http://pmse.scu.edu.cn

高低温环境下硅橡胶的老化性能

张丹丹[1], 卞陈程[1,2], 任姣姣[1,2], 顾 健[1], 张霁旸[2]
(1. 长春理工大学 飞行器结构检测与评估学科与技术中心, 吉林 长春 130022; 2. 长春理工大学中山研究院, 广东 中山 528400)

摘要:航天器用硅橡胶在高低温环境中的性能稳定性对于保障产品安全使用至关重要。文中分析了-40 ℃,100 ℃和200 ℃环境中航天器用硅橡胶材料的老化性能,采用硬度、质量和拉伸强度作为力学性能评价指标,通过红外光谱反映微观结构变化,利用太赫兹技术研究了硅橡胶老化后的太赫兹频段折射率谱分析光学特性及极性结构的变化。结果表明,硅橡胶在低温-40 ℃环境中质量和拉伸强度呈下降趋势,最大变化幅度为2%,硬度和折射率比较稳定。低温老化过程中硅橡胶的化学结构基本不变,发生轻微的氧化反应。而高温环境对硅橡胶材料的力学性能和光学性能影响较大,随着老化时间的延长,质量和拉伸强度总体呈下降趋势,硬度和折射率总体呈上升趋势。温度升高时,这些变化的幅度进一步加大。太赫兹折射率谱分析了硅橡胶老化过程中材料的极性结构和分子间的网络化结构与分子链氧化和交联的关系。在高温老化过程中,硅橡胶内部交联副产物挥发,侧链有机含量降低,主链间发生交联。

关键词:硅橡胶;高低温环境;力学性能;太赫兹;老化性能
中图分类号:TQ333.93 **文献识别码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)01-0098-12

硅橡胶具有良好的电气绝缘性和化学稳定性等优良特性,在航空、航天、电子仪表等重要工程领域具有广泛应用[1~4]。硅橡胶在长时间储存和应用过程中,受光照、热量、氧化、高能辐射、化学腐蚀及生物侵蚀等多种因素影响会发生老化,导致其化学组成和结构发生变化,性能降低,进而导致相关部件或设备失效,造成安全隐患[5,6]。特别是在航空航天领域,硅橡胶长期处于高低温环境中,对其抗老化性能的要求极为严格[7~9]。因此,深入研究不同工作温度下硅橡胶老化过程中的性能变化对提高航天器的可靠性具有重要的现实意义[10]。

硅橡胶长期在高温环境中会发生高温老化失效,导致其性能下降。国内外学者对硅橡胶老化机理及性能演变规律的研究众多。顾志威等[11]研究了高温和受压条件下橡胶老化对泄漏率、应力应变等性能的影响,结合有限元仿真模型对不同老化时间橡胶性能变化进行预测,泄漏率实验值和仿真值的误差为10.7%。王若丞等[12]设计了电缆附件用硅橡胶在170 ℃和220 ℃的加速热老化试验,研究发现,随着老化温度与时间增加,试样的断裂伸长率与拉伸强度逐渐下降,弹性模量逐渐上升,分子链柔顺性变差,材料逐渐硬化。Ito 等[13]在200~290 ℃对硅橡胶进行加速热老化试验,研究发现,老化后的硅橡胶内部硅氧烷键形成了交叉连接结构,硅橡胶先变硬后变脆。An 等[14]将温度从25 ℃升高到310 ℃时,研究了硅橡胶不同元素的谱线强度、等离子体温度和电子密度随温度的变化趋势,结果表明,LIBS 光谱中 Al I 394.40 nm, Al I 396.15 nm 和 Si I 390.55 nm 谱线的强度随着温度的升高而逐渐降低。Su[15]从微观角度进行了分析,在热氧老化过程中,随着老化时间的延长,硅橡胶体系中 C 元素的相对含量降低,O 元素的相对含量增加,有机基团(如 —CH_3)在热氧的共同作用下从硅氧烷主链上裂解,形成了

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0004
收稿日期: 2024-12-17
基金项目: 国家级预研项目(2025AV389624)
通讯联系人: 张丹丹, 主要从事复合材料太赫兹无损检测与评估技术、先进复合材料无损检测研究, E-mail: zhangdandan_rita@126.com

新的 Si—O—Si 交联点,交联度增加。上述硅橡胶高温老化方法从宏观力学、介观仿真和微观化学角度,量化了硅橡胶性能退化规律及微观机制,为极端高温下硅橡胶老化行为评估与寿命预测提供了系统化解决方案。

低温环境中温度对橡胶材料性能的影响,主要集中于橡胶材料的剥离强度、直流击穿特性、力学性能等。苗哲等[16]研究发现,在长时间的极端低温下,硅橡胶会在高于其结晶温度时缓慢结晶,当低温(-55 ℃)持续时间达到 27 d 时,低温力学性能缓慢下降。Wang 等[17]发现,在-120 ℃低温储存和-200~40 ℃温度循环后,加压处理后试样的剥离强度有所提高,而相同粗糙度不同金属基材之间的剥离强度差异不明显,即使在低温储存和温度循环后仍能保持较强的黏合性能。王宏旭等[18]研究了硅橡胶绝缘材料在低温环境中直流击穿特性的变化,测试了不同氢氧化铝含量的硅橡胶材料的直流击穿电压随温度的变化规律,并测量了材料的体积电阻率。Wang 等[19]将氧化锌(ZnO)和镁铝层状双氢氧化物(LDH)掺入硅橡胶(SR)中,在-40 ℃时,氧化锌/层状双氢氧化物硅橡胶的拉伸强度和断裂伸长率分别比原始硅橡胶高 106% 和 5.0%。针对硅橡胶低温老化行为,上述研究方法从力学、电学、界面性能及材料改性角度切入,揭示了硅橡胶的低温结晶劣化规律,并验证了填料提升韧性的有效性,为抗低温老化材料设计与寿命评估提供了重要实验依据。

现有研究多采用力学性能测试(如拉伸强度、硬度等)、红外光谱及质量分析等手段评估硅橡胶老化性能,虽能反映宏观性能变化与化学键断裂,但存在局限性,力学测试无法实时捕捉分子链动态重排过程;红外光谱对低频分子间作用力(如氢键网络、交联极化)敏感性不足;质量分析仅能表征挥发损失,难以关联介电特性演变。因此,需通过力学-化学-光学多维度参数的综合考虑,系统解析硅橡胶在极端温度下的非线性老化行为,避免单一指标片面性导致的机理误判。

本文围绕航天器用硅橡胶老化性能问题,开展了高温和低温条件下力学性能和光学性能随老化进程的变化研究,分析了硬度、质量、拉伸强度、太赫兹时域光谱及红外光谱随老化时间的变化规律,基于上述实验结果,对硅橡胶的老化机理进行了分析和探讨。本文为硅橡胶老化提供了新的手段,通过太赫兹折射率变化反映了材料内部极化状态与交联副产物挥发过程,实现了非接触、无损化检测老化进程,其光学特性参数与力学、化学指标形成交叉验证,为极端环境航天器用硅橡胶的非破坏性寿命预测提供了新方法,对延长关键部件服役寿命具有重要意义。

