

测试·分析

湿热盐雾环境对硅橡胶老化性能的影响

樊艳艳,李志辉,魏浩

(西北橡胶塑料研究设计院有限公司 国家橡胶密封制品质量监督检验中心,陕西 咸阳 712023)

摘要:通过硅橡胶(甲基乙烯基硅橡胶)在热空气(空气)、纯水(水)、人工海水(海水)、湿热和湿热盐雾5种环境中的老化试验,探究湿热盐雾环境对硅橡胶老化性能的影响。结果表明:硅橡胶在不受力的状态下老化,水(汽)对老化后的拉伸强度和拉伸伸长率的影响不明显;在受压缩应力的状态下老化,水(汽)对压缩永久变形有明显的影响;盐雾对硅橡胶的老化加速作用不明显,与在空气中老化的试验结果相比,湿热盐雾的加速老化效果与湿热的加速老化效果一致。

关键词:甲基乙烯基硅橡胶;湿热;盐雾;老化;*F*检验;*t*检验

中图分类号:TQ333.93;TQ330.7⁺5

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2022)10-0785-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2022.10.0785



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

高分子材料在加工、贮存和使用过程中,由于受内外因素的综合作用,其物理性能和化学性能逐渐变差,最后丧失使用价值,这种现象就是老化^[1-3]。在不同的环境中,引起高分子材料老化的因素不同,常见的老化因素有温度、湿度、光照、水和盐雾等^[4-6]。在沿海地区,由于酸性盐雾的作用,装备的金属材料表面经常出现明显的锈蚀^[7-8],而橡胶材料在装备中使用较多,其是否具有较好的酸性盐雾环境适应性,必将受到关注。

在海洋大气环境中,高分子材料的老化机理如下:首先,盐雾微粒沉降并附着在高分子材料表面,其迅速吸潮溶解成氯化钠水溶液;在一定的温度和湿度条件下,溶液中的氯离子通过高分子材料的微孔逐步渗透到材料内部,从而引起高分子材料老化^[9-10];同时,高温下水(汽)对高分子材料具有一定的渗透能力^[11-12],在热的作用下,这种渗透能力更强,能够渗透到高分子材料体系内部,并积累起来形成水泡,从而降低分子间的相互作用,导致高分子材料老化。

本工作针对海洋大气中的湿热盐雾环境,研

究其对硅橡胶老化性能的影响。

1 实验

1.1 材料、试样和仪器

材料:甲基乙烯基硅橡胶(硅橡胶)混炼胶,牌号G50,西北橡胶塑料研究设计院有限公司产品。

试样:2型哑铃状硫化胶试样用于拉伸强度和拉伸伸长率的测试, $\Phi 13 \times 6.3$ mm圆柱体硫化胶试样用于压缩永久变形的测试。

仪器:SDJ001F型可编程高低温交变湿热试验箱,重庆英博实验仪器有限公司产品;ATLAS 2000型盐雾试验箱,美国Atlas材料检测技术有限公司产品;CMT4203型微机控制电子万能试验机,美特斯工业系统(中国)有限公司产品;XUT-III型橡胶厚度计,营口市新兴试验机械厂产品。

1.2 试验内容和测试方法

1.2.1 试验内容

海洋大气中含有大量的水汽和盐雾微粒,研究^[13-14]发现,相对湿度对硅橡胶老化性能有明显的影响。本研究分析在热空气(空气)、纯水(水)、

基金项目:国防科技工业局“十三五”规划科研项目(JPPT-XXX-GH-2-60X)

作者简介:樊艳艳(1988—),女,陕西渭南人,西北橡胶塑料研究设计院有限公司工程师,学士,主要从事橡胶材料人工加速老化试验研究。

E-mail:disel@126.com

引用本文:樊艳艳,李志辉,魏浩. 湿热盐雾环境对硅橡胶老化性能的影响[J]. 橡胶工业, 2022, 69(10): 785-789.

