

氯化橡胶涂层人工加速条件下的老化机理

郑爱刚¹ 杨光¹ 许文² 王璇²

(1 北京航空航天大学材料科学与工程学院,北京 100191)

(2 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 主要利用交流阻抗谱和红外衰减全反射光谱表征了氯化橡胶涂层在实验室热氧和湿热加速老化中微观结构的变化。结果表明:氯化橡胶涂层在 130℃ 热氧老化后会脱除 HCl 气体,形成 C=C。在 85℃ 相对湿度为 75% 下湿热老化后会脱除 HCl 气体,形成 C=C,吸湿后生成羟基。

关键词 氯化橡胶涂层,加速老化,交流阻抗,衰减全反射

Chlorinated Rubber Coating Aging Mechanism Under Artificial Accelerated Aging by Using Non-Destructive Testing Technology

Zheng Aigang¹ Yang Guang¹ Xu Wen² Wang Xuan²

(1 School of Material Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191)

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

Abstract The microstructure change of chlorinated rubber coating under artificial accelerated aging was characterized by using impedance spectroscopy and infrared attenuated total reflection (ATR). The result indicates that after thermal oxidative aging in 130℃, the chlorinated rubber coating released HCl gas and carbon-carbon double bond is formed. After hydrothermal aging in 85℃, RH=75% besides the releasing of HCl gas and formation of carbon-carbon double bond, hydroxyl is found in the coating.

Key words Chlorinated rubber coating, Accelerated aging, Impedance spectroscopy, ATR

0 引言

氯化橡胶是由天然橡胶或合成橡胶经氯化改性后得到的橡胶衍生产品,是橡胶领域中第一个工业化的橡胶衍生物^[1]。氯化橡胶涂层具有优良的耐湿、耐霉菌、耐盐雾腐蚀性能,加入镍粉、乙炔炭黑等可以实现防静电的功能,在航空领域有广泛的应用^[2]。

氯化橡胶涂层在长期贮存过程中会受到环境中的热、氧、湿等影响而导致其性能变差甚至失效^[3]。在航空领域应用的氯化橡胶涂层贮存期很长,用于弹箭构件贮存寿命可达 10 年^[4],采用自然老化研究其贮存期老化机理非常不方便^[5]。因此本文采用人工加速老化试验,通过人工加速热氧老化和湿热老化研究氯化橡胶涂层机理。

文献[6-8]中采用红外吸收光谱、湿法交流阻抗、热重分析等方法对氯化橡胶的老化机理进行研究较多,但传统的研究方法对试样要求较高,需要单独制备测试试样并且测试过程往往会对试样造成破坏。本文采用的红外衰减全反射光谱和干法交流阻抗技

术不会对试样造成破坏,而且能够快速得到测试结果。

1 实验

1.1 主要原料及试样

主要原料为:氯化橡胶、镍粉、乙炔炭黑、氯化石蜡等。

附着力试样是将氯化橡胶涂层涂覆在马口铁板上制成 50 mm×100 mm×0.4 mm 的试样,体积电阻率试样是将氯化橡胶涂层涂覆在紫铜板上制成 100 mm×100 mm×0.2 mm 的试样。

1.2 主要设备与仪器

热氧加速老化实验仪器为热氧老化箱 GZ-ES-PEC,湿热加速老化实验的仪器为湿热老化箱爱斯佩克 LHU-213,交流阻抗谱测试仪器为频率响应分析仪 solartron 1296 和阻抗/频率相位分析仪 SI1260 组合成的交流阻抗谱测试仪,红外衰减全反射(ATR)为在红外光谱仪 Nicolet Nexus 470 上增加一个 OMNI 采样器。

1.3 性能测试

(1) 体积电阻率测试采用数字万用表和电阻箱。

(2) 交流阻抗谱测试用 8 mm×20 mm 导电胶带将 $\Phi=0.35$ mm 的两根银丝相隔 10 mm 固定在氯化橡胶附着力试样上, 银丝的另一端接在交流阻抗仪电极上。

(3) ATR 测试使用锗晶体, 测试波数范围为 660 ~ 4 000 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

