

橡胶密封材料的渗水性和透气性研究

黄远红,胡文军,郭 静,马 艳

(中国工程物理研究院 结构力学研究所,四川 绵阳 621900)

摘要:对橡胶密封材料的渗水性和透气性进行测试,分析橡胶密封材料渗水性的影响因素以及热老化温度和时间对真空橡胶透气性的影响。试验结果表明,温度、高分子链的刚性、高聚物形态等对材料的渗水性均有一定影响;随着老化时间的延长和老化温度的升高,真空橡胶的透气系数先减小后增大。

关键词:橡胶密封材料;渗水性;透气性;老化

中图分类号:TQ336.4⁺2;TQ330.7 **文献标识码:**B **文章编号:**1000-890X(2004)03-0176-03

橡胶作为一种重要的密封材料,在工程技术领域有着广泛的应用,如一些特殊包装容器中用橡胶密封材料来维持内部的环境气氛,以保护电子元件等特殊材料不受腐蚀,延长使用寿命。渗水性和透气性是橡胶密封材料的重要性能指标。通过对密封材料渗水性和透气性的研究,可以了解材料的渗透特性及各种因素的影响,从而改善其使用性能。

1 实验

1.1 材料

研究所用材料由重庆长江橡胶厂提供,材料的种类、牌号及物理性能见表1。

1.2 测试方法

1.2.1 渗水性测试

材料渗水性测试采用渗透杯法^[1],如图1所示。在温度为38℃、相对湿度为90%的条件下,使试样的两侧保持一定的水蒸汽压差,测量试样单位面积透过的水蒸汽量,计算透过系数。

1.2.2 材料内部低分子物的测定

橡胶在高湿环境下会在吸收水分的同时释放出其它低分子物质,使质量发生变化。为了比较不同橡胶内部低分子物质的含量,采用低压干燥法测定橡胶中低分子物(水及其它小分子物质)的质量分数。将试样在温度为23℃、相对湿度为70%的环境中自然停放48h以后,利用CA-06微

表 1 试验用橡胶密封材料的物理性能

项 目	真空橡胶	EPR	NBR	CR	硅橡胶	IIR	NR	氟橡胶
牌 号	1147	19909	25501	4150	6144	12204	1260	7270
物理性能								
拉伸强度/MPa								
实测值	17.21	9.32	10.6	13.8	6.03	13.21	14.9	15.1
出厂值	19.7	11.3	7.3	14.8	8.0	10.6	17.6	17.7
拉断伸长率/%								
实测值	693.9	323.2	448.1	536.8	315.1	520.0	597.5	214.5
出厂值	620	200	320	740	480	560	560	240
拉断永久变形/%								
实测值	17.7	2.7	2.8		3.2	5.8	27.2	4.3
出厂值	12	2	11	5	1	21	30	5

作者简介:黄远红(1973-),女,重庆人,中国工程物理研究院工程师,在读硕士研究生,主要从事非金属材料的应用研究工作。

量水分测定仪,采用卡尔·费休-库仑法测定材料内部水分质量分数。

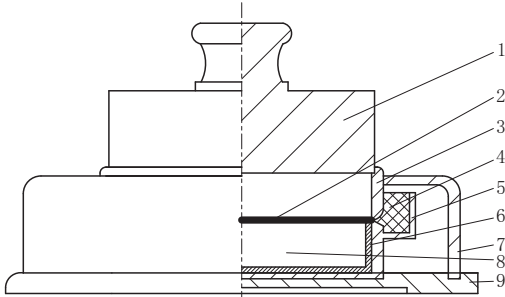


图 1 渗透杯法渗水性测试装置

1—压盖;2—试样;3—杯环;4—密封蜡;5—杯子;6—杯皿;
7—导正环;8—干燥剂;9—杯台。

表 2 橡胶密封材料的渗水性测试结果

项 目	真空橡胶	EPR	NBR	CR	硅橡胶	IIR	NR	氟橡胶
水蒸汽渗透系数 $\times 10^{14}/[\text{g}\cdot(\text{cm}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})^{-1}]$	9.526	44.393	77.784	38.827	226.559	43.327	10.911	45.131
内部水分质量分数 $\times 10^2$	0.28	0.63	0.46	1.53	0.71	0.72	0.42	0.51
低分子物质质量分数 $\times 10^2$	0.26	0.98	0.49	1.90	0.36	0.36	0.38	0.36

出,密封材料的渗水性与材料的结构、形态有关。基体材料的分子结构、所用填料、添加剂以及工艺不同,其渗水性、内部水分和低分子物质质量分数均不同。

2.1.2 影响渗水性的因素

(1)温度

根据阿累尼乌斯方程,温度变化会引起材料渗水性的改变,其改变量按指数关系变化。不同高分子材料的活化能不同,渗水性对温度的敏感程度也不相同。

(2)高分子链的刚性

高分子链的刚性由链间的相互作用决定,如氢键、范德华力、偶极作用等。若链段上存在极性基团或电负性相差较大的基团,则高分子链间或链段上不同基团之间的吸引力增大,链段的活性减小,从而使渗水性减小。

(3)高聚物形态

高聚物的交联密度、强吸附作用的固体添加剂(如气相法白炭黑)均对材料的渗水性有影响。材料加工过程中,聚合物内部产生的微晶区和空隙都可以减小分子链的活性,从而减少水分的渗透。对于橡胶材料,影响渗水性的形态因素主要是交联点密度和填料的类型及表面特性,如填料的颗粒形状、晶态或非晶态等,若填料不能被聚合物完全润湿,水分在填料表面会发生吸附;加工