Citation: FAN Yanyan, LI Zhihui, WEI Hao. Effect of damp heat salt spray environment on aging property of silicone rubber[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(10): 785-789.

人工海水(海水)、湿热(90%相对湿度)和湿热盐雾(90%相对湿度+5%盐雾)5种环境中硅橡胶的老化性能。

本研究测试的硅橡胶性能为拉伸强度、拉断伸长率和压缩永久变形。其中用于拉伸强度和拉断伸长率硅橡胶测试的试样垂直悬挂于相应介质中,在老化过程中不受力;用于压缩永久变形测试的试样在相应介质中压缩(压缩率为25%)放置。

1.2.2 测试方法

按GJB 150.11A—2009方法进行湿热盐雾老化试验,其中盐溶液的氯化钠质量分数为0.05,pH值为6.5~7.2。为加快材料的老化速率,缩短试验时间,盐雾试验箱的温度为60℃,相对湿度为90%,盐雾沉降量为 $0.25\text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 。在试验过程中,试样先在湿热盐雾环境中暴露24 h,然后干燥24 h,这两部分构成一个试验循环。

按GJB 150.9A—2009方法进行湿热老化试验,湿热试验箱的温度为60℃,相对湿度为90%。

按GB/T 3512—2014方法进行空气中老化试验,按照GB/T 1690—2010方法进行水和海水中老化试验,试验温度均为60℃,水和海水老化试验的试样完全浸入水和海水中。

2 结果与讨论

硅橡胶在不同介质中老化10和28 d的拉伸强度分别如表1和2所示,在不同介质中老化10和28 d的拉断伸长率分别如表3和4所示。

从表1—4可以看出,硅橡胶在空气、水、海水、湿热和湿热盐雾中老化10和28 d后,拉伸强度和拉断伸长率的差异不大,考虑到试样差异导致的测试值波动,可以认为在这几种老化条件下测试结果无差异。

硅橡胶在不同介质中老化10和28 d的压缩永久变形分别如表5和6所示。

从表5和6可以看出,硅橡胶在空气、水、海水、湿热和湿热盐雾中老化10和28 d后,压缩永久变形有较大的差异。其中老化28 d后,硅橡胶在空气中老化的压缩永久变形最小,在湿热和湿热盐雾中老化的压缩永久变形次之,在水和海水中老化的压缩永久变形较大。这说明水对硅橡胶的压缩永久变形有明显的影响,同时介质中水含量越大,硅

表1 硅橡胶在不同介质中老化10 d的拉伸强度

Tab.1 Tensile strengths of silicone rubber aged for 10 days in different media MPa

项 目	老化介质				
	空气	水	海水	湿热	湿热盐雾
试样编号					
1	10.7	10.1	11.0	10.6	10.8
2	10.4	10.4	10.6	8.9	9.9
3	11.0	10.1	11.3	10.8	10.7
4	11.1	10.6	10.0	11.0	10.6
5	10.1	10.5	10.9	11.6	10.0
6	10.6	10.7	10.8	10.3	9.6
7	11.1	10.4	8.8	10.8	11.0
8	11.0	10.8	11.1	10.8	11.4
9	10.8	10.4	10.9	10.9	10.1
10	9.6	9.9	10.9	10.9	10.7
平均值	10.7	10.4	10.6	10.7	10.5

表2 硅橡胶在不同介质中老化28 d的拉伸强度

Tab.2 Tensile strengths of silicone rubber aged for 28 days in different media MPa

项 目	老化介质				
	空气	水	海水	湿热	湿热盐雾
试样编号					
1	10.6	10.7	11.0	10.5	9.7
2	10.2	10.4	10.8	10.5	10.3
3	9.9	10.6	10.8	11.1	9.8
4	9.3	10.4	10.5	10.6	9.4
5	10.9	11.2	10.8	10.6	10.8
6	11.0	10.4	10.4	10.7	11.4
7	10.2	10.8	9.6	10.3	11.3
8	10.0	10.4	10.5	10.2	9.8
9	9.9	10.3	10.4	10.6	10.1
10	11.0	10.8	10.5	10.0	10.5
平均值	10.3	10.6	10.5	10.5	10.3

