

# 湿热环境苯基阻尼硅橡胶加速老化与寿命预测研究

张欢<sup>1</sup> 徐弘达<sup>2</sup> 许文<sup>1</sup> 赵云峰<sup>1</sup>

(1 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

(2 中国运载火箭技术研究院, 北京 100076)

**文 摘** 研究了苯基阻尼硅橡胶的湿热老化过程,重点考察了其拉伸性能、阻尼性能和压缩回弹性能。对于拉伸性能,实验研究表明材料拉伸模量和100%定伸应力均随着温度或者湿度的上升而逐渐提高。对于阻尼性能,损耗系数随着温度或者湿度的上升而逐渐下降。对于压缩回弹性能,压缩永久变形随着温度或者湿度的上升而逐渐上升。另外,温度对苯基硅橡胶性能的影响大于湿度。这主要归因于老化过程中同时发生了侧基氧化和水解,进而导致分子链交联和断裂同时发生。相比于分子链断裂,分子链交联占据了主导作用。最后,采用Peck模型预测了不同温湿度环境下苯基硅橡胶的贮存寿命。由于阻尼性能决定了苯基硅橡胶的减振性能,因此将损耗系数作为评价特征参数。结果表明,在25℃下,当相对湿度在80%~40%间变动时,苯基硅橡胶的寿命在18~39 a间变化。此研究有助于进一步理解苯基硅橡胶的老化过程,并且提供了不同湿热环境下苯基阻尼硅橡胶寿命预测的方法。

**关键词** 苯基阻尼硅橡胶,损耗系数,湿热加速,寿命预测

中图分类号:TQ330

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2024.02.017

## Research on the Accelerated Aging and Life Prediction of Phenyl Silicone Rubber in the Environments of Heat and Humidity

ZHANG Huan<sup>1</sup> XU Hongda<sup>2</sup> XU Wen<sup>1</sup> ZHAO Yunfeng<sup>1</sup>

(1 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

(2 China Academy of Launch Vehicle Technology, Beijing 100076)

**Abstract** The heat-humidity aging process of phenyl silicone rubber is studied, focusing on its tensile, damping, and compression rebound properties. For tensile properties, experimental studies have shown that the material tensile modulus and 100% fixed elongation stress gradually increases with the rise of temperature or humidity. For the damping property, the loss factor gradually decline with the increase of the temperature or the humidity. For the compression rebound property, the compression permanent deformation gradually increases with the increase of the temperature or humidity. Moreover, the effect of the temperature on the properties of phenyl silicone rubber is more significant than that of the relative humidity. This is mainly due to the simultaneous occurrence of side group oxidation and hydrolysis during the aging process, which leads to the simultaneous occurrence of molecular chain crosslinking and breaking. Compared with molecular chain breaking, molecular chain crosslinking plays a dominant role. Finally, the storage life of phenyl silicone rubber under different temperature and humidity environments is predicted using the Peck model. Since the damping performance determines the vibration reduction performance of phenyl silicone rubber, the loss coefficient is used as an evaluation characteristic parameter. The results show that at 25 °C, when the relative humidity changes between 80% and 40%, the life of phenyl silicone rubber changes between 18 and 39 a. This study helps to further understand the aging process of phenyl silicone rubber and provides a method for predicting the life of phenyl damping silicone rubber under different humid and hot environments.

**Key words** Phenyl silicone rubber, Loss factor, Accelerated aging, Life prediction

收稿日期:2022-05-25

第一作者简介:张欢,1988年出生,高级工程师,主要从事非金属材料贮存与环境适应性研究工作。E-mail:zhanghuan701@163.com

## 0 引言

在航空航天领域,阻尼橡胶材料制成的减振制品已被广泛应用于火箭或飞机的导航设备及电子系统的特定位置,用于减少振动或者噪声。橡胶材料或相关减振制品在高温、氧气、潮湿、紫外线和应力条件下贮存或使用一定时间时会逐渐老化。老化一段时间后,橡胶材料的性能会下降直至完全失效。橡胶材料的老化行为是影响其贮存可靠性的关键因素。因此,橡胶材料在贮存过程中的寿命预测对其使用安全性和可靠性具有重要意义。

