第 49 卷 第 2 期：608-617　　高电压技术　　Vol.49, No.2: 608-617
2023 年 2 月 28 日　　High Voltage Engineering　　February 28, 2023
DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20221552

变压器密封用丁腈橡胶湿热老化特性及机理

高　维[1]，杜　钢[2]，范伟男[2]，王　勇[2]，王希林[1]，贾志东[1]
（1. 清华大学深圳国际研究生院，深圳 518055;
2. 广东电网有限责任公司广州供电局电力试验研究院，广州 510410）

摘　要：电力设备中大量采用丁腈橡胶制作的密封件以保障设备的安全稳定运行。湿热环境中，丁腈橡胶材料的密封件容易因老化而性能下降，表现出与在干热环境中不同的老化特性。为研究丁腈橡胶的湿热老化特性及机理，选取丁腈橡胶进行湿热老化和热空气老化的对比试验。对老化过程中样品的质量、压缩永久形变和力学性能变化进行测试，并利用傅里叶红外光谱、热分析仪、扫描电镜对样品进行分析。通过试验得出：湿热老化和热空气老化导致丁腈橡胶力学性能显著降低，但湿热环境中样品的压缩永久变形率明显更高。在热空气老化中，丁腈橡胶的断链与交联非常活跃，并最终达到平衡。与热空气环境不同，湿热环境有利于丁腈橡胶中填料、添加剂的迁移挥发，在此过程中，丁腈橡胶失去抗氧化剂等添加剂的保护，发生交联和氧化而老化，受到外界应力的影响时更容易出现永久形变。

关键词：密封材料；湿热老化；热老化；丁腈橡胶；老化机理

Aging Characteristics and Mechanism of Nitrile Butadiene Rubber for Transformer Sealing in Humid Environment

GAO Wei[1], DU Gang[2], FAN Weinan[2], WANG Yong[2], WANG Xilin[1], JIA Zhidong[1]
(1. Shenzhen International Graduate School, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China; 2. Guangzhou Power Supply Bureau Electric Power Test and Research Institute, Guangdong Power Grid Co., Ltd., Guangzhou 510410, China)

Abstract: A large number of seals made of nitrile butadiene rubber (NBR) are used in power equipment to ensure the safe and stable operation of equipment. In a hot and humid environment, the performance of seals is easy to deteriorate due to aging, and shows different aging characteristics. In order to research the aging characteristics and mechanism of NBR, NBR samples were selected to carry out the comparison tests of wet heat aging and hot air aging. The weight, compressive permanent deformation and mechanical properties of the samples were measured during the aging process, and samples were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermal analyzer and scanning electron microscope (SEM). The results show that the mechanical properties of NBR are significantly reduced after wet heat aging and hot air aging, and the compression set of samples in the hot and humid environment is significantly higher. In hot air aging, chain breaking and crosslinking of NBR are very active and eventually reach equilibrium. Different from the hot air environment, the hot and humid environment is advantageous to the migration of additives such as antioxidant protection. In this process, NBR loses the protection of additives such as antioxidants, thus NBR is more easy to aging because of cross-linking and oxidation, and permanent deformation is more likely to occur when it is affected by external stresses.

Key words: sealing material; damp heat aging; heat aging; nitrile butadiene rubber (NBR); aging mechanism

0　引言

丁腈橡胶(nitrile butadiene rubber，NBR)由于具有耐燃烧、耐油、耐磨、耐热等众多优良性质而成为油浸式变压器等电力设备常用的密封材料。在电力设备中，NBR 制成的密封件主要起到防止密封介质渗漏的作用。密封失效可能导致事故的发生，例如变压器中变压器油渗漏可能引发起火甚至爆炸[1]。

在运行过程中，具有良好弹性的密封件在密封面上产生足够压力是形成良好密封的关键[2]。但密封件的力学性能可能在长期运行中逐渐损失，导致密封性能下降[3-4]。以油浸式变压器为例，其运行温度往往达到 60~70 ℃[5]，密封件在使用中长期处于

基金资助项目：国家自然科学基金 (52177021)；深圳市基础研究(学科布局) (JCYJ20180508152044145)；南方电网重点科技项目(GZHKJXM20190110）。
Project supported by National Natural Science Foundation of China (52177021), Shenzhen Fundamental Research and Discipline Layout Project (JCYJ20180508152044145), Key Technology Project of China Southern Power Grid (GZHKJXM20190110).

高温下，且暴露在外界环境中，容易发生老化而导致其性能下降[6-7]。

密封材料的老化受温度的影响较大[8]。目前，以丁腈橡胶为主的密封材料在高温与氧气的作用下而老化的现象得到广泛研究。Ben Alcock 等对炭黑增强的 NBR 进行高温老化，发现老化后橡胶表面交联密度增加，导致拉伸刚度大幅增加、失效应变大幅减小，且随老化时间增加，玻璃化转变幅度减小[9]。X R Liu 等对 NBR 在压缩条件下进行高温老化，发现交联在大部分老化过程中占主导地位，拉伸强度和断裂伸长率的显著变化表明 NBR 在空气中严重退化，且在空气中老化的样品会形成羟基[10]。

密封材料在湿热环境中表现出不同的老化特性，例如潮湿空气中的钙离子会与橡胶中的添加剂反应产生白化层[11]。常新龙、张晓军等研究了氟橡胶的湿热老化机制，发现氟橡胶在湿热老化中以交联和水解为主，温度在老化中起主要作用[12–14]。Wei Xiao-qin 等在热带海洋大气环境中让NBR老化十年后发现，NBR 主要发生吸氧交联，同时两种增塑剂向表面迁移富集导致其弹性降低[15]。范世锋等通过研究湿热因素对氟橡胶老化的影响，发现在老化不同时期，温度、湿度及温湿度交互影响显著程度各有不同，温湿度交互作用在老化前期影响显著[16]。

根据深圳电网在 2008—2012 年间统计的数据，110 kV 及以上主变压器发生了 617 起渗漏油缺陷，占同期变压器缺陷总数 33.1%，各类变压器渗漏缺陷已占到基层检修缺陷的 1/3[17]。

目前对于各类密封橡胶在湿热条件下的老化研究较少，特别是关于湿度在 NBR 高温老化过程中所带来的影响缺乏研究。为进一步明确湿热环境中 NBR 的老化特性和机理，选取 NBR 对其进行同样高温条件下，为期 20 d 的湿热老化和热空气老化试验，测试了样品的质量、压缩永久变形率、拉伸强度与拉断伸长率，并利用傅里叶红外光谱试验、热分析仪、扫描电镜试验对其老化情况进行了机理分析。

