

航天用硅橡胶制品贮存试验技术研究进展

张国彬¹ 王玉森¹ 许文² 李辉³ 李祥臣¹

(1 二炮装备研究院,北京 100085)

(2 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

(3 中国人民解放军96630部队,北京 102206)

文 摘 主要对航天用硅橡胶制品的贮存试验研究进展情况进行了梳理总结,在此基础上指出目前存在以下三方面不足:自然贮存试验开展得少而且数据没有充分挖掘、利用;单应力加速老化试验开展得多,综合应力加速试验开展得少;贮存试验中对产品宏观性能变化关注得多,对其微观结构变化和老化机理研究得少。针对这些问题,指出了今后应在自然贮存试验信息的积累和应用、综合应力贮存试验和贮存老化机理等方面加强研究。

关键词 硅橡胶,贮存试验,研究进展

Research Progress on Storage Aging Tests Technology of Silicone Rubber for Spaceflight Application

Zhang Guobin¹ Wang Yusen¹ Xu Wen² Li Hui³ Li Xiangchen¹

(1 Equipment Research Academy of The Second Artillery, Beijing 100085)

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

(3 Number 96630 Army of The PLA, Beijing 102206)

Abstract Research progress on storage aging tests of silicone rubber for spaceflight application was reviewed and analyzed in this paper. There are three problems in the present storage aging researches. Firstly, accelerated aging tests (be abbreviated to AAT) were largely conducted but natural aging tests (be abbreviated to AAT) were conducted much fewer. Secondly, AAT with a single accelerated stress was largely conducted but AAT with multi accelerated stress was conducted much fewer. Finally, the variations of macroscopical performances had attracted too much attention but the aging mechanism and variations of microcosmic structures were concerned too little. Based on the problems mentioned above, three research fields including data accumulation in AAT and its applications, AAT with multi accelerated stress and aging mechanism of silicone rubber should be emphasized in the future researches.

Key words Silicone rubber, Aging test, Research progress

0 引言

硅橡胶具有优良的耐热、耐低温、耐老化和介电性能,其中最突出的是使用温度很宽,可以在-60~250℃下长期使用,这是其他橡胶材料无法替代的,因此在卫星、宇宙飞船、航天飞机和导弹武器等航天产品上得到了广泛应用^[1-4]。航天用硅橡胶制品,按照其规格可以分为“O”型密封圈、异型密封圈、密封垫、皮碗、减振器和泡沫等多种形式;按照生胶种类可分为二甲基硅橡胶(MQ)、甲基乙烯基硅橡胶(VMQ)、甲基苯基乙烯基硅橡胶(PVMQ)、氟硅橡胶等多种组分体系;按照功能可分为密封、隔热、粘接、导电、封装

和阻尼减振硅橡胶。虽然硅橡胶耐老化性能优良,但是对于大部分航天领域的应用,在大气或空间环境长期贮存过程中,由于长期受静应力、温度、湿度、振动冲击和射线等全部或部分应力的综合作用会导致其性能劣化,抵抗这种性能劣化的能力就是贮存性能,可以用贮存期、贮存可靠性等指标来表征。而橡胶等非金属材料制品通常都是所属产品的薄弱环节,其贮存性能的高低对高可靠性要求的航天产品来说至关重要,因此,需要通过贮存试验来对其贮存性能进行研究、评价或者验证。本文主要聚焦于航天用硅橡胶制品,对其贮存试验研究情况进行了梳理总结,并在

收稿日期:2012-11-05

作者简介:张国彬,1981年出生,助理研究员,主要从事产品可靠性和贮存延寿研究。E-mail:zgbshamu@126.com

此基础上指出了存在的问题和今后应着力加强研究的方向。

1 贮存试验概述

对橡胶材料而言,其贮存试验(即老化试验)按照试验环境条件性质的不同可分为自然贮存和加速老化试验。

自然贮存试验获取的信息是其贮存性能研究最真实的数据来源,所得结论也最可信。通过开展自然贮存试验可以评定橡胶的贮存稳定性或贮存期限,寻求合理的贮存条件和方法,从而延长橡胶的贮存期限;此外,还可以用来验证一些贮存期快速测定方法(如加速老化法、热重点斜法等)的准确性和可靠性^[5]。但完全通过自然贮存试验来评价产品贮存性能不仅需要投入大量的人力、物力,而且试验周期长,给出结论滞后,无法提前预报其贮存寿命,不能满足航天产品提前预示贮存期的需求。