苯基硅橡胶是一种将苯基引入硅氧烷侧链的硅橡胶。由于苯基的空间位阻效应,苯基硅橡胶具有比一般传统硅橡胶更好的阻尼性能和耐老化性能。硅橡胶的阻尼性能一般随着苯基含量的上升而提高<sup>[1]</sup>。由于优异的耐高温性和长期耐候性,苯基硅橡胶可在相对较宽的温度范围内作为阻尼减振材料使用<sup>[2]</sup>。然而,一些诸如湿热等极端工作环境会对苯基硅橡胶产生严重影响。高温和湿度的共同作用可以显著加速苯基硅橡胶的老化过程。随着湿度的增加或老化时间的延长,苯基硅橡胶材料的力学性能和阻尼性能逐渐下降,进而影响产品的稳定运行。针对苯基硅橡胶的改性工作,近年来国内外从硅橡胶环氧化改性提高其耐油和耐辐照性能,采用不同的交联剂提高其热稳定性等方面进行了大量的研究<sup>[3-5]</sup>。

硅橡胶在 400 °C 以上高温下的热降解机理已经被广泛研究。一般来说,在 400 °C 以上的高温下,硅橡胶主链的降解会产生从 D3 到 D7 的环状低聚硅氧烷。这些分子内环在解聚过程中起到了中间产物的作用<sup>[6-7]</sup>。对于苯基硅橡胶,400 °C 以上的热降解会有苯逸出<sup>[8-9]</sup>。在相对较低的温度(<170 °C)下,硅橡胶的老化主要是由侧基氧化引起的。氧化后的侧基可以进一步导致硅橡胶链的交联<sup>[10]</sup>。在热湿环境下,水分子的存在会加速硅橡胶的老化过程,特别是导致硅氧键的断裂<sup>[11-12]</sup>。同时,如果在酸或其他介质中进行反应,则甲基侧基会反应生成硅醇基<sup>[13-14]</sup>。橡胶密封材料的压缩永久变形或压缩应力松弛与密封性能直接相关,因此通常被用作预测贮存寿命的特征参数<sup>[15-16]</sup>。然而,阻尼橡胶的压缩永久变形和阻尼性能之间的关系尚不清楚。阻尼性能下降的主要原因是刚度增加,它可以影响与振动性能直接相关的模量和损耗系数,尤其是后者。

橡胶材料的寿命可以通过加速老化试验在较短的时间内获得。Arrhenius 模型是目前应用最广泛的寿命预测模型。该模型通过半经验公式将反应速率和温度联系起来。但 Arrhenius 模型中的活化能在不同温度下被认为是一个常数,这限制了它的应用。目前有很多方法通过修正 Arrhenius 模型来满足各种

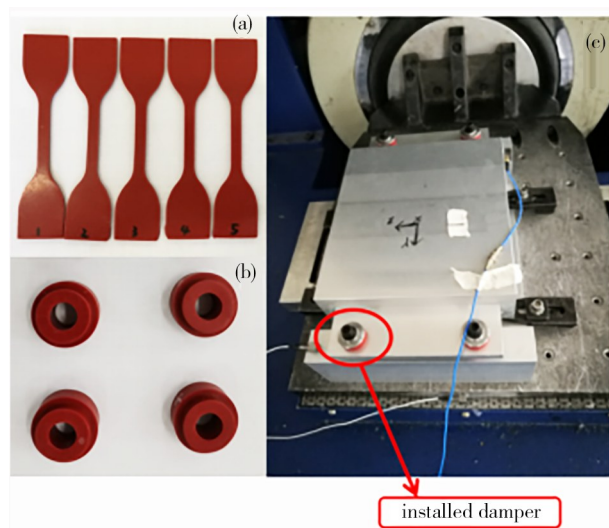
应用需求。CELINA 等人<sup>[17]</sup>研究了非阿累尼乌斯行为,并提出了可以描述加速老化过程的两个竞争过程模型。ZHOU 等人<sup>[18]</sup>发展了分段非线性 Arrhenius 模型,提高了寿命预测精度。Peck 模型是 D. Stewart Peck 在 1986 年研究潮湿环境中的环氧树脂包装材料时提出了一个 Arrhenius 修正模型,其在 Arrhenius 公式的基础上增加了湿度影响项<sup>[19]</sup>。该模型同时考虑了温度和湿度的影响,适用于温度和湿度同时影响材料老化的情形,在工程中有广泛应用<sup>[20]</sup>。