1　材料与试验方法

1.1　样品制备与老化方法

选取目前在电力设备中常用的丁腈橡胶(NBR)制成了哑铃型样品和圆柱型样品，在 85 ℃下分别进行了 20 d 的湿热老化(相对湿度为 90%)和热空气老化。材料基本参数如表 1。

表 1　丁腈橡胶基本参数

Table 1　Basic parameters of NBR

序号	项目		参数
1	邵氏硬度 A/度		70±5
2	拉伸强度/MPa		≥14
3	撕裂强度/(kN·m^{-1})		≥30
3	拉断伸长率/%		≥250
4	脆性温度/℃		−30
5	热空气压缩永久变形 (压缩 25%，125 ℃，24 h)/%		≤35
6	热空气老化 (125 ℃，72 h)	硬度变化值	0~10
		拉伸强度变化率/%	≥−20
		拉断伸长率变化率/%	≥−30
7	浸变压器油压缩永久变形 (压缩 25%，125 ℃，168 h)/%		≤50

哑铃型样品为依据 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》制成的 1A 型标准哑铃型样品；圆柱型样品为依据 GBT 7759.1—2015《硫化橡胶或热塑性橡胶压缩永久变形的测定　第 1 部分：在常温及高温条件下》制成的 A 型圆柱型样品。由于不同压缩率可能会对密封材料老化造成影响[18]，因此在老化中采取了 25%和 15%的压缩率。

热空气老化依据 GB/T 3512—2014《硫化橡胶或热塑性橡胶　热空气加速老化和耐热试验》进行，湿热老化依据 GBT15905—1995《硫化橡胶湿热老化试验方法》进行。为了加速老化，热空气老化中温度设置为 85 ℃，湿热老化中温度设置为 85 ℃，相对湿度为 90%，进行为期 20 d 的湿热老化和热空气老化试验，每隔 4 d 对样品取样测试分析。

1.2　分析方法

每次取样后，测试圆柱型样品压缩永久变形率，测试哑铃型样品质量、拉伸强度和拉断伸长率。对拉伸测试后的哑铃型样品进行红外光谱分析、热失重分析和扫描电镜分析。

1.2.1　质量测试

达到测试时间后，将样品表面液体擦去，置于实验室环境中调节 1 h 后，用分辨率为 0.001 g 的电子天平测定每种老化环境中各 5 个平行哑铃型样品质量，最终结果取平均值。

1.2.2　压缩永久变形测试

所制成的A型圆柱型样品通过限制器保证压缩率为 25%和 15%，每种压缩率选取 3 个厚度相近的圆柱型样品放置于压缩装置中，达到测量时间时取

出，解除压缩后将样品在实验室温度下置于木板上调节 30 min 后测定其厚度。压缩永久变形 C 通过式(1)进行计算，结果为 3 个样品取平均值。

$$C=\frac{h_0-h_1}{h_0-h_s}\times 100\% \tag{1}$$

式中：h_0 为样品的初始高度；h_1 为样品恢复后的高度；h_s 为限制器高度。

1.2.3 拉伸测试

拉伸测试使用 Zwick 万能试验机进行。测试过程中，万能试验机的参数按照 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》进行设定。每种老化环境中各取出 5 个哑铃型样品测试其拉伸强度和拉断伸长率，结果取 5 个样品测试结果的中位数。

1.2.4 红外光谱分析

为分析丁腈橡胶在湿热老化和热空气老化前后的官能团组成对比情况，利用 Nicolet iS50 傅里叶变换红外光谱仪来分析哑铃型样品表面的红外光谱图。

1.2.5 热失重分析

在哑铃型样品进行拉伸测试后，利用梅特勒-托利多的 TGA/DSC 1 型热重分析仪进行热失重分析 / 微商热质量分析 (thermal gravity/differential thermal gravity, TG/DTG)。

1.2.6 扫描电镜分析

为进一步直观地观察样品的具体形貌，在哑铃型样品进行拉伸测试后，从端部未夹持部位取样，利用 HITACHI SU8010 扫描电镜观察样品表面形貌。

所制成的两种样品试验设置如表 2 所示。

表 2 丁腈橡胶样品试验设置

Table 2 Sample test settings of nitrile butadiene rubber

项目	哑铃型样品	圆柱型样品
尺寸	GB/T 528—2009 规定的 1A 型标准哑铃型样品	GBT 7759.1—2015 规定的 A 型圆柱型样品
老化条件	湿热老化：85 ℃，相对湿度 90%；热老化：85 ℃	湿热老化：85 ℃，相对湿度 90%；热老化：85 ℃
取样时间/老化时间	4 d/20 d	4 d/20 d
测试项目	质量；拉伸测试；红外光谱；热失重；扫描电镜	压缩永久变形

2 结果分析和讨论

2.1 质量测试

在不同老化条件下，NBR 的质量分数 ω 随时间的变化如图 1 所示。

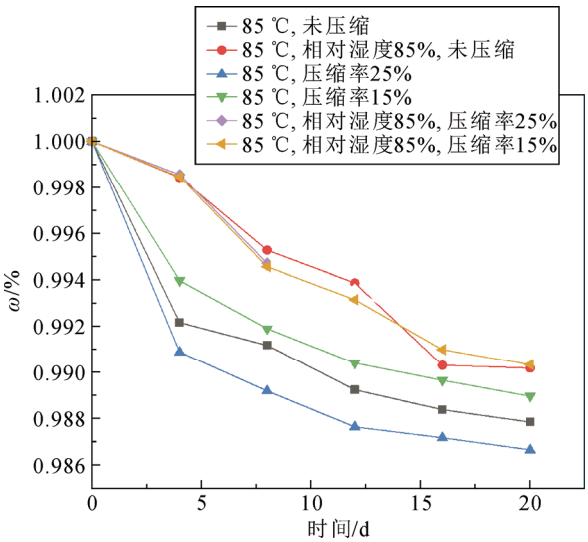


图 1 NBR 质量分数随老化时间变化

Fig.1 The mass loss of NBR with aging time

如图 1 所示，在热空气老化中，对于未压缩、压缩率 25%和压缩率 15%的 NBR 质量分数都在短期内下降较快，老化 20 d 后，质量分别降低 1.216%、1.336%、1.104%。这部分质量降低是由于 NBR 中的小分子基团、挥发性有机物或添加剂挥发导致。