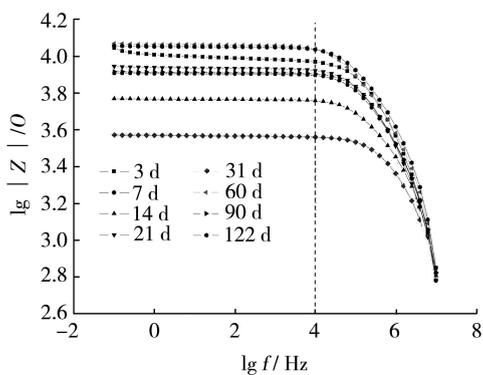
2.1 体积电阻率

未老化的氯化橡胶涂层体积电阻率为 209 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$, 已老化涂层体积电阻率数值如表 1 所示。

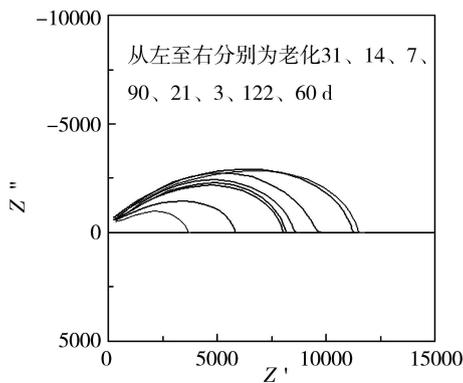
表 1 老化后氯化橡胶涂层的体积电阻率

Tab.1 Volume resistivity of chlorinated rubber coating after aging

老化时间 /d	体积电阻率/ $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$			
	75℃	100℃	130℃	85℃, RH=75%
31	1.20	17.8	531	189
60	1.40	25.1	1800	283
90	38.9	61.0	2810	317
122	50.5	67.6	3060	5600



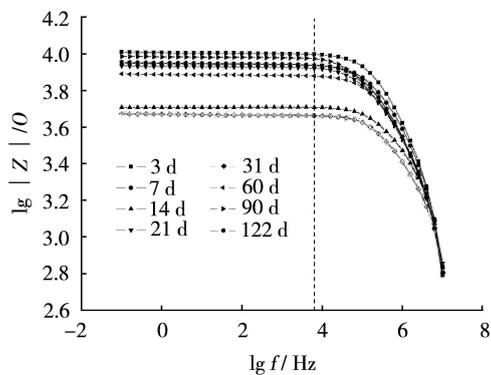
(a) Bode 图



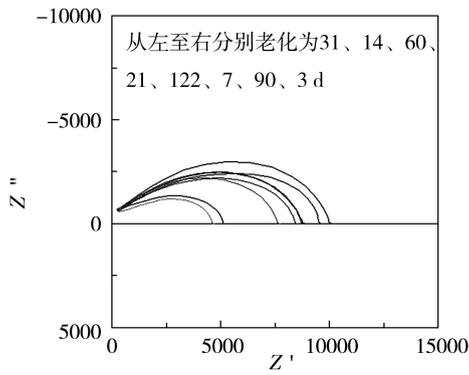
(b) Nyquist 图

图 1 氯化橡胶涂层附着力试样 75℃ 热氧老化后的交流阻抗谱图

Fig. 1 Impedance spectroscopy of chlorinated rubber coating after thermal oxidative aging in 75℃



(a) Bode 图



(b) Nyquist 图

图 2 氯化橡胶涂层附着力试样 100℃ 热氧老化后的交流阻抗谱图

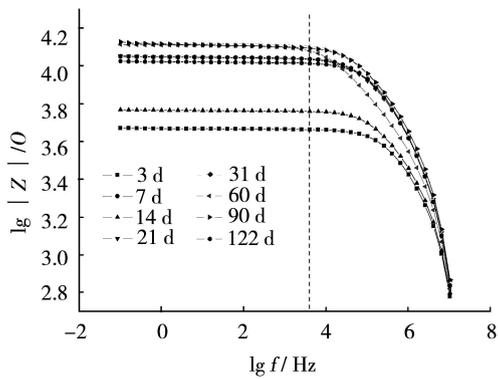
Fig. 2 Impedance spectroscopy of chlorinated rubber coating after thermal oxidative aging in 100℃