1　实验部分

1.1　原料与仪器

硅橡胶:RTV560,是一种双组分室温硫化硅橡胶,使用温度范围为-60~260 ℃,常用于航天器的粘接和密封,具有收缩率小、不膨胀、无内应力、对多种金属和非金属材料都有良好粘接性等优点[1]。

老化箱:HT-SD-150A,东莞市汇泰;邵氏硬度计:LX-A 型,南京苏测;电子式万能试验机:BLD-1017D,东莞博莱德;光学显微镜:J-X5,深圳市纽荷尔;红外光谱仪:VERTEX80V,德国布鲁克。

1.2　样品制备

按照国标 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》中规定方法制作胶膜样品。采用 RTV560 硅橡胶复合物,二月桂酸二丁基锡(DBT)固化剂按 1000∶1 的质量比例配置,将配置好的硅橡胶倒入 Fig.2(a)所示模具中,常温固化 7 d,得到胶膜样品。胶膜为哑铃型,长度为 115 mm,厚度为 2 mm,最大宽度为 25 mm,最窄宽度为 6 mm。RTV560 硅橡胶结构式如 Fig.1 所示,由主链 Si—O—Si 和侧链 Si—CH_3 组成。胶膜尺寸与实物图如 Fig.2 所示。

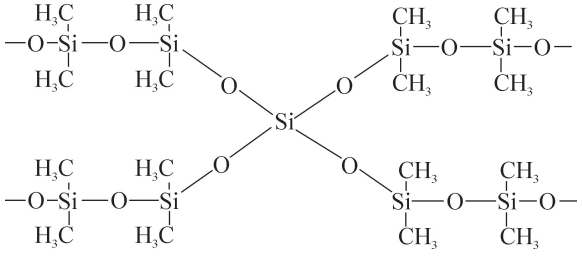


Fig. 1　Structure of RTV560 silicone rubber

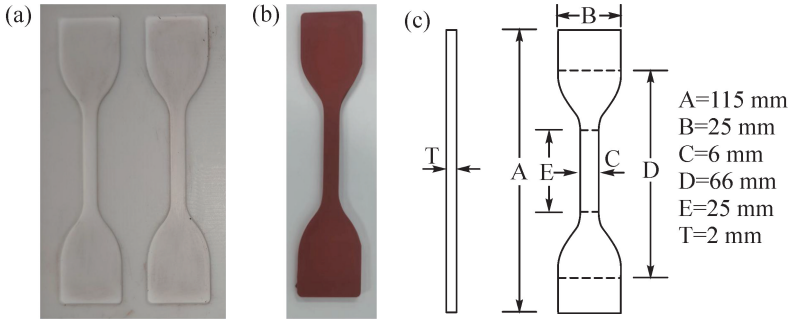


Fig. 2 Schematic diagrams of film structure: (a) mold structure; (b) physical specimen; (c) film size

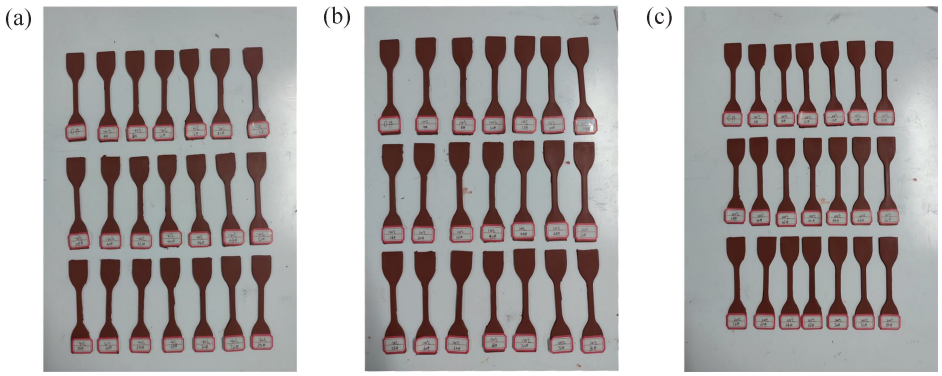


Fig. 3 Sample number at different temperatures: (a) low temperature of −40 ℃; (b) high temperature of 100 ℃; (c) high temperature of 200 ℃

1.3 实验方法

按国标 GB/T 2941—2006《橡胶物理试验方法试样制备和调节通用程序》,开展−40 ℃,100 ℃和200 ℃的实验,在冰箱和老化箱中完成,每个温度分别制备 20 组老化样品和 1 组未老化样品,编号(Fig. 3)并记录,在 80 h 的试验周期内,每隔 4 h 取出样品,具体程序如下:(1)将样品放置于老化箱或冰箱内,摆放时控制样品与样品间距至少为 10 mm,样品与箱壁之间的间距至少为 50 mm;(2)设定老化试验箱或冰箱的温度,运行设备;(3)到达指定老化时间后,将样品在标准条件下(温度(23±2)℃,湿度 50%±5%)恢复 30 min,以确保其温度达到稳定状态,再进行性能测试。

1.4 测试与表征

硅橡胶在老化过程中,会发生交联、链断裂和氧化等化学变化,导致其物理、化学和力学性能发生变化。因此,本文通过硬度、质量和拉伸强度 3 个参数作为力学性测试指标。硬度测试评估材料硬化程度,质量测量观察材料损失,拉伸强度测试衡量其耐久性。采用太赫兹时域光谱及傅里叶变换红外光谱仪测试光学性能,以反映分子结构和化学结构的变化。

1.4.1 硬度测试:硬度测试采用邵氏橡塑硬度计,测量范围为 0~100 HA,压针行程为 2.5 mm。采用国标 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶压入硬度试验方法》规定的方法进行测试。测试时先将样品放于载物台上,再将规定形状的压针,在标准弹簧压力下压入样品,压针压入样品的深度转换传递到读数刻度盘上,刻度值即表示邵氏硬度值。选择不同位置进行 5 次测量,取平均值作为最终结果,得到在不同老化样品的硬度,求出硬度变化率并做出曲线。

1.4.2 质量测试:质量测试采用电子天平,量程为 2000 g,精度为 0.01 g。称量前先清零,再将样品放于电子天平上进行称量。每个样品的质量测试均进行 5 次,取平均值作为最终质量数据,得到不同老化样品的质量,求出质量损失率并做出曲线。