在湿热环境中老化的 NBR 质量分数降低程度相较于热空气老化较少，这一现象在老化 4、8 d 时尤为明显。在老化 20 d 后，未压缩、压缩率 25%和压缩率 15%的 NBR 质量分数分别降低 0.982%、0.987%、0.967%。但这并不能说明 NBR 在湿热老化中的内部填料、添加剂更不易流失。湿热环境中老化的 NBR 质量分数较高，可能是因为 NBR 在湿热环境中吸水吸湿所致[19]。

2.2 压缩永久变形

在 20 d 的老化中，NBR 在不同老化条件下的压缩永久变形率如图 2 所示。在各种老化条件下，样品的压缩永久变形率在老化早期迅速上升，之后压缩永久变形率增大速率降低，逐渐趋于稳定。

相比在热空气条件下，在湿热条件下老化的 NBR 样品在压缩永久形变率的变化上表现出很大不同：在 25%和 15%压缩率下，湿热环境下老化的样品压缩永久变形率均显著高于热空气老化的样品，经过 20 d 的热空气老化后，NBR 样品的压缩永久变形率达到 22.78%(压缩率 25%)和 23.58%(压缩率 15%)，而经过 20 d 的湿热老化后，NBR 样品的压缩永久变形率达到 29.36%(压缩率 25%)和 31.71%

(压缩率 15%)。相比在热空气环境中，在湿热环境中老化的 NBR 样品抗压缩能力更弱，更容易受到外界应力的影响，容易产生较大的形变。

同时，在热空气老化中，采用压缩率 25%和 15%的样品压缩永久变形率差别不大，压缩率 15%样品的压缩永久变形率略高于压缩率 25%样品，但两者压缩永久变形率差异不超过 5%。然而，在湿热环境中老化时，采用不同压缩率样品的压缩永久变形率差别明显，采用压缩率 15%的样品相比采用压缩率 25%的样品有更大的压缩永久变形率，在 20 d 老化后，其压缩永久变形率误差达到 11.41%。

在不同压缩率下样品承受不同压力，所受形变量也不同。在热空气环境中，压缩率 25%和压缩率 15%下，样品的压缩永久变形率基本相同。结合式(1)，显示出在热空气环境下，当温度一致时，样品的压缩永久变形量基本取决于压缩量，且在 25%和 15%压缩率下，老化相同时间的压缩永久变形量(h_0−h_1)和压缩剩余量(h_0−h_s)呈一个近似的比值。同样条件下，提高相对湿度后，样品的压缩永久变形被加强，产生了额外的压缩永久变形量。因此，湿热老化的样品压缩永久变形率比热空气老化的样品更大，且由于湿热环境而导致的压缩永久变形量并不完全取决于压缩量，其中一部分压缩永久变形是湿度引起的。因此，在更低压缩率(15%)下老化的样品的压缩永久变形率反而显著高于更高压缩率(25%)下老化的样品。

2.3　拉伸测试试验

对 NBR 在湿热老化和热空气老化后进行拉伸测试，其应力−应变曲线如图 3 所示。

无论是湿热老化或热空气老化后，样品的应力−应变曲线均发生了较大变化，相同形变下所能承受的应力大大降低。同时无论是湿热老化或热空气老化后，NBR 的应力−应变曲线都较为相似，且与未老化前相比力学性能都大大降低。

NBR 未老化、湿热老化和热空气老化后的拉断伸长率和拉伸强度如图 4 所示。无论是经过湿热老化或是热空气老化，NBR 的拉断伸长率和拉伸强度的变化极为相似：经过湿热老化与热空气老化的拉断伸长率从 295.446% 降低至 231.884% 与 224.773%，拉伸强度从 14.748 MPa 大幅降低至 1.323 MPa 与 1.362 MPa。

随着老化进行，NBR 中产生基体结构变化，交联程度适度增加时，有助于分子链的定向排列和伸张结晶限制分子链的相对滑动，有助于力的转移和分散，拉伸性能增加；而交联密度过高，交联网络

