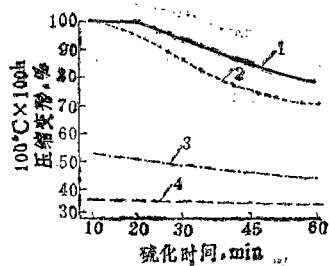


图 1 过氧化物硫化胶压缩变形与硫化温度、时间的关系

双2,5	DCP
1—150℃	3—150℃
2—180℃	4—180℃

MIL—P—83461 B配方技术特点是, 采用“双配合”, 即活性剂 ZnO与MgO, 补强剂炭黑N330RAF与炭黑N550FEF, 防老剂Amino-ox (丙酮和二苯胺 高温反应物) 与抗氧剂 ZMB (2-硫醇基苯并咪唑锌盐), 耐寒增塑剂癸二酸二丁氧乙酯与壬二酸异辛酯。这种做法可取长补短, 提高效能。

活性剂 ZnO与MgO 各 5 份, 可以提高硫化速度, 增加过氧化物的交联密度, 改善压缩永久变形性能 及耐热性。ZnO的工艺性能比 MgO好。

补强剂 为高耐磨炉法 炭黑N330RAF, 平均粒径范围26~30nm, 氮吸附比 表面积83m<sup>2</sup>/g, 在配方中加入40份, 不仅可以提高硬度和强度, 而且使制造的密封圈具有优良的耐磨性能。快速压出炉法 炭黑N550FEF, 粒径 40~48nm, 氮吸附 比表面积42m<sup>2</sup>/g, 有良好的加工性能, 胶料混炼容易, 压出快, 表面光滑, 有较高的定伸强度和伸长率, 硬度较低, 生热小, 导热良好, 耐高温性优越, 它与高耐磨炭黑并用是理想的。

耐寒增塑剂壬二酸二异辛酯与癸二酸二丁氧乙酯, 都有良好的耐寒性, 低挥发性, 但与生胶的相容性及耐油性差。两种增塑剂用量各10份。用量大, 混炼工艺容易, 增塑耐寒效果好; 但是硫化胶浸油时增塑剂会被抽出来, 致使密封圈尺寸收缩, 密封易泄漏。硫化胶的增塑剂

被抽出后,产生“松孔”状态,易受氧作用使老化性能变劣。作者曾证明,胶圈长期浸在液压油中,耐寒性会下降,尤其是高温长期浸油,耐寒性降低更快。所以企图使用大量耐寒剂来获得耐寒性是不可取的。耐寒剂增多了,也会影响高温下的压缩永久变形性能。增塑剂用量达20份时,会影响硫化速度,因为过氧化物在增塑剂存在的条件下,硫化时生胶与过氧化物相互作用以及增塑剂与过氧化物相互作用,增塑剂用量不大时第一个过程占优势,增塑剂高于20份时第二个过程急剧增强,交联结构化程度下降。

防老剂Aminox与抗氧剂ZMB并用,一般来说,防老剂Aminox制得的硫化胶耐热、耐氧、耐屈挠龟裂、耐天候老化和臭氧老化。抗氧剂ZMB耐热较好,对氧、天候有中等防护效能。两者并用能获得更好的耐热和耐氧性能。值得注意的是,用过氧化物硫化剂,纯属自由基交联过程,可以设想抗氧剂能起自由基接受体的作用,因为聚合物上的活性点数量要比自由基接受体数量大得多。所以大多数抗氧剂效用不很大,而ZMB实际上不干扰过氧化物交联,对压缩永久变形来说,是最好的抗氧剂。防老剂RD(2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合物)的作用也良好,其他防老剂可能有相反影响。

至于5080胶料的配方特点,它的活性剂是ZnO及硬脂酸,没用MgO,若ZnO与MgO并用,则耐热性可以提高些,MgO还可以提高硫化胶的耐磨性。补强剂采用喷雾炉法炭黑,粒子较粗(粒径100~130nm),在胶料中可大量填充,胶料易加工,硫化胶弹性大,生热低,变形小,低温性能好。耐寒增塑剂用癸二酸二辛酯,有良好的耐寒性及低挥发性,沸点242℃,凝固点<-60℃,此种耐寒剂可增加丁腈胶的弹性。防老剂采用防老剂AH或RD。防老剂AH在胶料中溶解度较大,能改善胶料增塑及增粘作用,易于分散,硫化胶对氧及热老化性能较佳。防老剂RD对氧及热老化

