

白炭黑补强氟硅橡胶热空气老化机理研究

王荣华¹, 王小燕², 李晖¹, 刘亚平¹, 王新波¹, 李倩倩¹, 孙岩¹

(1. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031; 2. 西北大学, 西安 710127)

摘要: **目的** 研究热空气老化过程中白炭黑补强氟硅橡胶的老化机理。**方法** 开展不同加速老化温度点下白炭黑补强氟硅橡胶热空气老化试验,对老化过程中材料的力学性能进行研究,同时采用热重分析、衰减全反射红外光谱、交联密度分析以及固体核磁等技术,对200℃热空气老化过程中材料的微观结构变化进行分析。**结果** 低温环境中白炭黑氟硅橡胶拉伸强度和扯断伸长率变化较小,高温环境中变化趋势增大,邵尔A硬度在整个老化过程中没有明显变化。**结论** 白炭黑补强氟硅橡胶的老化机理主要是交联键的断裂和侧链三氟丙基的分解,同时还可能伴随有部分主链的破坏。

关键词: 白炭黑补强氟硅橡胶; 热空气老化; 微观结构; 老化机理

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2015.02.003

中图分类号: TJ04; TQ330.1⁺4 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2015)02-0010-05

Study on the Hot Air Aging Mechanism of Silica Reinforced Fluorosilicone Rubber

WANG Rong-hua¹, WANG Xiao-yan², LI Hui¹, LIU Ya-ping¹, WANG Xin-bo¹,
LI Qian-qian¹, SUN Yan¹

(1. Norinco Group Institute 53, Jinan 250031, China;

2. Northwest University, Xi'an 710127, China)

ABSTRACT: Objective To study the hot air aging mechanism of silica reinforced fluorosilicone rubber. **Methods** Hot air aging experiments of silica reinforced fluorosilicone rubber were conducted at different accelerated aging temperature, and the mechanical properties of the material during the aging process were studied. Meanwhile, thermal analysis, ATR-FTIR, XPS, and crosslink density tester were used to investigate the microstructure changes of fluorosilicone rubber during the 200℃ hot air aging process. **Results** The tensile strength and elongation retention rate at break changed slightly in low-temperature environment, while the changing trend increased in high-temperature environment. The Shore A hardness did not show significant changes during the whole aging process. **Conclusion** The possible aging mechanism of fluorosilicone rubber could be crosslink destruction, trifluoropropyl decomposition in side

收稿日期: 2014-12-30; 修订日期: 2014-01-27

Received: 2014-12-30; Revised: 2014-01-27

基金项目: 国防科技工业技术基础科研项目(JSHS2014208B003; H092012C002)

Fund: Supported by the National Defense Technology Foundation Project(JSHS2014208B003; H092012C002).

作者简介: 王荣华(1987—),男,陕西宝鸡人,硕士,主要研究方向为非金属材料的老化与防护。

Biography: WANG Rong-hua(1987—),Male,from Baoji,Shaanxi,Master,Research focus:aging and protection of non-metallic materials.

chain and partial fracture in main chain.

KEY WORDS: silica reinforced fluorosilicone rubber; hot air aging; microcosmic structure; aging mechanism

氟硅橡胶是一类具有优良综合性能的特种橡胶材料,在航空航天、机械化工、电力电气等行业具有广泛的应用^[1-3]。实际使用过程中往往需要添加一定量的白炭黑作为补强剂以提高材料的力学性能。在使用或存储过程中,由于环境中氧气、温度等因素,会引起材料内部出现以自由基催化氧化反应为主的热氧老化反应,引起分子链的断裂、重组。当这些微观变化累积到一定程度时就会导致材料宏观性能的改变,如龟裂、变色、起泡、发黏、粉化等,这对于设备、仪器整体的可靠性和安全性都会造成一定的影响。同时,存储条件下材料的性能变化及寿命评估也成为目前人们在型号设计、材料选择、以及定型阶段重点关注的内容。大量的试验结果表明,在不考虑光照、湿度等环境因素的影响时,人工热空气加速老化的机理与材料实际的老化机理最为接近,这也为研究存储条件下材料的老化问题提供了研究手段^[4-5]。文中以白炭黑补强氟硅橡胶为研究对象,采用实验室人工热空气加速老化方法,对材料的力学性能及微观结构变化进行了分析研究,对其可能的老化机理进行了推测。

