

橡胶的热老化研究概况与思考建议

高晓敏

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900)

摘要: 介绍了热老化对橡胶材料的稳定性、结构以及力学性能的影响研究概况, 简述了通过热老化预测橡胶寿命的方法, 并对研究结果进行分析, 提出了相应的思考建议。

关键词: 橡胶; 热老化; 思考建议

引言

橡胶基密封材料在受到外界环境影响时不可避免地要产生老化。在 LANL 一项为期三年的实验室研究项目的一份总结报告“聚合材料老化科学”一文中提出, 在老化过程中材料的水解和交联对于材料的老化行为影响较大, 而这些均与贮存的温度和湿度有关^[1]。现场应用及研究表明, 在影响橡胶制品使用寿命的各种因素中, 热老化是最主要的因素之一^[2]。因为橡胶本身是热的不良导体, 所吸收的机械能在转化为热能后不能及时散逸, 使橡胶升温, 温度的升高使其性能下降, 更主要的是会大大加快橡胶制品的热老化过程, 从而缩短其使用寿命。高温及化学腐蚀通常是造成密封用橡胶硬化、产生裂纹的主要原因。

研究橡胶材料的热老化, 检测老化降解产物, 研究其在贮存过程中的结构、力学性能变化并掌握其变化规律对于评价橡胶材料的贮存可靠性、预估使用寿命具有重要意义^[3,4]。

1 橡胶材料的热老化对其主要性能和结构的影响

1.1 热老化过程中橡胶材料的稳定性与结构变化

Patel 和 Skinner 报道了有机硅橡胶热老化性能^[5]。该橡胶由填充硅土的有机硅橡胶生胶 (RTV5370) 制备而得, 由 Rhone Poulenc 公司生产, 在室温下模压硫化获得一种弹性泡沫橡胶, 其中添加了大约 5% 的催化剂 XY-70。该催化剂为乙基己酸锡(II)盐。他们在封闭容器和惰性气氛中, 对硫化的 RTV5370 硅橡胶进行了 80 °C 的热老化试验。在水存在下, 分别在封闭的惰性气氛和对空气敞开的条件下, 进行了橡胶样品 190 °C/48h 的老化试验。使用的探测技术包括力学测试、IRHD 橡胶硬度、热失重分析(TGA)、差热量热扫描量热计(DSC)、ATR 红外光谱、甲苯可提取物和甲苯提取组分的 GC-MS。

结果表明, 对所有的封闭体系, 存在着一种普遍的降解反应。2-乙基己酸的存在显示, 硅氧烷网络的老化机理可能是经由水合氢离子的酸加速催化水解。在开放空气中的热老化, 存在着低分子物质包括羧酸和(或)水的挥发过程; 密闭体系中保留的物质与开放体系中损耗的物质是基本相同的。对空气开放的老化样品与封闭体系老化样品的差异, 表现为物理性质而不是化学性质; 抑制可挥发组分的散失, 如在封闭体系中, 会加速降解过程使得橡胶软化并且有低分子物质滞留在橡胶网络中; 在热老化前后, 橡胶都有相同的化学构成; 在 190 °C 湿气惰性气体密封环境中的硅氧烷橡胶的降解过程, 与 80 °C 及以下温度是相同的; 基本的降解过程可能是聚合物骨架的酸加速水解反应, 包括主键断裂和重新成键过程。

有报道^[6]采用 FTIR(ATR)、SEM、密度检测、在甲苯蒸汽中的溶胀性测试的方法表征了典型的室温硫化发泡的、二氧化硅填充的有机硅氧烷橡胶(PDMS)。通过在空气中、高温下(180 °C~200 °C)的降解测试评估了其长期稳定性。FTIR 测试发现变化不明显, 由于催化剂及其溶剂造成的谱峰的快速损失是可以接受的; 材料密度表现出静态的大幅度增加, 平衡溶胀降低。检测降解最灵敏的方法是化学发光法

作者简介: 高晓敏, 女(1968—), 高级工程师。从事高分子材料及其它化工材料的科研工作, E-mail: info_icm@caep.ac.cn.