虽然已有一些寿命评价方法,但如何选择合适的参数来提高阻尼橡胶材料的寿命预测精度是一个亟待解决的问题。本文主要研究温度和湿度对苯基阻尼硅橡胶老化行为的影响,建立压缩永久变形和损耗系数对老化时间的依赖性,选用损耗系数作为特征参数,采用 Peck 模型预测苯基硅橡胶在不同湿度环境下的寿命。

## 1 实验

### 1.1 材料

苯基硅橡胶样品由航天材料及工艺研究所生产。所选苯基硅橡胶的苯基含量为 5%。实验制备了三种用于加速老化研究的试样,即拉伸试样、阻尼试样和压缩试样。拉伸试样为哑铃形,如图 1(a)所示。阻尼试样和压缩试样分别为  $\Phi 20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  和  $\Phi 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  的圆柱体。使用的减振器产品为 T 形,如图 1(b)所示。安装在金属框架的减振器如图 1(c)所示。



注:(a) 哑铃状拉伸试样;(b) T形减振器;(c) 安装在金属框架上的减振器。

图 1 用于加速老化研究的试样及安装示意图

Fig. 1 Sample of accelerated aging study and its installation diagram

### 1.2 老化与表征方法

不同温度和相对湿度环境下的湿热加速老化试验安排如表 1 所示。所有湿热加速老化试验均在恒温恒湿试验箱中进行。将样品在试验箱中加速老化到规定的时间后,将样品取出进行测试。拉伸性能

测试依据 GB/T528—2009 的规定,使用拉伸设备 (AGS-X) 以 500 mm/min 的速度测试。硬度依据 GB531—2008 的规定进行测试。阻尼性能测试使用黏弹仪 (EPLEXOR 500 N) 在 30 °C 以 125 Hz 的频率测试。压缩永久变形测试依据 GB/T 1683—2018 的规定,通过周期性移除样品上的负载,并在测量前进行 1 h 的恢复,从而获得不同老化时间下样品的压缩永久变形。压缩永久变形通过公式  $\varepsilon = (h_0 - h_1)/(h_0 - h_2)$  计算。式中,  $h_0$  是样品的原始高度,  $h_1$  是恢复后样品的高度,  $h_2$  是限制器的高度。拉伸性能测试子样数为 5 个,硬度测试子样数为 5 个,阻尼性能测试子样数为 3 个,压缩性能测试子样数为 3 个。

表 1 湿热加速试验的温度和相对湿度

Tab. 1 The temperature and relative humidity for the accelerated test

温度/°C	相对湿度/%	温度/°C	相对湿度/%
50	70	70	70
60	70	70	90
70	50	80	70

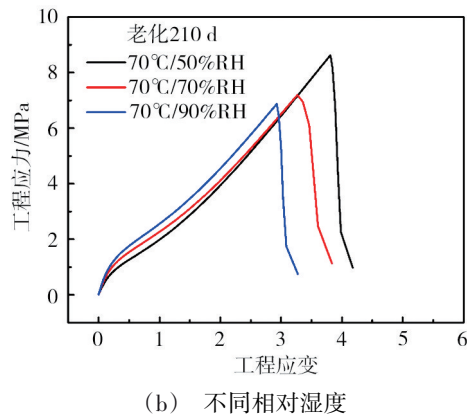
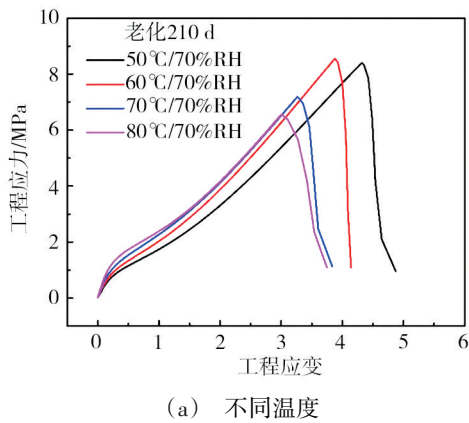


