

理论与实验研究

丁腈橡胶5171密封件热氧老化研究

张凯, 王丰, 朱蕾, 胥泽奇, 罗天元, 刘杰

(西南技术工程研究所, 重庆 400039)

摘要: 开展了腈橡胶5171热氧老化试验, 结合老化前后宏观、微观性能的变化, 对其热氧老化行为及规律进行了研究。结果表明, 老化前期, 丁腈橡胶5171的物理力学性能出现了较大幅度下降, 表面氧元素相对含量及分子链交联密度明显增大, 说明橡胶发生了以交联反应为主的吸氧老化; 随着老化时间的延长, 表面碳元素相对含量上升, 氧、氮元素相对含量下降, 说明防老剂D和增塑剂癸二酸二丁酯发生了向表面的扩散和迁移, 进一步劣化了橡胶的性能。

关键词: 丁腈橡胶; 密封材料; 热氧老化

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2013.04.001

中图分类号: TQ317.6 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2013)04-0001-04

Thermal-oxidative Aging of Nitrile Rubber 5171 Sealing Element

ZHANG Kai, WANG Feng, ZHU Lei, XU Ze-qi, LUO Tian-yuan, LIU Jie

(Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China)

Abstract: Thermal oxidative aging test of nitrile rubber 5171 was carried out. The thermal oxidative aging behaviors were studied combining with macro and micro performance analysis before and after aging. The results showed that the physical and mechanical properties of nitrile rubber 5171 declined greatly during earlier stage; relative content of oxygen at surface and the crosslink density increases apparently, indicating that the crosslink reaction is the main reactions of nitrile rubber 5171 during aging; relative content of carbon at surface increases with the extension of aging time, while oxygen and nitrogen decreasing, indicating that the antioxidant D and dibutyl sebacate diffuses and migrates from inside to the outside of nitrile rubber 5171.

Key words: nitrile rubber; sealing material; thermal-oxidative aging

各种橡胶密封件在弹箭等武器装备具有广泛应用, 如美国大力神 II 洲际导弹共计在 900 多处位置上使用了高达 340 多项的橡胶密封件, 且大部分处于关键部位^[1]。弹箭在长期贮存过程中, 会经历以

湿、热为主的各种环境应力, 导致其内部橡胶密封材料结构和性能发生退化, 严重影响装备的作战性能。据《国外运载火箭资料汇编》记载, 土星火箭所出现的 200 多个机械故障中, 由密封件失效所造成

收稿日期: 2013-02-25

作者简介: 张凯(1986—), 男, 安徽宿州人, 硕士研究生, 主要研究方向为装备环境工程。

的比例高达38%。对弹箭常用橡胶密封材料的贮存老化进行研究,获得其贮存环境下的耐老化性能,可以为弹箭的维护、检修提供一定依据,有效保障其战备可靠性。自20世纪60年代以来,我国对橡胶制品老化性能的研究逐渐增加、深入,取得了丰富的研究成果^[2-3]。文中主要以弹箭产品常用丁腈橡胶密封材料5171为研究对象,分析了其在热氧环境下的老化行为和规律。

1 试验

1.1 试验样品

试验样品为重庆长江橡胶厂生产的NBR 5171,尺寸为150 mm × 100 mm × 2 mm,主要组分为丁腈橡胶-18、氧化锌、硬脂酸、防老剂D、癸二酸二丁酯、促进剂NOBS、硫磺以及喷雾炭黑。丁腈橡胶结构式如图1所示。

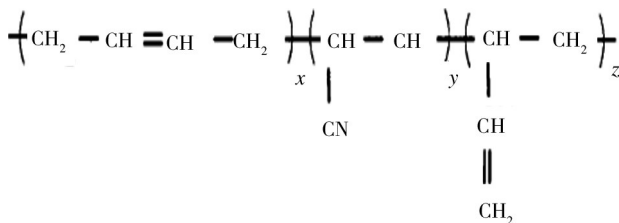


图1 丁腈橡胶化学结构式

Fig. 1 Chemical formula of nitrile rubber

1.2 力学性能测定

采用INSTRON 5565型万能材料试验机,依据GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》对拉伸强度和拉伸伸长率进行测定,采用I型试样,拉伸速度为500 mm/min。