(CL), 据 CL 证实 PDMS 极其稳定, 因为与碳链聚合物相比, CL 所得的信号很弱。用甲苯提取出有机硅氧烷橡胶中的低聚物和催化剂残渣后, 最初的衰减消除, 用氮氧化物处理除去其中的过氧化物残渣的试验也证实它对氧化是稳定的。在有空气条件下所得的 CL 结果显示, 经过甲苯提取后的 PDMS 残渣比原始材料还稳定, 由此认为有机硅氧烷橡胶降解的原因是小碎片和催化剂溶剂, 而非硅氧烷主链结构。

印度尼西亚的 Salama 研究了填料含量不同的硅橡胶材料在自然炎热环境下的老化的表面降解^[7]。用于印度尼西亚室外的高温硫化硅橡胶 (HTV) 在自然炎热环境下的环境老化应力包括, 每天 12h 的紫外辐射, 每天早晚不小于 85% 的高湿度环境, 每天不低于 16℃ 的高温环境等。这些应力会影响聚合物性能, 尤其是会引起绝缘材料的表面降解。

他们在印度尼西亚的开放空气环境下进行了 120 周的试验, 用热重分析 (TGA) 和热力学方法 (TMA) 评估试验结果。研究表明较高的填料含量可以改进室温硫化硅橡胶 (RTV) 和高温硫化硅橡胶 (HTV) 的表面。填料含量为 29.2% 的 RTV 硅橡胶的表面降解比填料含量为 18% 的 RTV 硅橡胶的表面降解少。填料含量为 22.9% 的 RTV 硅橡胶和填料含量为 72% 的 HTV 硅橡胶, 比填料含量为 48% 和 60% 的 HTV 硅橡胶的表面降解少。SEM 图片证实, 填料含量为 22.9% 的 RTV 硅橡胶和填料含量为 72% 的 HTV 硅橡胶, 其表面与硅橡胶初样的表面没有什么区别。

用 TGA 和 TMA 分析了 RTV 和 HTV 硅橡胶的热分解特性, 结果认为在高达 260℃ 的试验温度下, RTV 和 HTV 硅橡胶都表现出很好的热稳定性。

Zhang 研究了用碳黑填充的导电硅橡胶的热降解和热稳定性的动力学, 研究采用热重分析, 在氮气环境中进行, 加热速率 5℃/min^[8]。用 Feeman-Carroll 方法评估了速率参数。结果认为导电硅橡胶的热降解开始于 350℃, 结束于 600℃。热降解分几个阶段, 其中主要是零级反应。导电硅橡胶的热降解动力学与碳黑的填充有关。其活化能对温度敏感, 随着温度上升其对温度的敏感程度下降。用碳黑填充的导电硅橡胶比没有任何填料的硅橡胶的热稳定性好, 而且用碳黑填充的导电硅橡胶的热稳定性比用同量二氧化硅填充的硅橡胶的热稳定性好。

将蒙脱土改性技术和炭黑改性技术运用于减震橡胶, 将所研制的减震橡胶在 100℃ 老化 48h^[9]。结果表明: 改性蒙脱土和改性炭黑能在保持橡胶减震性能的同时, 提高橡胶制品的耐热氧老化性能。另外, 加入改性炭黑和改性蒙脱土后, 硫化胶在保持其力学性能的同时, 老化后性能下降率明显降低, 耐热氧老化性能得到明显提高。因为蒙脱土的无机片层对橡胶基体起到了氧阻隔作用, 有效地保护了大分子链段。同时加入改性炭黑后其表面引入的极性基团增强了炭黑-橡胶间的相互作用, 使硫化胶形成“整体网络效应”, 从而大大提高了硫化胶的耐热氧老化性能。

Ravichandran 等^[10] 研究了天然橡胶/聚苯乙烯 (NR/PS) 互穿网络聚合物 (IPN) 的热降解。分析了共混比例、交联度和初始体系。热失重分析显示 IPN 比纯的 NR 和 PS 组分更稳定, 全互穿网络比半互穿网络的稳定性好, 因为全互穿网络聚合物的缠结密度更高。测试了其初始分解温度和 50% 分解温度。

Sandia National Laboratories (SNL) 的 Celina 用包括溶胀、详细的摸量描绘及 NMR 松弛测试的技术手段, 用可对高温老化数据做线性外推的 Arrhenius 方法, 通过大量数据重合及高灵敏的氧耗测试手段, 研究了一种交联的端羟基聚丁二烯 (HTPB)/ 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 聚氨酯橡胶在 25℃ ~ 125℃ 温度间的氧化热老化情况^[11], 考核了老化与伸长变化、力学硬化、聚合物网络性质、密度、O₂ 渗透性和分子动力学间的关系。研究认为在 Arrhenius 图中观察到的氧化速率的曲率与以前用该技术对其它橡胶材料评估的结果相似。初级的凝胶/网络性质显示在更高温度时交联是主要的过程。