1 试验

1.1 原材料

生胶:氟硅橡胶(牌号:AFS-R-1003,深圳冠恒新材料科技有限公司),白炭黑,牌号:AS-380,沈阳化工股份有限公司;硫化剂、促进剂:上海景惠化工有限公司;白炭黑补强氟硅橡胶:自制。

1.2 方法

用上海橡胶机械厂生产的SK-160B型双辊炼胶机,将氟硅生胶在室温下过辊,调节辊距间隙,塑炼数次后,逐步加入白炭黑和其他助剂,然后薄通10~15次,最后加入硫化剂,再薄通数次后打卷,室温环境下停放24 h,将混炼好的生胶压片。一段硫化温度为165℃,10 min,压力为10 MPa;二段硫化温度为200℃,4 h,常压,二段硫化可在高温烘箱内进行。利用相应的裁刀在硫化后的橡胶片裁剪出试验所需拉伸试样。

用重庆四达试验设备有限公司生产的WG 2002型空气热老化试验箱,按照GB/T 3512—2001^[6]进行热

空气加速老化试验。试验温度及取样周期见表1。

表1 白炭黑补强氟硅橡胶热空气老化温度、时间与取样周期
Table 1 Aging temperature, time and sampling cycle of silica reinforced fluorosilicone rubber in the hot air aging

老化温度/℃	时间/d	取样周期/d
125	90	1, 4, 10, 15, 21, 30, 40, 50, 60, 70, 90
150	90	1, 4, 10, 15, 21, 30, 40, 50, 60, 70, 90
175	70	1, 2, 4, 7, 15, 21, 30, 40, 50, 60, 70
200	60	1, 2, 4, 7, 10, 15, 21, 30, 40, 50, 60

1.3 分析与测试

用深圳市瑞格尔仪器有限公司生产的RGT-10A型拉伸试验机按照GB/T 528—2009^[7]测试试样的拉伸应力应变性能,试样为标准I型试样。用江都市明珠试验机械厂生产的LX-A型邵尔橡胶硬度计按照GB/T 531.1—2008^[8]测试材料的邵尔A硬度。

用美国PE公司生产的SPERCTRAM-400型ATR-FTIR分析仪对老化前后的试样进行测试,分辨率为4 cm⁻¹,扫描次数为10次,扫描范围600~4000 cm⁻¹。分析不同老化时间段试样时,应保证测试压力的大小一致,以提高结果的可靠性。

利用德国耐驰(NETZSCH)公司生产的STA449C型同步热分析仪对老化前后氟硅橡胶的热稳定性进行分析,测试温度范围25~750℃,升温速率10℃/min,测试气体氛围为N₂。

利用上海纽迈电子科技有限公司生产的变温系统对不同配方氟硅橡胶试样加速老化前后的交联密度及氟含量进行测定。测试条件:共振频率为21.80 MHz,磁体强度为0.52 T,线圈直径为10 mm,实验温度设置为35℃。

