

火星车橡胶制品的研发进展浅析

章羽 编译

(全国橡塑机械信息中心, 北京 100143)

想象一下, 一辆卡车大小的火星车带着宇航员和大量货物。这种漫游车的重量将超过目前使用的漫游车。此外, 漫游车的速度必须比目前的最大速度0.18 km/h快得多。因此, 这种车辆需要高性能的弹性车轮和阻尼系统, 以确保安全并最大限度地减少振动。当应用需要弹性和阻尼性能时, 橡胶是明显的选择材料。在未来的载人火星车任务中, 使用高性能橡胶部件似乎是不可避免的。除此之外, 宇航服和栖息地密封还需要橡胶垫片。电缆/柔性电缆需要弹性盖来提供绝缘和保护。

然而, 目前在火星上使用的设备并没有包含橡胶部件。这是因为与金属或陶瓷相比, 人们对聚合物材料及其在火星车任务中的可靠性仍然缺乏信任。与广泛使用的金属和陶瓷相比, 聚合物由大分子组成, 比金属或陶瓷的强结合原子更容易受到辐射和环境老化的影响。聚合物大分子经历各种老化反应, 这主要取决于它们的化学结构。聚合物表现出两种主要的老化类型: 交联和降解。

一般来说, 交联会导致大分子之间形成额外的化学键, 从而降低材料的弹性; 而降解是基于聚合物链断裂, 导致机械性能降低。然而, 未来的载人火星任务将极大地受益于聚合物材料; 例如, 用于航天服制造的合成纺织品。这是美国国家航空航天局所期望的, 因此, 毅力号火星车目前携带了一个装有聚合物的测试箱, 预计将用于新的火星航天服设计。鉴于此, 需要开发可用于航天服密封和其他关键应用的橡胶材料。这项任务目前在红4号火星项目中实现。

尽管火星被认为是人类探索和潜在殖民化的最有希望的地方, 但其表面的条件比地球上的条件要恶劣得多。它的日温度振幅达到100 K, 最小约为-140 °C, 最大约为30 °C, 例如, 勇气号火星车在火星冬季

从-110 °C变化到-5 °C就证明了这一点。这是由于距离太阳很远, 大气层比地球薄得多(约占地球大气层的0.5%), 无法有效地保持热量。火星缺乏磁层和臭氧层, 分别导致更高的太阳和银河辐射以及紫外线辐射。

总之, 为了确保低温弹性, 需要应用具有低玻璃化转变温度(T_g)的弹性体。目前, 有两种类型的弹性体可以表现出足够低的 T_g 值, 以在大多数情况下在火星上保持其弹性性能: 硅橡胶(MQ), 包括其官能化变体, 如乙烯基甲基硅橡胶(VMQ); 以及丁二烯橡胶(BR)。MQ具有更好的低温弹性和抗紫外线性能, 而BR具有更好的机械性能和耐磨性。因此, 如果这些弹性体以BR为连续相, MQ为分散相混合, 将实现协同效应。需要克服的挑战是这两种弹性体的热力学不混溶性, 这可以通过对它们的分子链进行化学改性来解决, 此外, 它们的抗辐射性可以通过芳香基团的化学接枝或功能填料的加入来提高。

然而, 在为火星设计橡胶时, 抵御环境威胁并不是唯一需要解决的问题。另一个挑战是为橡胶提供足够的性能水平, 使其能够在不损害其他设备和环境的情况下完成任务。本文讨论了橡胶分子结晶和橡胶化合物放气对火星潜在应用的影响。

1 方法

差示扫描量热法(DSC)测试是在氮气环境中进行的, 加热/冷却速度为20 °C/min。图1和图2中的结果是使用214Polyma (Netzsch) 测量获得的, 而图3中的DSC曲线是使用TAQ200 (TA仪器公司) 测量获得的。