表3 硅橡胶在不同介质中老化10 d的拉断伸长率

Tab.3 Elongations at break of silicone rubber aged for 10 days in different media %

项 目	老化介质				
	空气	水	海水	湿热	湿热盐雾
试样编号					
1	708.9	684.0	720.2	686.4	730.4
2	728.0	695.5	676.4	626.7	690.3
3	771.5	681.3	731.9	740.7	704.4
4	725.3	704.3	672.9	761.3	693.9
5	677.4	709.7	748.6	752.0	670.2
6	737.9	708.9	717.9	690.5	665.1
7	733.2	695.1	634.1	726.2	712.2
8	738.9	703.2	756.8	704.5	747.1
9	722.1	690.0	718.2	709.3	702.9
10	646.2	658.7	721.8	717.5	695.1
平均值	718.9	693.1	709.9	711.5	701.2

表4 硅橡胶在不同介质中老化28 d的拉断伸长率 Tab.4 Elongations at break of silicone rubber aged for 28 days in different media %					
项 目	老化介质				
	空气	水	海水	湿热	湿热盐雾
试样编号					
1	720.0	676.0	707.3	659.1	697.4
2	651.0	670.1	669.7	648.9	715.2
3	651.8	675.2	670.9	680.9	678.1
4	630.6	697.7	660.4	689.0	703.4
5	688.0	696.2	667.2	652.8	717.2
6	710.1	672.0	658.0	643.7	681.7
7	654.9	678.0	625.3	659.2	728.4
8	666.4	648.8	404.7	630.4	695.6
9	644.2	656.1	707.4	666.5	668.9
10	715.8	681.2	707.2	670.7	677.1
平均值	673.3	675.1	647.8	660.1	696.3

表5 硅橡胶在不同介质中老化10 d的压缩永久变形 Tab.5 Compression sets of silicone rubber aged for 10 days in different media %					
项 目	老化介质				
	空气	水	海水	湿热	湿热盐雾
试样编号					
1	6	18	20	19	18
2	7	16	21	18	18
3	8	17	21	18	18
4	6	17	21	18	24
5	7	17	19	18	27
6	7	19	21	18	28
7	8	17	18	20	12
8	8	18	19	21	19
9	8	17	17	22	15
平均值	7	17	20	19	20

表6 硅橡胶在不同介质中老化28 d的压缩永久变形 Tab.6 Compression sets of silicone rubber aged for 28 days in different media %					
项 目	老化介质				
	空气	水	海水	湿热	湿热盐雾
试样编号					
1	13	47	48	35	34
2	11	47	48	35	35
3	13	46	48	31	34
4	11	47	47	35	36
5	13	46	44	33	35
6	11	47	44	38	33
7	14	48	47	28	30
8	14	48	45	27	31
9	14	48	46	29	31
平均值	13	47	46	32	33

