

• 化学工程与材料工程 •

DOI:10.15961/j.jsuese.201801148

基于插值和时温叠加原理的橡胶老化寿命预测方法

刘巧斌¹, 史文库¹, 陈志勇^{1*}, 闵海涛¹, 章彤², 陈科²

(1. 吉林大学汽车仿真与控制国家重点实验室, 吉林 长春 130022; 2. 南京汽车集团有限公司汽车工程研究院, 江苏 南京 211103)

摘要:老化性能衰退建模与寿命预测是橡胶等高分子材料腐蚀和防护领域的研究重点之一, 探索新型预测理论与方法在橡胶加速老化寿命预报中的应用, 能够为橡胶件的性能监测、维护和更换提供理论依据和参考。传统的高分子材料老化建模方法存在模型依赖性强、参数识别难度高和精度不足等弊端。为了快速地对常温下橡胶的老化性能衰退规律进行准确的预测和评估, 以室内高温加速老化数据为基础, 提出采用插值的方法计算各不同加速温度下的伪失效寿命, 在获得的伪失效寿命数据组的基础上, 计算了各加速温度相对最低加速温度的性能衰退平移因子。进一步分析发现平移因子满足阿累尼乌斯方程, 且各高温下加速老化的数据可以根据平移因子转换至参考温度下。在建立阿累尼乌斯加速模型的基础上, 应用时温叠加原理, 通过高温平移因子的线性外推获得常温下的平移因子, 从而建立了常温下橡胶的老化性能衰退预测方程, 并与实测常温下的橡胶老化性能衰退数据进行了对比。结果表明, 综合应用插值法和时温叠加原理可以对橡胶加速老化数据进行快速处理, 且由加速数据外推获得的常温性能衰退量与真实值的比较可知, 结果均分布在2倍分散线以内, 很好地满足了工程上的使用要求。其结果可为相关高分子材料加速老化数据处理与寿命预测提供参考。

关键词:橡胶; 性能退化; 加速老化; 时温叠加; 寿命预测

中图分类号: TQ330.1

文献标志码: A

文章编号: 2096-3246(2019)04-0217-05

Rubber Aging Life Prediction Method Based on Time-temperature Superposition Principle and Interpolation

LIU Qiaobin¹, SHI Wenku¹, CHEN Zhiyong^{1*}, MIN Haitao¹, ZHANG Tong², CHEN Ke²

(1. State Key Lab. of Automobile Simulation and Control, Jilin Univ., Changchun 130022, China;

2. Automotive Eng. Research Inst., Nanjing Automobile Group Co., Nanjing 211103, China)

Abstract: It is one of the research focuses to study the aging performance degradation modeling and life prediction methods in the field of corrosion and protection for rubber and other polymer materials. Theoretical basis and reference would be provided for performance monitoring, maintenance and replacement of rubber parts through exploring the application of newly developed reliability theory, such as accelerated aging method. The traditional aging modeling method of polymer materials contains the disadvantages of strong model dependence, high difficulty in parameter identification and insufficient precision. In order to accurately predict and evaluate the aging degradation law of rubber at room temperature, the interpolation method was used to calculate the pseudo-failure life at different acceleration temperatures through analyzing indoor high temperature accelerated aging data. The performance degradation shift factors of each acceleration temperature relative to the minimum acceleration temperature were calculated according to the data set. It was found in further research that the shift factors satisfies the Arrhenius equation, and the data of accelerated aging at each high temperature could be converted to the reference temperature according to the shift factors. The principle of temperature superposition was applied by the established acceleration model, and the shift factor at room temperature was obtained by the linear extrapolation of the high temperature shift factors, thus the prediction equation for the aging performance degradation of rubber at normal temperature was developed, with which the accuracy was verified through the comparison with measured data. The results showed that the rubber accelerated aging data would be quickly processed by the proposed integrated method, and the normal temperature performance degradation

收稿日期: 2018-10-18

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFB0106200)

作者简介: 刘巧斌(1992—), 男, 博士生。研究方向: 汽车用橡胶材料。E-mail: 1006525594@qq.com

* 通信联系人 E-mail: chen_zy@jlu.edu.cn

网络出版时间: 2019-06-18 17:46:17

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1773.TB.20190618.1015.004.html>

<http://jsuese.ijournals.cn>

<http://jsuese.scu.edu.cn>

result obtained by the proposed method is distributed in the two times dispersion line compared to measurement data, which meet the engineering requirements. This paper can provide reference for accelerated aging data processing and life prediction of related polymer materials.