1.4.3 拉伸强度测试:拉伸强度测试采用电子拉力

试验机,采用国标 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》。在测试前,将胶膜的两端夹持在试验机的夹具中,确保样品的中心线与夹具对齐,拉力机在(200±20) mm/min 速度下施加拉伸应力,记录样品在拉伸过程中的载荷和位移数据,做出拉伸强度变化曲线。橡胶拉伸强度根据式(1)计算

$$T=\frac{F}{b\cdot d} \tag{1}$$

式中:T——拉伸强度,MPa;F——扯断时最大负荷,N;d——厚度,mm;b——狭窄平行部分的宽度,mm。

1.4.4 断口形貌表征:为观察样品的形貌,取拉伸测试后的哑铃型样品,从端部未夹持部位取样,利用光学显微镜观察样品表面形貌。

1.4.5 红外光谱分析:红外光谱测试采用傅里叶变换红外光谱仪。采用衰减全反射(ATR)模式,光谱范围为 370~7500 cm^{-1},时间分辨谱 500 ps,快速扫描 8 ms,分辨率 0.07 cm^{-1}。对不同温度硅橡胶样品的红外光谱图进行分析,测试样品中不同基团的含量变化。透射率(T,单位%)是红外光透过样品后的光强($I_{(\nu)}$,单位 μW/cm^2)和红外光透过背景的光强($I_{0(\nu)}$,单位 μW/cm^2)的比值,即

$$T=\frac{I_{(\nu)}}{I_{0(\nu)}} \tag{2}$$

1.4.6 太赫兹时域光谱分析:采用透射式太赫兹时域光谱系统进行测试[20,21]。系统的频谱范围为 0.2~3 THz,频率分辨率为 3.1 GHz,峰值动态范围大于 70 dB,快速扫描范围为 320 ps,时间分辨率为 0.1 ps。实验中,采集无样品时的太赫兹信号作为参考信号($E_{\mathrm{ref}}(t)$),采集透过样品的太赫兹信号作为样品信号($E_{\mathrm{sam}}(\omega)$),将其时域信号通过傅里叶变化转换至频域,根据菲涅尔系数,材料的传递函数为

$$H(\omega)=\frac{E_{\mathrm{sam}}(\omega)}{E_{\mathrm{ref}}(\omega)}=\rho(\omega)\exp(-j\varphi(\omega)) \tag{3}$$

样品的折射率计算如式(4)[22]所示

$$n(\omega)=\varphi(\omega)\frac{c}{\omega d}+1 \tag{4}$$

式中:ω——角频率,rad/s;j——虚数单位;$\rho(\omega)$ 和 $\varphi(\omega)$——分别为传递系数的振幅和相位,rad;d——样品厚度,m。

2　结果与讨论

2.1　硬度分析

硬度测试的目的是评估硅橡胶在高低温老化过程中抵抗外部因素入侵造成永久形变的能力。通过测量硬度变化,可以了解硅橡胶在老化过程中交联密度和分子链运动的变化。

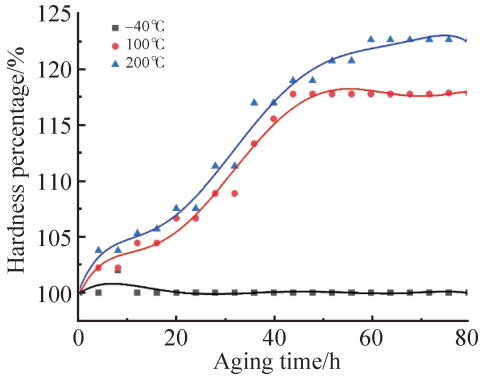


Fig. 4　Hardness change rate of silicone rubber at different aging time

如 Fig.4 所示,测试了不同老化时间时,样品在 −40 ℃,100 ℃和 200 ℃下硬度的变化。在−40 ℃低温条件下,硅橡胶的硬度变化不明显,表明低温环境对其微观结构和物理应力的影响较小,具有良好的耐低温性能。在 100 ℃和 200 ℃高温老化条件下,硅橡胶的硬度随老化时间延长而显著增加,在 80 h 后分别提高了 17.7% 和 22.6%。具体而言,在 100 ℃,硬度在 0~44 h 内呈上升趋势,之后趋于稳定;而在 200 ℃,硬度在 0~60 h 内显著上升,随后趋于平稳。硬度增加主要是由于高温加速了分子链的交联反应,使得硅橡胶结构更加致密和刚硬。在较长时间的高温老化后,交联反应趋于饱和,硬度增加趋缓。

2.2　质量测试分析

质量测试的目的是评估硅橡胶在不同老化条件下的物质损失程度。质量变化一定程度上能反映老化过程中副产物的挥发和分解情况。

如 Fig.5 所示,测试了不同老化时间时硅橡胶在 −40 ℃,100 ℃和 200 ℃下的质量变化。结果表明,在−40 ℃,100 ℃和 200 ℃的老化条件下,质量均随老化时间的延长而下降,在 80 h 后分别下降了 0.005%,1.62% 和 3.18%。在较低温度(−40 ℃)时,质量变化幅度极小,表明硅橡胶在低温环境中具有较好的稳定性。在 100 ℃时,质量在 44 h 内下降后

趋于稳定,在 200 ℃时,质量在 60 h 内显著下降后平稳。质量和硬度的变化趋势相似,只是方向相反,质量下降而硬度上升。这表明高温加速了硅橡胶的交联和分解反应,导致质量损失和硬度增加。

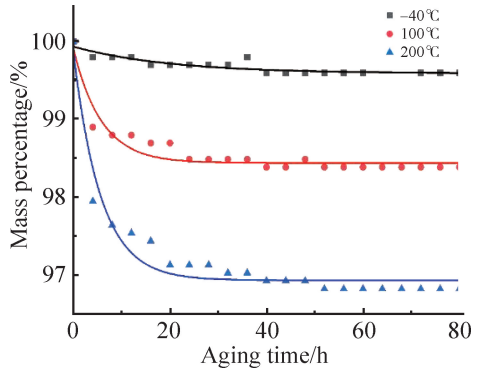


Fig. 5 Mass change rate of silicone rubber at different aging time

2.3 拉伸强度分析

拉伸强度是衡量硅橡胶抵抗拉力导致断裂的能力的重要指标。其反映了整体强度和延展性。测试了不同老化时间时,样品在−40 ℃,100 ℃和 200 ℃温度条件下拉伸强度的变化,如 Fig.6 所示。硅橡胶在−40 ℃下,拉伸强度仅小幅下降,80 h 后降低了 2%,显示出良好的低温稳定性。然而,在 100 ℃和 200 ℃的高温条件下,拉伸强度显著下降,分别降低了 10.6%和 17.6%。这一趋势表明,高温加速了硅橡胶分子链的断裂和交联反应,导致材料强度削弱。