加速老化试验可以缩短试验周期,及早发现产品缺陷,提前给出产品贮存期等参数的预估值。根据加速应力的不同,加速老化试验又可以分为热空气加速老化和湿热加速老化等。热空气加速老化是目前较为成熟、应用得最多的材料加速试验方法。国内外已经制定了很多关于热空气加速老化的相关标准^[6-14]。对于硅橡胶材料及制品,由于填料带入和从空气中渗入的水分可以使其发生水解而导致老化,因此对于潮湿环境中使用的硅橡胶而言,还应考虑湿热加速老化试验,相关标准主要有 ASTM D 3137、GB/T 15905^[15-16]。加速老化试验中最常用的加速模型是 Arrhenius 模型,该模型在工程实践中取得了广泛的应用。虽然近年来大量研究证实,在较宽的试验温度范围内橡胶的老化存在非 Arrhenius 行为^[17-18],但目前还没有更好的可以替代它的模型。

2 硅橡胶贮存试验研究进展

2.1 自然贮存试验

航天型号产品研制中为了确定橡胶制品的贮存期等指标,通常是在产品交付前通过加速试验给出一个较短的评估值,然后在产品交付使用后自然贮存至一定年限时再通过鉴定试验给出其评定值。自然贮存试验所用试样可以是性能检测规范所要求的标准试样,也可以从贮存后的型号产品上分解下来的橡胶制件经过制样获取试样。例如解红雨等^[19]对随导弹贮存 8 年后分解下来的密封垫、密封圈和隔热垫进行了外观检查、恒定压缩永久变形测试、硬度、拉伸强度、扯断伸长率和抗撕强度等物理性能测试。结果表明,随导弹贮存 8 年后其外观较为完好,未出现发黏、龟裂等明显的自然老化现象,各项性能检测指标满足技术条件要求,并有一定余量,为给出其 8 年贮存期结论提供了重要支持。Bernstein 等^[20]对从自然贮存了 3~25 年(平均贮存温度 23℃)的装备上拆卸下来

的氟硅橡胶 O 型圈进行了 ε 测试,利用这些自然贮存测试数据对氟硅橡胶加速试验外推结果进行了验证,发现加速老化试验需要在适当的温度、试验时间范围条件下进行,否则可能会外推出不合理的结论。

自然贮存试验经常用于事后评定,给出结论具有滞后性,这使其意义大打折扣。而实践证明,自然贮存中橡胶材料的性能变化具有一定的规律性,可以用方程来对其进行描述,这使得有可能通过短期自然贮存试验数据来对其长期贮存性能进行预测。如张法源等^[21-22]将 6144 硅橡胶试样在压缩 30% 状态下、于普通老化室内(无空调和采暖设备)一共自然存放了约 28 年,对其 ε 定期进行测试,将前 5 年的 12 个测试数据用指数衰减模型进行拟合,得出其 ε 的变化方程为 $\lg(1-\varepsilon) = -0.01878 - 0.002887t^{0.5}$ (t 为老化时间,单位为“天”)。用该方程对其后续(6 至 28 年)的变化情况进行了预测,预测值与实测值的偏差

平均值 $\varphi_0 = \sum_{i=1}^N |\varepsilon_{\text{实测}} - \varepsilon_{\text{预测}}| / N$ 仅为 1.99% (N 为 6 至 28 年内实测数据个数),说明预测值与实测值的符合程度较好,如图 1 所示。

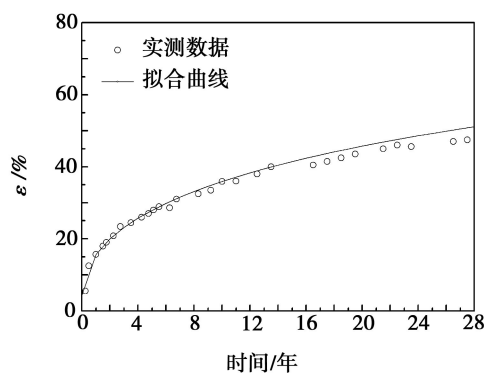


图 1 6144 硅橡胶短期贮存数据拟合曲线与长期贮存数据对比^[21-22]