结果表明涂层体积电阻率随老化时间的增加或者老化温度的升高呈逐渐增大趋势。对比湿热老化与 100℃ 热氧老化, 可以看到在各个老化时间点湿热老化后体积电阻率值均比热氧 100℃ 老化后大, 表明湿热对氯化橡胶会产生更大影响。

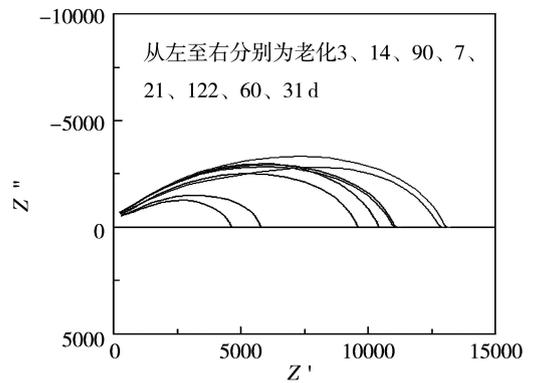
2.2 交流阻抗

在 75、100、130℃ 下热氧老化及 85℃, RH = 75% 的湿热老化 3、7、14、21、31、60、90、122 d 后的氯化橡胶涂层附着力试样的交流阻抗测试结果如图 1 ~ 图 4 所示。

氯化橡胶涂层附着力试样热氧老化后, Bode 图中在低频区为平行于横轴的直线, 表明在低频区阻抗值基本不受频率变化的影响, 表现出电阻特性^[9]。其中表现为电阻特性的区域随老化温度的升高而逐渐减小, 分别为 75℃, $10^{-2} \sim 10^4$ Hz; 100℃, $10^{-2} \sim 10^{3.8}$ Hz; 130℃, $10^{-2} \sim 10^{3.6}$ Hz; 85℃, RH = 75%, $10^{-2} \sim 10^{2.6}$ Hz。说明是随老化温度增加, 涂层受到破坏的速度加快。对比湿热老化和热氧老化, 可知水分对氯化橡胶涂层破坏作用比氧气更加明显。在高频区随着频率的增加阻抗值迅速减小, 表明此时阻抗表现出电容特性。



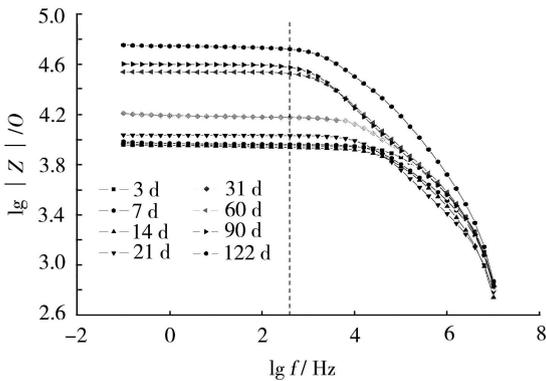
(a) Bode 图



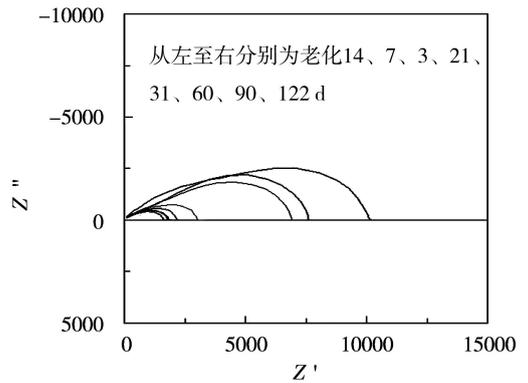
(b) Nyquist 图

图3 氯化橡胶涂层附着力试样 130℃热氧老化后的交流阻抗谱图

Fig.3 Impedance spectroscopy of chlorinated rubber coating after thermal oxidative aging in 130℃



(a) Bode 图



(b) Nyquist 图

图4 氯化橡胶涂层附着力试样在 85℃,RH=75% 湿热老化后的交流阻抗谱图

Fig.4 Impedance spectroscopy of chlorinated rubber coating after hydrothermal aging in 85℃,RH=75%

