

长期储存后橡胶材料湿热老化分析

Hygrothermal Aging Analysis of Rubber Materials After Long-term Storage

沈尔明¹, 李晓欣¹, 王志宏¹, 滕佰秋¹, 刘 嘉²

(1 中航工业沈阳发动机设计研究所, 沈阳 110015;

2 北京航空材料研究院, 北京 100095)

SHEN Er-ming¹, LI Xiao-xin¹, WANG Zhi-hong¹, TENG Bai-qiu¹, LIU Jia²

(1 AVIC Shenyang Engine Design and Research Institute, Shenyang 110015, China;

2 Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 对选择典型的丁腈橡胶、氟橡胶和氟硅橡胶材料先开展 1.5 年储存期老化实验, 再进行 0, 5, 10, 20 天和 60 天的湿热老化实验研究。分别对选取的三种典型橡胶材料在实验前后的外观、增重率、邵氏 A 硬度、拉伸强度、拉断伸长率和拉断永久变形等性能的对比分析。得出结论: 三种典型橡胶材料中, 湿热环境对储存后的丁腈橡胶影响较小; 氟橡胶的吸湿量较大, 但没有对材料的硬度和拉伸性能产生明显的老化影响, 氟硅橡胶在储存期后就已经出现明显老化迹象, 湿热环境会加快氟硅橡胶的老化过程。

关键词: 橡胶; 湿热; 老化

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.07.017

中图分类号: V255⁺.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2013)07-0087-05

Abstract: After storage period of 1.5 years, then 0, 5, 10, 20 days and 60 days hygrothermal test were carried out for nitrile rubber, fluororubber and fluorosilicone rubber, the appearance, mass gain, Shore A hardness, tensile strength, elongation at break and set after break were investigated in the dry and wet conditions. The results show that different samples had distinct moisture absorbing performance. After storage and hygrothermal environment, the nitrile rubber less affected; the fluororubber absorbed a amount of moisture, but did not produce significant effects of aging on the hardness and the mechanical properties; the fluorosilicone rubber significant aged after the storage, and hygrothermal environment speeded up the aging process. The nitrile rubber and fluororubber suitable for storage in the hygrothermal environment.

Key words: rubber; hygrothermal; aging

动力装置是大型水面舰艇的核心部件, 是制约舰艇发展的关键技术之一。为了满足水面舰艇对高机动性、高航速、高隐身等作战性能要求, 欧美国家常采用航改燃气轮机作为护卫舰、导弹驱逐舰、巡洋舰和直升机航空母舰等大型水面舰艇的动力装置^[1,2]。航改燃气轮机由航空发动机衍生发展而来, 具有体积小、质量轻、启动速度快、耗油率低、低频噪声小等特点, 因而成为国内外舰船动力发展的重要方向^[3,4]。

舰艇出海时间长, 少则几天多则数月, 与航空发动机零件的地面更换要求不同, 航改燃气轮机的局部维护需要在海上进行, 零部件会储存在舰船上, 在需要时随时更换使用。在各种备用零件中橡胶材料是一类容易受环境影响而老化的材料, 船舱内的橡胶备件经过

长期储存后会受到湿热环境影响而加速老化, 从而影响材料性能^[5-7]。由于国内从未开展过此类研究, 因此需要对航改燃气轮机用橡胶材料经长期储存后, 对湿热环境的适应性进行实验研究^[8-10]。本实验从航空发动机用丁腈橡胶、氟橡胶和氟硅橡胶中各选取一种典型橡胶材料先进行长期储存再进行湿热老化实验分析研究。

1 实验

1.1 实验原料

选用沈阳橡胶四厂生产的 5080-2 丁腈橡胶 (NBR)、北京航空材料研究院生产的 FX-2 氟橡胶

(FKM)和沈阳橡胶研究院生产的氟硅橡胶(FVMQ)三种橡胶材料按照 GB/T 528—1998《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》规定的哑铃状 1 型加工试样。