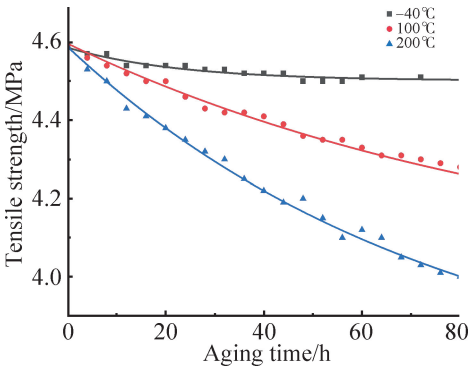


Fig. 6 Changes in tensile strength of silicone rubber at different aging time

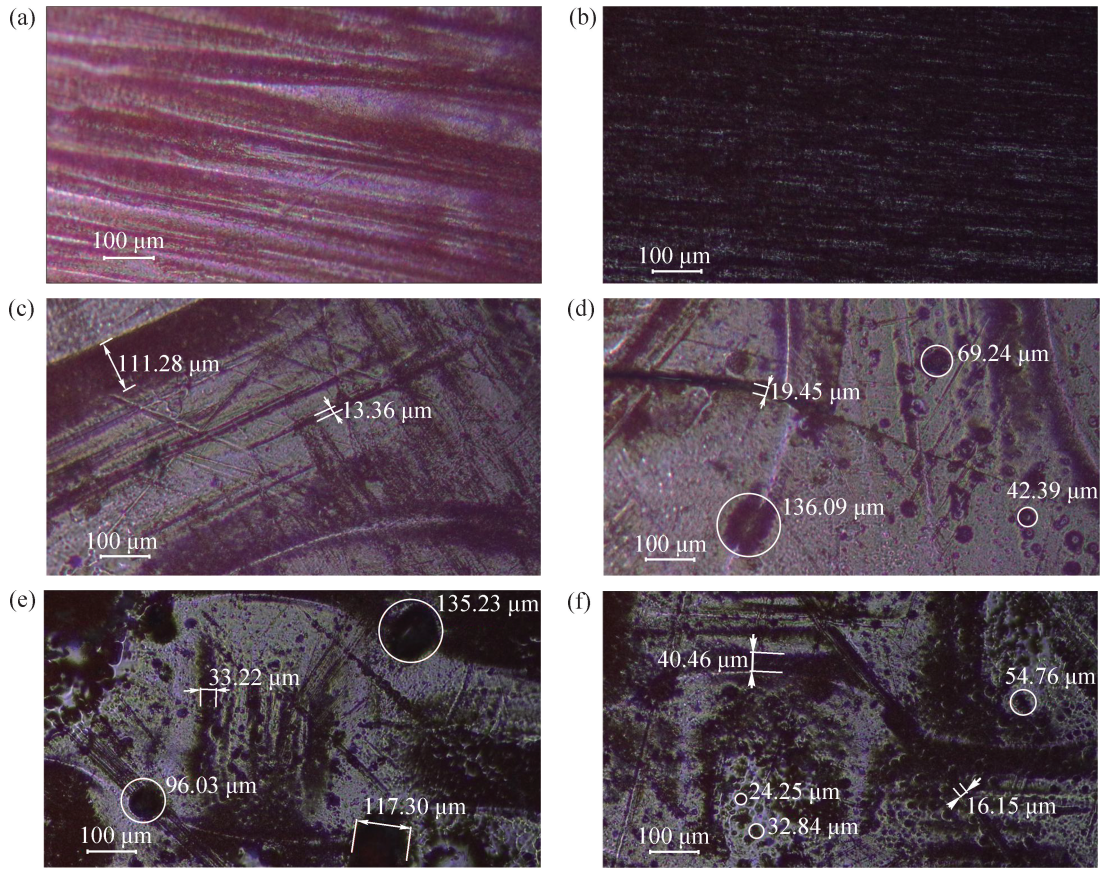


Fig. 7 Surface analysis of silicone rubber at different temperatures observed by microscope

(a):25 ℃/0 h; (b):−40 ℃/80 h; (c):100 ℃/40 h; (d):100 ℃/80 h; (e):200 ℃/40 h; (f):200 ℃/80 h

硬度提高主要是由于交联反应增强,分子链间的交联密度增加,使材料更加坚硬。质量下降主要是由于水分和有机挥发物的释放。尽管交联反应增强了材料的硬度,但也使其变得更脆,导致拉伸强度下降,降低了材料的弹性和韧性。三者揭示了硅橡胶材料在老化过程中力学性能的退化和结构变化。

2.4　断口形貌分析

硅橡胶样品断口放大 100 倍的表面形貌如 Fig.7 所示,图中对样品表面劣化的细节进行了放大。初始无老化样品表面光滑,没有明显凹坑和细孔,低温 −40 ℃老化 80 h 后,表面较为光滑,有轻微的划痕或纹理。高温 100 ℃老化 40 h 后,硅橡胶表面出现了划痕和不规则的纹理,有明显的损伤。随着老化时间延长,表面损伤进一步加剧,出现了小孔和颗粒状物质。高温 200 ℃老化 40 h 后,硅橡胶表面损伤非常严重,出现较大的孔洞和裂纹,材料结构发生了明显的变化。80 h 与 40 h 的损伤程度相似,但孔洞和裂纹更加密集,表明高温长时间作用下,材料性能进一步劣化。

低温实验后,样品表面与无老化样品一致,没有明显的损伤。而经过高温实验后,氧化反应导致低分子物挥发,表面出现孔洞,并出现明显的纹路,呈现较为疏松的状态,进一步发生交联反应,导致硬度增加和质量减少。表面划痕和损伤的出现会降低材料的有效承载面积,孔洞和裂纹会成为应力集中点,导致拉伸强度下降。

2.5　红外光谱分析

硅橡胶的主要成分是聚二甲基硅氧烷,由主链 Si—O—Si 和侧链 Si—CH_3 组成,Tab.1 中主链的吸收峰波数为 1009 cm^{-1},侧链的吸收峰波数为 789 cm^{-1},1258 cm^{-1} 和 2963 cm^{-1},选择这 4 个吸收峰作为特征峰进行分析[23]。如 Fig.8 红外光谱图所示,老化过程中透射峰未消失,也未出现新的透射峰,但各温度下特征峰强度有不同程度变化。

为了更清晰地理解透射峰值的变化趋势,对特定波数处的透射率进行了定量分析。在 Fig.9 中,通过对不同老化程度硅橡胶红外光谱透射峰值表征,观察硅橡胶在不同温度和波数的透射率变化情况。透射率的变化反映了材料在不同老化条件下分子结构的变化。

在−40 ℃时,侧链基团透射率随时间的增长呈缓慢上升趋势,但整体变化较小。硅橡胶的透射率最大变化率在波数 1009 cm^{-1} 处,为 4.9%,表明硅橡胶材料在低温环境中发生了轻微的氧化反应,老化速度极慢,材料的物理和化学结构保持完整。