1.3 热重分析

采用SDT Q600型热重分析仪对老化前后样品的热分解特性进行测定,气氛为氮气,程序升温速度为10 °C/min。

1.4 交联密度测定

采用平衡溶胀法对不同老化时间样品的交联密

度进行测定,以环己酮作为溶胀溶剂,依据Flory-Rehner方程计算橡胶各老化周期的交联密度:

$$V_e = -\frac{1}{V} \left[\frac{\ln(1 - V_r) + V_r + \mu V_r^2}{V_r^{1/3} - V_{r/2}} \right] \quad (1)$$

式中: V_e 为橡胶交联密度, mol/cm³; V 为溶剂的摩尔体积, cm³/mol; V_r 为溶胀体中橡胶相的体积分数; μ 为溶剂和橡胶相互作用参数。

1.5 X射线光电子能谱分析

采用ESCALAB250型X射线光电子能谱仪对不同老化周期样品的表面元素相对含量进行测定,激发源为单色AlK α ,分析室真空度为4.0 × 10⁻⁸ Pa。

2 结果与讨论

2.1 热重分析

丁腈橡胶5171老化前和65 °C热老化94 d后的热重和微商热重曲线如图2所示。老化前后样品的热失重(质量损失,全文同)均包含两个阶段,第一阶段约为170~300 °C,主要是橡胶中分子量较低的有机添加剂挥发;第二阶段为400~500 °C,主要是橡胶基体大分子链在高温条件下的断裂。对比老化前后的热重曲线,在200~300 °C温度范围内,老化前样品失重较老化后样品大,说明老化后橡胶中本该在这一温度范围内挥发的某些分子量较低的添加剂在热氧老化过程中已经发生了部分挥发^[4];老化后样品的最大热分解温度稍微向低温方向偏移,说明该橡胶的热稳定性在老化后有一定程度下降。

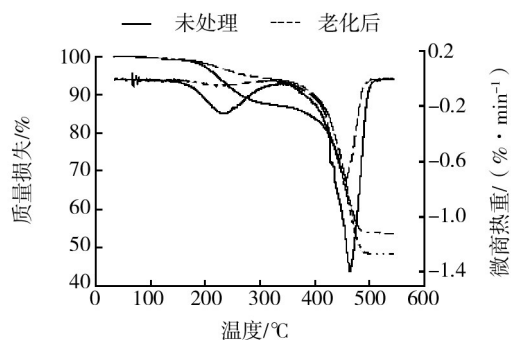


图2 65 °C下腈橡胶5171老化前后热重及微商热重曲线

Fig. 2 TG and DTG curve of nitrile rubber 5171 before and after thermal-oxidative aging at 65 °C

2.2 表面元素相对含量分析

X射线光电子能谱仪(XPS)由于可以对固体样品的表面元素成分进行定性、定量或半定量及价态分析,是研究电子结构和高分子结构、链结构分析的有力工具^[5-6]。采用XPS对丁腈橡胶5171初始样和老化不同时间后样品进行了表面元素检测。由于老化中后期橡胶表面各元素轨道结合能位置几乎不变,只是峰的强弱有所区别,故未列出所有谱图,只给出了各老化阶段样品表面C、O、N、Zn共4种主要元素的相对含量(原子数分数,全文同。Zn的相对含量由强度较大的 Zn_{2p3} 峰计算)。初始样品全扫描能谱和老化各阶段表面元素相对含量见表1,如图3所示。经标准元素轨道结合能检索,确定样品表面主要含有C、O、N、Zn共4种元素。此外,还含有XPS不能检测到的H。其中C主要来自于橡胶基体、各种有机添加剂以及补强剂炭黑,O主要来自于生产过程中的氧化^[7]以及硬脂酸、癸二酸二丁酯、氧化锌等有机和无机添加剂,N则主要来自于丙烯腈和防老剂D。