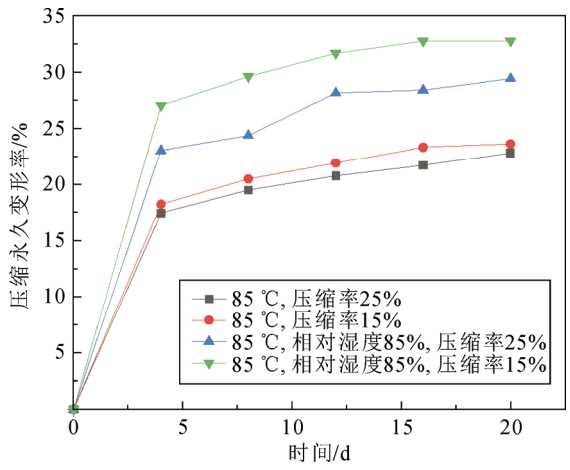


图 2　NBR 压缩永久变形率随老化时间变化

Fig.2　The compression set of NBR with aging time

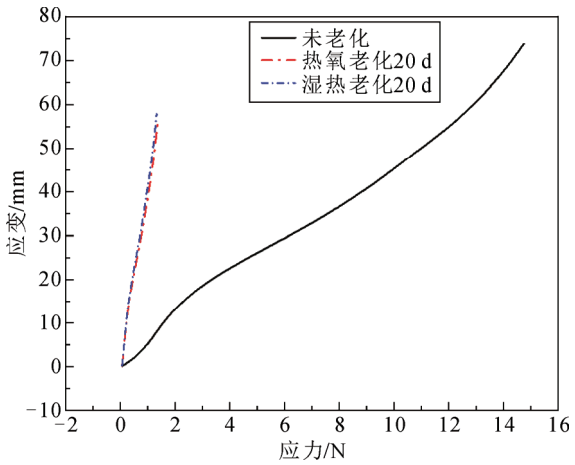


图 3　NBR 在老化前后的应力−应变曲线

Fig.3　Stress-strain curves of NBR before and after aging

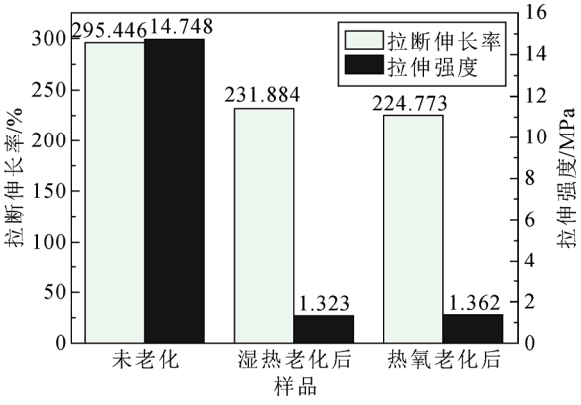


图 4　NBR 在老化前后的拉断伸长率和拉伸强度

Fig.4　Elongation at break and tensile strength of NBR before and after aging

则阻碍分子链的定向排列，导致节段活动受限，同时会加重交联键分布的不均匀性，不利于力的分散，致使应力分布更不均匀，所以拉伸性能下降[20–22]。

因此，由图 5 与图 6 中可见，老化初期样品拉断伸长率和拉伸强度没有显著降低，甚至出现部分增大。然而，随着老化进行，样品的力学性能劣化，这是因为在较高温度下，NBR 交联密度逐渐增高，网络结构流动性降低，导致拉伸性能持续下降[23]。在两种老化条件后期，样品已出现大量交联，交联密度已增大到一定程度，导致拉伸强度显著降低且不再继续下降。同时在老化中 NBR 出现化学降解，也会导致老化后 NBR 的拉断伸长率明显下降。

可以注意到：湿热老化中，样品在老化中期的拉伸强度下降更明显，结合后文分析，这可能是因为湿热老化中样品的添加剂析出，失去其中防老剂的保护，导致材料更容易交联，并形成致密的网络，导致拉伸强度的迅速下降。另外，也有可能是添加剂和填料的析出对橡胶的网络结构造成破坏，导致样品力学性能降低，拉伸强度下降。

2.4 红外光谱分析

取热空气老化和湿热老化不同老化阶段的样品，得到样品表面红外光谱分别如图 7 和图 8。

3390 cm^{-1} 的峰为 O—H 带的伸缩振动，表明羟基的形成。2918、2850 cm^{-1} 的峰为 CH_2 基团 C—H 键的伸缩振动引起。2232 cm^{-1} 处的峰为—CN 伸缩振动引起。1733、1533 cm^{-1} 的峰为—C═O 的振动，表明硬脂酸和固化剂等添加剂的存在[10]。1433 cm^{-1} 的峰来自 CH_2 基团 C—H 的弯曲振动。970 cm^{-1} 峰为反式丁二烯结构中 C—H 键的变形振动引起。

对比老化样品在不同老化阶段的光谱，湿热老化和热空气老化的样品在 3390 cm^{-1} 的峰强度随着老化时间增加变化不明显。

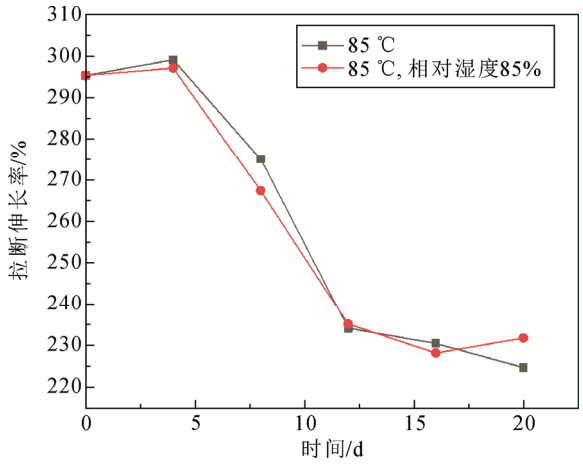


图 5 NBR 的拉断伸长率随老化时间变化

Fig.5 The elongation at break of NBR varies with aging time

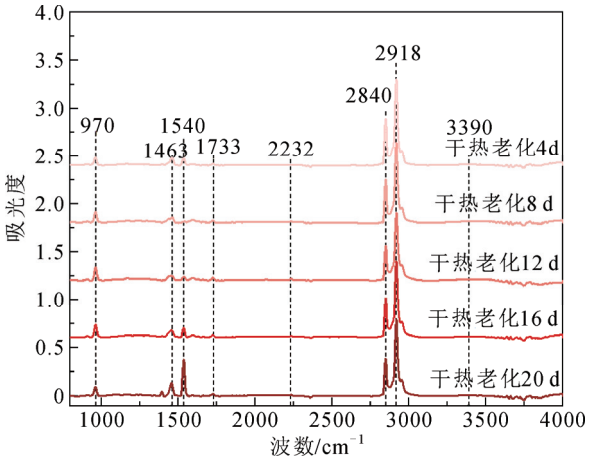


图 7 NBR 热空气老化前后红外光谱

Fig.7 ATR of NBR before and after heat aging

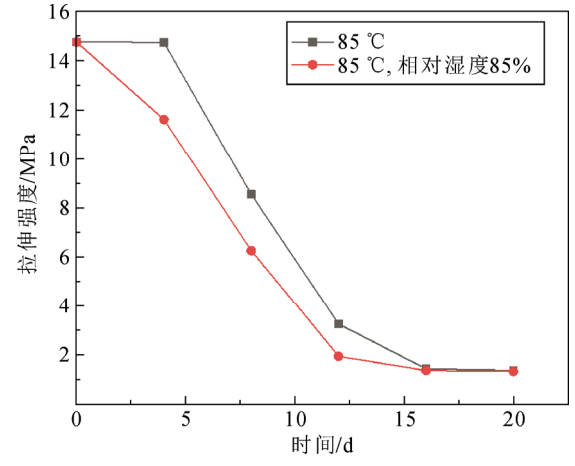


图 6 NBR 的拉伸强度随老化时间变化

Fig.6 The tensile strength of NBR varies with aging time

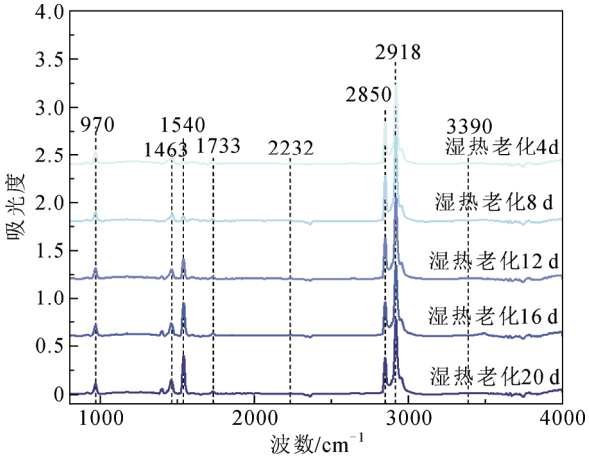


图 8 NBR 湿热老化前后红外光谱

Fig.8 ATR of NBR before and after humid aging

湿热老化和热空气老化的样品在 2918 cm^{-1} 的峰强度随着老化时间增加而减弱，C—H 键强度降低意味着其他基团的形成，这是由于老化过程中的氧化、交联、断链[23-24]。