1.2 实验方法

1.2.1 储存实验

先按照 GJB 3712—1999《军用橡胶制品标志、包装、运输和贮存导则》技术要求对橡胶材料进行储存实验研究。

实验温度:0~30℃,距热源不少于 1m;实验湿度:相对湿度 50%~70%;实验时间:1.5 年;试样数量:每个实验时间点投放 5 个橡胶试样。

1.2.2 湿热实验

按照 GJB 150.9—1986《军用设备环境实验方法 湿热实验》中 4.2“地面起动控制设备和舰船设备湿热实验”的实验条件进行湿热实验。实验的一个周期由 60℃下 16h 和 30℃下 8h 组成,相对湿度保持 95%,一个周期总时长为 1 天。

1.3 测试方法

储存期实验后的试样再进行 0,5,10,20 天和 60 天湿热实验,对试样进行性能测试,测试项目包括:外

观、邵尔 A 硬度、拉伸强度、拉断伸长率和拉断永久变形^[11,12]。实验标准参照 GB/T 531—1999《橡胶袖珍硬度计压入硬度实验方法》、GB/T 528—1998《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行,实验结果根据 5 个试样的结果计算平均值。

在不同周期湿热实验后,测试试样的性能变化,计算橡胶材料的变化率 M_t 。

$$M_t = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中: W_0 和 W_t 分别为试样的起始值与湿热实验 t 小时后的变化值。

2 结果与讨论

2.1 外观变化

经过 1.5 年储存期后开展 0,5,10,20 和 60 天湿热实验的试样与初始试样进行外观对比检查,除光泽度轻微降低外,均没有明显的颜色、裂纹、粉化、斑点、起泡、脱层、变形、污渍、渗析物等外观变化。其中湿热实验时间为 60 天的三种橡胶材料外观形貌如图 1 所示。

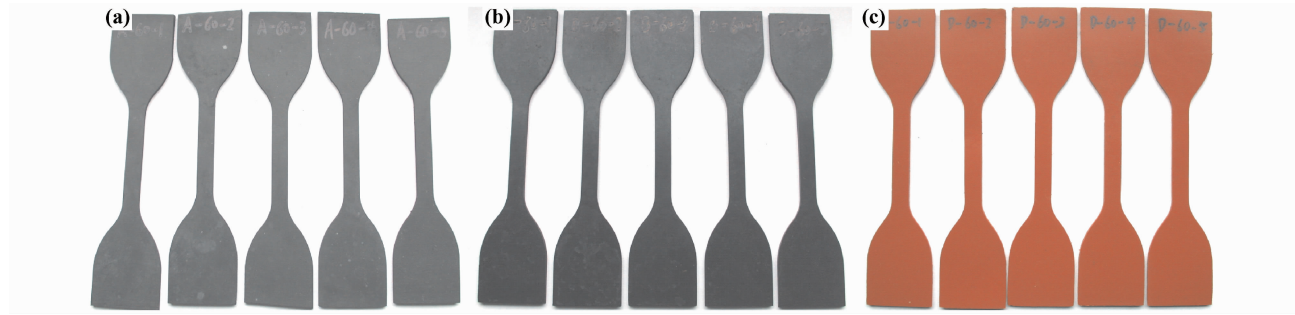


图 1 橡胶材料 60 天湿热实验后宏观形貌 (a)NBR;(b)FKM;(c)FVMQ
Fig. 1 The appearance of rubbers after hygrothermal aging for 60 days (a)NBR;(b)FKM;(c)FVMQ

2.2 质量变化

分别对经过 1.5 年储存期后开展的 5,10,20 和 60 天湿热实验后对三种橡胶材料的质量进行称量,并与 0 天的称重结果进行对比分析,实验结果如图 2。从图 2 可以看出氟橡胶在湿热实验后增重较明显,说明氟橡胶比丁腈橡胶和氟硅橡胶更易吸收水分。在 10 天以内,氟橡胶增重曲线的斜率较大,增重较快,之后斜率逐渐减小,增重速度逐渐减小,说明氟橡胶在 10 天之内吸收水分较多,之后逐渐达到饱和。丁腈橡胶在 5 天之内增重曲线的斜率较大,之后增重较少,并且质量基本不再增加。说明丁腈橡胶在湿热环境下有吸水现象,但吸水程度有限。氟硅橡胶仅在 10 天时出