有很好的防护作用,但是硫化胶浸油时,容易把RD抽出,而AH不易被抽出。

#### 四、MIL—P—83461B与5080硫化胶性能比较

MIL—P—83461B与5080硫化胶性能比较见表2。

从表2中两种材料性能比较看,虽然所用的油介质及试验方法有些不同,但仍可认为国产5080胶料的性能比MIL—P—83461B指标要求高,只是耐寒性差些,模拟寿命试验未作135℃的比较。静止密封125℃在YH-0油中可以工作700小时,在150℃可工作150小时。

#### 五、存在的问题

MIL—P—83461B材料批与批之间耐动态循环的能力有十分明显的差异,而物理性能试验并没有明显的差异。这种情况未找出原因,怀疑硫化剂可能变质。还在低有,温下有漏油现象。5080胶圈在使用中有断裂漏油情况,我们在试验室按MIL—P—25732A及AMS7277B规范所规定的疲劳试验方法进行试验,也发现5080胶圈容易断裂。另外,抗撕裂性差,打毛边容易掉块。在冬天-30℃下使用,漏油严重。

研究高性能的橡胶材料是当前橡胶工作者的迫切任务。美国经过十多年研究的耐高低温氟橡胶Viton GLT型及氟化腈腈橡胶已进入实用和推广阶段。其配方如下(供参考):

VS-157		PN-737	
Viton GLT	100	PNF-200	100
MT. Black	10	Quso Wr-82	45
Austin Black	20	Silane A174	1.25
TAIC	4	Elastomag 170	2
Ca(OH) <sub>2</sub>	4	Zn8-Quinolindate	1.5
Luperco101×L	4	Vulcup 40K E	0.6
平板硫化177℃×10分		平板硫化 160℃×10分	
后硫化 260℃×24分		后硫化 177℃×4分	

表 2

试 验 项 目	MIL—P—83461B	试验方法	5080		试验方法
	指 标		指标	实测	
硬度 (邵尔A)	75±5	ASTM D1414	80±5	82	GB531-83
拉伸强度, kgf/cm <sup>2</sup> (最小)	94.5		>150	184	GB528-82
扯断伸长率, % (最小)	125		>130	182	
100%模数, kgf/cm <sup>2</sup> (最小)	45.5			95	
TR <sub>10</sub> , °C (最高)	-49		脆性-42°C TR <sub>10</sub> -37		GB1682-82
在MIL—H—5606油中		ASTM D1414	在YH-10液压油中		HB5237-83
135°C×70h			150°C ×24h	150°C ×24	135°C ×70h GB1690-79
硬度变化	-10, +5			-5	-2
强度降低, % (最大)	-50			-5	-10
伸长率降低, % (最大)	-30			-10	-15
体积变化, % (最大)	10~20		0~15	5.4	4.3
压缩永久变形, % (最大)	40		55	26	24
在MIL—H—83282油中					
135°C×70h					
硬度变化	-10, +5				
强度降低, % (最大)	-40				
伸长率降低, % (最大)	-40				
体积变化, % (最大)	5~15				
压缩永久变形, % (最大)	45				
TR <sub>10</sub>	-49				
在空气中135°C×70h					
压缩永久变形, % (最大)	60			63	HB5235-83
在空气中23°C60天					
压缩永久变形, % (最大)	25				
在MIL—H—5606油中					
23°C 60天					
压缩永久变形, % (最大)	20				
模拟往复循环寿命试验:			航空产品要求:		
行程, mm	101.6			82	
速率, c/min	30			25	
压力, kgf/cm <sup>2</sup> (表压)	105			210	
温度, °C	135		90~110°C	150°C	
循环次数 (最小)	110000		250h (37500次)	50h	