Key words: rubber; performance degradation; accelerated aging; time-temperature superposition; life prediction

橡胶材料广泛应用于减振、绝缘和密封等领域,由于受到光照、温度、湿度、盐雾、臭氧、油液和机械应力等外界环境的影响,橡胶元件的力学性能出现了衰退,逐渐丧失了使用价值,即发生了橡胶老化现象,往往会造成不可挽回的损失。因此,针对不同配方、硫化工艺和结构尺寸的橡胶产品开展环境老化研究,深入探索加速老化试验方法和老化寿命预报理论,提出橡胶产品的抗老化防护新方法,具有重要的理论意义和实际工程价值^[1-4]。

国内外对于橡胶材料及元件的老化进行了大量的研究,可以总结为老化微观机理研究、宏观力学性能分析、加速老化寿命预测和防老化防护方法等4个方面的内容。孙秀茹等^[5]采用热空气老化方法对氟硅橡胶的老化性能进行了研究,发现氟硅橡胶高温老化的非阿累尼乌斯行为。丁玲等^[6]采用人工紫外加速老化方法对天然橡胶的老化性能进行了研究,发现了人工紫外加速老化和自然老化之间的相关性。吴德权等^[7]应用BP神经网络模型,建立了三元乙丙橡胶在中国的自然老化分布预测图。沈尔明等^[8]研究了丁腈胶、氟橡胶和氟硅橡胶3种不同橡胶的湿热老化,得出了丁腈胶的耐湿性能最好,氟硅橡胶的耐湿性能最差的结论。杨晓红等^[9]研究了硫化体系对三元乙丙橡胶老化性能的影响,得到了过氧化物硫化体系可以增加三元乙丙胶的耐热性,却造成其老化性能劣化的结论。杨璇等^[10]采用紫外-盐雾循环加速老化试验模拟海洋环境中的三元乙丙橡胶老化行为,揭示了该橡胶在海洋大气环境中老化的机理。Yang等^[11]研究了纳米氧化锌添加剂对天然胶老化性能的有益提升作用。

橡胶加速老化和寿命预测方法的研究仍有待深入开展,对不同加速老化条件下的数据与自然老化的相关性进行分析,探索新型预测理论与方法在橡胶老化寿命预报中的应用,能够为橡胶件的性能监测、维护和更换提供理论依据和参考。

作者以8106乙丙橡胶的热氧加速老化和自然老化数据为依据,采用压缩永久变形量为老化性能评价指标,应用时温叠加原理建立橡胶老化的数学模型,采用高温老化数据对常温下自然老化寿命进行了预测,并与实测自然老化寿命对比,验证模型的准确性。

1 橡胶人工加速老化试验

橡胶的热空气加速老化是最常用的人工加速老

化方法,橡胶热空气老化的具体实施过程是依据《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》(GB/T 3512—2014)的规定进行的。为提高高温数据外推至室温老化数据的精度,橡胶高温加速老化应至少在4个不同的高温下进行。橡胶高温加速老化试验是假定橡胶材料服从阿累尼乌斯定律,即橡胶材料的热氧老化速率与温度的倒数呈指数关系,随着温度的升高,化学反应速率呈现出指数级增长,不同温度下的活化能被认为是相同的^[12-15]。为了减小扩散限制氧化现象对热氧老化速率的影响,样件尺寸不宜过大。为保证高温加速老化下的老化机理与自然老化机理一致,热空气加速老化的试验温度应小于该种类型橡胶的最高使用温度。