图 3 不同温度和不同相对湿度下苯基硅橡胶老化 210 d 后的应力应变曲线

Fig. 3 Stress-strain curves of phenyl silicone rubber aged for 210 d at different temperatures and relative humidity

图 3 显示了应力-应变曲线随温度和相对湿度的变化。结果表明温度和湿度对苯基硅橡胶拉伸性能的影响与老化时间相同。随着温度或相对湿度的升高,苯基硅橡胶的模量逐渐升高。同时可以观察到随着温度或相对湿度的升高,材料的拉断伸长率下降。

图 4 显示了 100% 定伸应力与老化时间的关系。温度或湿度对苯基硅橡胶的 100% 定伸应力的影响是一致的。这意味着随着温度或湿度越高,100% 定伸应力越大。尽管在不同的温度或湿度下,应力-时间曲线有些交叉,但趋势是相似的。随着老化时间的延长,应力的增加表明湿热环境加速老化后提高了苯基硅橡胶的模量。这归因于两个或多个硅氧烷

## 2 结果与讨论

### 2.1 拉伸性能

在 50 °C/70%RH 湿热加速条件下,苯基硅橡胶的拉伸性能随着老化时间的变化如图 2 所示,结果表明,随着老化天数的增加,苯基硅橡胶弹性模量逐渐升高。这表明经过湿热加速老化后,苯基硅橡胶逐渐硬化。

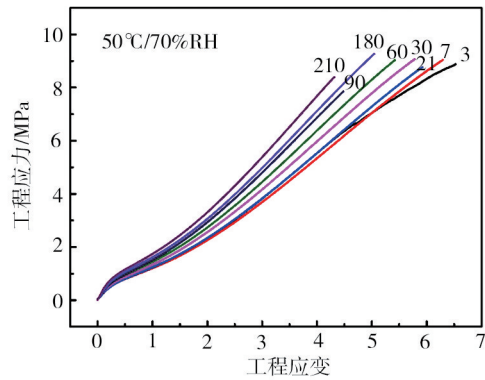


图 2 不同老化时间下苯基硅橡胶的应力应变曲线

Fig. 2 Stress-strain curves of phenyl silicone rubber for different aging times

自由基的缩合反应。这些自由基是由断裂的甲基侧基产生的<sup>[10]</sup>。因此,链之间可以形成交联键,从而提高拉伸模量。在苯基硅橡胶的硬度方面也观察到类似的行为,如图 5 所示。可以看出硬度和 100% 定伸应力随温度和湿度的变化趋势一致。对橡胶材料来说,其硬度与交联结构、填料等相关,在老化过程中,硬度逐渐变大,说明此老化过程为老化硬化过程,即老化过程主要以交联为主,交联密度的增大使硬度增大。同时,硬度越大,模量越高,即在相同的应变下,其应力值越大。100% 定伸应力即为应变为 100% 时对应的应力值,因此与模量和硬度的趋势一致。

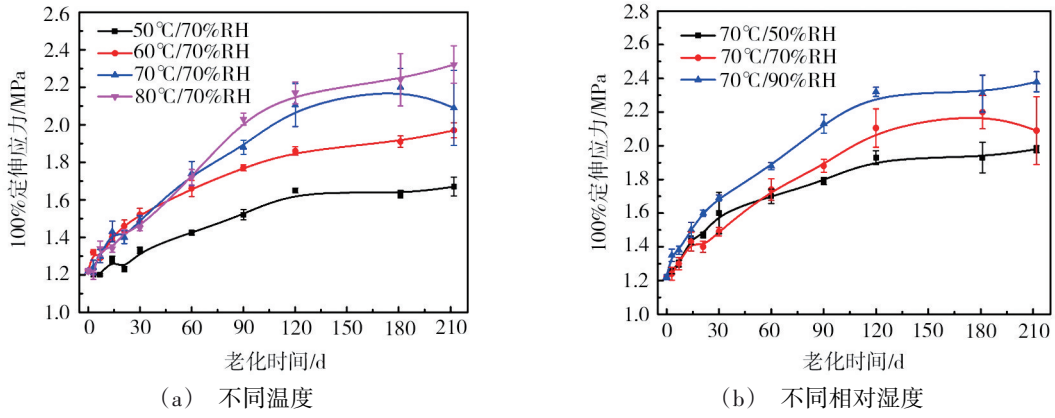


图4 不同温度和不同相对湿度下苯基硅橡胶100%定伸应力与老化时间关系

Fig. 4 Relationship between 100% tensile stress and aging time of phenyl silicone rubber at different temperatures and relative humidity