在热空气老化中 1533 cm^{-1} 的峰强度存在增强也存在减弱，只有在老化后期出现较高强度，体现了热空气老化中羧基的形成和消耗。在老化过程中，氧化导致—C═O 的形成，而交联过程中则会消耗—C═O[25]。在老化前、中期，交联反应强烈，因此—C═O 消耗明显，断链与交联达成平衡。在老化后期广泛的交联已经形成，因此—C═O 得到积累。湿热老化中，样品 1533 cm^{-1} 的峰强度逐渐增大，这表明了在老化过程中羧基的形成，然而湿热老化中 1533 cm^{-1} 的峰强度并没有出现热空气老化中的不规则变化，而是有规律的逐渐增强，因此湿热老化样品表面的—C═O 主要是老化过程中硬脂酸等添加剂从内部析出到表面产生。

综上分析可以发现，NBR 在湿热和热空气环境中的老化机理既存在相同点也存在差异。在湿热和热空气老化中，样品都存在氧化、交联、断链等过程。但在湿热老化中，样品的交联和氧化较明显，同时出现内部的填料和添加剂向表面析出的趋势。而热空气老化中，样品的断链和交联存在竞争，直到最终达成平衡或网络结构逐渐稳定。

2.5　热失重分析

在湿热老化和热空气老化后，对老化不同阶段的样品进行热失重分析如图 9 所示。

在 N_2 氛围下，NBR 有两个失重阶段，220 ℃开始第一个失重阶段，失重比例为 ω_1。从 400 ℃开始的第二个失重阶段，失重比例为 ω_2。在不同老化状态下，样品的失重比例 ω_1 及 DTG 峰值温度 θ_1、ω_2 失重比例及 DTG 峰值温度 θ_2 如表 3。

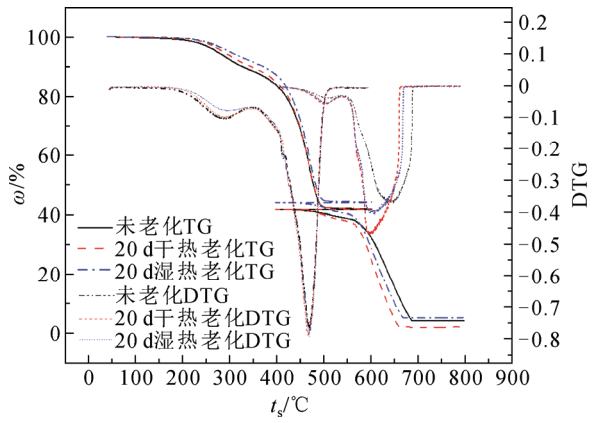


图 9　NBR 在老化前后的 TG/DTG 曲线

Fig.9　TG/DTG curves of NBR before and after aging

在 N_2 氛围下进行热失重后，对残余物进行氧气氛围下的第二次热失重。在 O_2 氛围下同样出现两个失重阶段，第一阶段的失重 ω_3 开始于 480 ℃，第二阶段的失重 ω_4 开始于 580 ℃。在不同老化状态下，样品的 ω_3 失重比例及 DTG 峰值温度 θ_3、ω_4 失重比例及 DTG 峰值温度 θ_4 如表 4。

表 3　氮气氛围下 NBR 失重比例及 DTG 峰值温度

Table 3　Weight loss ratio of NBR and peak DTG temperature under nitrogen atmosphere

老化状态	θ_1/℃	ω_1/%	θ_2/℃	ω_2/%
未老化	290.4	11.07	468.4	46.08
85 ℃，4 d	291.3	11.02	468.4	45.38
85 ℃，8 d	299.7	10.90	470.9	44.87
85 ℃，12 d	288.7	9.93	468.1	46.19
85 ℃，16 d	287.6	10.08	470.7	44.70
85 ℃，20 d	289.2	9.94	468.3	47.50
85 ℃，相对湿度 85%，4 d	292.2	8.99	469.9	47.08
85 ℃，相对湿度 85%，8 d	290.0	8.50	469.3	48.40
85 ℃，相对湿度 85%，12 d	293.0	7.99	468.0	48.68
85 ℃，相对湿度 85%，16 d	293.5	7.32	469.1	48.64
85 ℃，相对湿度 85%，20 d	292.5	7.51	468.5	48.11

表 4　氧气氛围下 NBR 失重比例及 DTG 峰值温度

Table 4　Weight loss ratio of NBR and peak DTG temperature under oxygen atmosphere

老化状态	θ_3/℃	ω_3/%	θ_4/℃	ω_4/%
未老化	508.0	2.45	665.0	35.35
85 ℃，4 d	491.8	2.29	632.2	35.68
85 ℃，8 d	502.3	2.89	627.5	35.49
85 ℃，12 d	504.7	2.70	633.4	35.58
85 ℃，16 d	498	4.02	613.1	36.52
85 ℃，20 d	501.3	3.33	600.4	36.29
85 ℃，相对湿度 85%，4 d	506.7	2.95	605.7	36.04
85 ℃，相对湿度 85%，8 d	503.4	3.04	601.1	36.54
85 ℃，相对湿度 85%，12 d	499.3	2.87	618.7	36.67
85 ℃，相对湿度 85%，16 d	507.4	3.00	606.7	36.00
85 ℃，相对湿度 85%，20 d	506.2	3.20	600.7	35.47

在整个热失重过程中，ω_1 显示了丁腈橡胶中增塑剂、填料、挥发性有机物和一些小分子基团的失重比例；ω_2 显示了丁腈橡胶基体可裂解部分的失重比例；ω_3 为碳残余燃烧损失所产生的失重比例；ω_4 为炭黑燃烧损失质量。在氮气氛围中，丁腈橡胶并不会完全热解，而会留有少量碳质燃烧物，该部分碳质燃烧物在氧气氛围中的第一个失重阶段损失。因此，$\omega_2+\omega_3$ 为修正后的丁腈橡胶样品中的总有机物含量的失重比例。各部分比例如表 5 所示。