表1 65℃老化阶段丁腈橡胶5171表面元素含量

Table 1 Surface element percent of nitrile rubber 5171 at different aging periods in 65℃

老化时间/d	C	O	Zn	N
0	77.2	18.0	1.0	3.8
33	70.3	23.6	1.2	4.9
94	81.3	15.1	1.2	2.4

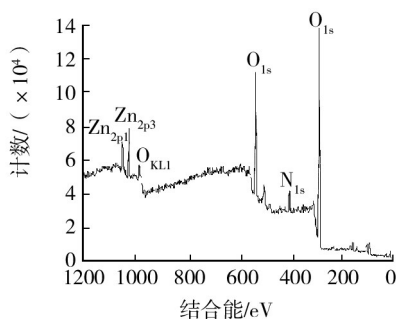


图3 丁腈橡胶5171初始样品全扫描能谱

Fig. 3 Full scan spectrum of unaged nitrile rubber 5171

从表1中可以看出,橡胶热氧老化33 d后,表面C相对含量由77.2%下降到了70.3%,而O的相对含

量则由18.0%上升到了23.6%,这表明橡胶发生了较大程度的吸氧老化;老化94 d后,表面C的相对含量并没有因为橡胶的老化继续下降,反而出现了回升,由70.3%上升到了81.3%,N、O元素的相对含量分别下降到了15.1%和2.4%。结合热重结果和各添加剂物理特性的对比,应该是由碳氧比相对较高的增塑剂癸二酸二丁酯及碳氮比较高的防老剂D发生了向表面的迁移,拉低了O、N含量;整个老化过程中,表面Zn相对含量无明显变化,出现的微小波动可能是由氧化锌在橡胶中局部分布不均所致。

2.3 交联密度分析

丁腈橡胶5171老化0,33,94 d后的交联密度大小如图4所示。随着老化时间延长,交联密度的大小呈上升趋势,表明该橡胶的热氧老化以交联反应为主。从变化速度来看,该橡胶热氧老化的前、中期阶段,交联密度上升速度较快,后期增幅较小,增速逐渐趋于平缓。这主要是由于老化前期,橡胶中数量较多的多硫键因键能较低,在热应力作用下发生了断裂,并进一步生成了键能较大、较稳定的二硫键或单硫键,导致交联密度快速增加;随着橡胶交联度的增加,橡胶分子链自由基间相互接近的位阻增大,发生交联反应的几率随之下降,导致交联密度增速变缓。

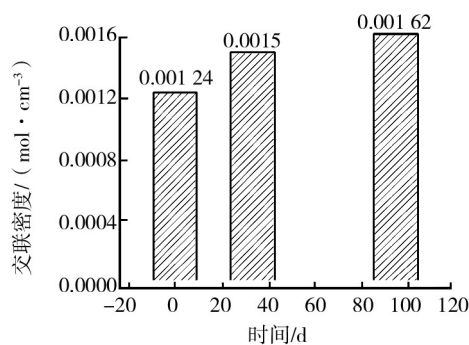


图4 65℃丁腈橡胶5171老化前后交联密度

Fig. 4 Crosslink density of nitrile rubber 5171 at different aging periods in 65℃

2.4 物理力学性能分析

丁腈橡胶5171拉伸伸长率和拉伸强度随老化时间的变化曲线分别如图5、图6所示。拉伸伸长率随老化时间的延长呈下降趋势,且前10天左右下降

速度较快(降幅达46%),10~60 d期间性能没有发生明显变化,60 d后继续下降,但下降速度明显减缓;拉伸强度在整个老化期间表现出随老化时间延长而上升的趋势,老化后样品的拉伸强度比原始样品升高了41%左右。

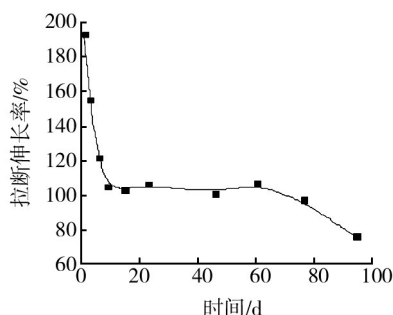


图5 65 °C下丁腈橡胶5171拉伸伸长率

Fig. 5 Elongation at break of nitrile rubber 5171 during 65 °C thermal-oxidative aging