动态机械分析(DMA)测试由SDTA861e (MettlerToledo) 在拉力模式下进行, 拉力为0.1 N, 频率为

10 Hz，加热速率为2 °C/min。

2 橡胶结晶的后果

根据牌号，MQ和BR都能结晶。不幸的是，这些弹性体的结晶和熔化温度都在火星日温差范围内，这对它们的性能有重大影响，导致收缩率更高，动态力学模量发生变化。在微观层面上，橡胶中弹性体的结晶和熔融会导致硫化物的体积和力学性能发生变化。这会对它们的密封性能产生负面影响，从而可能导致密封部件失效。这种影响的一个悲惨例子是1986年导致挑战者号航天飞机爆炸的橡胶O型圈故障。例如，

生BR和VMQ、未填充硫化BR和BR-VMQ共混物的DSC曲线分别如图1和图2所示。

胶料配方如表1所示。VMQ的结晶发生在-87 °C左右，熔化发生在-40 °C；BR在-56 °C左右结晶，在-4 °C熔化。此外，VMQ和BR的玻璃化转变温度分别在-122 °C和-102 °C的加热DSC曲线中清晰可见。如Wrana和Schwabe所述，高顺式BR等级（钕催化）中的结晶相量达到整个聚合物质量的30%左右，并且它可能由具有高表面贡献的小晶体组成。同时，由于MQ的XRD图谱随施加应变而变化，因此MQ的一般晶体结构一直是讨论和研究的问题。

表 1 所研究胶料的配方，以每百份橡胶的质量份数（份）表示

试品	crBR-	crBR-	amBR-	crBR-	crBR-	crBR-	crBR-
指称	REF	VMQ-REF	VMQ-N330-30	VMQ-N330-30	VMQ-U7000-30	VMQ-U7000-15	VMQ-U7000-5
数量（份）							
高顺式BR	100	80	-	80	80	80	80
中顺式BR	-	-	80	-	-	-	-
VMQ	-	20	20	20	20	20	20
白炭黑	-	-	-	-	30	15	5
Ultrasil7000GR							
TESPD	-	-	-	-	3	1.5	0.5
CBN330	-	-	30	30	-	-	-

其他成分包括：活化剂：氧化锌（3）；硬脂酸（3）；促进剂：N-环己基-2-苯并噻唑磺酰胺（CBS）（1.6）；治疗剂：硫磺（1.2）；抗偶氮剂：N-（1，3-二甲基丁基）-N'-苯-对苯二胺（6PPD）（2）。所有成分由波兰 TorimexChemicals 公司提供。

用于研究的弹性体类型有：①高顺式钕硅橡胶（BunaCB24，Arlanxeo，荷兰）；②中顺式钕硅橡胶（BunaCB550，Arlanxeo，荷兰）；③甲基乙烯基硅橡胶（VMQ）c，聚合物骨架中每 99 个甲基含有一个乙烯基（PolimerMV1.0，SilikonyPolskie，波兰）。

研究中使用的二氧化硅为 Ultrasil7000GR，其 BET 比表面积为 170 m²/g，硅烷偶联剂为双（三乙氧基硅丙基）二硫化物（TESPD，Si266，赢创工业集团，德国）。本研究使用的炭黑（CB）牌号 N330 的 BET 比表面积为 78 m²/g（Makrochem，波兰）。

