

丁腈橡胶密封圈高温老化行为 ——自由状态和承压状态

唐庆云^{1,2,3}, 李锴^{1,2,3}

(1.工业和信息化部电子第五研究所, 广州 510610; 2.广东省电子信息产品可靠性技术重点实验室, 广州 510610; 3.广东省电子信息产品可靠性与环境工程技术研究开发中心, 广州 510610)

摘要: 目的 研究丁腈橡胶密封圈自由状态和承压状态下的高温老化行为。方法 以拉伸强度和拉伸伸长率为参数, 对各温度下的老化行为进行表征和分析。结果 70 ℃条件下机械应力大大加快了橡胶密封件拉伸强度的下降速率, 以致试验 64 d 时拉伸强度甚至比 110 ℃时还低, 拉伸伸长率的下降速率也明显加快了; 90 ℃加速条件下机械应力对拉伸强度的下降有一定的促进作用, 但对拉伸伸长率的变化基本无影响; 110 ℃加速条件下机械应力对拉伸强度和拉伸伸长率均没有明显的影响。结论 机械应力在较低温度下可以显著促进丁腈橡胶密封圈热氧老化, 高温条件下促进作用不明显。

关键词: 橡胶密封圈; 应力老化; 高温; 机械应力

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.06.018

中图分类号: TJ07

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2017)12-0093-04

Aging Behavior of NBR Seals under High Temperature—Free-state and Pressured-state

TANG Qing-yun^{1,2,3}, LI Kai^{1,2,3}

(1.CEPREI, Guangzhou 510610, China; 2.Guangdong Provincial Key Laboratory of Electronic Information Products Reliability Technology, Guangzhou 510610, China; 3.Guangdong Provincial Research Center of Electronic Information Products Reliability and Environment Engineering Technology, Guangzhou 510610, China)

ABSTRACT: **Objective** To research high temperature aging behaviors of nitrile rubber sealing ring in free state and pressure bearing state. **Methods** With the tensile strength and tensile elongation as parameters, aging behaviors at each temperature were characterized and analyzed. **Results** At 70 ℃, the mechanical stress sped up the tensile strength declining rate of rubber seal so greatly that the tensile strength tested in the 64th day was lower than that at 110 ℃. The tensile elongation also significantly accelerated the decline rate; at 90 ℃, under the condition of accelerating, the mechanical stress had a certain role in promoting the tensile strength and tensile elongation, but basically had no influence on the variation of tensile elongation; at 110 ℃, under the condition of accelerating, the mechanical stress had no obvious impact on the tensile strength and tensile elongation. **Conclusion** Mechanical stress at low temperature can significantly promote the hot oxygen aging of nitrile rubber sealing ring. Its promoting effect is not obvious at high temperature.

KEY WORDS: rubber seal; stress aging; high temperature; mechanical stress

作为三大合成材料之一, 橡胶材料已广泛应用于国民经济的多个领域。橡胶材料的一个显著特点是其

优良的弹性性能, 因此也常被用作密封材料, 例如, 武器装备中大量使用的丁腈橡胶密封圈。然而, 橡胶

材料在使用过程中不可避免地受到外界环境因素的作用而发生老化现象,其性能不断劣化以致最终丧失使用价值,不仅造成了巨大的经济损失,有时甚至酿成重大的安全事故。因此,对橡胶密封圈的老化行为进行研究,掌握其在特定环境下的老化行为,对于装备使用的经济性和安全性具有重要的意义。

对橡胶密封材料的老化行为研究由来已久。国内外的学者们对橡胶材料在不同环境下的老化行为进行了广泛的研究,如热氧老化行为^[1-2]、湿热老化行为^[3-4]以及在液体环境中的老化^[5-7]等。Li^[8]总结了橡胶老化的相关研究成果,李昂^[9-10]对橡胶老化的物质因素和环境因素进行了归类总结。这些成果对橡胶老化行为的研究具有十分重要的参考价值。

目前的研究集中在对常温下橡胶材料老化行为的观测,且试样多处于不受力状态,而高温、承压状态下的老化行为研究较少。然而,密封圈一般依靠自身的弹力与密封部位形成紧密配合,实际使用中的密封圈一般处于压缩状态。另外,就丁腈橡胶而言,其长期使用温度可达 100 ℃,在 120 ℃下仍可使用较短时间。为此,文中设计了高温条件下的老化试验,研究了自由状态和承压状态下丁腈橡胶密封圈在 70, 90, 110 ℃三个温度条件下的老化行为,并通过拉伸性能试验对拉伸强度和拉伸伸长率进行了测试。