在湿热和热空气两种环境下老化的丁腈橡胶在各失重阶段的失重比例呈现较大差别。相比在湿热条件下老化的丁腈橡胶，在热空气条件下老化的丁腈橡胶 ω_1、$\omega_2+\omega_3$、ω_4 基本无明显变化趋势。而湿热环境中老化的样品，ω_1 明显降低，而 $\omega_2+\omega_3$ 明显增大，ω_4 变化较少。这是因为：在湿热老化中，丁腈橡胶中的增塑剂、填料、挥发性有机物更容易失去。由于 ω_1 与 $\omega_2+\omega_3$ 为失重比例，是各自对应物质在材料中所占比重决定。老化过程中有机物含量是一定的，而填料和添加剂的含量降低，就会出现填料和添加剂相对比重下降，表现为 ω_1 降低，而由于填料和添加剂比重下降，有机物的相对比重就会上升，因此表现为 $\omega_2+\omega_3$ 升高。另外，ω_4 为炭黑燃烧损失产生的失重比例，理论上，若炭黑绝对含量不变，则其相对含量也应该上升，ω_4 应表现为增大。事实上，ω_4 也出现了一定增大，然而由于炭黑在材料中含量较少，故其相对含量变化不明显。因此导致湿热老化后丁腈橡胶的 ω_1 更低，而相应的，由于 ω_1 的降低，$\omega_2+\omega_3$ 则增高。

2.6 微观形貌分析

对热空气老化和湿热老化不同阶段的样品进行了表面形貌的观察。

图 10 所示为 NBR 样品表面放大 500 倍的表面形貌，图中对样品表面劣化的细节进行了放大。老化前，样品表面都相对平整。在湿热老化中，样品迅速出现大量孔隙、裂纹，并出现片状剥离情况，且表面逐渐出现大量杂质，样品表面变得非常粗糙，这一情况在老化 8 d 后很明显。而在热空气老化中，在老化前中期样品表面仅出现少量杂质和裂纹，只有在老化 20 d 后才出现明显的裂纹和表面粗糙。

根据前文分析，可判断湿热老化表面形貌的劣化主要为内部填料和添加剂的析出所致。这可能是因为湿热条件有利于填料、添加剂的迁移，填料和添加剂的聚集、迁移和析出导致样品表面粗糙并产生孔隙、裂纹。同时，由于填料和小分子的析出和挥发，逐渐形成一些空隙和颗粒凝聚，形成的空隙或空腔有利于橡胶的吸湿过程并加强这一效应[26]。

表 5 NBR 不同失重阶段的失重比例

Table 5 Weight loss ratio of NBR in different weight loss stages

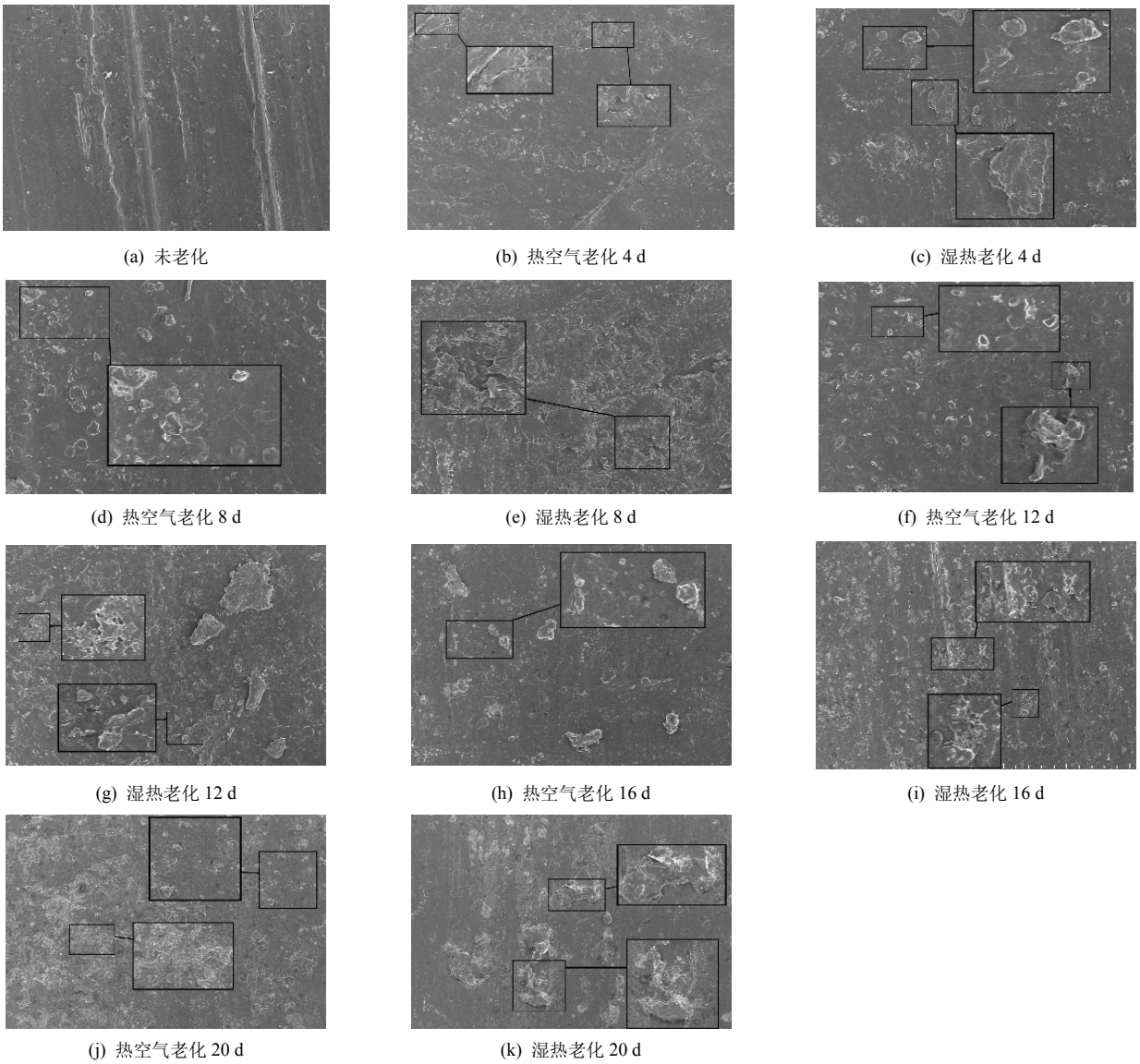
老化状态	ω_1/%	($\omega_2+\omega_3$)/%	ω_4/%
未老化	11.07	48.53	35.35
85 ℃，4 d	11.02	47.67	35.68
85 ℃，8 d	10.90	47.76	35.49
85 ℃，12 d	9.93	48.89	35.58
85 ℃，16 d	10.08	48.72	36.52
85 ℃，20 d	9.94	50.83	36.29
85 ℃，相对湿度 85%，4 d	8.99	50.03	36.04
85 ℃，相对湿度 85%，8 d	8.50	51.44	36.54
85 ℃，相对湿度 85%，12 d	7.99	51.55	36.67
85 ℃，相对湿度 85%，16 d	7.32	51.64	36.00
85 ℃，相对湿度 85%，20 d	7.51	51.31	35.47