橡胶老化的宏观性能评价指标有扯断伸长率、拉伸截面收缩率、拉伸强度、拉伸模量、硬度和压缩永久变形率等。橡胶老化在微观机理上表现为高分子链的交联和长链的断裂,以及内部孔洞、裂纹的扩展,最终导致材料失去原有的弹性。目前,常用的橡胶老化微观性能检测设备有扫描电子显微镜、光学显微镜、傅里叶红外光谱仪、热重分析仪、核磁共振仪和差示扫描仪等。

对于所研究的密封用橡胶,由于其正常工作时处于压缩状态,故采用压缩永久变形率来衡量其老化程度是最合适的。压缩永久变形的测量依据《硫化橡胶或热塑性橡胶压缩永久变形的测定》(GB/T 7759—2015)的规定进行。压缩永久变形率 ε 的表达式如下:

$$\varepsilon = \frac{h_0 - h_1}{h_0 - h_r} \times 100\% \quad (1)$$

式中, h_0 为未老化样件的高度, h_r 为限制器高度, h_1 为老化后样件的高度。

2 时温叠加原理与橡胶老化寿命建模

所谓的时温叠加原理是根据化学反应的时间和温度可以相互等效的规律而建立起来的,即采用高温来换取反应时间,加快化学反应的速率,实现在短时间内获取材料的性能衰退规律^[12]。

根据阿累尼乌斯方程,橡胶热氧老化速率 k 满足:

$$k = e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2)$$

式中: E_a 为化学反应活化能, J/mol; R 为理想气体常数, J/(K·mol); T 为试验温度, K。

选定一个参考温度 T_0 ,则温度 T_1 下的化学反应速

率相对参考温度 T_0 的倍数可由式(2)求出,定义这个倍数为平移因子 a_T ,则:

$$a_T = e^{\frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{RT_0}} \quad (3)$$

对式(3)两边取对数,可得:

$$\lg a_T = \left(\frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{RT_0} \right) \lg e = \frac{a}{T_1} - \frac{a}{T_0} \quad (4)$$

式中, a 为常数, e 是自然对数的底数。由式(4)可知,不同温度下的平移因子的对数与温度的倒数呈线性关系。

由实测高温加速老化数据,通过插值法可以计算各不同温度下性能衰退至临界值时的老化时间,通过计算参考温度与各老化温度下的老化时间比值,即可获得该温度下的平移因子。通过实测不同温度下加速老化的平移因子的拟合,可以获得平移因子随温度的变化方程,从而外推计算获得室温下老化时的平移因子。综上所述,根据时温叠加原理和插值法预测室温下老化寿命的流程如图1所示。

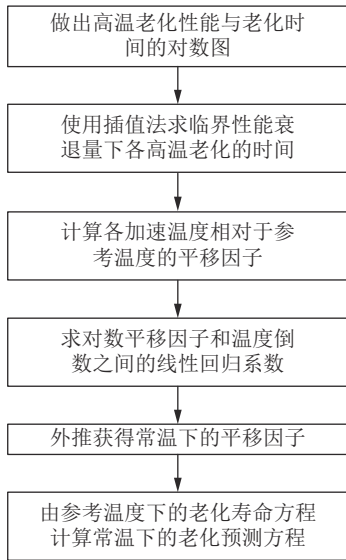


图1 插值法和时温叠加原理的橡胶老化寿命预测

Fig. 1 Prediction of rubber aging life by interpolation method and time-temperature superposition principle

3 实例分析

以运载火箭常用的8106乙丙橡胶密封材料的自然老化和热空气加速老化数据为例,运用所述的时温叠加原理对其贮存寿命进行预测。

表1为25℃下的自然老化时间与压缩永久变形率的数据,以及80、90、100和110℃共4组不同温度下的高温加速老化时间与压缩永久变形率数据^[16]。

选取80℃为参考温度,则80℃下的平移因子定义为1。取老化的临界性能参数变化量为压缩永久变

表1 8106乙丙橡胶自然老化与高温加速老化数据
Tab. 1 Natural aging and high temperature accelerated aging data of 8106 ethylene propylene rubber