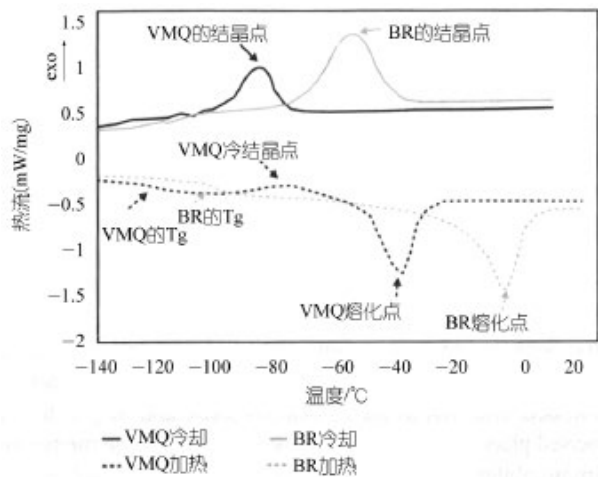


图 1 生 BR 橡胶和 VMQ 橡胶的 DSC 热曲线图

图1显示了未硫化的BR和VMQ橡胶的DSC结果。BR在以20 °C/min的速度冷却过程中完全结晶，这与文献一致，而VMQ在加热过程中仍表现出冷结晶。这种

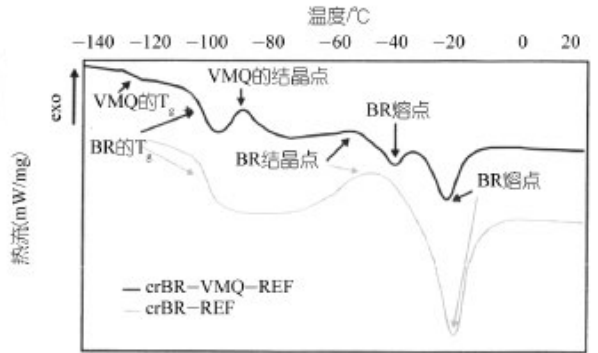


图 2 在加热过程中记录的 BR 和 BR-VMQ 橡胶硫化胶的 DSC 热曲线图

冷结晶是VMQ相对较慢的结晶动力学的影响。橡胶在冷却过程中无法完全结晶，因此会在随后的加热阶段最终结晶。如文献所述，MQ通常会出现冷结晶。

图2显示了硫化BR和BR/VMQ共混胶（未添加填料）在加热运行中记录的DSC结果。从图中可以看

出, 两种橡胶都出现了冷结晶现象。这很可能是由于硫交叉链节限制了大分子的流动性。因此, 在加热阶段之前的冷却过程中, 受限制的大分子无法完全结晶, 因此在加热之后出现冷结晶。对于混合物, 两种橡胶的特征峰清晰可见。此外, 与未硫化橡胶(图1)相比, 硫化胶的结晶温度和熔化温度明显较低。这是由于硫化橡胶块体中形成的晶体结构不完善造成的。交叉链接扰乱了分子排列, 降低了链的柔韧性, 导致结晶和熔化温度降低。

例如, “精神”号探测器在火星赤道上记录到的大气温度从冬夜的 -90°C 到夏日的 35°C 不等, 日振幅约为80。从DSC结果中观察到的橡胶冷结晶和熔化证明, 这种BR-VMQ混合橡胶的体积和机械性能每天都会发生变化, 因此不适合用于密封应用。

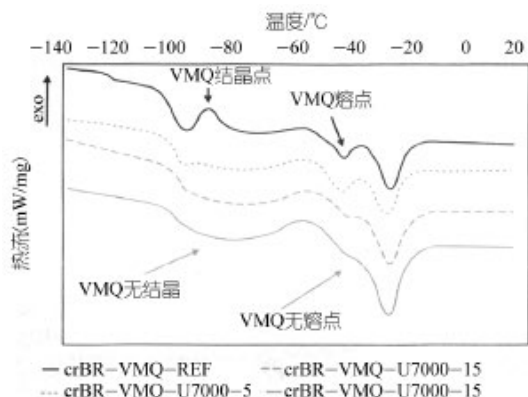


图3 BR-VMQ硫化胶的DSC热曲线图; 未填充和填充了5、15或30份的二氧化硅

图3显示, 加入二氧化硅填料可减少或部分消除分散硅橡胶相的结晶。这一发现可能是由于在共混物中加入填料而产生的稀释效应。气相二氧化硅通常在硅橡胶配方中用作补强剂或增稠剂。它具有较高的比表面积, 可与硅聚合物基质产生良好的相互作用。硅橡胶具有独特的化学结构, 其骨架由硅原子和氧原子交替组成, 与构成有机橡胶主链的碳-碳键相比, 硅橡胶的原子间距较大, 旋转能极低, 因此具有优异的柔韧性、耐热性和低温性能。二氧化硅的表面化学性质可通过硅醇($\text{Si}-\text{OH}$)基团与硅聚合物链形成强氢键。这种相互作用改善了硫化硅橡胶的补强性和机械性能, 还促进了良好的分散性和界面粘附性。