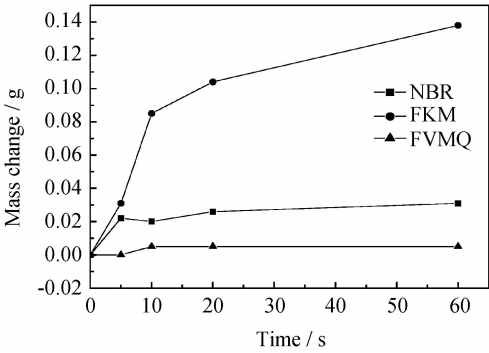


图 2 湿热实验后橡胶材料质量变化
Fig. 2 The mass change of rubbers after hygrothermal aging

现 0.005g 的增重现象,增重曲线的变化很小,并保持到 60 天时无增重现象,说明氟硅橡胶疏水性较好,无明显吸水现象。

2.3 硬度变化

对湿热实验不同时间后的橡胶材料进行硬度检测,实验结果见表 1 和图 3。从图 3 中发现三种橡胶材料在湿热实验初期硬度都有明显波动,但长期看呈现逐渐升高的趋势。其中丁腈橡胶的硬度在 1.5 年时间的储存(即湿热实验 0 天,下同)后硬度明显升高,经过 5,10,20 天和 60 天湿热实验后硬度均没有明显变化。氟橡胶的硬度在 1.5 年时间的储存后没有明显变化,经过 5,10,20 天和 60 天湿热实验后硬度均没有明显变化。氟硅橡胶在 1.5 年时间的储存后硬度升高,随着湿热时间的逐渐增加,硬度逐渐升高。

表 1 橡胶材料硬度变化

Table 1 The hardness change of rubbers

Type of rubber		NBR	FKM	FVMQ
Hardness at unaged, Shore A		75	74	63
	0 day	81	72	65
Hardness after hygrothermal aging, Shore A	5 days	81	74	66
	10 days	80	72	67
	20 days	80	72	64
	60 days	81	74	68

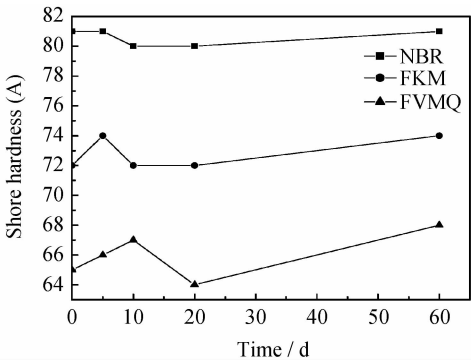


图 3 湿热实验后橡胶材料硬度变化

Fig. 3 The hardness change of rubbers after hygrothermal aging

2.4 拉伸强度变化

对湿热实验不同时间后的橡胶材料进行拉伸强度检测,结果见表 2 和图 4。从图 4 中发现丁腈橡胶在 1.5 年时间的储存后拉伸性能提高,在湿热实验的 5~20 天之间出现明显的拉伸强度先升高后降低再升高的波动现象,之后拉伸强度逐渐升高。氟橡胶在 1.5 年时间的储存后拉伸性能明显下降,在湿热实验的 10 天时出现明显的下降,之后拉伸强度缓慢升高,但升高幅度不明显。氟硅橡胶在 1.5 年时间的储存后拉伸性

能下降,在湿热实验的 5~20 天时出现明显下降,之后随时间有所增加,但升高不明显,整体出现拉伸强度缓慢下降趋势。

表 2 橡胶材料拉伸强度变化

Table 2 The tensile strength change of rubbers

Type of rubber		NBR	FKM	FVMQ
Tensile strength at unaged/MPa		16.1	21.0	9.6
	0 day	19.9	17.0	8.6
Tensile strength after hygrothermal aging/MPa	5 days	20.4	17.1	8.9
	10 days	19.0	15.6	8.1
	20 days	20.4	16.0	7.2
	60 days	22.1	17.4	7.8

