

## 橡胶的高温压缩永久变形

谢可勇, 安琪, 孙岩, 王登霞, 李家恺

(山东非金属材料研究所, 山东 济南 250031)

**摘要:** 为了分析造成橡胶高温压缩永久变形的主要因素, 开展了不同方式的橡胶高温压缩永久变形试验, 明确了不同试验方式测得的压缩永久变形的涵义, 对导致橡胶材料高温压缩永久变形的化学因素和物理因素进行了量化分析。结果显示, 极性高的橡胶材料分子间作用力强, 易产生物理压缩永久变形; 键能高的橡胶材料不易产生化学压缩永久变形。随试验温度升高, 橡胶材料物理压缩永久变形和化学压缩永久变形均增加, 但高温条件下, 化学老化未必是导致橡胶材料发生压缩永久变形的主要原因。对橡胶材料压缩永久变形原因进行量化分析, 可以在橡胶配方和硫化工艺设计、橡胶高温压缩状态下老化动力学研究等方面提供帮助。

**关键词:** 橡胶; 物理压缩永久变形; 化学压缩永久变形; 量化分析

**中图分类号:** TQ330.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2025)01-0099-07

压缩永久变形性能是衡量橡胶材料密封性能好环及使用寿命长短的重要指标之一, 压缩永久变形的测定对橡胶密封材料和制品研发过程中的配方优化、生产过程中的质量控制和使用过程中的寿命预测具有重要意义<sup>[1-3]</sup>。基于高温压缩永久变形的加速试验寿命预测方法是目前最常用的橡胶密封材料寿命预测方法之一。我国标准 GJB 92.1、国标 GB/T 27800 和化工行业标准 HG/T 3087 均规定了高温压缩永久变形试验项目。

目前国内经常采用的橡胶材料压缩永久变形试验方法是国标 GB/T 7759.1-2015, 该标准等效采用了国际标准 ISO 815-1:2008。橡胶压缩永久变形测试原理为: 在标准实验室温度, 将已知高度的试样, 按压缩率要求压缩到规定的高度, 在试验温度压缩一定时间, 然后在一定温度条件下除去压缩载荷, 将试样在自由状态下, 恢复规定时间, 测量试样的高度, 计算压缩永久变形。影响橡胶压缩永久变形的因素较多, 包括生胶(分子链结构、相对分子质量等)<sup>[4-6]</sup>、补强剂(种类、粒径、用量等)<sup>[7,8]</sup>、硫化条件<sup>[9]</sup>、交联结

构及交联密度<sup>[10,11]</sup>等诸多方面。在高温压缩状态下, 橡胶材料承受力-化学作用和热-化学作用, 橡胶内在结构发生变化, 导致了压缩永久变形, 橡胶材料高温压缩永久变形的机理较复杂, 但概括来可分为化学老化和物理老化。常规测试得到的压缩永久变形通常是物理老化和化学老化综合作用的结果, 不能对导致压缩永久变形的化学因素和物理因素进行量化分析, 难以确定造成变形的主要因素, 不利于指导材料配方优化和性能改进。

本文针对橡胶材料开展了不同方式的高温压缩永久变形试验, 明确了不同试验方式压缩永久变形的涵义, 通过不同试验方式结果的差别对压缩永久变形成因进行了量化分析, 以确定造成橡胶材料变形的的主要因素。

### 1 实验部分

#### 1.1 原料与设备

XJ-8038 氢化丁腈橡胶混炼胶(HNBR)、XJ-6012 硅橡胶混炼胶(VMQ)、XJ-7012 氟硅橡胶混炼

胶(FVMQ)和XJ-8126氟橡胶混炼胶(FKM):山东非金属材料研究所。

401型热老化试验箱:上海实验仪器厂有限公司;厚度仪:分度值0.01 mm,上海六菱仪器厂。

## 1.2 试样制备

选择形状因子较大、试验结果精密度较高的A型标准试样,由混炼胶经模压法制备,试样尺寸为直径(29.0±0.5) mm、厚度(12.5±0.5) mm。

## 1.3 测试与表征

试样压缩率为25%,分别按下列4种方式测定橡胶压缩永久变形。

(1)方式一:按照ISO 815:2008中方式A进行试样恢复,该方法为边冷却边恢复方式。试验结束后立即松开紧固件,取出试样放到木板上,在标准实验室环境中,自由状态下恢复30 min,测量试样恢复后的高度,计算压缩永久变形(C1)。