2 结果与讨论

2.1 热空气老化力学性能分析

2.1.1 对拉伸强度的影响

热空气加速老化过程中,白炭黑补强氟硅橡胶的拉伸强度保留率与老化温度及老化时间之间的关系如图1所示。

从图1可以看出,对于125℃和150℃热空气老

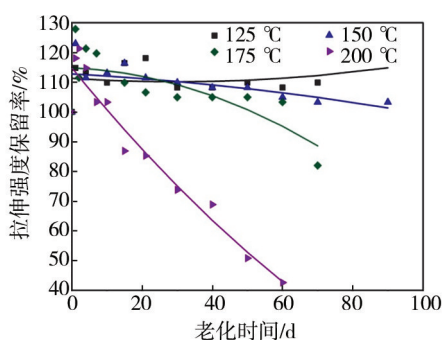


图1 拉伸强度保留率与老化温度及老化时间的关系

Fig.1 Retention rate of tensile strength vs aging temperature and aging time

化过程中,白炭黑补强氟硅橡胶的拉伸强度保留率在整个老化实验周期内变化较小,温度升高,该性能指标下降趋势增大。如在200 °C老化60 d后材料的拉伸强度保留率已下降到了初始值的40%左右,造成这种现象的原因是试验温度升高,橡胶分子链活性增加,降低了氧气与其反应的能垒,促进了材料内部热氧老化反应的发生,形成更多的自由基参与老化反应,导致分子结构发生破坏,表现出白炭黑补强氟硅橡胶的拉伸强度保留率随老化时间的延长和老化温度的升高而下降的变化趋势。

2.1.2 对扯断伸长率的影响

热空气加速老化过程中,白炭黑补强氟硅橡胶的扯断伸长率保留率与老化温度及老化时间的关系如图2所示。

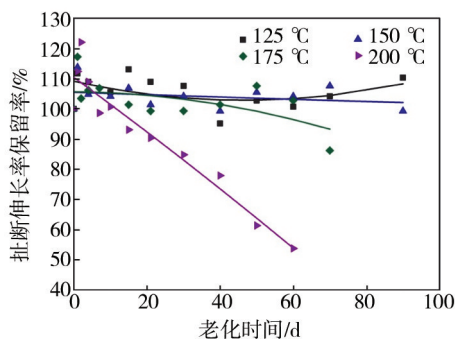


图2 扯断伸长率保留率与老化温度及老化时间的关系

Fig.2 Retention rate of elongation at break vs aging temperature and aging time

从图2可以看出,白炭黑补强氟硅橡胶扯断伸长率保留率的变化情况与材料的拉伸强度保留率变化趋势基本一致,都表现出随老化温度升高、老化时间增加,下降幅度增大的趋势。这与材料内部的物理结构及化学结构在整个老化过程中的变化有关。高温环境下,氧气参与橡胶分子链之间的化学反应。随着

老化时间的延长,老化反应不断深入,致使更多的交联键、分子主侧链等发生破坏。宏观上表现出材料的扯断伸长率保留率随老化时间增加而出现明显的下降,因而材料的拉伸变形能力也不断减弱。

2.1.3 对邵尔A硬度的影响

热空气加速老化实验中,白炭黑补强氟硅橡胶的邵尔A硬度变化情况如图3所示。

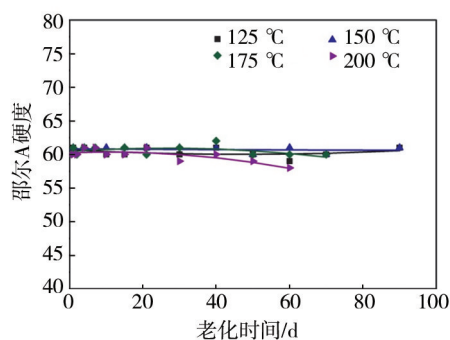


图3 邵尔A硬度与老化温度及老化时间的关系

Fig.3 Shore A hardness vs aging temperature and aging time

从图3可以发现,在整个老化实验阶段内,白炭黑补强氟硅橡胶的硬度值虽有所波动,但波动幅度较小。在125,150,175 °C环境中,邵尔A硬度没有明显的变化。在200 °C高温环境中,其硬度经过60 d加速老化后,相对于未老化试样有所下降,但整体而言变化并不明显。相对于其他常规力学性能,邵尔A硬度在整个热空气加速老化实验过程中并没有明显的温度或时间差异性。

2.2 热空气老化微观结构表征

2.2.1 热稳定性分析

高温环境中,伴随氧气参与的热氧老化反应的出现以及深入,会引起橡胶交联网络和分子链等的破坏,并呈现出一定的时间差异性。微观结构上的变化反应到宏观上则表现为材料宏观性能如力学性能、热性能等的改变。