用 Z-view 软件模拟热氧老化和湿热老化各时间点的交流阻抗数据得到相同的等效电路图,如图 5 所示。

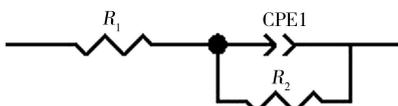


图5 氯化橡胶涂层等效电路

Fig.5 Equivalent circuit of chlorinated rubber coating

R_1 相当于外部连线、电极等的电阻, R_2 为涂层电阻, CPE1 是恒相角元件^[10]。

用 Z-view 软件对得到的等效电路图拟合得到等效电路图中 R_1 、 R_2 、CPE1 (拟合中 CPE 会分成两部分: CPE-T, CPE-P) 的数值, 根据式 (1) CPE 与电阻和电容的关系即可计算出涂层电容 C ^[11]。

$$C = R^{(1-n)/n} A^{1/n} \quad (1)$$

式中, R 即为涂层电阻 R_2 , A 为 CPE-T, n 为 CPE-P。

氯化橡胶涂层电阻值在 75、100、130℃热氧老化下的变化与体积电阻率变化呈现相似的规律。在 85℃, RH=75% 湿热老化下涂层电阻随老化时间的增加逐渐增大, 原因是湿热老化破坏了涂层中氯化橡

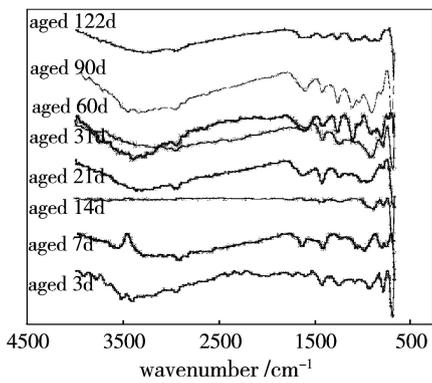
胶的结构, 使得涂层中添加的导电性颗粒镍粉、乙炔炭黑彼此之间的距离增大, 导致涂层电阻变大。

氯化橡胶涂层电容在热氧老化中的变化与电阻变化类似。湿热老化中涂层电容呈上升趋势, 但湿热老化 90 d 以后涂层电容迅速下降, 原因是在在湿热老化起始阶段氯化橡胶结构受到破坏, 涂层中添加的镍粉、乙炔炭黑等颗粒之间形成许多小电容, 使得涂层电容值增大。在 85℃、RH=75% 老化 90 d 后, 氯化橡胶受到较为严重的破坏使得形成的小电容结构被破坏掉, 涂层电容值迅速下降。

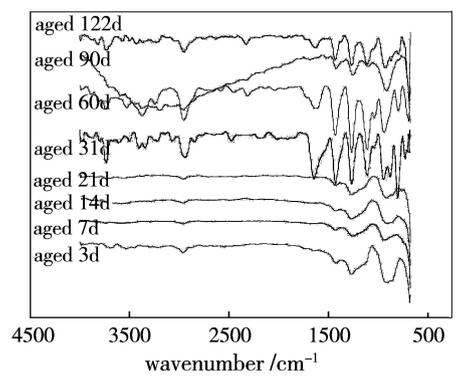
2.3 衰减全反射红外光谱测试

为进一步分析氯化橡胶涂层的微观结构随加速老化的演变规律, 选择 130℃热氧老化和 85℃, RH=75% 湿热老化下的试样进行了衰减全反射红外光谱测试, 如图 6 所示。

根据吸光度计算方法 $A = \lg(I_0/I)$ ^[12], 计算出红外光谱中各个有显著变化峰的吸光度。由于氯化橡胶涂层中不含苯环类吸光度不变的官能团, 无法计算各官能团的相对吸光度。本文采用不同官能团的吸光度相比的方法得到各官能团吸光度的相对变化。