(2)方式二:按照ISO 815:2008中方式B进行试样恢复,该方法为先冷却再恢复方式。试验结束后将压缩装置在室温冷却120 min,除去压缩载荷,取出试样放到木板上,在标准实验室环境中,自由状态下恢复30 min,测量试样恢复后的高度,计算压缩永久变形(C2)。

(3)方式三:按照ISO 815:2008中方式C进行试样恢复,该方法为先恢复再冷却方式。试验结束后在热老化试验箱中立即松开紧固件,试样在试验温度恢复30 min,然后取出试样,在标准实验室环境中,自由状态下停放30 min,测量试样高度,计算压缩永久变形(C3)。

(4)方式四:将按照ISO 815:2008中方法B完成试验的试样保持自由状态,在与压缩试验相同温度条件下进行高温处理24 h,处理后的试样在标准实验室温度条件下停放30 min,测量试样高度,计算压缩永久变形(C4)。

压缩永久变形按式(1)计算

$$C=(h_0-h_1)/(h_0-h_s) \quad (1)$$

式中:C——压缩永久变形,%; $h_0$ ——试样原始高度,mm; $h_1$ ——试样完成高温压缩试验并常温恢复后的高度,mm; $h_s$ ——限制器高度,mm。试验结果精确到1%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 试验方式对橡胶压缩永久变形的影响

Fig.1是HNBR,VMQ及FKM在150 °C/24 h条件下,不同试验方式所测得的压缩永久变形。可以看到,对同一种橡胶材料,先冷却再恢复方式(方式二)测得的压缩永久变形(C2)最大,边冷却边恢复方式(方式一)测得的压缩永久变形(C1)次之,先恢复再冷却方式(方式三)和高温后处理方式(方式四)测得的压缩永久变形相当,是最小的。这种现象是由于试样恢复温度不同造成的,在较低温度恢复时,由于橡胶分子运动能力较弱,表现出较大黏性,橡胶材料得不到充分恢复,压缩永久变形大,反之,在较高温恢复时,橡胶分子运动能力强,材料恢复充分,表现出较好弹性,压缩永久变形小<sup>[12]</sup>。

在高温条件下,橡胶材料发生化学老化和物理老化,导致了压缩永久变形。橡胶材料在压缩状态下的化学老化主要包括分子链的断裂和交联,化学老化造成的压缩永久变形是不可恢复的。橡胶材料在压缩状态下的物理变化主要包括分子链的伸张和滑移,分子链在压缩应力作用下在无机填料表面产生滑动,压缩应力卸载后,高分子链间的黏滞力及分子链与无机填料间的摩擦阻力会阻碍分子链的恢复,产生了物理应力松弛,导致了物理压缩永久变形。压缩后的橡胶材料在高温处理时,分子热运动能力增强,克服了高分子链间的黏滞力及分子链与无机填料间的摩擦阻力,使得高分子链的伸张和滑移得以全部或部分恢复原位。试验方式一是在试样降温过程中恢复,物理压缩永久变形只有一部分得以恢复,这种方式测得的压缩永久变形(C1)是化学老化和部分物理老化造成的。试验方式二是在标准实验室温度恢复,此时橡胶分子运动能力弱,不足以克服阻力恢复物理压缩永久变形,在这种方式下测得的压缩永久变形(C2)是包含了物理老化和化学老化造成的总的压缩永久变形。试样恢复方式三和方式四是在高温恢复,物理压缩永久变形可以得到恢复,这2种方式测得的压缩永久变形(C3,C4)结果相当,主要是化学老化造成的。试验方式三和方式四恢复过程不同,但测得的压缩永久变形结果相当,两者的主要区别在于,方式四是在方式二的基础上增加了高温后处理,通过加热的方法给压缩后的橡胶