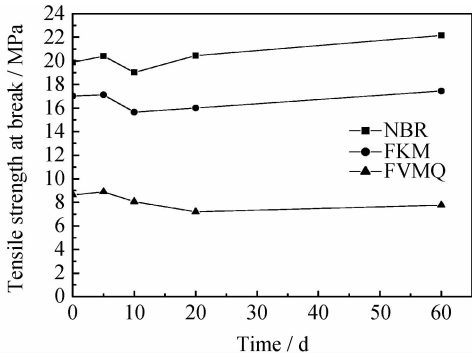


图 4 湿热实验后橡胶材料拉伸强度变化

Fig. 4 The tensile strength change of rubbers after hygrothermal aging

2.5 拉断伸长率变化

对进行湿热实验不同时间后的橡胶材料进行拉断伸长率检测,结果见表 3 和图 5。从图 5 中发现丁腈橡胶和氟硅橡胶的拉断伸长率随时间变化较大,其中丁腈橡胶在 1.5 年时间的储存后明显下降,拉断伸长率值为 152%,为初始材料的 55.5%,湿热实验过程中丁腈橡胶的拉断伸长率随时间增加出现明显振荡现象。氟硅橡胶经过 1.5 年时间的储存后明显下降,拉断伸长率值为 156%,为初始材料的 59.8%,湿热实验过程中拉断伸长率总体出现振荡降低的趋势。氟橡胶在 1.5 年时间的储存后同样有所降低,拉断伸长率值

表 3 橡胶材料拉断伸长率变化

Table 3 The elongation change of rubbers

Type of rubber		NBR	FKM	FVMQ
Elongation at unaged/%		274	184	261
	0 day	152	143	156
Elongation after hygrothermal aging/%	5 days	171	145	169
	10 days	142	145	160
	20 days	201	145	132
	60 days	166	165	143

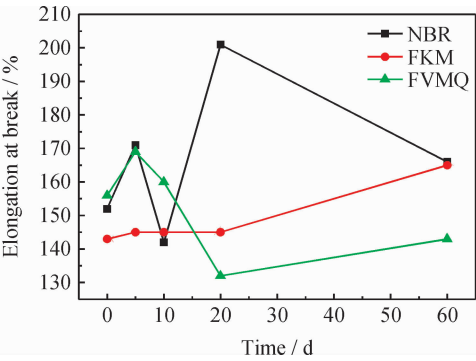


图 5 湿热实验后橡胶材料拉断伸长率变化
Fig. 5 The elongation change of rubbers after hygrothermal aging

为 143%，下降为初始材料的 77.7%，在湿热实验 20 天之前随时间变化较小，20 天时开始逐渐升高，60 天时升高至 165%。

2.6 拉断永久变形变化

对湿热实验不同时间后的橡胶材料进行拉断永久变形检测，实验结果见表 4 和图 6。从图 6 中发现丁腈橡胶的拉断永久变形值在 1.5 年时间的储存后变为 0，整个湿热实验过程看，拉断永久变形量基本上再没有明显变化。氟硅橡胶的拉断永久变形值在 1.5 年时间的储存后也明显降低，在湿热实验 5~10 天时一度降低至 0，20~60 天时又缓慢升高至 2.8。氟橡胶的

表 4 橡胶材料拉断永久变形变化

Table 4 The set after break change of rubbers

Type of rubbers	NBR	FKM	FVMQ
Set after break at unaged/%	4	5	10
0 day	0	2.8	1.6
5 days	0	2.0	0
10 days	0	2.0	0
20 days	0.4	2.0	0.8
60 days	0	4.4	2.8

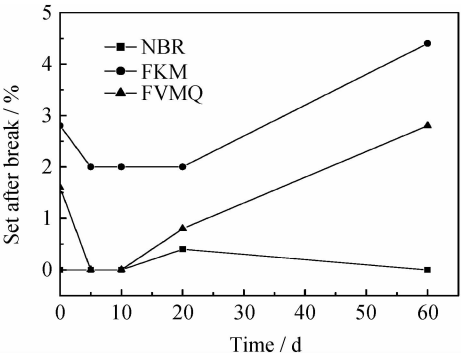


图 6 湿热实验后橡胶材料拉断永久变形变化
Fig. 6 The set after break change of rubbers after hygrothermal aging