分组	温度/℃	序号	老化时间/d	压缩永久变形/%
第1组	25	1	71	3.64
		2	926	24.11
		3	1 143	28.94
		4	2 486	33.22
		5	3 491	51.47
		6	8 289	66.44
第2组	80	1	0.25	18.0
		2	1.00	24.3
		3	1.67	29.6
		4	3.46	40.1
		5	6.71	48.5
		6	10.71	53.1
		7	16.71	57.5
		8	25.71	62.8
第3组	90	1	0.42	24.4
		2	0.75	35.3
		3	1.50	41.9
		4	3.0	50.7
		5	5.0	58.0
		6	9.0	65.0
		7	14.0	69.1
		8	25.0	77.3
第4组	100	1	0.25	30.9
		2	0.83	43.7
		3	1.58	52.9
		4	2.58	59.3
		5	4.08	63.9
		6	7.08	73.3
		7	12.08	79.0
		8	21.08	84.3
第5组	110	1.0	0.17	29.2
		2	0.5	49.3
		3	1.0	58.6
		4	2.0	69.4
		5	4.0	74.1
		6	8.0	80.1
		7	14.0	86.2

形达到60%,分别计算4组加速温度下的临界老化时间,将80℃下的临界老化时间除以各温度下的临界老化时间,获得各温度下的平移因子。

图2为各温度下的平移因子,由平移因子外推,计算得到室温(25℃)下的平移因子为0.024 897。

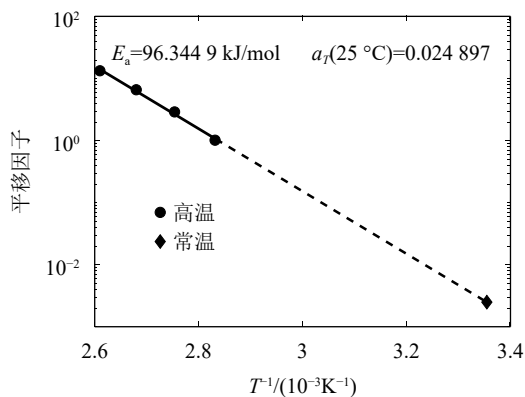


图 2 各温度下的平移因子

Fig. 2 Shift factors at each temperature

图3为根据平移因子将高温下加速老化数据同时平移至80 °C后的数据分布情况,由图3可知,平移后的数据线性度较高,说明各加速温度下的橡胶老化机理未发生改变,通过时温叠加原理进行橡胶老化寿命的预测是可行的。

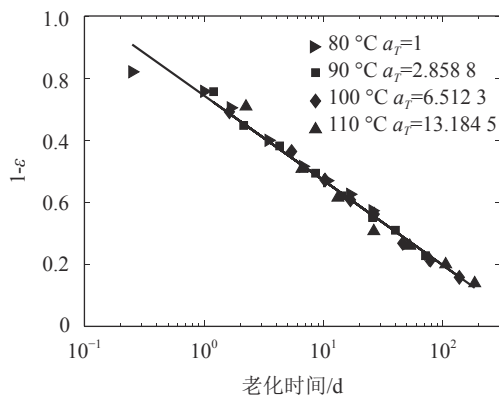


图 3 平移至参考温度下的老化性能变化

Fig. 3 Variation of aging performance shifted to reference temperature

图4为各加速温度下的老化数据图和由时温叠加原理推算出的室温下的老化曲线。由图4可知,各加速温度下的老化曲线在对数坐标下为直线,且斜率基本相同,截距不同。造成斜率略有不同的原因是不同反应温度下的活化能略有区别,以及试验测量的误差引起的,在本文的研究中,忽略这两方面的影响。由时温叠加原理计算出的平移因子可以确定常温下的直线截距,从而获得常温下的老化寿命预测方程。

图5为由时温叠加原理预测的老化寿命与实测寿命的对比。由图5可知,预测的寿命分布在2倍分散线内,满足工程上对寿命预测所提出的精度要求。值得说明的是,常温下的预测曲线并不是单独某一高温下的加速曲线直接平移的,而是所有加速温度下的曲线先平移至参考温度下,再对所有平移至参考