200 °C热空气加速老化过程中白炭黑补强氟硅橡胶试样的热失重曲线如图4所示。

从图4中可以发现,200 °C高温环境中不同老化时间段内试样的热失重曲线基本重合,虽然出现部分的偏移,但与未老化试样失重曲线相比并未存在较大差别。就整个热分解过程中试样的失重速率和分解温度来说,200 °C热空气老化过程中不同老化时间段内材料的热失重曲线都保持了较好的一致性。因此可以推测白炭黑补强氟硅橡胶的交联网络、分子结构等在经过高温长时间热空气加速老化后并未发生明

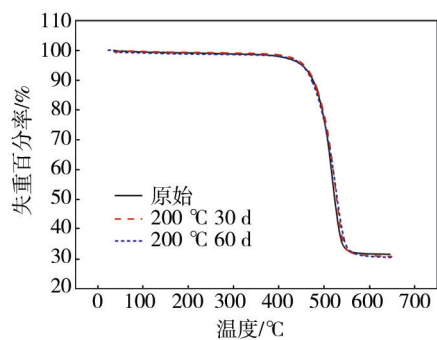


图4 热失重曲线
Fig.4 Thermo-gravimetric curves

显破坏,说明白炭黑补强氟硅橡胶具有一定的耐热空气老化性能。

2.2.2 分子结构分析

200 °C热空气老化过程中白炭黑补强氟硅橡胶的衰减全反射红外光谱如图5所示。

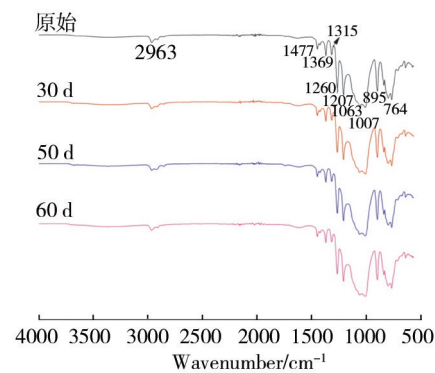


图5 200 °C热空气老化不同时间段白炭黑补强氟硅橡胶的红外光谱
Fig.5 ATR-FTIR spectra of silica reinforced fluorosilicone rubber after different time of hot air aging at 200 °C

从谱峰的形状及位置可以看出,在为期60 d的热空气加速老化过程中,不同老化时间段内白炭黑补强氟硅橡胶试样的红外光谱图基本类似,各吸收峰的位置没有出现明显变化。存在差别的主要是各个谱峰的大小和相对强度在不同老化时间段内出现了一些细微的区别,如2963,1447,1207,1063,895 cm⁻¹处的特征吸收峰在老化过程中谱峰强度相对于未老化试样表现出了一定程度的减小,但是下降幅度较小。这可能是因为SiO₂表面有大量Si—OH键,一方面与分子链中双键形成配合作用,起到补强效果;另一方面,热空气老化过程中,其能与材料内部形成的活性自由基相结合,引起自由基“失活”,在一定程度上阻碍了热氧老化反应发生,延缓材料老化^[9-10]。

2.2.3 氟含量及交联密度分析

白炭黑的存在,不仅赋予了白炭黑补强氟硅橡胶

一定的力学强度,而且白炭黑对于材料的老化性能也有所改善。交联密度是表征橡胶材料交联网络结构的重要参数,采用核磁共振技术可以表征橡胶材料的交联密度^[11]。其结果见表2。