拉断永久变形在 1.5 年时间的储存后有明显降低，在湿热实验 5~20 天时变化不大，60 天时又有所恢复。

2.7 实验结果分析

丁腈橡胶的储存寿命一般为 3~5 年，原因是其高分子结构中含有碳碳双键，在氧或阳光的作用下，双键发生一定程度的交联，导致丁腈橡胶交联密度增大，表现为储存后的硬度增大，拉伸强度提高，拉断伸长率和拉断永久变形下降；湿热实验主要是水汽和较低温度的作用，丁腈橡胶在较低温度下与水汽基本不会反应，所以其性能在一定范围内波动，没有明显变化。

氟硅橡胶由疏水性白炭黑补强，故基本不吸附水，但如果白炭黑表面处理程度不够，在储存时材料内部出现结构化，物理交联点增多，硬度稍有增大，拉断伸长率和拉断永久变形会明显下降，且由于内部的结构化形成假凝胶导致拉伸强度也下降；而经过湿热实验后，白炭黑与水汽继续反应，且由于氟硅橡胶主链硅氧键的部分极性和侧链三氟丙基的极性，硅氧主链可能会出现一定程度的降解，两个因素综合，导致氟硅橡胶硬度呈现增大的趋势，拉伸强度和拉断伸长率则出现下降趋势。

三种橡胶中氟橡胶的化学结构最稳定，故储存及湿热实验后硬度基本不变；由于氟橡胶配方中加入了金属氧化物作为吸酸剂，湿热实验时吸酸剂吸水性较强，氟橡胶会吸附少量的水；而在储存和湿热实验时，水汽将与氟橡胶的补强填料发生一定程度的反应，减弱了补强填料的补强作用，会降低氟橡胶的拉伸强度和拉断伸长率，但并不明显。

3 结论

(1) 经过 1.5 年储存后，氟橡胶的拉伸性能降低，硬度没有明显变化；丁腈橡胶的拉伸强度提高，但其他性能下降明显；氟硅橡胶在 1.5 年储存期后除质量变化不大外，其他检测性能都出现明显降低。

(2) 湿热环境对三种橡胶材料都有一定影响，对丁腈橡胶和氟橡胶的硬度和拉伸性能的影响较少。湿热环境加快氟硅橡胶的老化速度，硬度和拉伸性能变化明显。

参考文献

[1] 李孝堂,梁春华. 世界航改舰船用燃气轮机的发展趋势[J]. 航空科学技术,2011,(6):4-7.
LI X T, LIANG C H. Development trend of world aero-derivative marine gas turbines [J]. Aeronautical Science & Technology, 2011,(6):4-7.
[2] 李孝堂. 燃气轮机的发展及中国的困局[J]. 航空发动机,2011,37