Fig. 1 Compare of test data during long term storage and its fit curve for 6144 silicone rubber^[21-22]

张法源等^[21-22]还同时对丁腈橡胶、乙丙橡胶等材料做了类似试验,并进行了预测值与实测值的对比,得出了类似的结论^[21-23]。基于此思想,如果增加检测频率(如提高到 2~3 年内检测 8~12 次),即可用 2~3 年的自然贮存试验数据对长达二三十年的贮存性能变化进行预测,这样既能缩短自然贮存试验的时间,又能保证预测的准确性和可信性。其意义在于:在航天型号产品研制中,可以充分利用材料级产品比系统级产品有 2~3 年甚至更长生产周期这个时间差,在材料级产品研制基本定型或批产的同时对其开展自然贮存,定期(较密集地进行,如每季度或每半年)测试其性能变化,这样在系统级产品交付时即可得到其薄弱环节——橡胶制品的较为可信的贮存期;或指定少量系统级产品,在其早期贮存时(2~

3年)定期分解检测橡胶制件,可以对其后期贮存性能进行较可靠的预估;从而为及早掌握系统级产品的贮存性能提供重要支撑。

2.2 加速老化试验

虽然硅橡胶老化过程中有氧化、交联、水解等多种化学反应同时发生,它们的温度依赖性也各不相同,但在要求不高的情况下,假定其老化动力学符合活化能不变的 Arrhenius 模型,利用简单的热空气加速老化试验来外推其常温贮存性能的结果还是令人满意的。

工程实践中,研究者也开展了大量的硅橡胶热空气加速老化试验来评定其贮存期^[24-27]。如周漪等^[26]对某硅橡胶密封胶材料在 110~150℃ 下进行加速老化试验,以 Arrhenius 方程进行数据拟合,以 $\varepsilon \leq 30\%$ 为贮存性能临界值,预测了其在 25℃ 条件下贮存寿命约为 11.7 年。解红雨等^[19]对两种硅橡胶 O 形圈在随弹贮存 8 年的基础上又进行了 90~120℃ 的加速老化试验,得出在 ε 临界值分别取 22.39% 和 15.25% 时二者的继续贮存寿命分别大于 5 年和 9 年的结论。林总君等^[27]也对 6144 硅橡胶密封圈开展了加速老化试验,外推出若以 $\varepsilon \leq 30\%$ 作为其贮存性能临界值,在常温下其贮存寿命约为 12.5 年。

需要指出的是,加速老化试验的老化温度和实际贮存温度不能差别过大,否则会导致两温度下老化机理或者动力学参数值(如活化能 E_a) 改变,即加速老化的非阿伦尼乌斯行为。加速老化试验的时间也要尽量长,以减小外推误差,这对于较长时间(长达几十年)贮存性能的预测尤为重要。如 Bernstein 等^[20]对氟硅橡胶 O 型圈,在 80、109、124、138℃ 下进行了长期(超过 1 000 d)加速压缩应力松弛试验,试验中发现在较低老化温度下(109℃ 以下)活化能明显降低,表现出明显的非阿伦尼乌斯行为,见图 2。以 80~138℃ 四个温度老化的数据进行外推,常温下密封应力发生不可接受的变化(70%~80%)需要 50~80 年,这与自然贮存情况较为符合;而若以 109~138℃ 三个温度点老化数据进行外推,同样的变化需 2 000~4 000 年,与自然贮存情况明显不符。

Coons 等^[28]也对宇航产品广泛使用的有机硅泡沫材料在较低温度下(23~70℃ 热空气中)进行老化试验(压缩量为 50%),每年进行一次压缩变形检测,利用贝叶斯方法对 9 年的试验数据进行拟合,发现其老化行为符合 Arrhenius 模型,并计算出了活化能等模型参数。通过与文献[29-30]中相似产品高温加速老化(150℃)的预测结果进行对比发现,对于使用温度下达到同样的压缩变形量,通过高温加速试验所得的预测时间偏低 20 年以上,即被严重低估。作者认为这主要是因为高温老化试验的时间太短所致,诸如交联反应等在贮存早期较为明显,使性能下降较