1.2 热老化对橡胶材料力学性能的影响

印度的 Ravichandran 对有/无抗氧剂的丁基硫化橡胶进行了加速老化实验^[12]。使用热空气烤箱, 温度设置 70℃、90℃ 和 100℃, 实验持续 49 天。测量了老化前后的力学性能 (如断裂时的拉伸强度和伸长率) 和模量。研究发现, 拉伸强度和伸长率随温度的升高和时间的延长而逐渐降低。采用扫描电子显微镜记录了老化前后硫化橡胶的形貌, 以分析橡胶表面的行为变化。同时, 采用甲基乙基酮进行了溶胀实验, 以测量老化前后橡胶的溶胀系数和交联密度。采用 Flory-Rehner 方程计算了交联密度, 以分析老化

后网状结构的变化。橡胶断裂的百分伸长率用作阿仑尼乌斯方程的临界参数,以计算橡胶的使用寿命预测。

Sourn 研究了天然橡胶化合物的热降解对其力学性能的影响。他们研究了一种经过等温老化和绝热老化的天然橡胶硫化物的准静态和动态力学性能^[13]。在 3~24 天内,在 80℃~120℃下对上述材料进行了热老化。用硫化物在不同温度下随时间变化的交联分布变化衡量了其热降解情况。对由于热降解产生的硫化物的交联分布曲线关系,以及静态和动态力学性能进行了研究。发现准静态和动态力学性能均与单硫化物和聚硫化物的交联百分数有关。一般说来,聚硫化物的高交联度会改善其力学性能。

牟献良等以丁腈橡胶为试验样品,研究了压应力作用下的密封圈在 70℃、80℃、90℃、100℃下的热氧老化性能^[14]。其中 1 号样为密封圈用的橡胶压缩永久变形标准样,压缩变形量为 20%;2 号样为 O 型密封圈,压缩变形量为 25%。将 1 号、2 号样品在上述四种温度下分别老化 1h、2h、3h、5h、12h、24h、36h、48h、72h、96h、120h、144h 后测试橡胶压缩永久变形率,所得数据进行回归处理,得到不同老化温度下压缩永久变形保留率 $(1-\epsilon)$ 随老化时间 t 变化的数学模型,变化规律符合幂函数: $1-\epsilon=At^B$ 。根据与实验室间的关系,可得橡胶失效时间 t_c 与温度 $T(^{\circ}\text{C})$ 的关系式,并由其计算出常温 25℃下贮存时橡胶密封圈的贮存寿命是:1 号样 17.9 年,2 号样 9.4 年。为验证上述计算结果,作者从已贮存 8 年的产品上拆取密封圈做检查测试,发现橡胶圈出现明显的炭黑离子脱落现象,橡胶圈直径已经接近失效直径尺寸,这与 9.4 年预测结果接近,结果也基本吻合。

杨纯儿等在空气环境下,将丁腈橡胶 O 型密封圈在压缩 12.5% 的状态下加热老化,老化温度达到 110℃。测试了 O 型密封圈在压缩载荷条件下的变形率和氧气吸收量。采用时间-温度叠加法和阿仑尼乌斯动力学分析了试验结果。从压缩变形结果可得丁腈橡胶 O 型密封圈单向降解过程的活化能达到 81.03kJ/mol。

1.3 通过热老化预测橡胶寿命

赵丽嵩等^[15]对某型号导弹密封系统所用的橡胶材料进行了加速老化试验,通过分析给出贮存可靠性及可靠寿命等性能指标随时间、温度的变化规律,并引进随温度变化的失效率与加速系数来研究材料对贮存温度的敏感性,从而为确定最佳贮存温度提供依据。该文献针对密封系统皮碗所用橡胶材料,而在导弹上有大量部件利用橡胶材料,因此本方法对其它橡胶材料的评估也有重要的借鉴意义。

试验结果表明,皮碗所用橡胶的老化寿命遵守阿伦尼斯公式。计算结果表明,在 250℃贮存条件,可靠度为 0.90 时,材料贮存保险期为 26.2733a。但考虑加速方法本身的误差和试验误差,选取 0.5 安全系数,则保险期估计值为 13.1a。