材料分子链的恢复运动提供能量,克服恢复阻力,用以恢复总压缩永久变形中的物理压缩永久变形,可以更容易理解不同恢复方式测得的压缩永久变形的涵义。

根据试验方式二,可测得橡胶材料总压缩永久变形,试验方式三或方式四可测得化学老化导致的压缩永久变形,方式二结合方式三进行试验或者方式二结合方式四进行试验均可利用试验结果差值得到物理压缩永久变形。方式二和方式三结合是利用2批试样同时开展试验,优点是节省时间,缺点是2批试样间存在一定的均匀性问题。方式二和方式四结合是利用同一批试样先后开展试验,保障了试样一致性,但试验周期略长。

由Fig.1能看到,对于不同橡胶材料,4种试验方式测得的压缩永久变形间差值有较大区别。3种橡胶材料中,氟橡胶的4个压缩永久变形间差值最大,为25%,氢化丁腈橡胶次之,为7%,硅橡胶的4个压缩永久变形差值最小,为6%。出现这种区别主要是因为3种橡胶材料的分子结构不同,氟橡胶是主链或侧链含有氟原子的弹性体材料,氟是所有元素中电负性最强的元素之一,强吸电子效应使得氟橡胶极性较强,橡胶分子间作用力大,内聚能较高。另外,氟原子半径约为C—C键长的一半,氟原子能紧密的排列在碳原子周围,分子结构规整性好,氟橡胶受到压缩时,分子链产生一定取向,排列会更加紧密有序,使空隙和微观缺陷较少,分子间作用力进一步增强。由于存在这种较强的分子间作用力,当氟橡胶在室温条件下除去压缩载荷后,伸张和滑移后的橡胶分子链难以克服分子间引力而恢复原位,产生了较大的物理压缩永久变形,表现为氟橡胶的总压缩永久变形与化学压缩永久变形差值较大。硅橡胶主链由硅原子和氧原子交替构成,侧链主要是甲基,是非极性橡胶,Si—O键的键长较长,键角大,分子链旋转位垒小,分子间作用力弱,回弹性好,分子链容易克服阻力恢复原位,所以物理压缩永久变形较小,表现为硅橡胶的总压缩永久变形与化学压缩永久变形间差值较小。氢化丁腈橡胶分子中的氰基具有较强的吸电子能力,增强了氢化丁腈橡胶极性,分子间作用力介于氟橡胶和硅橡胶之间,其总压缩永久变形与化学压缩永久变形差值大小也介于两者之间。

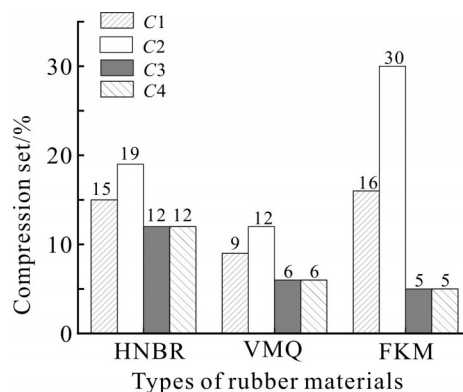


Fig. 1 Compression set (C1, C2, C3, C4) of different rubber materials at 150 °C for 24 h

## 2.2 试验温度对橡胶压缩永久变形的影响

Tab.1是氢化丁腈橡胶(HNBR)、硅橡胶(VMQ)、和氟橡胶(FKM)在不同温度时,试验方式二和方式三测得的压缩永久变形。可以看到,氢化丁腈橡胶、硅橡胶和氟橡胶的总压缩永久变形、化学压缩永久变形和物理压缩永久变形均随试验温度升高而增加。化学压缩永久变形增加是因为温度升高导致橡胶材料氧化、断链和交联等化学老化更严重,物理压缩永久变形增加可能是因为随温度升高,橡胶分子链段的热运动加剧,破坏了分子链间耦合键,分子间作用力减弱,从而导致了分子链链段滑移增加造成的。