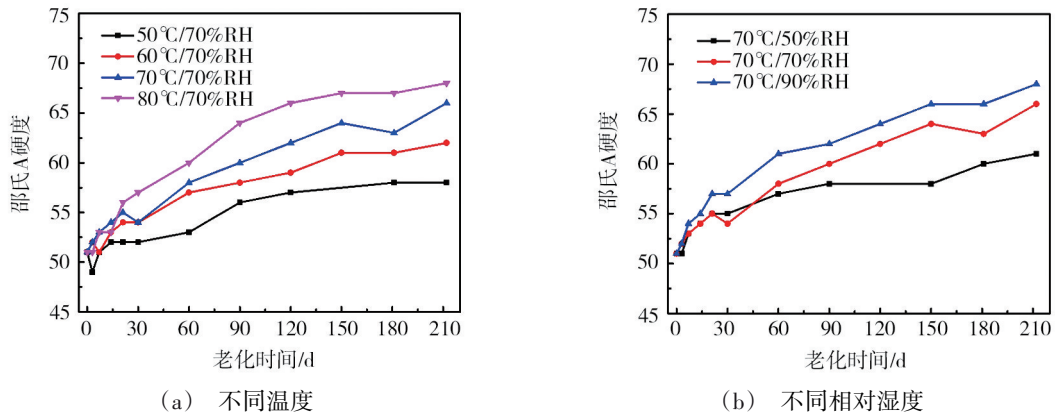


图5 不同温度和不同相对湿度下苯基硅橡胶邵氏硬度A与老化时间关系

Fig. 5 Relationship between Shore hardness A and aging time of phenyl silicone rubber at different temperatures and relative humidities

## 2.2 阻尼性能

表征橡胶材料阻尼性能的主要参数是损耗系数。损耗系数为损耗模量与弹性模量的比值,代表了橡胶材料耗散振动能量的能力。图6结果表明,随着老化时间的增加,苯基硅橡胶的损耗系数逐渐降低。损耗系数的下降反映了苯基硅橡胶在老化过程

中阻尼性能的降低。同时,在较高的温度或湿度下,损耗系数下降更快。这意味着温度和湿度可以加速苯基硅橡胶的老化过程。总体来说,损耗系数的下降主要是由湿热老化过程中交联密度的增加引起的,交联密度的增加削弱了聚合物链之间的摩擦内耗,从而降低了橡胶的减振能力。

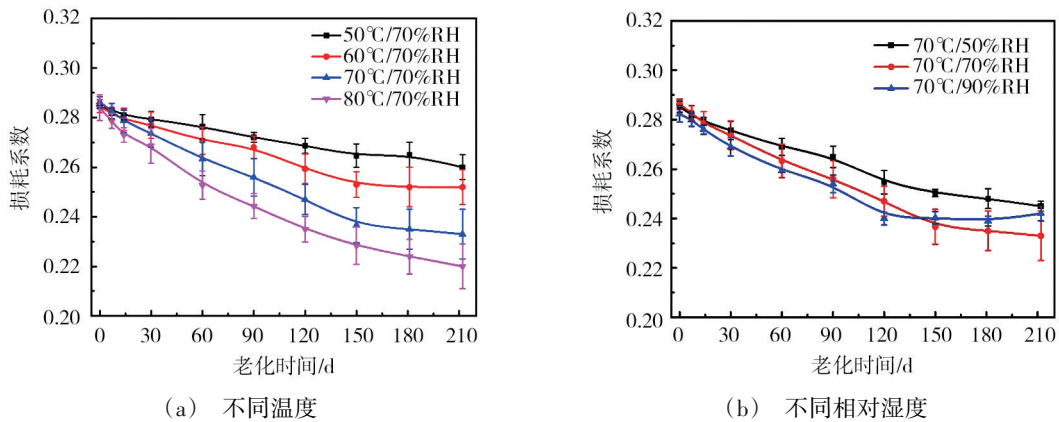


图6 不同温度和不同相对湿度下苯基硅橡胶损耗系数与老化时间关系

Fig. 6 Relationship between loss coefficient and aging time of phenylsilicone rubber under different temperatures and relative humidity