因此, 二氧化硅团簇/颗粒会阻碍硅橡胶结晶结构的形成, 该结构由薄片和球状颗粒组成。有关硅酮-丁

二烯橡胶共混物的文献结果证实, 二氧化硅团簇主要以分散相的形式存在于硅橡胶的丁二烯橡胶基体中, 尤其是在共混聚合物的界面处。这可能就是为什么BR的晶化和熔化峰仍然清晰可见的原因, 因为硅在BR相中的干扰较少。出于后一个原因, 通过添加硅橡胶, 降低了块状化合物中的聚合物比例。硅橡胶在混合物中的添加量仅为20份。随着二氧化硅含量的增加, 未结合的硅橡胶含量与未结合的BR含量相比明显减少。因此, 白藜芦醇可观察到清晰的结晶和熔化峰, 而硅橡胶则相对不明显。

还有一种避免BR结晶的方法, 即合成具有不同数量的各种构型的聚合物(顺式、反式或乙烯基)的弹性体大分子。在钨催化的BR中, 顺式聚合物的含量非常高, 达到96%以上, 这有利于BR结晶。将聚合催化剂改为锂后, 顺式聚合体的含量为中等, 而反式聚合体和乙烯基聚合体的含量较高。这样, BR大分子的结构规整性大大降低, 导致无法结晶。对使用钨催化剂(丁腈橡胶CB1220)或锂催化剂(丁腈橡胶CB380)合成的两种牌号的丁腈橡胶进行DSC分析, 就可以证明这一点(图4)。BunaCB380中较低的顺式聚合物含量导致其无法结晶, 但也使其 T_g 上升了约 10°C 。从火星应用的角度来看, 这又是一个负面影响, 因为火星应用需要非常低的 T_g 值。

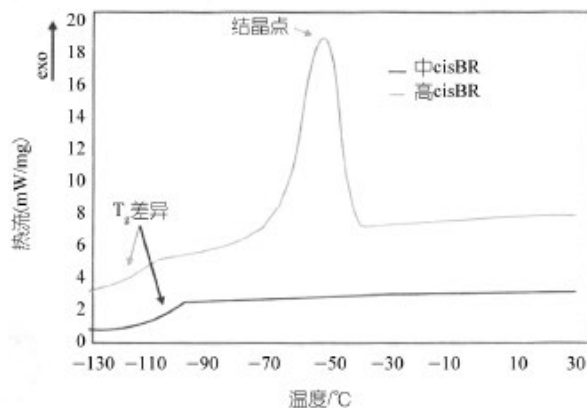


图4 两种不同丁二烯橡胶的DSC热曲线图: 高顺式钨丁二烯橡胶和中顺式锂丁二烯橡胶

将这两种方法结合起来是设计火星密封应用橡胶的一种前瞻性解决方案。成功消除BR-VMQ共混胶中的结晶现象, 可产生一个宽而稳定的橡胶高原, 覆盖火星上大部分的日温差。对amBR-VMQ-N330-30样

品进行的动态机械分析 (DMA) 证明了这一点, 该样品含有中等顺式BR和30份的炭黑 (CB), 用于在其表面吸附VMQ大分子, 从而防止其结晶 (图5)。正如文献所报道的那样, 炭黑具有与二氧化硅类似的作用, 能够吸附硅橡胶大分子, 防止其结晶, 并为BR/VMQ共混胶提供更好的机械性能。

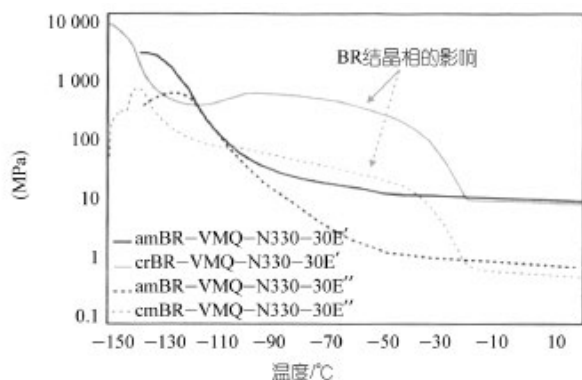


图5 amBR-VMQ-N330-30和crBR-VMQ-N330-30胶料的DMA分析图, 显示其储存 (E') 和损耗 (E'') 模量

相比之下, 基于高顺式BR牌号的crBR-VMQ-N330-30样品在冷结晶和晶粒熔化之间的温度范围内显示出存储 (E') 和损耗 (E'') 模量值的显著增加, 这是由于晶体-晶体滑移效应导致单晶在外加应变场中发生变形, 从而产生高能耗。