1 试验

1.1 材料

试验用丁腈橡胶密封件 O 形密封件的尺寸为 $\phi 17 \text{ mm} \times 2.65 \text{ mm}$,即 O 形圈的内径为 17 mm,截面直径为 2.65 mm。丁腈橡胶材料主要成分包含 NBR、氧化锌、硬脂酸、硫磺、炭黑及添加剂等,见表 1。NBR 的混炼在双辊开炼机上进行,温度为 151 ℃,时间为 40 min,压力为 60~120 kg/cm²。

表 1 橡胶密封件成分

成分	NBR (生胶)	ZnO	硫磺	炭黑	MBTS	TMTD	硬脂酸
含量/ phr	100	5	2.5	50	1.5	0.5	1.5

1.2 试验设备

1.2.1 老化试验

使用电热鼓风干燥箱对试样进行加热,干燥箱的热风循环系统由能在高温下连续运转的风机和特殊风道构成,工作的温度范围为室温~300 ℃,精度可达 ± 0.1 ℃。试验时先将干燥箱预热到设定的试验温度(70, 90, 110 ℃),然后关闭电源,快速放进试验样品后重新开启电源,并记录试验时间。试验时间为

64 d(下同),各温度下安排了多个试样以便试验期间定时取样进行力学性能测试。

为了给部分密封件施加设定的压应力,采用位移约束的方法,即对密封件施加一个预定的变形量并在试验过程中保持变形量恒定。参照 GB/T 5720—2008《O 形橡胶密封圈试验方法》中关于压缩夹具的方案,并做了适当的改进。由于该密封件尺寸较小,因此采用两块夹板同时对夹在其中的四个密封圈施加应力。铝合金底板上加工有四个小凸台,凸台的直径略小于密封件的内径以保证密封件压缩后不会与凸台接触。根据调研分析,密封件的压缩变形量的典型值为 15%左右,则凸台的高度为 2.25 mm。两块铝合金板通过四个穿过凸台的螺栓和螺母对夹在其中的四个橡胶密封件施加压应力。这四个平行试样可以满足后续测试和分析工作的需要,减小试验误差。同时,为了避免长期压缩过程中铝合金板表面对橡胶密封件的影响,最终确定上下夹板的内表面加工粗糙度为 0.8。

1.2.2 拉伸性能试验

橡胶密封件的拉伸性能测试在电子万能试验机完成。设计了专用的挂钩,如图 1a 所示。挂钩的直线端安装在试验机的夹持端,弯曲端用于对 O 形密封圈施加拉伸作用力。在安装密封件时,注意缓慢调节两挂钩之间的距离,以保证密封件刚好与挂钩稳定接触,且上下两挂钩位于同一个竖直平面内,如图 1b 所示。安装完成后,开启试验机,按照预定的加载速率对密封件进行拉伸,图 1c 是拉伸中的橡胶密封件。与拉伸试验机通讯的 PC 机记录拉伸过程中的拉力及密封件的位移等信息。试验的加载速率为 500 mm/min。



图 1 橡胶密封件拉伸试验

2 试验结果与分析

2.1 自由状态下拉伸性能变化

自由状态下拉伸强度如图 2 所示。可以看出,各温度下橡胶密封件的拉伸强度均随时间逐渐下降,且

温度越高下降的幅度也越大。70 °C 条件下橡胶密封件的拉伸强度在前 8 d 由 17.22 MPa 下降到 15.32 MPa, 下降了约 11%, 之后基本不再变化。90 °C 条件下拉伸强度在试验初期有所提高, 4 d 后开始下降, 至 64 d 试验结束时的拉伸强度为 10.35 MPa, 较未老化时下降了约 40%, 整体呈现较快的下降趋势。高温 110 °C 条件下拉伸强度在前期迅速降低, 试验 16 d 时的拉伸强度为 2.21 MPa, 下降了约 87%, 然后基本保持不变, 64 d 时的拉伸强度为 3.31 MPa。