(a) 130°C 热氧老化



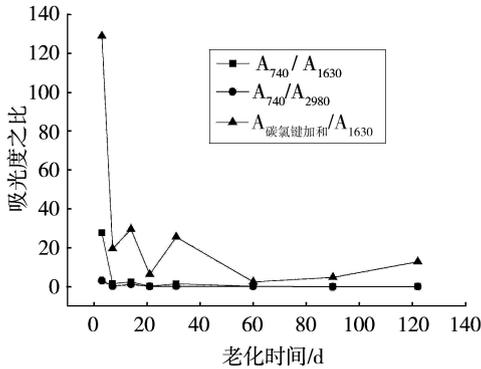
(b) 85°C (RH=75%) 湿热老化

图 6 氯化橡胶涂层老化后的 ATR 谱图

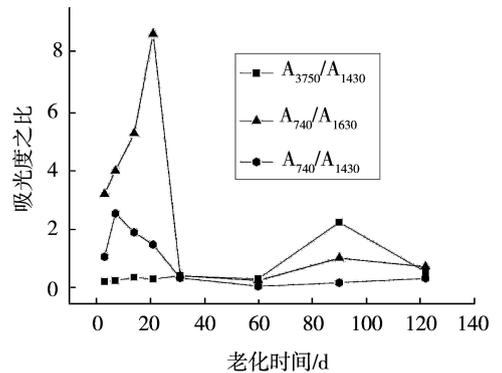
Fig. 6 ATR spectroscopy of chlorinated rubber coating after aging

图 7(a) 中热氧老化后 740 cm^{-1} 处 C—Cl 与 $1\ 630\text{ cm}^{-1}$ 处 C=C 吸光度之比、C—Cl 与 $2\ 980\text{ cm}^{-1}$ 处 C—H 吸光度之比、 $600\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 处 C—Cl 吸光度之和与 C=C 吸光度之比均随老化时间的增加而减小。图 7(b) 中湿热老化后 $3\ 750\text{ cm}^{-1}$ 处的羟基与 $1\ 430\text{ cm}^{-1}$ 处的 C

—H 吸光度之比随老化时间增加而增大。 740 cm^{-1} 处 C—Cl 与 $1\ 630\text{ cm}^{-1}$ 处 C=C 吸光度之比、 740 cm^{-1} 处的 C—H 与 $1\ 430\text{ cm}^{-1}$ 处的 C—H 吸光度之比随老化时间增加而减小。



(a) 130°C 热氧老化



(b) 温度 85°C, RH=75% 湿热老化

图 7 氯化橡胶涂层老化后官能团吸光度的相对变化

Fig. 7 Relative changes of chlorinated rubber coating's functional group absorbance after aging

从以上的结果可以得到,氯化橡胶涂层在 130°C 热氧老化中随老化时间的增加, $1\ 630\text{ cm}^{-1}$ 处的 C=C 吸光度逐渐增强,而在 740 cm^{-1} 处的 C—Cl 吸光度逐渐减小,可以推断氯化橡胶涂层在热氧老化中脱除氯和氢生成 C=C。文献[13]报道,热氧老化释放的气体为 HCl。

氯化橡胶涂层在 85°C , RH=75% 下湿热老化后,随老化时间增加在 $3\ 750\text{ cm}^{-1}$ 处出现明显的羟基吸收峰并逐渐增强。同时 $1\ 630\text{ cm}^{-1}$ 处的 C=C 吸光度逐渐增强, 740 cm^{-1} 处的 C—Cl 吸光度逐渐减小,说明在湿热老化中同样有 HCl 气体脱除,生成 C=C 同时由于湿热的作用,形成羟基。

3 结论

(1) 用 Z-view 软件计算得到了涂层电阻和电容数值,在湿热老化下随老化时间增长由于氯化橡胶结构受到破坏,涂层电阻逐渐变大,电容先变大后减小。宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2011 年 第 4 期

(2) 采用 ATR 得到较为准确的光谱图,而且 ART 不需要特殊制备试样。

(3) 氯化橡胶涂层在 130°C 热氧老化过程中会脱除 HCl 气体形成 C=C,在 85°C , RH=75% 湿热老化后除该反应外还会生成羟基。对比热氧和湿热老化发现湿热会对氯化橡胶涂层产生较为明显的影响。