### 2.3 压缩回弹性能

图7(a)显示了不同温度下苯基硅橡胶压缩永久变形随老化时间的变化。结果显示压缩永久变形随老化时间有规律地增加。同时,压缩永久变形随温度的增加而迅速增加。图7(b)显示了在70 °C下不同相对湿度

对苯基硅橡胶压缩永久变形的影响。结果表明,相对湿度的增加会严重降低苯基硅橡胶的压缩回弹性能。压缩永久变形变大的原因主要是物理老化和化学老化。在静态应力条件下,物理老化主要是蠕变,而化学老化主要是分子链化学交联和水解降解。

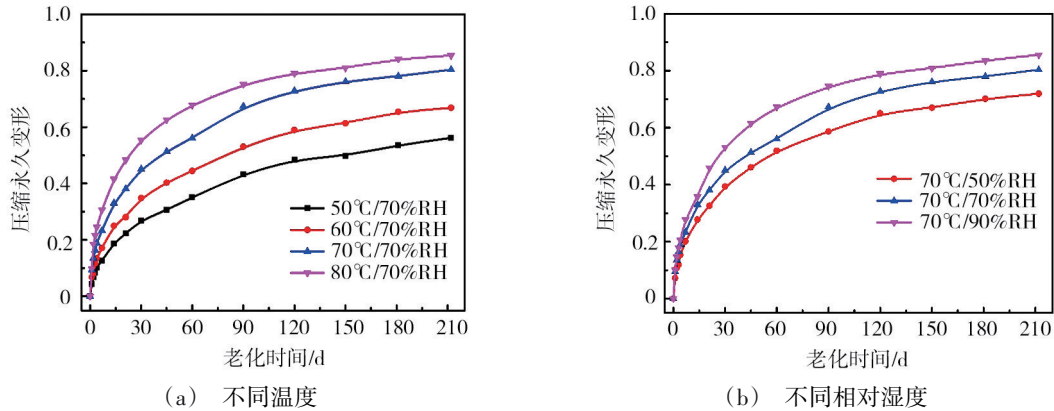


图7 不同温度和不同相对湿度下苯基硅橡胶压缩永久变形与老化时间关系

Fig. 7 Relationship between compression permanent deformation and aging time of phenylsilicone rubber under different temperatures and relative humidity

### 2.4 寿命预测

苯基硅橡胶特别是硅橡胶减振器的寿命与材料的阻尼性能和压缩回弹性能密切相关。老化过程中损耗系数的降低和压缩永久变形的增大会直接影响苯基硅橡胶的性能。苯基硅橡胶在长期贮存过程中处于受力状态,会引起蠕变而逐渐失去弹性。同时,氧气和湿度可以引起分子链发生化学氧化和水解,从而使聚合物链同时发生断裂和交联。因此,损耗系数和压缩永久变形这两个参数都与苯基硅橡胶的最终寿命密切相关。特征参数的选择会显著影响材料寿命的评估值。一般来说,橡胶密封材料的压缩永久变形与密封性能密切相关。而压缩永久变形与阻尼性能之间的关系尚不清楚。然而损耗系数的降低与阻尼性能的下降低直接相关,因此选择阻尼橡胶的损耗系数作为寿命预测的特征参数具有实际意义。