3 老化机理分析

对湿热老化和热空气老化后的丁腈橡胶样品测试拉伸强度和拉断伸长率可知，两种环境的老化对样品造成严重劣化，大大降低了其力学性能。对圆柱型样品测试压缩永久变形则发现，湿热老化的样品更容易在外界应力下产生永久变形。另外，比较不同压缩率下样品的压缩永久变形发现，湿度的提高引起了额外的压缩永久变形。

对老化过程中样品进行热失重分析可知，湿热老化导致丁腈橡胶中的增塑剂、填料、挥发性有机物更容易损失。对湿热老化样品表面进行红外光谱分析也发现，硬脂酸和固化剂等添加剂在老化过程中逐渐向表面富集。利用扫描电镜对样品表面的微观形貌进行观察同样也证实了这一发现，且样品微观形貌在老化过程中的变化更直观地反映出丁腈橡胶在湿热老化中失去添加剂、填料的过程是迅速且明显的。在样品的质量测试中，湿热老化的样品质量损失更少则是样品吸湿所致。

通过红外光谱的分析，可以进一步推断内部填料、添加剂损失对丁腈橡胶老化的影响。丁腈橡胶在老化过程中的网络结构改变主要通过断链和交联两个过程。断链过程主要是氧化断链，即交联链之间发生氧化反应断开，主要由外界环境中的氧引起；交联过程中自由链或悬挂链将结合到网络结构中，使得网络结构更紧密，整体流动性降低，整体刚性



(a) 未老化　(b) 热空气老化 4 d　(c) 湿热老化 4 d

(d) 热空气老化 8 d　(e) 湿热老化 8 d　(f) 热空气老化 12 d

(g) 湿热老化 12 d　(h) 热空气老化 16 d　(i) 湿热老化 16 d

(j) 热空气老化 20 d　(k) 湿热老化 20 d

图 10　NBR 不同老化阶段的 SEM 结果

Fig.10　SEM of NBR at different aging stages

增强，导致硬度和杨氏模量上升，其拉伸性能也会下降。由于湿热老化中丁腈橡胶填料、添加剂的损失而失去其保护作用，氧化和交联明显得到加强，将更容易形成致密的网络结构，使得样品失去其原本的弹性，也就意味着老化进程的加速。

综上分析，在湿热老化中，湿度对丁腈橡胶老化过程的影响机理分为以下 3 个过程：

1）橡胶吸湿。在高温环境中，橡胶迅速吸湿，使得水分子进入橡胶网络结构中。橡胶吸湿后，由于湿气对氧气的隔绝作用，氧化断链过程受到一定抑制。

2）填料迁移。橡胶吸湿后，分子链间作用力发生改变，同时材料中抗氧化剂和增塑剂等添加剂与聚合物基体间分子作用力变弱，填料、添加剂和聚合物基体相容性会变差。从而导致填料、添加剂迁移并向表面富集，最终流失。

3）加速老化。由于填料、添加剂的大量流失，丁腈橡胶失去其保护作用而更容易老化，交联过程受到促进，同时填料、添加剂的析出也会造成网络结构的破坏。表现为在外界应力下产生较大的压缩永久形变。

以上 3 个过程并非依次进行。在丁腈橡胶吸湿后，所吸收的水分开始对材料内部的添加剂和填料产生影响。填料在迁移挥发过程中，也会对样品的表面形貌产生影响，这将导致材料内部孔洞和表面裂纹的出现，这反过来又将促进材料的吸湿过程。

在湿热环境的长期作用下，材料的填料、添加剂持续流失，内部结构遭到破坏，空腔和孔洞大量出现，将大大影响其服役性能。由于密封件处在复杂的运行环境中，湿度对材料造成的劣化也将导致密封件容易受到密封介质、紫外线等其他环境因素的影响。

4 结论

对丁腈橡胶进行了湿热老化和热空气老化的对比试验，通过对样品进行质量、压缩永久变形、拉伸性能、傅里叶红外光谱、TG/DTG 分析、扫描电镜的测试，发现丁腈橡胶在湿热老化中表现出与在热空气老化中不同的老化机理：

1）热空气老化中，丁腈橡胶以交联和断链为主。丁腈橡胶在湿热环境中的老化同样伴随着氧化、交联、断链等导致丁腈橡胶力学性能劣化的过程。

2）与热空气环境不同，湿热老化过程中材料内部的填料和添加剂大量迁移、析出，导致丁腈橡胶在湿热环境中容易失去内部具有保护和抗老化作用的添加剂，丁腈橡胶在湿热环境中的交联反应更强，使得丁腈橡胶在湿热环境中更容易劣化，在外界应力的作用下更容易出现较大的永久形变。

参考文献 References

[1] CHRISTINA A J, SALAM M A, RAHMAN Q M, et al. Investigation of failure of high voltage bushing at power transformer[J]. Journal of Electrostatics, 2018, 96: 49-56.

[2] 党 园，姜东飞，谷倩倩，等. 基于 COMSOL 热流固耦合的金属氧化物避雷器密封结构优化[J]. 高电压技术，2020，46(3)：852-859.
DANG Yuan, JIANG Dongfei, GU Qianqian, et al. Optimization of sealing structure of metal oxide arrester based on COMSOL thermal-fluid-solid coupling[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(3): 852-859.

[3] QIAO L N, KELLER C, ZENCKER U, et al. Three-dimensional finite element analysis of O-Ring metal seals considering varying material properties and different seal diameters[J]. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2019, 176: 103953.