橡胶老化后的压缩永久变形也越大。

为判断盐雾对试验结果的影响,将试验数据分为水与海水、湿热与湿热盐雾两组进行分析。

两组数据的相似程度可以通过比较其平均值和方差得出,而采用 F 检验和 t 检验可以判断数据是否有显著性差异^[15]。

硅橡胶老化10 d后拉伸强度试验数据的 F 检验和 t 检验结果如表7所示。表中, F,f,T,t 和 P 为方差分析显著性统计参数。

表7 硅橡胶老化10 d后拉伸强度试验数据的 <i>F</i> 检验和 <i>t</i> 检验结果				
Tab.7 <i>F</i> -test and <i>t</i> -test results of tensile strength test data of silicone rubber aged for 10 days				
项 目	水	海水	湿热	湿热盐雾
拉伸强度 <i>F</i> 检验				
平均值/MPa	10.4	10.6	10.7	10.5
方差	0.076 1	0.544 7	0.495 4	0.325 1
观测值	10	10	10	10
自由度	9	9	9	9
<i>F</i> 统计量	7.159 1		0.656 3	
单尾 <i>P</i> 值(<i>F</i> ≤ <i>f</i>)	0.003 6		0.270 2	
单尾临界 <i>F</i> 值	3.178 9		0.314 6	
拉伸强度 <i>t</i> 检验				
平均值/MPa	10.4	10.6	10.7	10.5
方差	0.076 09	0.544 73	0.495 36	0.325 12
观测值	10	10	10	10
合并方差	0.310 41		0.410 24	
假设平均差	0		0	
自由度	18		18	
<i>t</i> 统计量	0.935 13		−0.684 27	
单尾 <i>P</i> 值(<i>T</i> ≤ <i>t</i>)	0.219 93		0.219 93	
单尾临界 <i>t</i> 值	1.734 06		1.734 06	
双尾 <i>P</i> 值(<i>T</i> ≤ <i>t</i>)	0.439 86		0.439 86	
双尾临界 <i>t</i> 值	2.100 92		2.100 92	

从表7可以看出:在湿热与湿热盐雾中老化10 d后,硅橡胶的拉伸强度平均值都相差不大,双样本等方差 F 统计量大于单尾临界 F 值,说明在95%的置信概率下湿热与湿热盐雾老化后硅橡胶的拉伸强度测试结果无差异;双样本等方差 t 统计量绝对值小于单尾和双尾临界 t 值,说明湿热与湿热盐雾老化后硅橡胶的拉伸强度的测试结果无差异,即与湿热环境相比较,盐雾的加入并未对硅橡胶的拉伸强度造成显著影响;同样在水与海水中老化后硅橡胶的拉伸强度测试结果也无明显差异。

硅橡胶老化10 d后拉断伸长率试验数据的 F 检验和 t 检验结果如表8所示。

从表8可以看出:在湿热与湿热盐雾中老化10 d后,硅橡胶的拉断伸长率平均值相差不大,双样本等方差 F 统计量大于单尾临界 F 值,说明在95%

表8 硅橡胶老化10 d后拉断伸长率试验数据的F检验和t检验结果

Tab. 8 F-test and t-test results of elongation at break test data of silicone rubber aged for 10 days

项 目	水	海水	湿热	湿热盐雾
拉断伸长率F检验				
平均值/%	693.1	709.9	711.5	701.2
方差	242.432 1	1 420.946 7	1 504.205 1	618.293 4
观测值	10	10	10	10
自由度	9	9	9	9
F统计量	5.861 2		0.411 0	
单尾P值($F \leq f$)	0.007 3		0.100 8	
单尾临界F值	3.178 9		0.314 6	
拉断伸长率t检验				
平均值/%	693.1	709.9	711.5	701.2
方差	242.43	1420.95	1504.21	618.29
观测值	10	10	10	10
合并方差	831.689 38		1 061.249 21	
假设平均差	0		0	
自由度	18		18	
t统计量	1.303 62		-0.709 94	
单尾P值($T \leq t$)	0.219 93		0.219 93	
单尾临界t值	1.734 06		1.734 06	
双尾P值($T \leq t$)	0.439 86		0.439 86	
双尾临界t值	2.100 92		2.100 92	

的置信概率下湿热与湿热盐雾老化后硅橡胶的拉断伸长率测试结果无差异;双样本等方差t统计量绝对值小于单尾和双尾临界t值,说明湿热与湿热盐雾老化后硅橡胶的拉断伸长率测试结果无差异,即与湿热环境相比较,盐雾的加入并未对硅橡胶的拉断伸长率造成显著影响;同样在水与海水中老化后硅橡胶的拉断伸长率测试结果也无明显差异。