根据工程实际需求确定的苯基硅橡胶的临界损耗系数数值为0.2,即大于此值时能保证设备得到正常运行。以损耗系数达到0.2(初始值为0.282),即损耗系数的相应变化率为29%作为材料寿命终点时的临界值。可将图6中的损耗系数转化为损耗系数变化率,同时通过方程 $y = 1 - A \exp(-k\tau^\alpha)$ 进行拟合。式中, $k$ 为反应速率常数, $\tau$ 为老化时间, $\alpha$ 为指数值。此方程能够描述阻尼特性随时间的动力学演变过程。在70 °C/90%RH加速条件下的损耗系数在老化后期数据有所异常,因此没有用于寿命预测。图8显示了损耗系数变化率随老化时间的拟合曲线。各加速老化条件下的拟合函数如表2所示。在50 °C/70%、60 °C/70%、70 °C/50%、

70 °C/70%和80 °C/70%的老化条件下,计算得到的寿命分别为1 436.9、794.1、630.3、392.1和296.5 d。然后,使用Peck模型 $L(H, T) = AH^{-m} \exp(\frac{E_a}{RT})$ 预测不同温度和相对湿度下的寿命。其中 $L(H, T)$ 为寿命, $H$ 为相对湿度, $T$ 为温度, $E_a$ 为活化能。拟合得到的方程为:

$$L(H, T) = 1.46 \times 10^{-6} \times H^{-1.07} \exp\left(\frac{54586}{RT}\right)$$

可计算在25 °C/70%RH的贮存环境中,硅橡胶的活化能约为54.6 kJ/mol,寿命约为21 a。表3显示了25 °C下相对湿度从40%变化到80%时,寿命则从39 a降低至18 a。

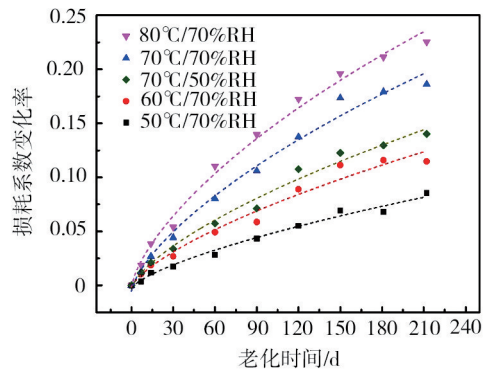


图8 不同老化条件下损耗系数变化率与老化时间的拟合曲线  
Fig. 8 Fitting curves for the change rate of loss factor versus aging time at different aging conditions

苯基阻尼硅橡胶材料在海南试验站自然贮存环境(平均温度27 °C,平均相对湿度78%RH)下存放3 a后的阻尼因子为0.251,通过自然贮存数据拟合外推得到

表2 各老化条件下损耗系数变化率与老化时间的拟合函数

Tab. 2 Fitting function between the rate of change of loss coefficient and aging time under various aging conditions

老化条件	拟合函数
50 °C/70%RH	$y = 1 - 1.0030\exp(-0.00198t^{0.71})$
60 °C/70%RH	$y = 1 - 1.0022\exp(-0.00301t^{0.71})$
70 °C/50%RH	$y = 1 - 1.0026\exp(-0.00355t^{0.71})$
70 °C/70%RH	$y = 1 - 1.0052\exp(-0.00501t^{0.71})$
80 °C/70%RH	$y = 1 - 1.0012\exp(-0.00604t^{0.71})$

表3 25 °C不同相对湿度下苯基硅橡胶的预测寿命

Tab. 3 The predicted lifetime of silicone rubber of different relative humidity at 25 °C

相对湿度/%	寿命/a	相对湿度/%	寿命/a
40	39	70	21
50	31	80	18
60	25		

苯基阻尼硅橡胶的寿命为16 a,与加速试验外推得到的寿命偏差小于15%。说明使用的寿命评估方法可靠有效。

### 3 结论

研究了苯基阻尼硅橡胶在温湿环境下的加速老化过程并对其寿命进行了评估。首先考察了苯基硅橡胶的拉伸性能、阻尼性能和压缩回弹性能。对于拉伸性能,随着温度或湿度的提高,材料模量、100%定伸应力以及硬度随着老化时间的增长逐渐升高。对于阻尼性能,随着温度或湿度的增加,损耗系数随着老化时间的增长而降低。在压缩回弹性能方面,随着温度或湿度的增加,压缩永久变形随着老化时间的增加而有规律地变大。相比于湿度,温度对苯基硅橡胶性能的影响更大。在老化过程中同时存在化学氧化和水解反应,因此分子链的交联和断裂同时发生。相比于分子链断裂,分子链交联起着更为主导作用。最后,选用与阻尼性能最相关的损耗系数作为特征参数,采用Peck模型对苯基硅橡胶在不同贮存环境下的寿命进行了预测。结果表明,在贮存环境25 °C下,当相对湿度范围从40%变化到80%时,寿命则从39 a降低至18 a。