在 XX 小口径弹的弹体与药筒、药筒与底火连接处采用硅橡胶可以增加全弹的密封性。Coons^[3]借助于美国 MIL-HDBK-695B 和 ASTM D2000 等有关标准规定、试验方法和贮存数据。对 GD3545、GD3537 两种硅橡胶按 ASTM D412 橡胶拉伸性能的试验方法,进行老化前后性能检测并计算拉伸强度、扯断伸长率及硬度的变化率,将 ASTM D2000 性能变化率与贮存寿命之间关系进行分析对比,对 XX 小口径弹用密封材料的贮存寿命进行试验判断。

试样的热空气老化试验按 ASTM D573 进行,试验条件选择 ASTM D2000FE 型要求,即烘箱温度 200℃,老化时间 70h。试样的拉伸强度、扯断伸长率、硬度分别按 ASTM D412、D224 进行。

ASTM D2000 中规定 FE 型橡胶经 200℃的 70h 热老化试验后,其拉伸强度的变化不超过 $\pm 30\%$,断裂伸长率下降不大于 50%,硬度变化值不超过 ± 15 。

试验结果认为,GD3537、GD3545 硅橡胶已达到了 FE 型橡胶的指标要求,即 GD3537、GD3545 硅橡胶的贮存寿命最长可达 20 年。

值得提出的是,任何橡胶材料和产品的贮存寿命都与贮存条件密切相关,过高的温度($> 25^{\circ}\text{C}$)、湿度、过强的臭氧、受力等都可能加剧橡胶的老化和变形。从而缩短其贮存寿命。所以在贮存时应尽量按照 ISO2230 的规定,控制其贮存条件,以确保其贮存寿命不低于设计要求。

贾红兵等研究了顺丁橡胶和天然橡胶硫化胶在不同热氧温度和应力载荷条件下的蠕变寿命^[16]。据

试验要求, 老化温度分别为 85℃、95℃、100℃、115℃和 130℃, 载荷分别为 1kg、2kg、3kg、4kg 和 5kg。实验结果认为, 硫化胶蠕变寿命除与材料本身有关外, 还与热氧、热力、应力的交互作用有关。

Ronan^[17] 用时间-温度-相变(TTT)叠加法和 IEC (国际电气技术委员会)-216 标准研究了时间-温度对氯丁橡胶(CR)热氧老化的影响。在循环空气条件下将老化材料样品置于温控烘箱中。用失重、热失重分析和邵氏 A 硬度法考核了老化前后的样品, 获得了老化温度、老化时间、邵氏 A 硬度和失重量之间的关系, 据此可以预测在热氧化条件下氯丁橡胶的寿命。

2 结果与思考建议

2.1 研究结果

分析以上文献内容, 可以归纳出以下研究结果:

(1) 在开放空气中的硅橡胶(RTV 5370)热老化, 存在着低分子物质包括羧酸和(或)水的挥发; 封闭系统中老化样品的降解机理可能是酸加速了硅网络的水解。密闭体系中保留的物质与开放体系中损耗的物质是基本相同的。抑制可挥发组分的散失会加速降解过程, 使得橡胶软化并且有低分子物质滞留在橡胶网络中; 在热老化(190℃/48h)前后, 橡胶都有相同的化学构成; 基本的降解过程可能是聚合物骨架的酸加速水解反应, 还涉及小碎片和催化剂溶剂作用, 以及主键断裂和重新成键过程;

(2) 较高的填料含量可以改进室温和高温硫化硅橡胶的表面降解程度, 增加其热稳定性。用碳黑填充的导电硅橡胶的热稳定性比普通硅橡胶的热稳定性好。加入改性炭黑和蒙脱土后, 在保持橡胶减震性能和力学性能的同时, 提高了其耐热氧老化性能。因为蒙脱土的无机片层对橡胶基体起到了氧阻隔作用。同时加入改性炭黑后其表面引入的极性基团增强了炭黑-橡胶间的相互作用, 使硫化胶形成“整体网络效应”, 从而大大提高了硫化胶的耐热氧老化性能;

(3) 形成全互穿网络的橡胶的稳定性比半互穿网络好, 因为全互穿网络聚合物的缠结密度更高。

对丁基橡胶加速热老化前后的力学性能研究发现, 随温度的升高和时间的延长, 其拉伸强度和伸长率逐渐降低。天然橡胶的力学性能与单硫化物和聚硫化物的交联百分数有关, 聚硫化物的高交联度会改善其力学性能。