硅橡胶老化10 d后压缩永久变形试验数据的F检验和t检验结果如表9所示。

从表9可以看出:在湿热与湿热盐雾中老化10 d后,硅橡胶的压缩永久变形平均值相差不大,双样本等方差F统计量大于单尾临界F值,说明在95%的置信概率下湿热与湿热盐雾老化后硅橡胶的压缩永久变形测试结果无差异;双样本等方差t统计量绝对值小于单尾和双尾临界t值,说明湿热与湿热盐雾老化后硅橡胶的压缩永久变形测试结果无差异,即与湿热环境相比较,盐雾的加入并未对硅橡胶的压缩永久变形造成显著影响。

从表9还可以看出:在水与海水中老化10 d后,硅橡胶的压缩永久变形测试结果无差异,但在95%的置信概率下,双样本等方差t统计量(4.124 17)

表9 硅橡胶老化10 d后压缩永久变形试验数据的F检验和t检验结果

Tab. 9 F-test and t-test results of compression set test data of silicone rubber aged for 10 days

项 目	水	海水	湿热	湿热盐雾
压缩永久变形F检验				
平均值/%	17	20	19	20
方差	0.000 09	0.000 24	0.000 19	0.002 85
观测值	9	9	9	9
自由度	8	8	8	8
F统计量	2.732 23		14.662 74	
单尾P值($F \leq f$)	0.088 30		0.000 50	
单尾临界F值	2.148 57		3.438 10	
压缩永久变形t检验				
平均值/%	17	20	19	20
方差	0.000 09	0.000 24	0.000 19	0.002 85
观测值	9	9	9	9
合并方差	0.000 16		0.001 52	
假设平均差	0		0	
自由度	18		18	
t统计量	4.124 17		0.328 31	
单尾P值($T \leq t$)	0.219 93		0.219 93	
单尾临界t值	0.257 12		1.734 06	
双尾P值($T \leq t$)	0.439 86		0.439 86	
双尾临界t值	0.862 05		2.100 92	

绝对值大于单尾和双尾临界t值,说明试验数据有差异,即由于海水中存在氯化钠,硅橡胶老化后的压缩永久变形平均值稍大一些,但老化28 d的试验数据对比,在海水中老化的硅橡胶的压缩永久变形又小于水中老化的硅橡胶。考虑试样的不一致性和测试误差,压缩永久变形平均值增大2%不能说明是海水中的氯化钠加速了硅橡胶的老化。

对老化28 d的试验结果进行数据分析,也得到同样的结论。

3 结论

(1) 硅橡胶在不受力的状态下,水(汽)对老化后的拉伸强度和拉断伸长率的影响不明显,但在受压缩应力的状态下老化,水(汽)对压缩永久变形有明显的影

(2) 盐雾对硅橡胶的老化加速作用不明显,与在空气中老化的试验结果相比,湿热盐雾的加速老化效果与湿热的加速老化效果一致。

参考文献:

[1] 徐凤玲,魏然振.人工加速老化试验中常见问题分析[J].化学建材, 2008, 24(1): 20-21.

