

聚硫密封胶与氟硅密封胶人工加速老化研究

◎王云英,张建明,孟江燕

(南昌航空大学,江西 南昌 330063)

[关键词] 聚硫密封胶;氟硅密封胶;人工加速氙灯老化;人工加速热空气老化

[摘 要] 文章研究航空用聚硫密封胶(XM-22B、XM-23)与氟硅密封胶(FVMQ)的人工加速老化行为。对XM-22B和FVMQ试样进行热空气老化、对XM-23试样进行氙灯老化,对密封胶的表面形貌及力学性能进行测试分析,用FT-IR分析密封胶老化前后化学基团特征峰的变化。研究表明:密封胶老化前后的光泽度变化不大;老化28 d后,密封胶的拉伸强度随老化时间的延长变化不明显,XM-22B热空气老化和FVMQ热空气老化试样的拉伸强度分别升高了2%和5%,XM-23氙灯老化的拉伸强度降低了3%;无论是热空气老化还是氙灯老化,密封胶的邵尔A硬度均有所增大,XM-22B、XM-23和FVMQ试样的硬度分别增大了15%、23%和11%;红外光谱分析表明氙灯老化28 d后,XM-23没有发生链降解。

[中图分类号] TU578.14

[文献标志码] A

[文章编号] 1001-4926(2010)02-0046-04

Study on Aeronautical Sealants after Artificial Accelerated Aging

WANG Yun - ying, ZHANG Jian - ming, MENG Jiang - yan

(Nanchang HangKong University, Nanchang, Jiangxi 330063, China)

Key words: polysulfide sealants; fluorosilicone sealant; artificial hot - air aging; artificial xenon arc lamp aging

Abstract: Artificial accelerated aging behaviors of the polysulfide sealants (XM - 22B、XM - 23) and the fluorosilicone sealant (FVMQ) were studied. Artificial accelerated aging experiments of XM - 22B and FVMQ samples were carried out by means of hot - air, and XM - 23 samples were carried out by means of xenon arc lamp. Then the appearances of the samples were analyzed, and their tensile strengths were measured. Finally, the change of radicals of the sealants was analyzed by FT - IR. The results show that the gloss of sealants little changed before and after aging. The tensile strength of aeronautical sealants was less obvious after aged for 28 days. The tensile strength of XM - 22B increased by 2% after being aged by hot - air aging, FVMQ increased by 5% after being aged by hot - air aging, and the tensile strength of XM - 23 decreased by 3% after being aged by xenon lamp aging. Whether it is hot - air aging or xenon lamp aging, Shore A hardness of aeronautical sealants was increased. Shore A hardness of XM - 22B, XM - 23 and FVMQ increased by 15%, 23% and 11% respectively. It is concluded that XM - 23 has no clear degradation after being aged for 28 days.

聚硫密封胶是以液态聚硫橡胶为主体材料的弹性密封材料,它具有优良的粘接性能,良好的气密性、水密性及低温屈挠性,优异的耐油、耐溶剂性能,广泛应用于土木建筑、汽车制造等行业。聚硫密封胶作为嵌缝、密封材料^[1],是飞机整体油箱、飞机座

舱盖等部位常用的密封胶^[2]。

氟硅密封胶兼有硅橡胶的耐高低温性和氟橡胶的耐油、耐溶剂性,它是目前唯一能在-68℃到230℃的润滑油和燃油介质中使用的橡胶材料,可以满足有机硅材料甚至有机氟材料均难满足的耐溶

[收稿日期] 2010-01-12

[修回日期] 2010-03-25

[作者简介] 王云英(1963-),女,南昌航空大学材料科学与工程学院副教授,博士。主要研究方向:胶黏剂及高分子材料的老化与防止。

南昌航空大学学报

Journal of Nanchang Hangkong University

自然科学版.....Natural Sciences

万方数据

剂、耐油和耐酸碱等性能的技术要求^[3-4]。在严酷的使用环境下(热、氧、臭氧、紫外光)此两种材料均存在不同程度的老化问题^{[5](82),[6-7]},但对其在使用环境下老化行为缺乏系统研究。自然大气老化试验所得的数据比较可靠,但所耗费的时间较长,不能满足材料使用和开发的需求^[8-10]。通过人工加速老化试验可在较短的时间内获得密封胶的加速老化性能及数据。XM-22B是飞机的缝内密封胶,对其耐热性要求较高,因此对其进行热老化试验;XM-23是飞机的缝外密封胶,因此对其进行人工氙灯加速老化,氟硅密封胶是新一代密封材料,对其实验室人工加速老化探索,为新一代密封材料的选材提供老化数据是有实际应用价值的。

1 试验部分

1.1 原材料及基本配方

聚硫密封胶,牌号为XM-22B、XM-23,包括基膏、硫化膏、增粘剂、促进剂,北京航空材料研究院。

XM-22B基本配方(质量分数/%):基膏95,增粘剂4,硫化膏6,促进剂0.5。

XM-23基本配方(质量分数/%):基膏100,硫化膏7,增粘剂1.5,促进剂0.9。

FVMQ(氟硅密封胶),浙江衡水丰泽工程橡胶科技开发有限公司。

1.2 试验仪器与设备

试验所用仪器与设备主要有邵氏硬度计(营口市新兴试验机械厂)、WDW-50万能试验机(济南试金试验设备有限公司)、SN-R900氙灯耐气候试验箱(无锡市苏瑞试验设备有限公司)、JKGZ-1型光泽度仪(天津精科仪器有限公司)、401A热空气老化试验箱,烘箱。