在一定温度范围内,3种橡胶材料的化学压缩永久变形在总压缩永久变形中的占比也随试验温度升高而增加,说明因温度增加导致的化学压缩永久变形增长速度快于物理压缩永久变形增长速度。由氢化丁腈橡胶压缩永久变形数据可知,在3个高温条件中最低的120 °C开展试验时,化学压缩永久变形占比超过了1/2,此时,化学老化已经是造成氢化丁腈橡胶材料压缩永久变形的的主要原因。在试验温度范围内,造成硅橡胶压缩永久变形的的主要原因则是由物理压缩永久变形过渡到化学压缩永久变形,120 °C试验时,化学压缩永久变形占比为37.5%,150 °C试验时,化学压缩永久变形与物理压缩永久变形相当,随试验温度继续升高,化学老化在硅橡胶压缩永久变形成因中逐步占据主导地位。氟橡胶在70 °C/24 h下的总压缩永久变形为14%,高温恢复后的压缩永久变形为0,变形得到了完全恢复。在100 °C/24 h下的总压缩永久变形经高温处理后得也

Tab. 1 Compression set (C2, C3) of HNBR, VMQ and FKM at different test temperatures

Rubber materials	Time/temperature	C2 /%	C3 /%	(C2-C3) /%	(C3/C2) /%
HNBR	24 h at 120 °C	16	9	7	56.2
	24 h at 150 °C	19	12	7	63.2
	24 h at 180 °C	35	23	12	65.7
VMQ	24 h at 120 °C	8	3	5	37.5
	24 h at 150 °C	12	6	6	50.0
	24 h at 180 °C	17	9	8	52.9
	24 h at 200 °C	19	11	8	57.9
	24 h at 70 °C	14	0	14	0.0
FKM	24 h at 100 °C	20	0	20	0.0
	24 h at 120 °C	23	1	22	4.3
	24 h at 150 °C	30	5	25	16.7
	24 h at 180 °C	41	9	32	22.0
	24 h at 200 °C	46	11	35	23.9

到了完全恢复,显示在此条件下氟橡胶仍未产生可导致不可逆压缩永久变形的化学老化;120 °C/24 h 压缩条件下开始有了不可逆的化学压缩永久变形,且化学压缩永久变形随温度的升高而增加,试验温度升高到 200 °C 时,化学压缩永久变形占比为 23.9%,仍未超过 1/2,此时物理老化仍是造成氟橡胶压缩永久变形的的主要原因。

长期以来,人们通常认为在高温压缩状态下,化学老化是造成橡胶压缩永久变形的的主要原因,相关国标中也有类似表述。本文的试验结果显示,氢化丁腈橡胶因分子中 C—C 键能较低(C—C 键能约 348 kJ/mol),易发生化学老化,在高温压缩条件下,化学老化通常是其压缩永久变形的的主要原因。氟橡胶因 C—F 键能高(C—F 键能约 460 kJ/mol),紧密排列的 F 原子形成了 C—C 键保护屏障等原因使得氟橡胶耐化学老化性能优异,加之氟橡胶极性高,分子间作用力强等原因,高温压缩变形后氟橡胶表现了较强的黏滞性,而弹性较弱,容易产生物理压缩永久变形,在 200 °C 高温条件下,一定时间内,物理老化仍是造成其压缩永久变形的的主要原因。硅橡胶因分子链中 Si—O 键能高(Si—O 键能约 444 kJ/mol),高温压缩时具有良好的耐化学老化性能,并且,硅橡胶