参考文献

- [1] 刘争男,李旭东. 氯化橡胶的研究进展[J]. 特种橡胶制品,2005,26(3):54
- [2] 刘新. 防腐蚀涂料与涂装应用[M]. 北京:化学工业出版社,2008:74-75
- [3] 肖琰,魏伯荣. 热氧老化对天然橡胶硫化胶交联结构及力学性能的影响[J]. 宇航材料工艺,2008,38(1):11-12
- [4] 周堃. 弹药贮存寿命预测预报技术综述[J]. 装备环境工程,2005,6(2):22-24
- [5] 孙志华,章妮. 航空用氟聚氨酯涂层加速老化试验研究[J]. 材料工程,2009(10):4-5

[6] 何兰珍,钟杰平. 受热历程中氯化天然橡胶脱氯化氢的研究[J]. 北京化工大学学报,2004,31(3):52-56

[7] 郑智扬,施小芳,林青,等. CNR 热氧降解历程的研究[J]. 橡胶工业,2007,54(9):565-567

[8] 李水冰,曹京宜,熊金平,等. 氯化橡胶涂层在浸泡老化联合作用下的老化机理[J]. 涂料工业,2007(增刊):44-49

[9] Wang Xin, Mei Junfa. Non-destructive evaluation of thermal barrier coatings using impedance spectroscopy[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001,23(6):855-859

[10] 史美伦. 交流阻抗谱原理及应用[M]. 北京:国防工

业出版社,2001:34-37

[11] Song S H, Xiao P. Evaluation of microstructural evolution in thermal barrier coatings during thermal cycling using impedance spectroscopy[J]. Journal of the European Ceramic Society,2005,59(15):1167-1173

[12] 汪昆华,罗传秋. 聚合物近代仪器分析[M]. 北京:清华大学出版社,2000:14

[13] 钟杰平,魏永才. 氯化天然橡胶的等速升温热降解动力学[J]. 应用化学,2000,17(4):3-5

(编辑 李洪泉)

庆祝《宇航材料工艺》创刊四十周年暨 第九届编委会成立大会在京召开

庆祝《宇航材料工艺》创刊四十周年暨第九届编委会成立大会于2011年6月24日在北京召开,参会的代表有期刊第九届编委会成员、上级主管期刊领导、主办单位各部门代表及新老编辑部全体成员等,约50人。会议由主办单位副总工程师、期刊主编刘志华同志主持,主办单位所长、期刊编委会主任厉克勤同志致辞,编辑部负责人李洪泉同志汇报期刊工作。

大会上,编委会主任宣布《宇航材料工艺》第九届编委会成立,公布编委会成员的组成名单,并对编委会成员进行了介绍。厉所长肯定了期刊取得的成绩和编辑部的工作,感谢40年来各级领导、专家学者、编委和广大作者读者朋友对期刊的大力支持!

座谈会上,与会代表发言踊跃。代表们肯定了编辑部的工作、期刊取得的成绩以及对航天事业和国防事业作出的贡献。对今后如何办好期刊提出了许多很好的意见和建议,主要有以下几方面:

(1)《宇航材料工艺》的定位,立足航天,服务全国。部分编委提出面对期刊后续发展,期刊应有一个更加清晰的定位与服务范畴,通过期刊定位的提升与服务范畴的扩大,引领期刊的进一步发展;

(2)提高期刊的关注度即影响力,办精品期刊。部分编委提出可通过年初进行期刊约稿的规划策划,重点约知名专家稿件(或访谈形式),关注材料工艺界的热点、难点等问题,结合国家重大工程或专项工程,建立与材料工艺界一流团队的协作关系,获得优质的稿件,以特刊或专刊的形式出版,确保每期有一两篇有很高关注度的稿件,真正起到引领或辐射作用;

(3)加强自身建设,练好内功。部分编委提出期刊编辑出版人员应扩大视野,多参加国际国内的各种学术交流活动,拓展出版人员的知识面,提高办刊的工作能力。具体可对期刊栏目进行适当调整、编辑出版进一步规范化和标准化、审稿和编辑队伍参加专业培训等。

编辑部将认真研究这些意见和建议,采取切实可行的措施,把刊物办得更好,为航天事业、国防事业作出新的贡献。

大会达到了预期的目的,取得了圆满成功!

· 本刊编辑部 ·