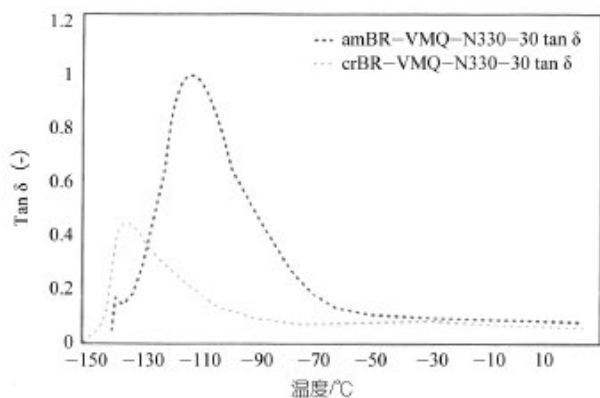


图6 amBR-VMQ-N330-30和crBR-VMQ-N330-30化合物的DMA分析图, 显示其损耗因子 ($\tan \delta$)

然而, 橡胶不仅在密封应用中发挥着主要作用。轮胎和减震器、宇航服鞋底和输电电缆盖的开发也具有重要的实际意义。然而, 在所有这些应用中, 橡胶大分子的结晶即使存在, 也是一个小问题。例如, 结

晶相只会对损耗因子值产生轻微影响 (图6)。事实上, 结晶相的形成可能对许多应用有利。结晶相的存在通过增加橡胶在伸长过程中的模量来影响橡胶的机械性能, 这可能会带来更好的耐久性和耐磨性, 从而延长橡胶轮胎、鞋底或电缆盖的使用寿命。结晶高顺式BR的 T_g 较低, 因此在选择BR/VMQ混合物的BR类型时, 最好仔细考虑该橡胶部件在火星上的最终用途。

3 聚合物: 太空污染物

火星之旅本身就是一次极具挑战性的冒险: 长达六个月的真空太空之旅, 完全暴露在太阳和银河辐射以及巨大的温差之下。在这样的环境中, 聚合物的一种特殊性质开始发挥关键作用, 即放气。放气是指从聚合物材料的主体中释放出挥发性微粒, 这些微粒会吸附在周围元素的表面, 从而污染周围的所有元素。因此, 聚合物放气会对航天器使用的敏感设备造成严重威胁, 例如会影响负责导航的光学传感器。

为防止出现这种情况, 所有在太空中使用的聚合物材料和黏合剂都要根据美国宇航局制定的ASTME595标准进行测试。该标准详细描述了材料在真空中受热时的放气测试。释放出的挥发物会被量化并收集起来做进一步的化学分析。根据该测试结果, 聚合物材料可用于太空应用。实际上, 最终用户决定接受或拒绝接受测试材料的标准。不过, 从历史上看, 总质量损失为1.00%, 收集的挥发性可凝结物质为0.10%。

聚合物材料中存在不同来源的挥发性物质。它们可能是聚合反应的残留物, 如溶剂、引发剂、抑制剂、催化剂等。它们也可能来自聚合物材料的复合、加工和成型阶段, 如抗氧化剂、加工助剂、脱模剂、增塑剂、硫化剂、偶联剂等。最后, 它们可能是在太空中由高温、辐射或化学反应引发的聚合物链降解或解聚的产物; 例如, 由地球周围的原子氧引发的降解或解聚。由于潜在的挥发性物质来源种类繁多, 为太空应用设计的聚合物材料在应用前通常要经过额外处理以去除挥发性物质。这通常需要在真空室中进行脱气处理, 并伴有加热。只有经过这样的处理, 聚合物材料才可用于太空。