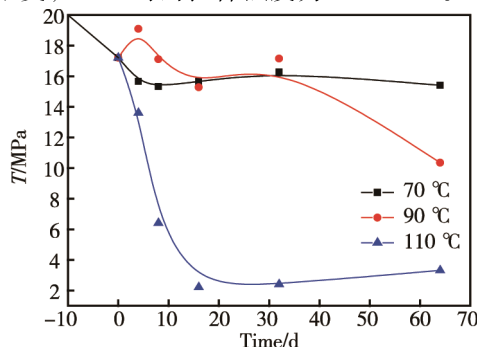


图 2 自由状态下拉伸强度随试验时间的变化

不同温度下拉断伸长率的变化见图 3。可以看出不同温度下橡胶密封件的拉断伸长率均随试验时间的延长而降低, 70 °C 时下降较慢, 试验 64 d 时的拉断伸长率为 175%, 较未老化时下降了约 44%。90 °C 时拉断伸长率的下降速率较快, 64 d 时为 28%, 较未老化时下降了约 91%, 整个试验过程均呈下降趋势。110 °C 时则是前期快速下降, 然后保持不变。16 d 时的拉断伸长率较未老化时下降了 99%, 16 d 后拉断伸长率基本不变。70 °C 与 90 °C 时拉断伸长率随时间的变化比较平缓, 曲线没有出现明显的转折点, 但 90 °C 时拉断伸长率下降的程度要比 70 °C 高得多。90 °C 和 110 °C 相比, 虽然最终下降的程度比较接近, 但是曲线变化的过程却相差较大。

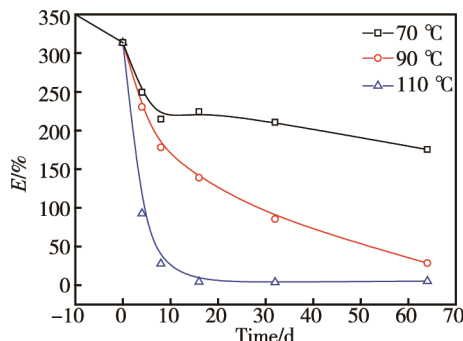


图 3 自由状态下拉断伸长率随试验时间的变化

2.2 承压状态下拉伸性能变化

承压状态下橡胶密封件的拉伸强度和拉断伸长率随试验时间的关系分别如图 4 和图 5 所示。

可以看出, 处于承压状态时, 各温度下橡胶密封件拉伸强度的变化规律存在较大差别。70 °C 时前期拉伸强度下降比较缓慢, 16 d 时的拉伸强度为 15.82 MPa, 为未老化时的 92%, 16 d 后拉伸强度开始迅速下降, 32 d 和 64 d 时拉伸强度分别为未老化时的 69% (11.90 MPa) 和 21% (3.64 MPa)。90 °C 时拉伸强度在 4 d 时略有增加, 4 d 后则开始快速下降, 且期间下降速率基本不变, 64 d 时的拉伸强度为 8.22 MPa, 为初始强度的 48%。110 °C 时拉伸强度则在前期出现了急剧的下降, 8 d 时的拉伸强度为 4.56 MPa, 为初始强度的 26%。16 d 时拉伸强度进一步下降到 3.06 MPa, 16 d 后开始缓慢的增加, 至 64 d 时为 5.14 MPa, 比 8 d 时略高。