1.3 聚硫密封胶试样的制备

根据配方,称量配料,将硫化剂和促进剂加入到基膏中,用刮刀反复搅拌,再往混合料中加入增粘剂,搅拌均匀,在抽真空的条件下,在活性期内将混

合胶料倒入模具,加压,在70℃下硫化24h,从模具中取出,在室温下放置一周。试样的制备方法应符合GB9865.1—1996的有关规定。

1.4 加速老化

1.4.1 氙灯耐气候性试验

氙灯气候老化试验条件根据GB/T12831—1991规定,XM-23试样试验参数:辐射强度为 $1000 \pm 200 \text{ W/m}^2$;氙灯管功率为6kW/h;黑板温度: $(63 \pm 3)^\circ\text{C}$;相对湿度:30%~40%;喷淋周期:18min/102min;喷淋水质:pH值为6~8。

1.4.2 热空气老化试验

热空气老化试验条件根据HB5247—1993中规定。

XM-22B的试验参数:工作温度: $(70 \pm 1)^\circ\text{C}$;换气率:50次/h。

FVMQ的试验参数:工作温度: $(200 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

上述3种老化试验的老化周期均为:0d、7d、14d、21d、28d。

1.5 性能测试

①用光泽度仪测量聚硫密封胶和氟硅胶老化前后的光泽度,按GB/T9754—2007测试,采用JKGZ-1型光泽度仪在 60° 入射角测量;

②拉伸强度采用WDW-50万能试验机,按GB/T528—2009测试,拉伸速率 $(500 \pm 50) \text{ mm/min}$,测试环境温度为室温;

③邵氏硬度用邵氏硬度计,按GB/T531.1—2008测试,测试环境温度为室温;

④FT-IR分析:采用溴化钾压片法,将试样磨成粉末与溴化钾混均并压片,然后用傅里叶变换红外光谱仪进行检测分析^[11]。

2 结果分析与讨论

2.1 老化前后密封胶的外观

密封胶老化前后的光泽度值见表1。

表1 密封胶老化前后的光泽度值

老化方式	试样	Ageing time /d				
		0	7	14	21	28
T-O*	XM-22B	72	71	68	69	71
	FVMQ	53	51	51	50	51
X-A*	XM-23	68	69	68	70	69

*注:T-O为热氧老化,X-A为氙灯老化,下同。

由表1可以看出,随着老化时间的延长,密封胶的光泽度值变化不大。聚合物材料的老化过程是由表面向内部逐渐进行的,老化过程随时间和深度而变化^[12],由于粗糙的表面会对光产生漫反射而影响光泽度,即光泽度值的变化可间接表征表面粗糙度的变化,能反映出材料表面老化破坏的程度。试验中试样老化前后光泽度值变化不大,表示粗糙度并无变化,说明试样表面并未受到破坏。

2.2 拉伸强度变化

图1为密封胶试样的拉伸强度(TS)与老化时间(t)的关系。

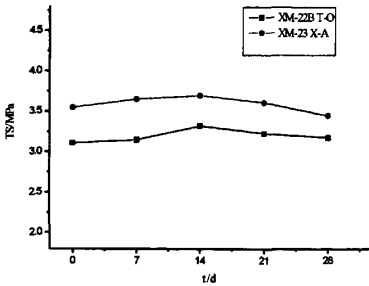


图1 聚硫密封胶拉伸强度与老化时间的关系

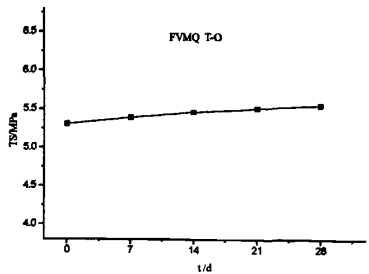


图2 FVMQ 拉伸强度与老化时间的关系

由图1、图2可以看出,聚硫密封胶和氟硅密封胶的拉伸强度变化趋势略有不同,前者先略有增加后降低,而后者一直缓慢增加。FVMQ各老化阶段的拉伸强度较聚硫密封胶高。无论是氙灯老化还是热氧老化,随着老化时间的延长,XM-23和FVMQ的拉伸强度都有所上升,有可能是因为物理老化使密封胶的聚集态结构发生变化,分子链的凝聚缠结点增多,形成的物理交联网络交联密度增大,使得分子间作用力增强^[13]。氙灯老化后,XM-23拉伸强度略有下降,降低了3%,XM-22B和FVMQ拉伸强度分别上升了2%、5%,可见2种密封胶的拉伸强度老化前后变化并不明显,是因为聚硫胶分子链是饱和的,且在主链上含有硫原子,因而具有良好的耐老化性能;FVMQ在结构上与乙烯基硅橡胶相似,都是以硅氧链为主体结构的,Si—O键的键能大(452 kJ/mol),Si—O—Si键角(130°~160°)比在sp³杂化中的氧原子的通常键角(109°)大得多,这就赋予了氟硅橡胶分子链特有的热稳定性。