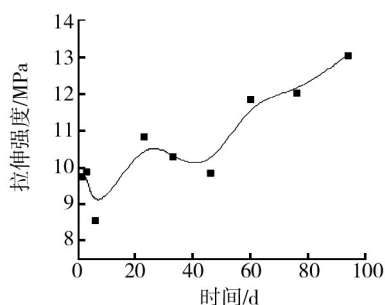


图6 65 °C下丁腈橡胶5171拉伸强度

Fig. 6 Tensile strength of nitrile rubber 5171 during 65 °C thermal-oxidative aging

结合橡胶在热氧老化过程中组分相对含量和交联密度变化分析,橡胶在老化的前中期阶段,增塑剂等助剂没有发生明显向表面的迁移和挥发,只有交联密度出现了较大幅度的增加,说明丁腈橡胶5171在热氧老化前期阶段力学性能的下降主要是由交联密度的上升而引起。随着交联密度的上升,分子链间相对滑移的难度因为交联度增大而逐渐增加,从而导致拉伸强度上升,弹性降低,拉伸伸长率下降。橡胶在老化中后期阶段力学性能的下降,除了与交联密度的进一步增加有关,还与橡胶内部增塑剂癸二酸二丁酯向表面的扩散和挥发有关。增塑剂向表面的扩散和挥发,减小了橡胶内部增塑剂的含量和分布均匀性,进一步降低了其力学性能^[8-10]。

3 结论

对丁腈橡胶5171的热氧老化行为和规律进行了研究。热重分析、X射线光电子能谱分析以及拉伸性能分析表明,橡胶在老化过程中发生了以交联反应为主的吸氧老化,交联密度在老化前期上升速度较快,后逐渐变缓;橡胶拉伸伸长率、拉伸强度随老化时间的延长分别呈下降和上升趋势,老化前期力学性能的变化主要由橡胶分子链间的交联反应引起,老化中后期物理力学性能的变化,除了与分子链交联反应有关外,还与橡胶内部防老剂D和增塑剂癸二酸二丁酯向表面的迁移和挥发有关。

参考文献:

- [1] 穆志韬,邢耀国. 固体发动机密封技术的研究现状与发展[J]. 机床与液压,2004(6):6—8.
- [2] 常新龙,姜帆. 高温、湿热环境下氟橡胶密封圈失效研究[J]. 装备环境工程,2012,9(1):23—25.
- [3] 熊英,付宝强,郭少云,等. 丁腈橡胶应力加速老化行为的研究[J]. 装备环境工程,2012,9(3):52—55.
- [4] NSOULI B, ROUMIE M, ZAHRAMAN K, et al. PIXE, micro-PIXE and RBS Analysis of Thermal Aged Rubber Material: On the Additives Behaviour Versus Aging Time[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2002, 198(3):201—207.
- [5] 柳鑫华,韩婕,孙彩云,等. 用XPS及EDS能谱研究钨酸盐复合缓蚀剂在天然海水中的缓蚀机理[J]. 表面技术,2011,40(3):52—56.
- [6] 郑兆佳,胡缙昌. 玻璃表面改性的XPS研究[J]. 表面技术,1999,28(5):7—8.
- [7] Allen N S. Degradation and Stabilization of Polyolefins[M]. London: Applied Science, 1983.
- [8] 陈舜娥. 橡胶的大气老化[J]. 合成材料老化与应用,2003(1):34—38.
- [9] 江美娟,田明,伍社毛,等. 增塑剂对丁腈橡胶/聚丙烯热塑性硫化橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2006,29(5):364—367.
- [10] 王卫国,朱觅. 空空导弹固体火箭发动机贮存寿命探讨[J]. 四川兵工学报,2007(6):17—19.