温度下的曲线回归获得的综合曲线,再外推平移至常温下。这样做,综合了各温度的数据,充分利用了所有数据,且能够使得外推后数据的平均误差最小。

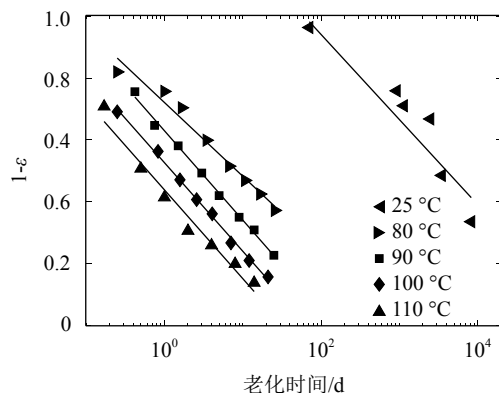


图 4 各温度下实测老化数据对比

Fig. 4 Comparison of aging data at various temperatures

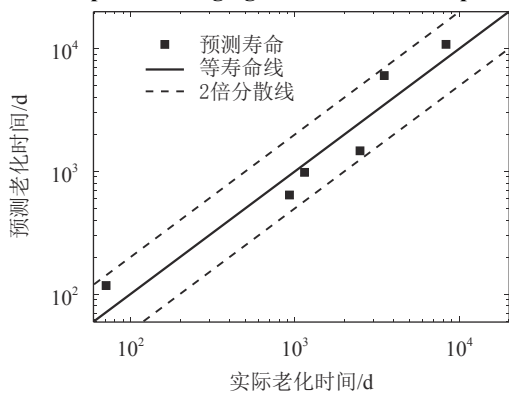


图 5 自然老化预测与实测数据分布

Fig. 5 Predicted and measured data of natural aging

4 结论与展望

根据插值法和时温叠加原理由高温加速老化数据外推获得了常温下橡胶老化的平移因子,并建立了常温下橡胶的贮存寿命评估方程。在此基础上,对常温下的贮存寿命进行预测,并与自然老化寿命对比。结果表明:预测寿命分布在2倍分散线以内,满足工程使用要求。

下一步的研究方向有,引入步进加速老化试验方法,考虑多种因素的加速老化试验,考虑不同温度下的老化寿命统计分布特性的影响,进一步完善橡胶老化性能评价指标,开展橡胶老化微观机理和宏观力学性能衰退之间量化规律性分析,应用神经网络、支持向量机、随机森林等机器学习方法建立橡胶的老化寿命预测模型等方面的研究。

参考文献:

- [1] Huang Yajiang, Ye Lin, Liao Xia, et al. New progress in aging, life prediction and prevention of polymer materials under complex conditions[J]. *Polymer Bulletin*, 2017(10):