牟献良对丁腈橡胶密封圈热氧老化性能研究计算出, 25℃贮存时橡胶密封圈的贮存寿命是: 1 号样 17.9 年, 2 号样 9.4 年。

赵丽嵩的等对导弹用橡胶皮碗密封材料的加速热老化试验结果表明, 所用橡胶的老化寿命遵守阿伦尼斯公式, 在 250℃贮存条件, 可靠度为 0.90 时, 材料贮存保险期为 26 2733a。但考虑加速方法本身的误差和试验误差, 选取 0.5 安全系数, 则保险期估计值为 13.1a。

Kober^[1] 借助美国 MIL-HDBK-695B 和 ASTM D2000 等标准, 按 ASTM D2000FE 型要求选择试验条件, 对 xx 小口径弹用两种硅橡胶 GD3545、GD3537 密封材料的贮存寿命进行判断。结果认为, GD3537、GD3545 硅橡胶已达到了 FE 型橡胶的指标要求。即 GD3537、GD3545 硅橡胶的贮存寿命最长可达 20 年。

2.2 思考建议

在橡胶的热老化过程中, 密闭体系中保留的物质与开放体系中损耗的物质基本相同, 所以建议为可挥发物创造散失通道, 以减缓降解过程;

橡胶基本的降解过程与酸加速水解和催化剂溶剂作用有关, 所以建议控制催化剂等的使用, 限制贮存环境中的水分和湿度;

如需提高硅橡胶的热稳定性、改进其表面降解程度, 建议适当使用功能性填料;

提高单硫化物和聚硫化物的交联百分数会改善其力学性能;

如使硫化胶形成全互穿网络结构, 可以改善其耐热氧老化性能;

研究橡胶寿命除需减少材料本身缺陷外, 还需要关注热氧、热力、应力等的交互作用;

任何橡胶材料和产品的贮存寿命都与贮存条件密切相关, 在贮存时应尽量按照相关规定控制其贮存

条件, 以确保其贮存寿命不低于设计要求。

参考文献:

- [1] Kober E M. 核武器与高技术, 2002, (2): 40~44.
- [2] Coons J E. Polym Degrad Stab, 2006, (91): 1824~1836.
- [3] 宣卫芳. 环境技术, 2002, (4): 10~13.
- [4] 袁立明, 顾伯勤. 合成材料老化与应用, 2004, 33(4): 24~26.
- [5] Patel M, Skinner A R. Aging Studies and Lifetime Extension of Materials, 2001, 97~101.
- [6] Chaudhry A N, Billingham N C. Polym Degrad Stab, 2001, 73(3): 505.
- [7] Salama K T, Sirait. Evaluation of surface degradation of silicone rubber under natural tropical aging using thermogravimetric and thermomechanical analysis. Proceedings of the 6th international conference on properties and application of dielectric materials, 2000, 645~647.
- [8] Zhang J. J Appl Polym Sci, 2003, 89: 1548~1554.
- [9] 杨纯儿. 合成材料老化与应用, 2004, 33(2): 10~12.
- [10] Ravichandran K, b. t. n. Sridhar & Rajaram Nagappa. Accelerated heat ageing and life prediction of nitrile rubber vulcanizates. The 37th annual conference of ICT, 2006: 78.
- [11] Joseph T S. J Composite Mater, 2003, 37(10): 913.
- [12] Mathew, Aji P, Packirisamy S. Polym Degrad Stab, 2001, 72(3): 423.
- [13] NTIS No: DE00755633/ XAB.
- [14] 牟献良, 肖敏. 环境技术, 2004, (1): 4~6.
- [15] 赵丽嵩, 刘兵吉, 刘学杰. 上海航天, 1999, (2): 20~23.
- [16] 贾红兵, 刘卫东. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(6): 172~174.
- [17] Ronan S. Mater Des, 2007, (28) 1513~1523.

Summary and Suggestions for Thermal Ageing of Rubber

GAO Xiao-min

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang, 621900, China)

Abstract: The effects of thermal ageing of rubber on its stability, structure and mechanical properties are summarized. The methods of prediction the service life of rubber are introduced. Relative suggestions are given through analyzing the research results.

Key words: Rubber; Thermal ageing; Suggestion