极性弱,分子间作用力小,回弹性好,也不易产生物理压缩永久变形。在温度不是很高时,硅橡胶化学老化轻微,此时物理老化是其压缩永久变形的的主要原因,随温度升高,化学老化加剧,而物理老化缓慢增加,化学老化逐渐成为硅橡胶压缩永久变形的的主要原因。可见高温压缩状态下,化学老化不一定是造成橡胶压缩永久变形的的主要原因,应根据具体橡胶种类、试验温度和试验时间等因素具体分析橡胶材料压缩永久变形成因。

### 2.3 试验时间对橡胶压缩永久变形的影响

Tab.2 是 VMQ 和 FVMQ 在 200 °C 不同试验时间的压缩永久变形测试结果。可以看到,2 种橡胶材料的总压缩永久变形和化学压缩永久变形随试验时间延长而增加,说明橡胶材料老化程度加重。物理压缩永久变形在试验初期比较平稳,试验中期波动变化,在试验后期快速减小,其原因可能是,在试验初期化学老化主要发生在橡胶分子链的侧链,对伸张和滑移的主链恢复原位影响较小,物理压缩永久变形基本稳定。进入试验中期,部分主链发生断裂和重交联,交联网络的破坏和重组对物理压缩永久变形的影响较复杂,导致其呈波动变化。在老化试验后期,分子链发生严重断裂,失去弹性,物理压缩永

Tab. 2 Compression set (C2, C3) of VMQ and FVMQ at different test time

Test time/h	VMQ				FVMQ			
	C2/%	C3/%	(C2- C3)/%	(C3/C2)/%	C2/%	C3/%	(C2-C3)/%	(C3/C2)/%
24	19	11	8	57.9	34	19	15	55.9
48	28	18	10	64.3	40	26	14	65.0
72	33	24	9	72.7	44	33	11	75.0
96	35	31	4	88.6	56	40	16	71.4
168	47	42	5	89.4	70	57	13	81.4
240	57	49	8	86.0	75	64	11	85.3
312	66	58	8	87.9	81	71	10	87.7
384	69	67	2	97.1	82	79	3	96.3

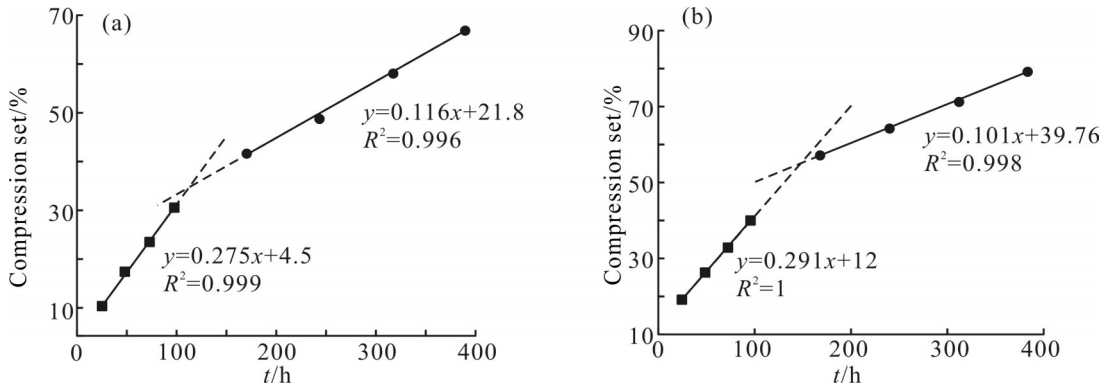


Fig. 2 Compression set (C3) versus test time curves of (a) VMQ and (b) FVMQ

久变形被化学压缩永久变形覆盖,导致其快速减小。

Fig.2是VMQ和FVMQ化学压缩永久变形随时间变化的拟合线图。可以看到,2种橡胶材料的化学压缩永久变形与试验时间均呈2段线性关系,具有零级反应的特点。前段拟合直线斜率较大,后段直线斜率较小,显示试验前期化学老化较快,后期变缓。由2种材料的拟合直线斜率对比可见,在试验初期,氟硅橡胶化学老化比硅橡胶要快,后期则是硅橡胶老化较快。测定不同温度橡胶材料化学压缩永久变形随时间的变化,有助于橡胶高温压缩状态下老化动力学和老化机理研究,另外,还可以根据得到的拟合方程,估算某一时间的化学压缩永久变形,节省试验时间,提高效率。