- (3):1—7.
- LI X T. Development of gas turbine and dilemma in China[J]. Aeroengine, 2011, 37(3):1—7.
- [3] BONAFEDE A, RUSSOM D, DRISCOLL M. Common threads for marine gas turbine engines in US Navy applications[R]. ASME GT—2007—28217.
- [4] BRICKNELL D J. Marine gas turbine propulsion system applications[R]. ASME GT—2006—90751.
- [5] 郑铁军, 张会奇, 孟凡金. 湿热环境下装甲装备封存方法应用研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(4):93—96.
- ZHENG T J, ZHANG H Q, MENG F J. Application research of armored equipment seal methods for wet & hot environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(4):93—96.
- [6] 黄琪, 梁志杰, 冯斌, 等. 装甲装备橡胶密封件抗老化封存膜的研制[J]. 包装工程, 2009, 30(9):58—66.
- HUANG Q, LIANG Z J, FENG B, et al. Development of anti-aging coating for rubber parts of armored equipment[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(9):58—66.
- [7] 马明昭, 郑震山. 海军航空发动机腐蚀防护与控制工程设计[J]. 航空维修与工程, 2009, (4):53—55.
- MA M Z, ZHENG Z S. Engineering design specifications of corrosion prevention and control used in navy aircraft engine[J]. Aviation Maintenance & Engineering, 2009, (4):53—55.
- [8] CYNTHIA L L. Effect of temperature and gap opening rate on the resiliency of candidate solid rocket booster O-Ring materials[R]. NASA Technical Paper, 1996, (6):3226.
- [9] CYNTHIA L L. Effect of temperature and O-Ring gland finish on sealing ability of Viton V747—75[R]. NASA Technical Paper, 1993, (11):3391.
- [10] APREM A S, JOSE S, THOMAS S, et al. Influence of hygrothermally degraded polyester-urethane on physical and mechanical properties of chloroprene rubber[J]. European Polymer Journal, 2003, 39:69—76.
- [11] 王大伟, 李鹏, 王中华. 三元乙丙橡胶材料密封圈硬度对密封性能的影响[J]. 液压气动与密封, 2012, (10):52—53.
- WANG D W, LI P, WANG Z H. EPDM material sealing ring hardness on the influence of the sealing performance[J]. Hydraulics Pneumatics & Seals, 2012, (10):52—53.
- [12] 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, (1):23—28.
- CHANG X L, JIANG F. Analysis of fluorine rubber O-ring under high temperature and hygrothermal environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, (1):23—28.
-
- 收稿日期:**2013-02-27; **修订日期:**2013-05-10
- 作者简介:**沈尔明(1977—), 男, 工程师, 硕士, 主要从事航空发动机的非金属材料 and 复合材料的设计、应用与研究, 联系地址:辽宁省沈阳市 428 信箱 55 分箱(110015), E-mail:summoon945@126.com
- *****
- (上接第 5 页)
- [3] FAN J L, GUO X L, WU C W, et al. Influence of heat treatments on mechanical behavior of FV520B steel [J/OL]. Experimental Techniques, 2013, doi:10.1111/ext.12019.
- [4] 樊俊铃, 郭杏林, 吴承伟, 等. 热处理对 FV520B 钢疲劳性能的影响[J]. 材料研究学报, 2012, 26(1):61—67.
- FAN J L, GUO X L, WU C W, et al. Effect of heat treatments on fatigue properties of FV520B steel using infrared thermography [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2012, 26(1): 61—67.
- [5] 谭朝鑫. FV520(B) 不锈钢叶轮焊后热处理工艺探讨[J]. 华中工学院学报, 1983, (增刊 1):125—132.
- TAN C X. Post-welding heat treatment of FV520(B) stainless steel impellers [J]. Journal of Huazhong Institute of Technology, 1983, (S1):125—132.
- [6] 刘万青. 大型离心压缩机焊接叶轮疲劳分析[D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
- [7] NOWACKI J. Weldability of 17-4PH stainless steel in centrifugal compressor impeller applications [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 157—158(spec iss):578—583.
- [8] International Institute of Welding. Fatigue Design of Welded Joints and Components [M]. UK: Abington Publishing, 1996.
- [9] 钟群鹏, 赵子华. 断口学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [10] FARABI N, CHEN D L, ZHOU Y. Microstructure and mechanical properties of laser welded dissimilar DP600/DP980 dual-phase steel joints [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(3): 982—989.
- [11] CLARK A. Fatigue mechanisms in FV520B, a turbine blade steel [D]. Britain: Sheffield Hallam University, 1999.
- [12] WHITE D J. The fatigue strength of large single-pinned and double-pinned connections made from alloy steel FV520B [J]. Proceedings of Institution of Mechanical Engineers, 1968, 183 (1): 563—578.
-
- 基金项目:**国家自然科学基金资助项目(11072045); 国家“973 计划”资助项目(2011CB706504)
- 收稿日期:**2012-04-21; **修订日期:**2013-03-21
- 作者简介:**樊俊铃(1985—), 男, 博士研究生, 研究方向:材料性能、疲劳断裂性能与可靠性分析, E-mail: fanjunling@mail.dlut.edu.cn
- 通讯作者:**郭杏林(1955—), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向:材料性能、振动、无损检测等, 联系地址:大连理工大学工程力学系工业装备结构分析国家重点实验室(116024), E-mail: xlguo@dlut.edu.cn