在 100 ℃时,硅橡胶的透射率开始显著增加,尤

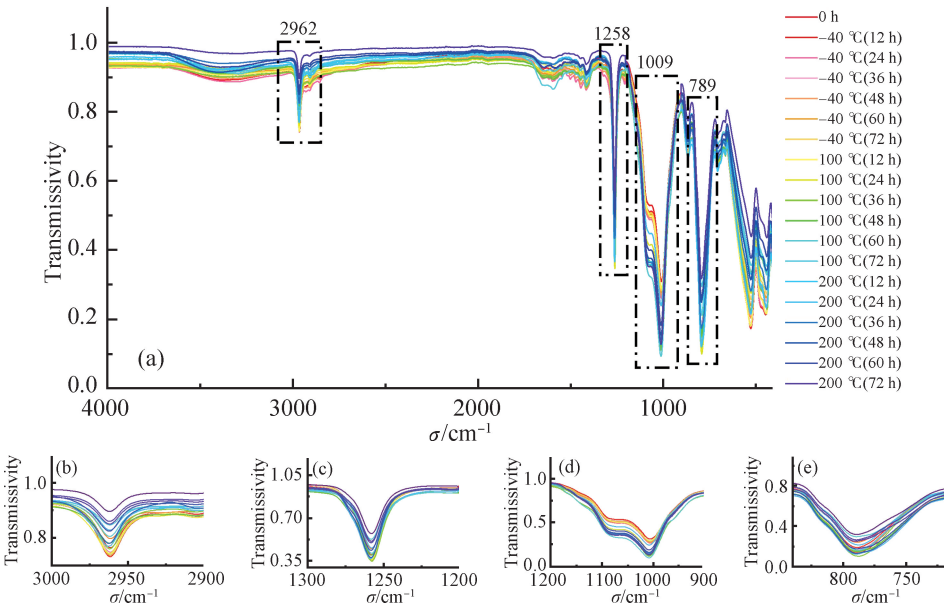


Fig. 8　Infrared spectra of silicone rubber at different degrees of aging: (a) FT-IR transmittance spectra of silicone rubber under different aging conditions; (b) zoomed-in view of the absorption peak at 2963 cm^{-1}; (c) zoomed-in view of the absorption peak at 1258 cm^{-1}; (d) zoomed-in view of the absorption peak at 1009 cm^{-1}; (e) zoomed-in view of the absorption peak at 789 cm^{-1}

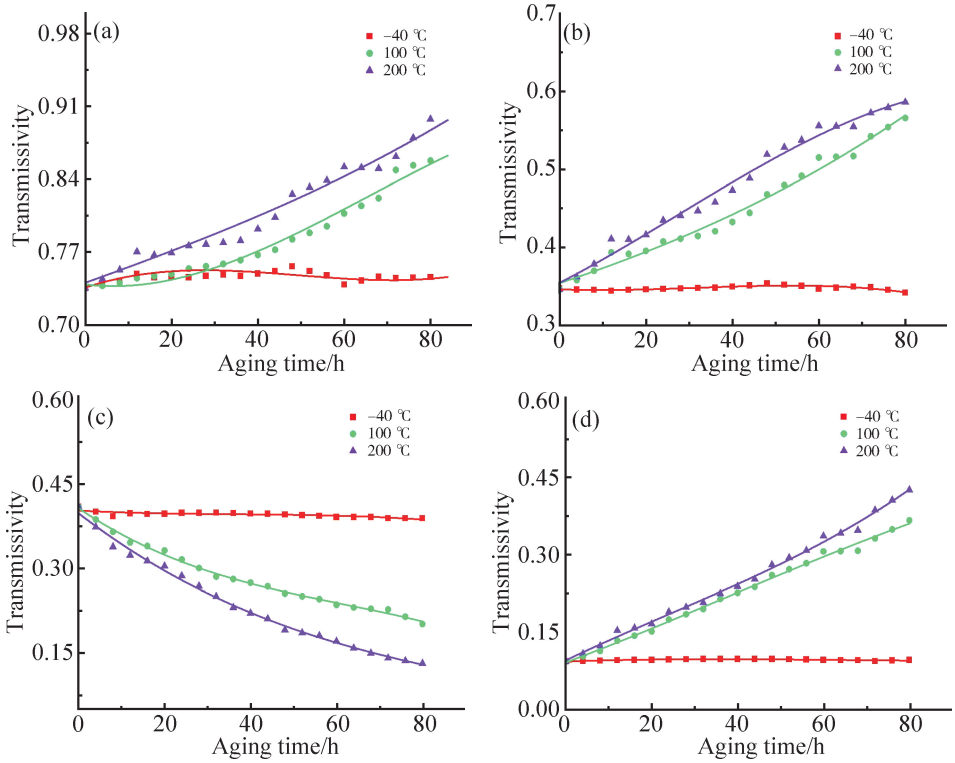


Fig. 9 Changes in transmission peak of silicone rubber at three different temperatures with different wavenumbers: (a) 2963 cm^{-1}; (b) 1258 cm^{-1}; (c) 1009 cm^{-1}; (d) 789 cm^{-1}

Tab. 1 Corresponding groups of infrared characteristic peaks of silicone rubber[23]

σ/cm^{-1}	Corresponding functional groups
2963	CH_3 in C—H
1258	Si—CH_3
1009	Si—O—Si
789	Si(CH_3)$_2$

其是在波数 2963 cm^{-1},1258 cm^{-1} 和 789 cm^{-1},分别增长了约 16.6%,60.7% 和 256.0%,而在波数 1009 cm^{-1},降低了约 50.5%。在 200 ℃的高温环境中,硅橡胶的透射率变化更加剧烈,相比于 100 ℃的透射率都有显著的变化,波数 2963 cm^{-1},1258 cm^{-1} 和 789 cm^{-1} 分别增加了 22.0%,69.1% 和 358.1%,透射率大幅增加。尤其是波数 1009 cm^{-1},降低了约 60.1%。

在波数 2960 cm^{-1} 处波峰有着上升的趋势,这说明随着老化时间的延长 CH_3 基团逐渐减少。这是因为老化过程中硅橡胶侧链被氧化[12],发生交联反应。在波数 750~1300 cm^{-1} 区域,可以看出,1009 cm^{-1} 峰值随老化时间的延长呈逐渐下降的趋势,1258 cm^{-1} 和 1009 cm^{-1} 峰值呈现上升的趋势。这是由于 Si—CH_3 中的 CH_3 基团被氧化后与相邻基团形成了 Si—O—Si 键,使得 Si—O—Si 键增多,Si—CH_3 和 Si(CH_3)$_2$ 基团减少[8,23]。

采用硅碳指数($I_{Si—C}$)与硅氧指数($I_{Si—O—Si}$)进一步定量分析硅橡胶老化官能团,从化学角度揭示高低温环境作用对硅橡胶老化的影响,硅碳指数与硅氧指数可由式(5)和式(6)计算得到

$$I_{Si—C}=\frac{A_{Si—C}}{A_{total}} \tag{5}$$

$$I_{Si—O—Si}=\frac{A_{Si—O—Si}}{A_{total}} \tag{6}$$

式中:$A_{Si—C}$,$A_{Si—O—Si}$——分别为 1258 cm^{-1},1009 cm^{-1} 特征峰的面积;A_{total}——400~4000 cm^{-1} 范围内所有特征吸收峰面积之和,该范围内特征峰位置分别为 789 cm^{-1},1009 cm^{-1},1258 cm^{-1} 和 2963 cm^{-1}。