2.4 压缩永久变形测定在橡胶材料研发中的应用

Fig.3是选用不同交联剂的氢化丁腈橡胶在150 °C/24 h下的压缩永久变形,除交联体系不同外,

3批材料的其他组成均相同。可以看到,以BIPB为交联剂的氢化丁腈橡胶的总压缩永久变形明显高于另外2批材料,化学压缩永久变形只是略高于另外2种材料,其总压缩永久变形主要是物理老化导致,原因应该是该批橡胶材料交联密度低,空间网络不完

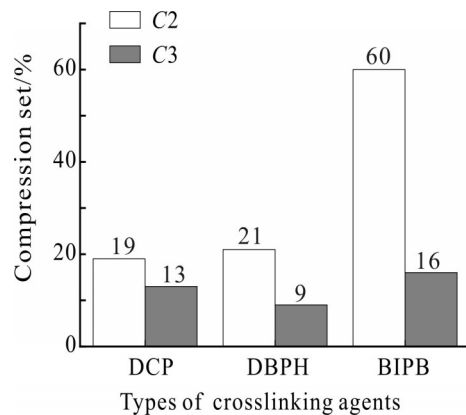


Fig. 3 Compression set (C2, C3) of HNBR with different crosslinking agents at 150 °C for 24 h

善,回弹性差,压缩变形不易恢复,可以从交联剂质量、用量、硫化温度和硫化时间等方面分析原因,改善交联网络,降低物理压缩永久变形。选用交联剂DCP的氢化丁腈橡胶在3批材料中总压缩永久变形最小,貌似该批材料压缩永久变形性能最好,但其化学压缩永久变形高于添加DBPH的氢化丁腈橡胶,显示该批配方的材料交联网络较完善,但交联结构耐老化性能略有不足。添加DBPH的氢化丁腈橡胶的化学压缩永久变形最小,表明具有良好的耐热老化性能,但物理压缩永久变形略大,可以在交联剂用量、硫化温度和硫化时间等方面分析材料交联网络改善的可能性,以降低其物理压缩永久变形。可见,通过测定橡胶材料不同试验方式的高温压缩永久变形,对变形原因进行量化分析,可以在橡胶材料的配方和硫化工艺设计等方面给研发人员提供帮助。

### 3 结论

(1)不同试验方式测得的压缩永久变形结果具有不同的涵义,先冷却再恢复方式所得结果为橡胶材料总压缩永久变形,先恢复再冷却方式所得结果主要是化学老化导致的压缩永久变形,结合上述2种试验方式开展试验,可对造成橡胶材料高温压缩永久变形的化学因素和物理因素进行量化分析。为便于理解橡胶压缩永久变形测定结果的涵义,建议在相关标准修订时注明各试验方式所得结果的涵义,可根据不同试验目的选择相应的试验方式。

(2)橡胶材料的分子结构和交联网络对压缩永久变形有较大影响,极性高的橡胶材料分子间作用力强,易产生物理压缩永久变形,键能高的橡胶材料耐化学老化性能较好,不易产生化学压缩永久变形,完善的交联网络有助于降低物理压缩永久变形。

(3)随试验温度升高,橡胶材料物理压缩永久变形和化学压缩永久变形均增加,但高温条件下,化学老化未必是导致橡胶材料发生压缩永久变形的主要原因,应根据具体橡胶种类及分子结构特点、试验温度和试验时间等因素具体分析橡胶材料压缩永久变形成因。