[4] ZHANG W F, LOU W W T, LIU X R, et al. The effect of accelerated aging on the properties of nitrile butadiene rubber (NBR) O-Rings[J]. Journal of Testing and Evaluation, 2019, 47(2): 20170265.

[5] 邓永清，阮江军，龚宇佳，等. 基于参数热等效的 10 kV 变压器温度流体场三维仿真计算[J]. 电力自动化设备，2021，41(4)：212-218.
DENG Yongqing, RUAN Jiangjun, GONG Yujia, et al. Three dimensional thermal fluid field simulation of 10 kV transformer based on parameter thermal equivalence[J]. Electric Power Automation Equipment, 2021, 41(4): 212-218.

[6] LOU W T, ZHANG W F, JIN T Z, et al. Synergistic effects of multiple environmental factors on degradation of hydrogenated nitrile rubber seals[J]. Polymers, 2018, 10(8): 897.

[7] ZHENG X, LI B. Study on sealing performance of packer rubber based on stress relaxation experiment[J]. Engineering Failure Analysis, 2021, 129: 105692.

[8] MAHANKAR P S, DHOBLE A S. Review of hydraulic seal failures due to effect of medium to high temperature[J]. Engineering Failure Analysis, 2021, 127: 105552.

[9] ALCOCK B, JØRGENSEN J K. The mechanical properties of a model hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR) following simulated sweet oil exposure at elevated temperature and pressure[J]. Polymer Testing, 2015, 46: 50-58.

[10] LIU X R, ZHANG W F, LOU W T, et al. Investigation on thermal oxidative aging of nitrile rubber (NBR) O-Rings under compression stress[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2017, 265: 012003.

[11] CHOI S S, CHUNG H S, JOO Y T, et al. Analysis of whitening phenomenon of EPDM article by humid aging[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(4): 2451-2457.

[12] 常新龙，刘万雷，程建良，等. 固体火箭发动机密封件湿热老化性能研究[J]. 弹箭与制导学报，2012，32(4)：222-224.
CHANG Xinlong, LIU Wanlei, CHENG Jianliang, et al. The research on hydrothermal aging of rubber components for SRM[J]. Journal of Projectiles, Rockets, Missiles and Guidance, 2012, 32(4): 222-224.

[13] 常新龙，姜 帆. 高温、湿热环境下氟橡胶密封圈失效研究[J]. 装备环境工程，2012，9(1)：23-25，38.
CHANG Xinlong, JIANG Fan. Analysis of fluorine rubber O-Ring under high temperature and hygrothermal environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(1): 23-25, 38.

[14] 张晓军，常新龙，张世英，等. 氟橡胶密封材料的湿热老化机制[J]. 润滑与密封，2013，38(5)：38-40，45.
ZHANG Xiaojun, CHANG Xinlong, ZHANG Shiying, et al. The hygrothermal aging mechanism of fluorine rubber sealing materials[J]. Lubrication Engineering, 2013, 38(5): 38-40, 45.

[15] WEI X Q, WU H L, ZHANG L W, et al. Failure analysis of nitrile rubber O-Rings static sealing for packaging barrel[J]. Journal of Failure Analysis and Prevention, 2018, 18(3): 628-634.

[16] 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 Shifeng, ZHANG Xiaojun, XING Pengtao. Double factor variance analysis of hygrothermal aging for F108 fluororubber[J]. Equipment Environmental Engineering, 2021, 18(2): 115-119.

[17] 黄炜昭. 变压器密封失效分析及防治措施研究[J]. 变压器，2014，51(5)：59-61.
HUANG Weizhao. Research on failure seal and its preventive measures of transformer[J]. Transformer, 2014, 51(5): 59-61.

[18] 连鸿松. 电气设备橡胶密封件失效原因分析与对策[J]. 高压电器，2019，55(12)：234-239.
LIAN Hongsong. Analysis and countermeasures of the failure of rubber seals in electrical equipment[J]. High Voltage Apparatus, 2019, 55(12): 234-239.

[19] 杜 钢，李光茂，周鸿铃，等. 湿热环境下密封橡胶的老化特性研究[J]. 高压电器，2022，58(6)：112-120.
DU Gang, LI Guangmao, ZHOU Hongling, et al. Study on aging characteristics of sealing rubber in damp heat environment[J]. High Voltage Apparatus, 2022, 58(6): 112-120.

[20] ZHENG X, LI B, FEI G S. Evaluation of sealing performance of a compression packer at high temperature[J]. Science Progress, 2022, 105(1): 368504221079180.

[21] WANG Q L, PEI J K, LI G, et al. Accelerated aging behaviors and mechanism of fluoroelastomer in lubricating oil medium[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2020, 38(8): 853-866.

[22] LOU W T, ZHANG W F, WANG H X, et al. Influence of hydraulic oil on degradation behavior of nitrile rubber O-Rings at elevated temperature[J]. Engineering Failure Analysis, 2018, 92: 1-11.

[23] 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 Ruocheng, HE Yunyi, KANG Hongwei, et al. Thermal aging and ultrasonic characteristics of silicone rubber for cable joint insulation[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(9): 3181-3188.

[24] GAO C, PENG J H, ZHANG Z M, et al. Aging characteristics of GIS seal ring (O-Ring)[C] // Proceedings of the 2020 12th IEEE PES Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference. Nanjing, China: IEEE, 2020: 1-5.

[25] ZHAO J H, YANG R, IERVOLINO R, et al. Investigation of cross-linking in the thermooxidative aging of nitrile-butadiene rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(3): 41319.

[26] 王华楠，王　霞，陈飞鹏，等. 硅脂溶胀协同电晕老化对硅橡胶性能和 XLPE/SR 界面电荷特性的影响[J]. 高电压技术，2020，46(5)：1639-1648.
WANG Huanan, WANG Xia, CHEN Feipeng, et al. Effect of silicone grease swelling with corona aging on properties of silicone rubber and interfacial charge characteristics between XLPE and SR[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(5): 1639-1648.



高　维
1997—，男，硕士
主要从事湿热环境下变压器套管运行可靠性研究和密封材料老化机理研究
E-mail: 517253436@qq.com

GAO Wei



贾志东(通信作者)
1966—，男，博士，教授，博导
主要从事输变电设备、气体放电、绝缘材料开发、设备状态检测与故障诊断、大型发电机诊断等方面的研究工作
E-mail: jiazd@sz.tsinghua.edu.cn

JIA Zhidong
Ph.D., Professor
Corresponding author

收稿日期　2022-09-19　修回日期　2022-12-08　　编辑　卫李静