### 参考文献

[1] YU F, LU A, LU J, et al. Effect of phenyl content, sample thickness and compression on damping performances of silicone rubber: A study by dynamic mechanical analysis and impact damping test [J]. *Polymer Testing*, 2019, 80: 106101–106108.

[2] OLDFIELD D, SYMES T. Long term natural ageing of silicone elastomers [J]. *Polymer Testing*, 1996, 15: 115–128.

[3] SHIT S C, SHAH P. A review on silicone rubber [J]. *National Academy Science Letters*, 2013, 36(4):355–365.

[4] YIMING W, RENWEI C, MEIHAO W, et al. Design and synthesis of phenyl silicone rubber with functional epoxy groups through anionic copolymerization and subsequent epoxidation [J].

*Polymer*, 2020, 186:122077.

[5] CHEN H, BOQIAN L, YING R, et al. How the Crosslinking Agent Influences the Thermal Stability of RTV Phenyl Silicone Rubber [J]. *Materials*, 2019, 12:88.

[6] ZELDIN M, QIAN B, CHOI S. Mechanism of thermal depolymerization of trimethylsiloxy-terminated polydimethylsiloxane [J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1983, 21: 1361–1369.

[7] CAMINO G, LOMAKIN S, LAGEARD M. Thermal polydimethylsiloxane degradation. Part 2. The degradation mechanisms [J]. *Polymer*, 2002, 43: 2011–2015.

[8] LEWICKI J, LIGGAT J, PATEL M. The thermal degradation behaviour of polydimethylsiloxane/montmorillonite nanocomposites [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94: 1548–1557.

[9] GRASSIE N, MACFARLANE I, FRANCEY K. The thermal degradation of polysiloxanes- II poly(methylphenylsiloxane) [J]. *European Polymer Journal*, 1979, 15: 415–422.

[10] WU J, DONG J, WANG Y, et al. Thermal oxidation ageing effects on silicone rubber sealing performance [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 135: 43–53.

[11] CHANG H, WAN Z, CHEN X. Temperature and humidity effect on aging of silicone rubbers as sealing materials for proton exchange membrane fuel cell applications [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 104: 472–478.

[12] CUI T, CHAO Y, CHEN X, et al. Effect of water on life prediction of liquid silicone rubber seals in polymerelectrolyte membrane fuel cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196: 9536–9543.

[13] GHANBARI-SIAHKALI A, MITRA S, KRISTOFFER P, et al. Investigation of the hydrothermal stability of cross-linked liquid silicone rubber (LSR) [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 90:471–480.

[14] FENG J, ZHANG Q, TU Z, et al. Degradation of silicone rubbers with different hardness in various aqueous solutions [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 109: 122–128.

[15] WOO C S, PARK H S. Useful lifetime prediction of rubber component [J]. *Engineering Failure Analysis*, 2011, 18: 1645–1651.

[16] XIANG K, HUANG G, ZHENG J, et al. Accelerated thermal ageing studies of polydimethylsiloxane (PDMS) rubber [J]. *Journal of Polymer Research*, 2012, 19:9869.

[17] CELINA M, GILLEN K, ASSINK R. Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing process [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 90:395–404.

[18] ZHOU J, YAO J, HU H, et al. Accelerated aging life evaluation method of silicone rubber based on segmented nonlinear Arrhenius model [J]. *Materials Research Innovations*, 2015, 19: S5–855.

[19] PECK D. Comprehensive model for humidity testing correlation [J]. *IEEE/IRPS*, 1986, 215: 44–50.

[20] 史朝龙. 舰载武器装备产品温度-湿度两应力加速老化试验方法研究 [J]. *环境试验*, 2015, 33(6): 7–11.