快,而随着时间的增加交联反应等的影响变得很小,因此利用短时间试验数据的外推预测值被严重低估。

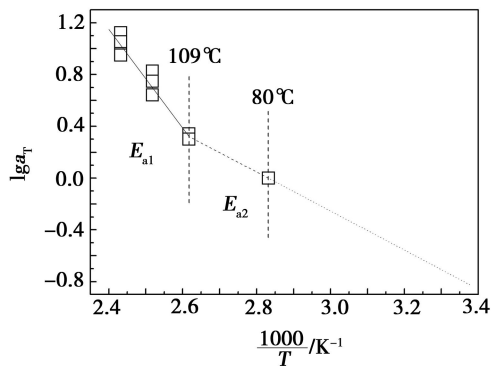


图2 氟硅橡胶加速老化试验中的非 Arrhenius 行为^[20]

Fig. 2 Non-Arrhenius behavior of fluorosilicone rubber during accelerated aging tests^[20]

综上所述,在加速老化试验中需要尽量降低老化温度、增加老化时间,以提高硅橡胶材料寿命预测的准确性。

此外,由于硅橡胶易水解,因此热空气加速老化试验并不能全面地反映其在潮湿环境中的贮存性能,而目前将温度、湿度同时作为加速应力的加速老化试验还没有完善的方法和成功应用的案例。目前工程实践中只是将温度作为加速应力,同时开展固定湿度的湿热老化试验来对其湿热环境下贮存性能进行考核和验证。如田蓉丽等^[31]对硅橡胶粘接剂进行了热空气加速老化和湿热老化试验。结果表明,湿热共同作用会加速其粘接性能的下降,因此建议在贮存和使用时应控制湿度。林总君等^[27]也对硅橡胶 6144 密封圈进行了 85℃/100% RH、100℃/70% RH 湿热老化试验,分别与 85、100℃ 热空气老化试验结果进行对比发现,湿度较高对硅橡胶密封圈的贮存寿命有一定的影响,但具体关系尚需进一步研究。

3 展望

3.1 加强自然贮存信息的积累和应用

目前国内有航天材料及工艺研究所、西北橡胶塑料研究设计院等单位结合航天产品的研制开展了一些橡胶制品自然贮存试验,取得了部分硅橡胶长期库房贮存的试验数据,也从早期型号产品的性能检测中积累了少量硅橡胶制品的实际贮存数据,但这远远不够,还需要加强数据的积累和应用研究。这些数据是十分宝贵的,不仅可以直接为后续相似产品的贮存性能评估、评定提供借鉴,节省大量贮存试验工作及经费;也可以为后续新研产品的加速试验数据提供对比和验证;此外,还可以利用较短时间的自然贮存测试数据对长期的贮存性能进行预测,这种预测方法具有较高的准确性和可靠性。

3.2 加强综合应力贮存试验研究

目前,硅橡胶加速老化试验主要是以温度为加速

应力、考虑静应力影响的单加速应力贮存试验,较少考虑湿度、低气压(真空)、宇宙射线等综合应力的影响,所以应加强开展综合应力贮存试验方法研究。对于硅橡胶,开展温度、湿度双加速应力老化试验,必能更好地预测其在潮湿环境中的贮存性能,这也是具有迫切现实需求也最有可能实现突破的研究方向。

3.3 加强贮存老化机理研究

目前,对于硅橡胶的贮存试验偏重于关注其宏观物理性能的变化,而对于长期贮存中在环境应力作用下其微观结构的物理、化学变化过程,即其贮存老化机理研究得不够深入;对于加速老化试验中开展的一些老化机理研究也缺乏长期自然贮存数据的验证。因此,应加强硅橡胶贮存老化机理研究,为开展贮存试验、新产品研制提供基础理论支撑。

参考文献

[1] Zhang L X, He S Y, Xu Z, etc. Damage effects and mechanisms of proton irradiation on methyl silicone rubber [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 83: 255-259

[2] Wang C M, Zhang L X, He S Y, etc. Synergistic effect of protons and electrons on radiation damage of silicone rubber [J]. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 2006, 43(3): 520-522

[3] 许妃娟,邱祖民. 国内外特种硅橡胶材料的研究进展[J]. *弹性体*, 2009, 19(3): 60-64

[4] 邸明伟,张丽新,何世禹,等. 室温硫化硅橡胶及其在航天器上的应用[J]. *宇航材料工艺*, 2005, 35(4): 7-11

[5] 李昂. 橡胶的老化与寿命估算(续)-第九章 橡胶的老化试验及老化变质程度的测定[J]. *橡胶参考资料*, 2009, 39(4): 2-28

[6] ISO 11346-2004, Rubber, vulcanized or thermoplastic estimation of life-time and maximum temperature of use [S].