- XU F L, WEI R Z. Analysis of common problems in accelerated artificial ageing tests[J]. Chemical Materials for Construction, 2008, 24(1): 20-21.
- [2] 肖凤. 天然橡胶抗热氧光防老剂的合成与性能研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2015.
- [3] 兰明荣. 人工加速老化试验中常见问题探讨[J]. 塑料科技, 2006, 34(4): 76-80.
- LAN M R. Discussion about common problems in artificial accelerated aging test[J]. Plastics Science and Technology, 2006, 34(4): 76-80.
- [4] 陈经盛, 冯玉意, 郑云中. 硫化橡胶贮存老化的研究[J]. 合成材料老化与应用, 1993(1): 8-17.
- CHEN J S, FENG Y Y, ZHENG Y Z. Study on storage aging of vulcanized rubber[J]. Aging and Application of Synthetic Materials, 1993(1): 8-17.
- [5] 李刚, 李明, 朱金阳, 等. 酸性介质对橡胶材料在盐雾环境下老化行为的影响研究[J]. 装备环境工程, 2019, 16(4): 76-82.
- LI G, LI M, ZHU J Y, et al. Effect of acidic medium on aging behavior of rubber materials in salt fog environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2019, 16(4): 76-82.
- [6] 范士锋, 张晓军, 邢鹏涛. F108 氟橡胶湿热老化影响双因素方差分析[J]. 装备环境工程, 2021, 18(2): 115-119.
- FAN S F, ZHANG X J, XING P T. Double factor variance analysis of hygrothermal aging for F108 fluororubber[J]. Equipment Environmental Engineering, 2021, 18(2): 115-119.
- [7] 郭静. 金属材料的表面腐蚀与防护措施分析[J]. 黑龙江科技信息, 2018(21): 171-172.
- GUO J. Analysis of surface corrosion and protective measures of metal materials[J]. Heilongjiang Science and Technology Information, 2018(21): 171-172.
- [8] 刘云雁, 范颖芳, 喻建, 等. 氯盐环境下锈蚀预应力混凝土梁抗弯性能试验[J]. 复合材料学报, 2020, 37(3): 707-715.
- LIU Y Y, FAN Y F, YU J, et al. Experimental study on flexural behavior of corroded prestressed concrete beams in chloride environment[J]. Acta Materiae Compositae Sincia, 2020, 37(3): 707-715.
- [9] 解辉, 张欣然. 高分子材料的老化试验[J]. 山西建筑, 2007, 33(30): 194-195.
- XIE H, ZHANG X R. Degradation testing of polymeric material[J]. Shanxi Architecture, 2007, 33(30): 194-195.
- [10] 刘景军, 李效玉. 高分子材料的环境行为与老化机理研究进展[J]. 高分子通报, 2005(3): 62-69.
- LIU J J, LI X Y. Progress in study of polymer degradation behaviors and mechanisms in various environment conditions[J]. Polymer Bulletin, 2005(3): 62-69.
- [11] 任圣平, 张立. 高分子材料老化机理初探[J]. 信息记录材料, 2004, 5(4): 57-60.
- REN S P, ZHANG L. The ageing of polymer materials[J]. Information Recording Materials, 2004, 5(4): 57-60.
- [12] 江华侨, 田建开. 高分子材料老化机理与防治措施[J]. 科技经济导刊, 2019, 27(32): 42-43.
- JIANG H Q, TIAN J K. Aging mechanism and prevention measures of polymer materials[J]. Technology and Economic Guide, 2019, 27(32): 42-43.
- [13] 周益扬. 高低温循环及湿热对硅橡胶材料性能影响研究[D]. 北京: 华北电力大学(北京), 2015.
- [14] 关志成, 牛康, 王黎明, 等. 环境湿度对硅橡胶材料憎水迁移性的影响[J]. 高电压技术, 2012, 38(8): 2030-2036.
- GUAN Z C, NIU K, WANG L M, et al. Influence of ambient humidity on hydrophobicity transfer of silicone rubber material[J]. High Voltage Engineering, 2012, 38(8): 2030-2036.
- [15] 安维默. 用 EXCEL 管理和分析数据[M]. 北京: 人民邮电出版社, 2003: 233.

收稿日期: 2022-05-08

Effect of Damp Heat Salt Spray Environment on Aging Property of Silicone Rubber

FAN Yanyan, LI Zhihui, WEI Hao

(Northwest Rubber and Plastics Research and Design Institute Co., Ltd, Xianyang 712023, China)

Abstract: The effects of damp heat salt spray environment on the aging properties of silicone rubber (methyl vinyl silicone rubber) were explored through the aging test of silicone rubber in hot air (air), pure water (water), artificial seawater (seawater), damp heat and damp heat salt spray environments. The results showed that when the silicone rubber was aged without stress, the effects of water (steam) on the tensile strength and elongation at break were not obvious. When aging under compressive stress, the effect of water (steam) on the compression set was significant. The accelerated aging effect of salt spray on silicone rubber was not obvious, and compared with the test results of aging in air, the accelerated aging effect of damp heat salt spray was equivalent with that of damp heat.

Key words: methyl vinyl silicone rubber; damp heat; salt spray; aging; F test; t test