如 Fig.10 所示,在−40 ℃时,$I_{Si—C}$ 与 $I_{Si—O—Si}$ 变

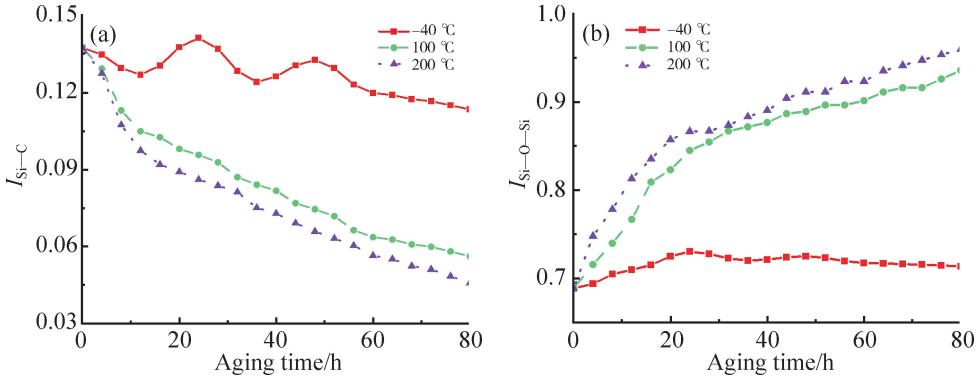


Fig. 10　Change of aging index of silicone rubber at different temperatures: (a) $I_{Si—C}$; (b) $I_{Si—O—Si}$

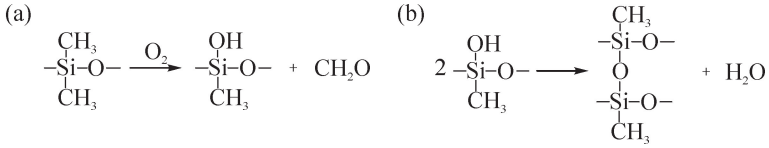


Fig. 11　Aging mechanism of silicone rubber: (a) oxidation of side chain methyl groups; (b) cross-linking between main chains

化不大,保持相对稳定,$I_{Si—C}$ 略有下降,$I_{Si—O—Si}$ 略有上升。这表明低温环境中,硅橡胶氧化交联程度小,老化程度相对较轻。在 100 ℃和 200 ℃时,$I_{Si—C}$ 与 $I_{Si—O—Si}$ 分别随着老化时间延长而显著降低和升高。这表明高温加速了硅橡胶中硅碳官能团的破坏或转化以及硅氧官能团的形成或暴露,导致 $I_{Si—C}$ 下降,$I_{Si—O—Si}$ 升高,老化程度加剧。200 ℃时 $I_{Si—C}$ 下降速率和 $I_{Si—O—Si}$ 上升速率都略快于 100 ℃,说明温度越高,老化越严重。

$I_{Si—C}$ 下降,$I_{Si—O—Si}$ 升高,这也解释了硬度上升、质量减少和拉伸强度下降。如 Fig.11(a)所示,高温时氧化反应增强,导致硅橡胶中的侧链基团氧化,内部交联副产物逐渐挥发,导致有机含量减少,使得硅橡胶的质量减少。如 Fig.11(b)所示,长时间高温老化使侧链的甲基基团氧化,进而引发主链发生交联,形成紧密的立体网状结构。这种结构变化抑制了分子链的滑动,导致硅橡胶硬度增大,拉伸性能下降。随着老化温度的提高,硅橡胶会进一步交联,性能更加劣化。

2.6　太赫兹时域光谱分析

折射率是材料对光传播速度影响的度量,反映了其光学密度和结构特性。在老化过程中,折射率的变化可以揭示材料内部结构和化学成分的变化。本文通过分析硅橡胶在不同老化温度和时间条件下的折射率变化,揭示其光学性能随老化程度的演变规律。

如 Fig.12(a)所示,在−40 ℃的低温老化条件下,折射率随着频率上升呈下降趋势,且随老化时间的变化较小。如 Fig.12(b, c)所示,在 100 ℃和 200 ℃的高温条件下,折射率随老化时间延长逐渐上升,并且在 28 h 内,折射率随着频率上升呈下降趋势,之后变化幅度减小趋于平缓。

为了更直观地观察不同老化条件下折射率在有效频段内的数值变化,Fig.12(d)总结了折射率平均值变化情况。在−40 ℃的低温老化条件下,各时间点的折射率曲线几乎重合,略有波动但变化幅度极小(约 0.01),表明低温环境对硅橡胶分子结构和光学性能影响较小,具有良好的稳定性。

在 100 ℃和 200 ℃的高温老化条件下,硅橡胶的折射率随着老化时间延长逐渐升高,呈现出明显的上升趋势,特别是在高温 200 ℃条件下,上升曲线更为陡峭。其中硅橡胶的折射率在 0~60 h 的时间段呈现上升趋势,之后趋于平缓,和硬度增加、质量减少的变化趋势相似。如 Fig.12(d)所示,在 100 ℃下,折射率 80 h 内上升幅度约为 0.18。与 100 ℃相比,200 ℃的折射率变化更为剧烈,80 h 内上升幅度约为