2.3 老化前后硬度变化

密封胶老化前后的邵氏硬度见表2。

表2 密封胶老化前后的邵氏A硬度

老化方式	试样	Ageing time /d				
		0	7	14	21	28
T-O*	XM-22B	59	58	63	68	68
	FVMQ	63	64	66	69	70
X-A*	XM-23	60	69	70	72	74

由表2中可以看出,XM-22B随热空气老化时间的增加,硬度呈上升趋势。FVMQ热空气老化硬度变化不明显。经过28 d的热空气老化,XM-22B试样硬度提高了15%,FVMQ试样硬度提高了11%。XM-23氙灯老化7 d,试样的邵氏A硬度增大,14 d后增大变得缓慢,经过28 d紫外老化,邵氏A硬度提高了23%。同样说明聚硫密封胶有一定程度的物理老化趋势。

2.4 XM-23 聚硫密封胶试样红外光谱分析

XM-23试样的红外光谱见图3。

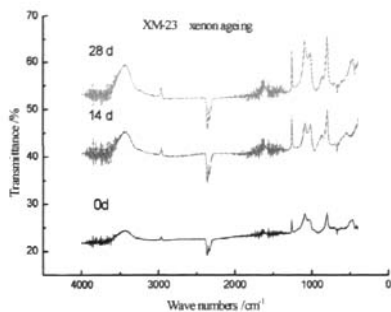


图3 不同老化时间的XM-23的红外光谱图

从图3可以看出,0 d、14 d、28 d老化试样的红外光谱在 970 cm^{-1} 、 1140 cm^{-1} 和 1240 cm^{-1} 附近都有3个较弱的峰,这些是聚硫胶最典型的特征峰。谱图中出现的 2870 cm^{-1} 和 1500 cm^{-1} 附近的特征峰为甲基或亚甲基的特征峰,XM-23试样老化28 d后,羟基、甲基、亚甲基(吸收峰在 $3000\sim 3100\text{ cm}^{-1}$)无变化,化学基团没有变化,说明XM-23聚硫胶并没有发生链降解。这是因为XM-23是以硫基封端液体聚硫胶为基体,采用硫化胶硫化的无定

形密封材料,分子主链中存在较多硫原子,提高了分子极性,所以该材料具有优良的耐老化性能^{[5](79)},经过28 d氙灯老化,累计辐射量为 2419 MJ/m^2 ,它尚不足以使聚硫胶发生光化学反应,同时密封胶受光的照射,是否引起分子链的断裂,取决于光能与离解能的相对大小及高分子化学结构对光波的敏感性。

3 结论

1)聚硫密封胶和氟硅密封胶老化28 d后,表面粗糙度并无明显变化,说明表面结构并未受到破坏;

2)无论是热空气老化还是氙灯老化,2种密封胶的拉伸强度变化不明显,邵尔A硬度都增大,说明2种密封胶均发生了一定程度的物理老化;

3)氙灯老化28 d后,XM-23密封胶没有发生明显的链降解。

【参考文献】

- [1]邢凤群,崔洪,郭月萍. 聚硫密封胶的性能特点及应用[J]. 应用技术,2007(5):53-55.
- [2]于新华,柳华. 飞机用聚硫密封胶和密封方法[J]. 民航科技,2004(6):58-60.
- [3]苏正涛,朱华,吴涛. 氟硅橡胶硫化胶的老化性能[J]. 有机硅材料,2007(5):284-286.
- [4]杨中文,吴轩. 单组分室温硫化氟硅橡胶胶粘剂/密封剂的研究[J]. 中国胶黏剂,2007(10):23-26.
- [5]吴松华,益小苏,秦蓬波. 聚硫密封剂在航空煤油中的老化机理[J]. 航空材料学报,2007(6):79-82.
- [6]刘刚,秦蓬波,吴松华. 新型耐高温耐油聚硫代醚密封剂的研究[J]. 中国胶黏剂,2009(8):36-38.
- [7]司徒琛,陈晔. 国产共聚氟硅橡胶耐油性探讨[J]. 有机氟工业,2008(1):17-20.
- [8]Sampers J. Importance of weathering factors other than UV radiation and temperature in outdoor exposure[J]. Polymer Degradation Stability,2002(3):455-465.
- [9]J. Pospisil, J. Pilar, N. C. Billingham. Factors affecting accelerated testing of polymer photostability[J]. Polymer Degradation and Stability,2006(3):417-422.
- [10]王俊. 高聚物的老化试验[J]. 装备环境工程,2005(3):47-53.
- [11]董炎明. 高分子材料实用剖析技术[M]. 北京:中国石化出版社,1997:151-156.
- [12]福岛. 聚合物材料的表层的老化过程[J]. 环境技术,2002(12):223-229.
- [13]沈德言,钱人元. 高聚物的物理老化和链的凝聚缠结[J]. 高分子通报,1993(4):193-195.