(4)对橡胶材料压缩永久变形原因进行量化分析,确定导致压缩永久变形的主要因素,可以在橡胶

配方及硫化工艺设计、橡胶高温压缩状态下老化动力学研究和老化机理研究等方面提供帮助。

#### 参考文献:

- [1] Liu Y K, Zhang Q S, Liu R T, *et al.* Compressive stress-hydrothermal aging behavior and constitutive model of shield tunnel EPDM rubber material[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 320: 1-14.
- [2] Harley S J, Mayer B P, Glascoe E A, *et al.* Multi-method characterization of compression set in fluorosilicone O-rings[J]. *Silicon*, 2019, 11: 2225-2231.
- [3] Kommling A, Jaunich M, Pourmand P, *et al.* Influence of ageing on sealability of elastomeric O-rings[J]. *Macromolecular Symposia*, 2017, 373: 1-10.
- [4] Ehabe E E, Farid A S. Chemical kinetics of vulcanisation and compression set[J]. *European Polymer Journal*, 2001, 37: 329-334.
- [5] Jaunich M, Stark W, Wolff D. Comparison of low temperature properties of different elastomer materials investigated by a new method for compression set measurement[J]. *Polymer Testing*, 2012, 31: 987-992.
- [6] Darryl T. Do compression set results measure up[J]. *Sealing Technology*, 2010, 12: 11-13.
- [7] Vishvanathperumal S, Anand G. Effect of nanosilica on the mechanical properties, compression set, morphology, abrasion and swelling resistance of sulphur cured EPDM/SBR composites [J]. *Silicon*, 2022, 14: 3523-3534.
- [8] Kim I T, Lee K H, Sinha T K, *et al.* Comparison of ultrasonic-treated rice husk carbon with the conventional carbon black towards improved mechanical properties of their EPDM composites[J]. *Carbon Letters*, 2021, 31: 1071-1077.
- [9] 宋体杰, 田辉. 两种丁腈橡胶恒定压缩永久变形试样硫化时间研究[J]. *沈阳航空航天大学学报*, 2018, 35(1): 52-55.  
Song T J, Tian H. Research on the vulcanizing time of two types of permanently compressive deformed NBR[J]. *Journal of Shenyang Aerospace University*, 2018, 35(1): 52-55.
- [10] Le Hel C, Bounor-Legare V, Lucas A, *et al.* Elasticity recovery of crosslinked EPDM: influence of the chemistry and nanofillers[J]. *Rheologica Acta: An International Journal of Rheology*, 2021, 60: 1-10.
- [11] Robinson M W C, Swain A C, Khan N A. Influence of cross-linker and tin (II) bis-2-ethylhexanoate on compression set

- characteristics of poly(dimethylsiloxane) elastomer networks[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 116: 88-93.
- [12] 谢可勇, 李晖, 庞明磊, 等. 橡胶压缩永久变形率测定常用标准分析与解读[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(5): 93-98.
- Xie K Y, Li H, Pang M L, *et al.* Analysis and interpretation of standards commonly used for determination of compression set for vulcanized rubber[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(5): 93-98.

## Compression Set of Vulcanized Rubber at Elevated Temperatures

Keyong Xie, Qi An, Yan Sun, Dengxia Wang, Jiakai Li

(*Shandong Institute of Non-metallic Materials, Jinan 250031, China*)

**ABSTRACT:** In order to determine the main factors that cause the compression set of rubber materials at elevated temperatures, different test methods of compression set were conducted. The significance of compression set measured by different test methods was analyzed, and a quantitative analysis of the causes of compression set was carried out based on the differences in the results of different test methods. The research results show that rubber materials with strong intermolecular forces due to high polarity are prone to physical compression set, while rubber materials with high bond energy are less prone to chemical compression set. With the increase of test temperature, the physical compression set and chemical compression set of rubber materials both increase, but chemical aging may not necessarily be the main cause of the compression set of rubber materials at elevated temperatures. Quantitative analysis of the reasons for the compression set of rubber materials can provide assistance in the design of rubber formulations and vulcanization processes, as well as in the study of aging kinetics of rubber materials at elevated temperatures.

**Keywords:** rubber materials; physical compression set; chemical compression set; quantitative analysis