有鉴于此, 在火星上使用橡胶需要特殊的设计,

这不仅是因为要在完全真空的情况下在火星上进行长达6个月的旅行，还因为火星表面的低压也可能引发挥发性成分的放气。与其他高分子材料相比，橡胶化合物含有大量的油，用于改善补强填料和其他一些添加剂的结合。而补强填料是为橡胶提供令人满意的机械和动态性能所必需的。这些油相对易挥发，因此在太空旅行或在火星上使用橡胶时可能会释放气体。然而，如果不添加油，就不可能在橡胶化合物中加入大量的补强填料。因此，有必要找到一种合适的油类替代品，既能加入填料，又不会造成放气威胁。

树脂是目前研究的可在橡胶配方中替代油的主要添加剂类型之一。树脂的使用带来了许多可改善橡胶性能的有利特性，如提高拉伸模量或增强橡胶与填料的相互作用。从本质上讲，树脂的聚合物结构并不易挥发。然而，由于树脂的 T_g 较高，且与橡胶大分子的混溶性相对较好，因此添加树脂会导致橡胶化合物的总 T_g 增加。从火星应用的角度来看，这是一种负面影响，可能会对树脂在未来火星橡胶中的潜在使用产生决定性影响。

液态橡胶是其他类型的添加剂，可用作油的替代品，其化学性质与橡胶大分子相似，只是分子量低得多。当液体橡胶用作高分子量类似物的添加剂时，会表现出所需的热力学混溶性，并可作为加工助剂，支持填料的加入并改变橡胶化合物的各种性能。如果液体橡胶中的分子结构与高分子量橡胶中的分子结构相似，则添加液体橡胶不会改变橡胶复合物的 T_g 值。

此外，还有各种类型的液体橡胶可供选择，通常包括化学改性等级（通常是端链硅烷化、羟基化或主链马来化，以提供更亲水的化学结构），可定制橡胶的特性；例如，通过改善极性填料的分散性，否则极性填料将与橡胶基体不相容。与目前使用的油相比，液体橡胶的唯一缺点是粘度较高，因此在支持填料加入方面效果较差。

最后，离子液体由于阳离子和阴离子之间的强离子键而具有极低的蒸气压，因此可被视为火星橡胶中

的潜在油剂。离子液体是最近才引入橡胶化合物的添加剂。然而，由于其化学结构包括极性（离子）和非极性（碳氢化合物）部分，它们已被证明是填充剂的有效耦合剂。此外，根据其化学结构，它们还会影响橡胶硫化动力学。更有利的是，由于分子量低，它们似乎不会增加橡胶化合物的 T_g 。与液态橡胶和树脂相比，它们的蒸汽压很低，粘度也较低，因此很有希望取代火星橡胶化合物中的油。

4 总结

本文讨论了为火星应用开发橡胶的细节。火星的外星气候要求在橡胶设计中采用自下而上的方法，以开发出能够承受火星条件的高性能橡胶。由于日温差较大，因此需要使用具有高原橡胶动态特性的橡胶，其温差范围可达100 K。到达火星表面的太阳和银河辐射剂量很大，因此必须提高橡胶的抗辐射能力。本文的主要重点是讨论橡胶分子结晶的影响及其可能的弊端缓解，以及寻找防止橡胶化合物放气的潜在油替代品。前一个主题对于橡胶在火星上的密封应用至关重要，因为结晶会导致材料收缩和变硬，从而影响其密封性能。

根据BR-VMQ共混胶的实例证明，在具有相分离的橡胶混合物中使用增强过滤剂可减少/消除分散硅橡胶的结晶。尽管如此，在非密封应用中，使用会结晶的橡胶仍然大有可为。在前往火星的太空旅程中，放气是一个重要的材料特征，释放出的挥发性物质可能会吸附在重要的传感器上，干扰其工作，导致危险情况的发生，同时也会对橡胶的性能产生负面影响。

根据文献资料，本文讨论了在橡胶配方中替代挥发油的三种可行替代品：树脂、液体橡胶或离子液体。在这些替代品中，离子液体似乎最有前途，但在橡胶技术领域的研究却最少。基于这些有前景的结果和未来研究的巨大潜力，将参照红4火星项目进一步开发和研究BR/VMQ共混胶。