[7] ASTM D 573-04(2010), Standard test method for rubber deterioration in an air oven[S]

[8] GOCT 9.707-1981, 聚合物材料气候老化的快速试验方法[S]

[9] GB/T 20028-2005, 硫化橡胶或热塑性橡胶应用阿累尼乌斯图推算寿命和最高使用温度[S]

[10] 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]

[11] GJB 92.1-1986, 热空气老化法测定硫化橡胶贮存性能导则第一部分-试验规程[S]

[12] GJB 92.2-1986, 热空气老化法测定硫化橡胶贮存性能导则第二部分-统计方法[S]

[13] QJ/Z 164.1-86, 高分子材料热老化试验方法-老化试验导则[S]

[14] QJ/Z 164.2-86, 高分子材料热老化试验方法-数据处理规范[S]

[15] ASTM D 3 137-81(2007), Standard test method for rubber property-hydrolytic stability[S]

[16] GB/T 15905-1995, 硫化橡胶湿热老化试验方法[S]

[17] Gillen K T, Celina M, Bernstein R. Validation of improved methods for predicting long-term elastomeric seal lifetimes from compression stress-relaxation and oxygen consumption techniques[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 82: 25-35

[18] Gillen K T, Bernstein R, Derzon D K. Evidence of non-Arrhenius behavior from laboratory aging and 24-year field aging of polychlororene rubber materials [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 87: 57-67

[19] 解红雨,吴勋,刘春梅,等. 硅橡胶密封件随弹贮存老化分析及寿命预估[J]. *装备环境工程*, 2011, 8(6): 15-18

[20] Bernstein R, Gillen K T. Predicting the lifetime of fluoro-silicone o-rings[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94: 2107-2113

[21] 张法源. 16种实用配方硫化胶长期室内自然老化压缩永久变形变化及预测[J]. *特种橡胶制品*, 2002, 23(3): 46-49

[22] 张法源. 16种实用配方硫化胶长期室内自然老化压缩永久变形变化及预测[J]. *特种橡胶制品*, 2002, 23(4): 56-60

[23] 张发源. 3种丁腈橡胶硫化胶加速老化与室内自然老化压缩应力松弛变化[J]. *特种橡胶制品*, 2001, 22(2): 34-39

[24] Patel M, Morrell P R, Evans J. Load bearing property testing of a silica filled room temperature vulcanized polysiloxane rubber[J]. *Polymer Testing*, 2004, 23: 605-611

[25] 颜熹琳,周阳,温茂萍,等. 多因素加速老化对硅橡胶泡沫材料力学性能的影响研究[J]. *化工新型材料*, 2009, 37(15): 66-68

[26] 周漪,周堃,马宏艳. 某弹用硅橡胶密封材料贮存寿命预测[J]. *装备环境工程*, 2010, 7(5): 65-68

[27] 林总君,高劼,王丕毅. 不同温、湿度条件下硅橡胶密封圈贮存寿命研究[J]. *海军航空工程学院学报*, 2009, 24(2): 237-240

[28] Coons J E, McKay M D, Hamada M S. A Bayesian analysis of the compression set and stress-strain behavior in a thermally aged silicone foam [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91: 1824-1836

[29] Patel M, Skinner A R. Thermal aging studies on room-temperature vulcanized polysiloxane rubbers [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 73: 399-402

[30] Patel M, Morrel P R, Murphy J J. Continuous and intermittent stress relaxation studies on foamed polysiloxane rubber [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 87: 201-206

[31] 田蓉丽. HM301 硅橡胶使用寿命的评估[J]. *理化检验--物理分册*, 2009, 45: 529-531

(编辑 任涛)