1.2.3 透气性测试

采用恒容法^[2]测试橡胶材料的透气性,在温度为 21℃时,使试样的两侧保持一定压差,测试低压腔气体压力随时间的变化,计算渗透系数。

2 结果与讨论

2.1 渗水性

2.1.1 测试结果

8 种橡胶密封材料的渗水性及其内部低分子物质质量分数的测试结果如表2所示。从表2可以看

工艺的不同,会使高分子材料内部形成不同的空隙或微孔,它们在高分子材料内部的分散性决定了水分在材料内部运动途径的连续性,从而影响水分在材料中的渗透特性。

(4)高分子的侧基及极性

对于由非极性分子生成的橡胶,如 NR,在分子链上引入空间位阻较大的侧基和不饱和基团都会影响水分的渗透性。这主要是由于分子结构会影响扩散过程,扩散的难易与键结构和官能团有关。

(5)其它因素

高分子材料渗水性的影响因素还包括热处理条件、材料厚度及老化等。热处理条件变化会引起材料的化学结构变化;材料厚度不同导致内部空隙或微孔分布状态的差异;老化会使高分子材料发生降解。

2.2 透气性

2.2.1 测定结果

表 3 所示为几种常用橡胶密封材料的透气性

表 3 几种常用橡胶密封材料

的透气系数 $\text{m}^2\cdot(\text{s}\cdot\text{Pa})^{-1}$

项 目	真空橡胶	NR	氟橡胶	EPR	IIR	硅橡胶
实测值 $\times 10^{17}$	2.76	1.15	0.42	0.17	0.19	
文献值 $\times 10^{17}$		6.12			0.247	200

注:测试温度为 25℃。

数据^[3]。由表3可以看出,氟橡胶、EPR和IIR的透气系数较小,因此密封性较好。

2.2.2 热老化对材料透气性的影响

(1) 热老化时间

在使用和存放过程中,橡胶密封材料会因老化而出现性能下降。通常采用热空气老化法和湿热老化法模拟自然老化过程。我们研究了65℃时热老化时间对真空橡胶透气性的影响,结果如图2所示。由图2可以看出,真空橡胶的透气系数在老化前期减小,出现一个最小值;然后在老化30d左右,透气系数开始增大。这是由于真空橡胶初期的老化以氧化交联为主,材料的自由体积减小,气体透过的活化能增大,使透气系数减小;随着时间的延长,橡胶的老化以大分子链的无规断链为主,材料的壁垒作用下降,使透气系数增大。

(2) 热老化温度

分别在65, 80, 95, 110和125℃温度下对真空橡胶进行15d的热空气老化,然后将老化后的试样自然停放48h以上,材料性能趋于稳定后,测定其透气系数。测定结果如图3所示。由图3可见,随着老化温度的升高,真空橡胶的透气系数先减小后增大。在125℃老化15d后,真空橡胶材料发黄、变脆,完全失去弹性,已不能进行性能测试。这是由于温度越高,材料的老化速度越快。温度低于85℃时,老化以氧化交联为主,材料自由体积减小,硬度增大,透气系数减小;较高温度时,在15d内,材料的老化经历了由氧化交联为主到大分子链断裂为主的过程,致使材料透气系

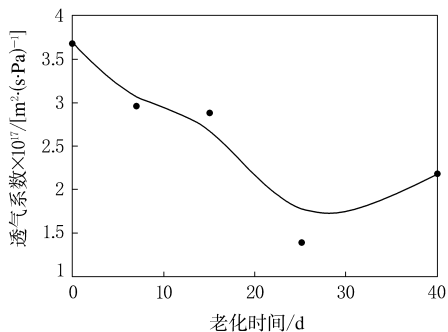


图2 热老化时间对真空橡胶透气性的影响

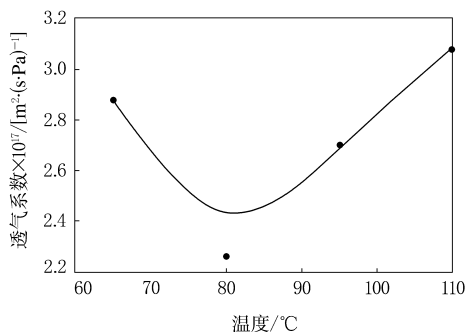


图3 热老化温度对真空橡胶透气性的影响
数增大,以致完全失去密封性。

在橡胶热空气老化试验中,试验温度是一个重要的试验条件,温度过低,试验时间太长;温度过高,试验结果可靠性差。试验温度选择的原则是其下限比实际使用温度高20~40℃,上限比材料的分解温度低20~40℃^[4]。

除此以外,橡胶材料的分子结构、硫化程度、填充剂类型、炭黑种类和试验温度等对其透气系数也有影响。

3 结语

不同橡胶材料的渗水性和透气性差别较大,真空橡胶和NR虽然水分渗透性低,但拉断永久变形大,相应的应力松弛也较大,因此长期使用密封性下降。真空橡胶的透气系数随着老化时间的延长和老化温度的升高先减小后增大,说明采用真空橡胶作为密封材料,随时间的延长,透气性增大,因此不适宜用作密封材料;而EPR和IIR的渗水性和透气性都较低,耐老化性能也比真空橡胶好,是较好的密封材料。

参考文献:

- [1] GB 1037—1988, 塑料薄膜和片材透水蒸气试验方法-杯式法[S].
- [2] GB 7755—1987, 硫化橡胶透气性的测定-恒容法[S].
- [3] SAND 90—1852, Gas Analysis to Predict Water Leakage into W88[S].
- [4] 陈经盛. 硫化橡胶湿热老化试验方法[J]. 合成材料老化与应用, 1994, 23(3): 22.

收稿日期: 2003-09-21