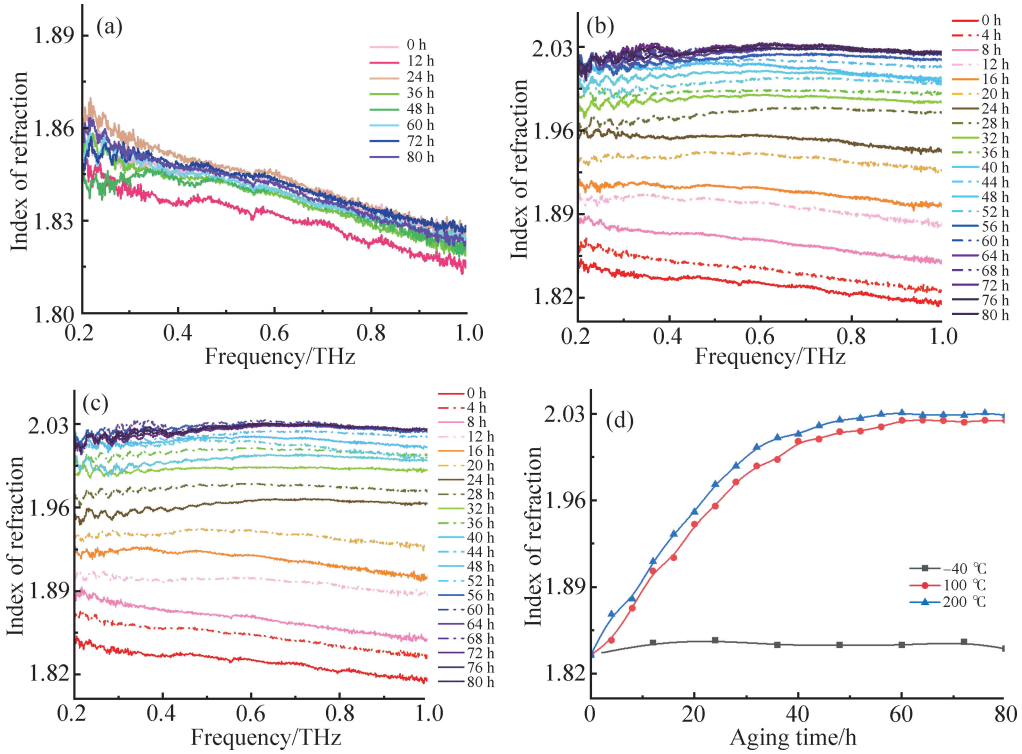


Fig. 12 Changes in refactive index of silicone rubber at low temperature of (a) −40 ℃, (b) 100 ℃ and (c) 200 ℃; (d) refractive index variation at three temperatures

0.195。折射率的大小主要与离子半径大小及分子团、分子、原子的量有关。在高温时,硅橡胶内部会发生分子团、原子团数量的变化,改变了内部的电磁场分布,支链分解生成的小分子游离基在电场作用下容易极化,从而使样品的折射率上升。红外光谱显示,侧链 CH_3 基团减少,表明侧链氧化导致 Si—C 断裂,断裂的甲基基团与氧结合生成极性更强的 Si—O—Si 键,分子链对称性破坏引发电子云分布改变,电子位移极化增强。同时氧化反应产生的极性基团具有更强的偶极矩,在太赫兹外场作用下离子位移极化响应显著增强,交联网络的形成使分子链排列更紧密,单位体积内极性基团密度增加,介电常数提高导致折射率上升。交联网络和极性基团增加的介电强化效应既增强分子间作用力,又通过限制链段运动提升极化响应一致性,从而使得力学性能下降,宏观表现为硬度上升和拉伸强度下降。高温老化过程中硅橡胶的性能退化机制通过折射率演化揭示了交联致密化与氧化分解的协同作用本质,为构建从分子间作用力变化到宏观性能退化的全链条解析模型奠定了基础,并为非破坏性评估硅橡胶高温老化程度提供了关键介电参数。因此,太赫兹频段下的折射率参数可反映材料内部化学成分的变化,可以用于表征硅橡胶在老化过程中的电磁特性变化。

综上所述,温度和老化时间会显著影响硅橡胶性能。在低温下,结合力学性能和光谱分析,硅橡胶分子链段运动被冻结,发生轻微的氧化反应,导致性能略微下降。高温时氧化反应增强,导致硅橡胶中的侧链基团被氧化,生成了挥发性小分子物质。这些挥发性物质的逸出使得硅橡胶的质量减少。同时,高温也加速了硅橡胶分子链的运动,使得分子链间的交联点增加,导致硅橡胶的硬度增大,拉伸性能逐步下降。在这一过程中,硅橡胶的分子结构发生了变化。氧化反应产生极性基团具有更强的偶极矩,在太赫兹外场作用下离子位移极化响应显著增强,交联网络的形成使分子链排列更紧密,单位体积内极性基团密度增加,介电常数提高,使得硅橡胶折射率升高。随着老化温度的升高,硅橡胶会进一步氧化交联,形成新的链段,性能更加劣化。各试验参数变化趋势相似,结果相互印证,在各方面表现热老

化对硅橡胶整体性能的影响。

3　结论

本文通过对不同温度的硅橡胶老化实验,对硅橡胶在高低温环境中的老化性能进行了表征。相较于低温,高温环境中其宏观性能和微观结构变化更加明显。

(1)在低温-40 ℃环境中,硅橡胶的质量和拉伸强度略微下降,硬度和折射率略有波动,但变化幅度极小。这表明低温对硅橡胶的老化影响较小,具有较好的稳定性。在高温 100 ℃环境中,随老化时间延长,其质量减少,硬度增加,拉伸强度降低,折射率升高。这些变化在 200 ℃的高温环境中更为显著。

(2)硅橡胶的折射率变化在热老化作用下上升明显,测试结果与硬度增加和拉伸强度降低变化趋势一致,橡胶老化过程中,极性基团的整体极化响应及分子链氧化交联的变化情况,揭示了硅橡胶老化过程中化学结构的动态演变。太赫兹检测作为一种新型的无损检测手段,在评估硅橡胶热老化状态领域有广阔的应用前景。

(3)长期的高温热作用使得硅橡胶内部交联副产物挥发、侧链有机官能团氧化,同时主链交联形成紧密网状结构,这是导致其热老化后各项性能发生变化的根本原因。各试验参数的结果相互验证,展示了老化对硅橡胶性能的影响。

通过上述方法,综合评估了航天器用硅橡胶老化性能,为优化其性能和延长使用寿命提供了依据。

参考文献:

[1] Zhong Y, Ren J, Li L, *et al*. Terahertz data analytics-based bonding interface damage characterization in a multilayer structural composites under cyclic loading[J]. Polymer Testing, 2022, 116: 107785.

[2] Zhong Y, Ren J, Li L, *et al*. Measurement of stress optical coefficient for silicone adhesive based on terahertz time domain spectroscopy[J]. Photonics, 2022, 9: 929.

[3] 王也, 刘闯, 任姣姣, 等. 有机硅胶受力特性的太赫兹时域光谱表征方法[J]. 光学学报, 2023, 43(23): 286-293.
Wang Y, Liu C, Ren J J, *et al*. Terahertz time-domain spectroscopy characterization method for mechanical properties of organic silicone[J]. Acta Optica Sinica, 2023, 43(23): 286-293.

[4] 周远翔, 张征辉, 张云霄, 等. 热-力联合老化对硅橡胶交联网络及力学和耐电特性的影响[J]. 电工技术学报, 2022, 37(17): 4474-4486.
Zhou Y X, Zhang Z H, Zhang Y X, *et al*. The effect of thermal mechanical aging on the cross linked network, mechanical and electrical properties of silicone rubber[J]. Journal of Electrical Engineering Technology, 2022, 37(17): 4474-4486.

[5] 孙书, 李秀杰, 李伟煜, 等. 航天器用 GD414 硅橡胶材料的湿热老化试验与贮存寿命预测[J]. 失效分析与预防, 2020, 15(2): 78-83.
Sun S, Li X J, Li W Y, *et al*. Hydrothermal aging test and storage life prediction of GD414 silicone rubber for spacecrafts[J]. Failure Analysis and Prevention, 2020, 15(2): 78-83.