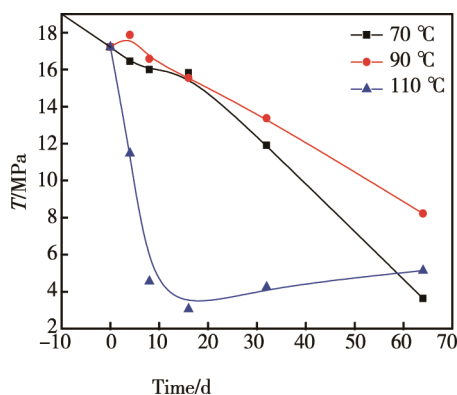


图 4 承压状态下拉伸强度随试验时间的变化

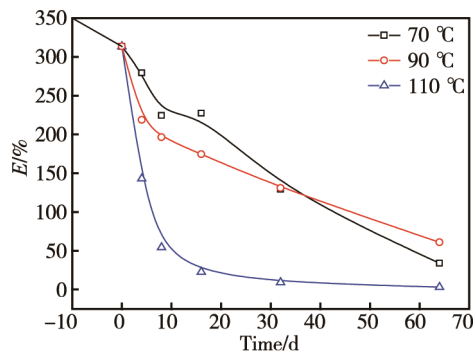


图 5 承压状态下拉断伸长率随试验时间的变化

图表明, 70 °C 时拉断伸长率呈现快速下降的趋势, 且试验过程中的下降速率比较一致, 64 d 时的拉断伸长率为 33.97%, 为未老化时的 11%。90 °C 时试验前期下降速率较快, 4 d 时的拉断伸长率为未老化时的 70%, 4 d 后拉断伸长率随时间下降的速率开始减慢, 64 d 时拉断伸长率为 60.91%, 为未老化时的 19%。110 °C 时前期拉断伸长率快速下降, 8 d 时的拉断伸长率仅为未老化时的 17%, 8~16 d 时下降速率出现较大幅度的降低, 曲线出现明显的转折, 16 d 后拉断伸长率基本保持不变, 64 d 时的拉断伸长率为未老化时的 1%。

2.3 对比分析

对相同温度下自由状态和受压状态试样的老化行为进行对比分析可以发现,机械应力的存在对橡胶密封件在热氧老化过程中的力学性能有显著的影响,且这种影响在温度较低时比较明显,高温时则不太明显。具体表现在:70℃条件下机械应力大大加快了橡胶密封件拉伸强度的下降速率,以致试验64d时拉伸强度甚至比110℃时还低,拉断伸长率的下降速率也明显加快了;90℃加速条件下机械应力对拉伸强度的下降有一定的促进作用,但对拉断伸长率的变化基本无影响;110℃加速条件下机械应力对拉伸强度和拉断伸长率均没有明显的影响。

随着试验温度的升高,不同应力状态下性能的退化曲线之间的差异有逐渐减小的趋势。说明随着温度的升高,橡胶分子热降解的反应程度逐渐增大,热降解导致主链发生断链反应而使橡胶的拉伸强度和拉断伸长率下降。

3 结论

文中以拉伸强度和拉断伸长率为参数,对处于自由状态和受压状态(15%压缩量)的丁腈橡胶密封圈在70,90,110℃三个温度下的老化行为进行了研究,得出以下结论。

1)自由状态下,拉伸强度和拉断伸长率均随着试验时间的延长而降低,且下降的程度随着温度的升高而加大。在110℃条件下,试验16d内密封圈的性能急剧下降,此后基本保持不变;70℃和90℃条件下在整个试验时间内均呈下降趋势。

2)受压状态下,拉伸强度和拉断伸长率的变化趋势与相同温度下自由状态试样的变化趋势基本一致,但

两者之间的相对关系随着温度的变化而有所不同。

3)70℃下机械应力对丁腈橡胶密封圈的热氧老化有显著的促进作用,随着温度的升高,机械应力的促进作用逐渐减弱。

参考文献:

- [1] KIM D, OH J, DO J, et al. Effects of Thermal Aging on Mechanical Properties of Laminated Lead and Natural Rubber Bearing[J]. Earthquakes and Structures, 2014, 6(2): 127-140.
- [2] WU Y, WANG D, ZHANG W, et al. Experimental Research of Thermal-Oxidative Aging on the Mechanics of Aero-NBR[J]. J Test Eval, 2014, 42(3): 5.
- [3] 沈尔明, 李晓新, 王志宏. 长期储存后橡胶材料湿热老化分析[J]. 材料工程, 2013(7): 87-91.
- [4] 李宗桓, 张军, 鲁云生. 炭黑对三元乙丙橡胶耐湿热老化和热空气老化性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2008, 29(6): 13-18.
- [5] BUCKLEY G S, ROLAND C M. Influence of Liquid Media on Lifetime Predictions of Nitrile Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(11): 5.
- [6] 朱立群, 黄慧洁, 赵波. 丁腈橡胶硫化胶在乙二醇中的加速老化失效及寿命预测[J]. 航空材料学报, 2007, 27(3): 69-73.
- [7] GUO F, JIA X, LYU M, et al. The Effect of Aging in Oil on the Performance of a Radial Lip Seal[J]. Tribology International, 2014, 78: 187-194.
- [8] LI G Y, KOENIG J L. A Review of Rubber Oxidation[J]. Rubber Chemistry And Technology, 2005, 78(3): 355-390.
- [9] 李昂. 第四章橡胶老化的物质因素[J]. 橡胶参考资料, 2009(3): 38-48.
- [10] 李昂. 第三章橡胶老化的环境因素[J]. 橡胶参考资料, 2009(3): 20-37.