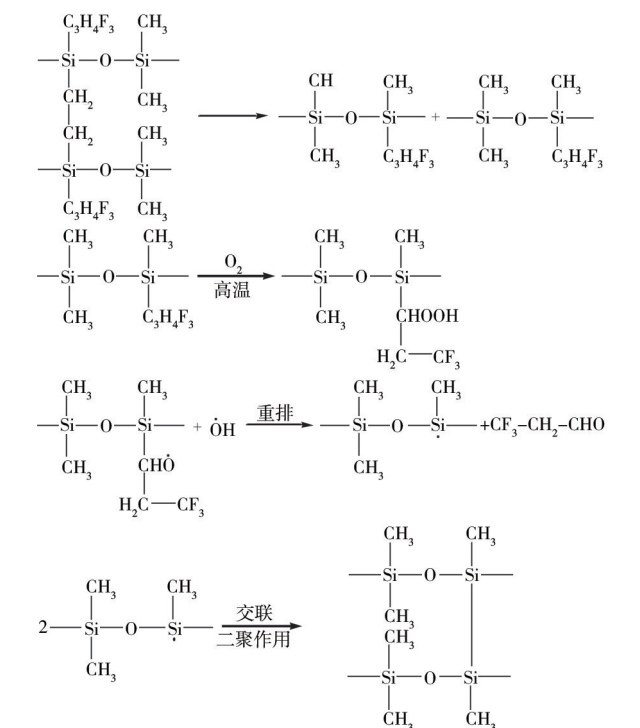
表2 200 °C热空气老化过程中不同时间段内白炭黑补强氟硅橡胶的交联参数

老化时间/d	未老化	30	60
悬尾链比例/%	18.9	27.3	32.2
交联密度/(mol·cm ⁻³)	1.09E-04	9.90E-05	9.37E-05

与原始未老化试样交联参数相比,经过30 d高温加速老化后,材料悬尾链比例有所增加,而交联密度则出现下降。分析原因是热的作用下,自由基进攻橡胶分子中相对薄弱结构,如C—C交联键、侧基等。因此在整个老化过程中,出现以交联键、主链的断裂和侧基的氧化分解等降解反应为主,引起悬尾链比例随老化时间延长不断增加,而交联密度则不断减小。整体而言,变化程度较小,在经过长达60 d的高温老化后,还具有较为稳定的交联网络,使材料保持了一定的力学强度。

2.2.4 老化机理

利用热失重分析、红外光谱、交联密度等微观表征的结果,推测认为热空气加速老化过程中白炭黑补强氟硅橡胶热空气老化机理是以分子主链和侧链如硅甲基、三氟丙基的断裂为主,其老化机理为:



高温环境下,材料内部一方面出现“后交联”反应,使其力学性能在老化初期有所增加;另一方面高温导致部分化学键特别是弱键或键能较小的结构发生破坏。随老化程度深入,三氟丙基侧链在氧气、小分子进攻下发生氧化、分解,并以小分子产物形式逸出。同时分子链间还可能形成—Si—Si—交联键,但因其键能相对较小(约为220 kJ/mol),高温条件下,很容易发生断裂,引起分子链破坏,形成新的活性自由基中心,致使材料力学性能在老化过程中不断下降。

3 结论

1) 白炭黑补强氟硅橡胶的拉伸强度保留率及扯断伸长率保留率均随老化温度升高,随老化时间延长而下降;邵尔A硬度在整个老化实验中,与未老化试样相比未出现明显的时间和温度差异性。

2) 就整个老化实验来看,在125,150,175℃环境中,白炭黑补强氟硅橡胶的力学性能经长时间热空气老化后变化程度相对较小。200℃高温条件下,材料的性能变化速率相对较大,但经过60 d加速老化后,仍能保持一定的力学强度,表明氟硅橡胶材料具有较好的耐高温老化性能。

3) 由于白炭黑表面极性较高,在赋予氟硅橡胶一定力学性能的同时,还限制了自由基的活性,使材料表现出了较好的耐热空气老化性能。结合微观表征结果,其老化机理主要是交联网络的破坏、侧基的氧化分解,同时还可能伴随有部分主链的断裂。

致谢

感谢国防军工环境试验与观测重点项目的经费支持,感谢李晖研究员对论文悉心的指导,感谢中国兵器工业集团第五三研究所第六、七科研室、上海纽迈科技公司在材料物性分析方面提供的帮助,同时还要感谢中北大学材料科学与工程学院付一政、李洁老师在论文撰写方面提供的建议。

参考文献:

- [1] 王荣华,李晖,李倩倩,等.自然环境贮存条件下氟硅橡胶的寿命预测分析[J].合成橡胶工业,2013,36(5):293—297.
WANG Rong-hua, LI Hui, LI Qian-qian, et al. Life Prediction of Fluorosilicone Rubber Based on Natural Environment Storage Condition[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2014, 36(5):359—364.
- [2] 杨岩,黄艳华,郝敏,等.氟硅橡胶的高温拉伸性能研究[J].有机硅材料,2010,24(3):136—139.
YANG Yan, HUANG Yan-hua, HAO Min, et al. Tensile Properties of Fluorosilicone Rubber at High Temperature[J]. Silicone Material, 2010, 24(3):136—139.
- [3] 刘杰,丁英萍,崔秀丽,等.国内氟硅橡胶的研究进展[J].弹性体,2006,16(2):46—50.
LIU Jie, DING Ying-ping, CUI Xiu-Li, et al. Development of Domestic Fluorosilicone Rubber[J]. China Elastomerics, 2006, 16(2):46—50.
- [4] 秦蓬波,索军营,刘刚,等.氟硅密封胶热老化性能研究[J].中国胶粘剂,2011,20(5):19—21.
QIN Peng-bo, SUO Jun-ying, LIU Gang, et al. Study on Heating Aging Resistance of Fluorosilicone Sealant[J]. China Adhesives, 2011, 20(5):19—21.
- [5] 王荣华,李晖,李倩倩,等.实验室烘箱加速老化下硅橡胶的存储寿命预测[J].合成材料老化与应用,2013,42(1):1—5.
WANG Rong-hua, LI Hui, LI Qian-qian, et al. Storage Life Prediction of Silicone Rubber by Laboratory Accelerated Aging Test[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2013, 42(1):1—5.
- [6] GB/T 3512—2001,硫化橡胶或热塑性橡胶热空气加速老化和耐热试验[S].
GB/T 3512—2001, Rubber, Vulcanized or Thermoplastic—Accelerated Ageing and Heat Resistance Tests—Air—Oven Method[S].
- [7] 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[S].
GB/T 528—2009, Rubber, Vulcanized or Thermoplastic—Determination of Tensile Stress—Strain Properties [S].
- [8] GB/T 531.1—2008,硫化橡胶或热塑性橡胶压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)[S].
GB/T 531.1—2008, Rubber, Vulcanized or Thermoplastic—Determination of Indentation Hardness—Part 1: Durometer method(Shore Hardness)[S].
- [9] 王荣华,冯典英,李晖,等.特种氟硅橡胶热空气老化的傅里叶衰减全反射红外光谱研究[J].合成橡胶工业,2014,37(3):171—175.
WANG Rong-hua, FENG Dian-ying, LI Hui, et al. Study on Behavior of Special Fluorosilicone Rubber in Thermal—Oxidative Aging Process by Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2014, 37(3):169—172.
- [10] 李思东,彭政,余和平,等.用红外差谱表征橡胶的热老化[J].橡胶工业,1998,45(8):494—497.
LI Si-dong, PENG Zheng, YU He-ping, et al. Characterization of Thermal Aging Behaviour of Rubbers with FTIR Difference Spectroscopy[J]. Rubber Industry, 1998, 45(8):494—497.

(下转第38页)

有些标准里还缺乏一些产品对应的环境试验的项目,如全弹的自由飞振动试验。

中国兵器工业第203研究所一直研究的是地面反坦克导弹,对于空地导弹的研制是一项新的技术突破,对空地导弹而言它的使用环境和气候环境与地面使用的导弹是不一样的。GJB 150制定的试验方法标准,相当一部分典型环境试验条件并不完全适应于导弹武器系统,导弹武器系统分为多个型号系列,各型号系列之间在使用条件、寿命剖面、任务剖面等方面存在较大差异。因此为了便于型号的研制,应根据自身的特点和需要制定相应的环境试验要求,制定相应型号系列的行业标准。

参考文献:

- [1] 蔡建平. 环境工程与可靠性工程的关系初探[J]. 装备环境工程, 2013, 10(1): 66—69.
CAI Jian-ping. The Preliminary Study of the Relation of Environmental Engineering and Reliability Engineering[J]. Equipment Environment Engineering, 2013, 10(1): 66—69.
- [2] 金其明. 防空导弹工程[M]. 北京: 中国宇航出版社, 2004.
JING Qi-ming. Air-defense Engineering[M]. Beijing, China Astronautics Press, 2004.
- [3] GJB 3895—1999, 地空导弹武器系统环境试验要求[S].
GJB 3895—1999, Environmental Test Requirements of Ground-to-Air Missile[S].
- [4] MIL-STD-810F, 环境工程考虑和实验室试验[S].
MIL-STD-810F, Environmental Considerations and Laboratory Test[S].
- [5] GJB3 49.32, 常规兵器定型试验方法反坦克导弹系统环境试验[S].
GJB 349.32, Conventional Weapon Approval Test Method Anti-tank Missile Systems Environmental Test[S].
- [6] 蔡道济, 赵景曾. 战术导弹试验与鉴定[M]. 北京: 国防工业出版社, 1992.
CAI Dao-ji, ZHAO Jing-zeng. Test and Evaluation of the Tactical Missile[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1992.
- [7] 宋振铎. 反坦克制导兵器论证与试验[M]. 北京: 国防工业出版社, 2003.
SONG Zhen-duo. Demonstration and Test for Anti-tank Guided Weapon[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2003.
- [8] GJB 150A—2009, 军用装备实验室环境试验方法[S].
GJB 150A—2009, Laboratory Environmental Test Methods for Military Material[S].
- [9] GJB 150, 军用设备环境试验方法实施指南[S].
GJB 150, The Implementation Guide of Laboratory Environmental Test Methods for Military Material[S].
- [10] 洪亮, 胡小国, 崔旭涛. 海军导弹环境适应性试验条件建设方案研究[J]. 装备环境工程, 2012, 9(6): 103—105.
HONG Liang, HU Xiao-guo, CUI Xu-tao. Construction Scheme of Environmental Worthiness Test Condition for Navy Missile Development[J]. Equipment Environment Engineering, 2012, 9(6): 103—105.
- [11] 《力学环境试验技术》编著委员会. 力学环境试验技术[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2003.
The Compilation Committee of Mechanics Environment Test Technology. Mechanics Environment Test Technology[M]. Xi'an: Northwestern Poly-technical University Press, 2003.
- [12] 汪凤泉. 电子设备振动与冲击手册[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
WANG Feng-quan. Electronic Equipment Vibration and Shock Handbook[M]. Beijing: Science Press, 1998.
- [13] 胡志强, 法庆衍, 洪宝林, 等. 随机振动试验应用技术[M]. 北京: 中国计量出版社, 1996.
HU Zhi-qiang, FA Qing-yan, HONG Bao-lin, et al. The Application Technology of Random Vibration Test[M]. Beijing: China Metrology Press, 1996.
- [14] 电工电子产品环境技术标准化技术委员会. 环境试验条件预试验环境试验应用指南[M]. 北京: 中国标准出版社, 1990.
Environmental Technical Standardization Committee for Electric and Electronic Products. The Applied Handbook of Environmental Trial Test Conditions[M]. Beijing: China Standards Press, 1990.
- [15] 杨喜存. 环境试验过程控制和试验后恢复中的问题分析[J]. 装备环境工程, 2013, 10(1): 98—101.
YANG Xi-cun. Environmental Test Process Control and Analysis of the Problem in the Test[J]. Equipment Environment Engineering, 2013, 10(1): 98—101.

(上接第14页)

- ence Spectra[J]. China Rubber Industry, 1998, 45(8): 494—497.
- [11] 杨伟. 固体核磁共振在高分子材料分析中的应用[D]. 天

津: 天津大学, 2006.

YANG Wei. The Application of Solid-state NMR in the Analysis of Polymer Materials[D]. Tianjin: Tianjin University, 2006.