[6] 李秀杰, 孙书, 刘丽霞, 等. 基于湿热老化试验的航天器用丁腈橡胶贮存寿命预测[J]. 航天器环境工程, 2022, 39(5): 539-544.
Li X J, Sun S, Liu L X, *et al*. Prediction of storage life of nitrile butadiene rubber for spacecraft based on hygrothermal aging test[J]. Spacecraft Environment Engineering, 2022, 39(5): 539-544.

[7] Zhu Y, Xu S, Li Y L. Influence of moist environment on aging performance of energized silicone rubber used for outdoor insulation[J]. IEEE Access, 2019, 7: 174932-174939.

[8] Zhi J, Liang T, Jiang Z L, *et al*. Application of infrared spectroscopy in research on aging of silicone rubber in harsh environment[J]. Polymers, 2022, 14: 4728.

[9] Yu J J, Qu L L, Min Y Y, *et al*. Preparation, characterization and fire resistance evaluation of a novel ceramizable silicone rubber composite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139: 52157.

[10] 王树浩, 张超, 曹子城, 等. 航天橡胶密封材料及制品贮存寿命评估技术进展[J]. 宇航材料工艺, 2022, 52(1): 22-29.
Wang S H, Zhang C, Cao Z C, *et al*. Research progress in storage life evaluation of aerospace rubber sealing materials and products[J]. Aerospace Materials & Technology, 2022, 52(1): 22-29.

[11] 顾志威, 郭飞, 谭桂斌, 等. 基于流固耦合的橡胶 O 形圈老化对密封性能的影响研究[J]. 润滑与密封, 2023, 48(7): 21-26.
Gu Z W, Guo F, Tan G B, *et al*. Research on the influence of rubber o-ring aging on sealing performance based on fluid-solid coupling[J]. Lubrication Engineering, 2023, 48(7): 21-26.

[12] 王若丞, 贺云逸, 康洪玮, 等. 电缆接头绝缘用硅橡胶热老化及超声特性[J]. 高电压技术, 2021, 47(9): 3181-3188.
Wang R C, He Y Y, Kang H W, *et al*. Thermal aging and ultrasonic characterization of silicone rubber for cable joint insulation[J]. High Voltage, 2021, 47(9): 3181-3188.

[13] Ito S, Hirai N, Ohki Y, *et al*. Changes in mechanical and

dielectric properties of silicone rubber induced by severe aging[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2020, 27: 722-730.

[14] An Z G, He Y Q, Chen Q J, *et al*. Effect of sample temperature on laser-induced plasma of silicone rubber[J]. Frontiers in Physics, 2023, 11: 1219465.

[15] Su D. Silicone rubber thermal aging performance for cables and accessories[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2024, 35: 328.

[16] 苗哲, 贾春, 吴超, 等. 极端环境温度对硅橡胶材料性能的影响研究进展[J]. 绝缘材料, 2024, 57(9): 15-25.
Miao Z, Jia C, Wu C, *et al*. Research progress on the influence of extreme environmental temperature on the properties of silicone rubber materials[J]. Insulation Material, 2024, 57(9): 15-25.

[17] Wang Y, Xia C, Yu F, *et al*. Study on low-temperature performance of silicone rubber for aerospace thermal control[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2024, 2785: 012150.

[18] 王宏旭, 李源, 林海泉, 等. 低温下硅橡胶直流击穿特性变化规律研究[J]. 高压电器, 2019, 55(3): 103-108.
Wang H X, Li Y, Lin H Q, *et al*. Study on the variation law of DC breakdown characteristics of silicone rubber at low temperature[J]. High Voltage Electrical Appliances, 2019, 55(3): 103-108.

[19] Wang X S, Zhang Y B, Ren S Y, *et al*. Effect of zinc oxide/layered double hydroxide on the mechanics of silicone rubber at low temperature[J]. European Polymer Journal, 2023, 200: 112478.

[20] 郑莉, 刘闯, 任姣姣, 等. 基于 LDA-CPSO-SVM 优化的多层胶接结构脱粘缺陷识别方法[J]. 光子学报, 2021, 50(12): 106-113.
Zheng L, Liu C, Ren J J, *et al*. Debonding defect identification method for multi-layer bonded structures based on LDA-CPSO-SVM optimization[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(12): 106-113.

[21] Ren J J, Xu J S, Zhang D D, *et al*. Terahertz spectroscopy characterization and prediction of the aging degree of polyethylene pipes based on PLS[J]. Materials, 2023, 16: MA16103652.

[22] Yang R, Liu L C, Shi S, *et al*. Preparation and properties of polyacrylonitrile pre-oxidized fiber/silicone rubber ablation composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52: 200-211.

[23] 王鹏理. 高压电源灌封材料交变热循环下性能退化及机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2020.
Wang P L. Research on performance degradation and mechanism of high voltage power supply encapsulation materials under alternating thermal cycles[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2020.

Aging Performance of Silicone Rubber in High and Low Temperature Environment

Dandan Zhang[1], Chencheng Bian[1,2], Jiaojiao Ren[1,2], Jian Gu[1], Jiyang Zhang[2]

(*1. Fundamental Science and Technology Center of Aerospace Vehicle Structures Inspection and Evaluation, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China;*

2. Zhongshan Institute of Changchun University of Science and Technology, Zhongshan 528400, China)

ABSTRACT: The performance stability of silicone rubber for spacecraft in high and low temperature environment is very important to ensure the safe use of products. In this paper, the aging properties of silicone rubber materials for spacecraft at −40 ℃, 100 ℃ and 200 ℃ were analyzed. The hardness, mass loss and tensile strength were used as the evaluation indicators of mechanical properties. The microstructure changes were reflected by infrared spectroscopy. The terahertz technology was used to study the optical properties and polar structure changes of the terahertz band refractive index spectrum analysis of silicone rubber after aging. The results show that the mass and tensile strength of silicone rubber decrease at low temperature of −40 ℃, and the maximum change range is 2%. The hardness and refractive index are relatively stable. During the low temperature aging process, the chemical structure of silicone rubber is basically unchanged, and a slight oxidation reaction occurs. In the high temperature environment, the mechanical properties and optical properties of silicone rubber materials are greatly affected. With the extension of aging time, the quality and tensile strength generally show a downward trend, while the hardness and refractive index generally show an upward trend. When the temperature rises, the magnitude of these changes further increases. Terahertz refractive index spectroscopy analyzed the relationship between the polar structure of the material and the inter-molecular network structure and the oxidation and crosslinking of molecular chains during the aging process of silicone rubber. In the process of high temperature aging, the internal crosslinking by-products of silicone rubber volatilize, the organic content of side chains decreases, and the crosslinking between main chains occurs.

Keywords: silicone rubber; high and low temperature environment; mechanical properties; terahertz; aging properties