- 52-63.[黄亚江,叶林,廖霞,等.复杂条件下高分子材料老化规律、寿命预测与防治研究新进展[J].*高分子通报*,2017(10):52-63.]
- [2] Wang Sijing,Xiong Jinping,Zuo Wei.Progress in rubber aging mechanism and research methods[J].*Ageing and Application of Composite Materials*,2009,38(2):23-33.[王思静,熊金平,左禹.橡胶老化机理与研究方法进展[J].*合成材料老化与应用*,2009,38(2):23-33.]
- [3] Bei Guangchang,Xie Faqin,Yao Xiaofei,et al.Overview of rubber aging and its protection technology[J].*Rubber Industry*,2013,60(1):58-61.[贝广常,谢发勤,姚小飞,等.橡胶老化及其防护技术的研究概况[J].*橡胶工业*,2013,60(1):58-61.]
- [4] Liu Xiaodan,Xie Junjie,Feng Zhixin,et al.Research progress on accelerated aging test and life prediction method for rubber materials[J].*Synthesis and Application of Synthetic Materials*,2014(1):69-73.[刘晓丹,谢俊杰,冯志新,等.橡胶材料加速老化试验与寿命预测方法研究进展[J].*合成材料老化与应用*,2014(1):69-73.]
- [5] Sun Xiuru,Xiong Ying,Guo Shaoyun.Non-arrhenius behavior of fluorosilicone rubber during hot air aging[J].*Polymer Science and Engineering*,2018(5):116-125.[孙秀茹,熊英,郭少云.氟硅橡胶热空气老化过程中的非阿累尼乌斯行为[J].*高分子材料科学与工程*,2018(5):116-125.]
- [6] Ding Ling,Li Zhihui,Yang Hui,et al.Aging mechanism of natural rubber[J].*Polymer Materials Science and Engineering*,2018(5):76-83.[丁玲,李志辉,杨慧,等.天然橡胶的老化机理[J].*高分子材料科学与工程*,2018(5):76-83.]
- [7] Wu Dequan,Gao Wei,Lu Lin,et al.National distribution prediction of aging and climate correlation and aging degree of EPDM rubber[J].*Journal of University of Science and Technology Beijing*,2016,38(10):1438-1446.[吴德权,高瑾,卢琳,等.三元乙丙橡胶老化与气候关联性及其老化程度全国分布预测[J].*北京科技大学学报*,2016,38(10):1438-1446.]
- [8] Shen Erming,Li Xiaoxin,Wang Zhihong,et al.Analysis of hygrothermal aging of rubber materials after long-term storage[J].*Journal of Materials Engineering*,2013(7):87-91.[沈尔明,李晓欣,王志宏,等.长期储存后橡胶材料湿热老化分析[J].*材料工程*,2013(7):87-91.]
- [9] Yang Xiaohong,Xu Jinsheng,Zhou Changsheng,et al.Mechanical properties of EPDM rubber after thermal aging[J].*Journal of Beijing Institute of Technology*,2017,37(2):126-130.[杨晓红,许进升,周长省,等.三元乙丙橡胶热氧老化后的力学性能[J].*北京理工大学学报*,2017,37(2):126-130.]
- [10] Yang Wei,Gao Wei,Li Xiaogang,et al.Comparative study on indoor and outdoor apparent aging properties of EPDM rubber in atmospheric atmosphere[J].*Journal of University of Science and Technology Beijing*,2011,33(10):1270-1274.[杨璇,高瑾,李晓刚,等.EPDM橡胶海洋大气环境室内外表观老化性能的对比研究[J].*北京科技大学学报*,2011,33(10):1270-1274.]
- [11] Yong H L,Cho M,Nam J D,et al.Effect of ZnO particle sizes on thermal aging behavior of natural rubber vulcanizates[J].*Polymer Degradation & Stability*,2018,148:50-55.
- [12] Gillen K T,Bernstein R,Celina M.Challenges of accelerated aging techniques for elastomer lifetime predictions[J].*Rubber Chemistry and Technology*,2015,88:1-27.
- [13] Rodionova O Y,Pomerantsev A L.Prediction of rubber stability by accelerated aging test modeling[J].*Journal of Applied Polymer Science*,2010,95(5):1275-1284.
- [14] Liu X,Zhao J,Yang R,et al.Effect of lubricating oil on thermal aging of nitrile rubber[J].*Polymer Degradation & Stability*,2018:151:s0141391018300739.
- [15] Zhang Z,Sun J,Lai Y,et al.Effects of thermal aging on uniaxial ratcheting behavior of vulcanised natural rubber[J].*Polymer Testing*,2018,70:102-110.
- [16] Zhou Xin,Ding Xiaojun,Wei Wei.Accuracy of accelerated aging test method for evaluating the storage life of typical rubber sealing materials[J].*Spacecraft Environmental Engineering*,2014,31(3):287-291.[周鑫,丁孝均,魏威.加速老化试验方法评估典型橡胶密封材料贮存寿命的准确性研究[J].*航天器环境工程*,2014,31(3):287-291.]

(编辑 黄小川)

引用格式: Liu Qiaobin, Shi Wenku, Chen Zhiyong, et al. Rubber aging life prediction method based on time-temperature superposition principle and interpolation[J]. *Advanced Engineering Sciences*, 2019, 51(4): 217-221. [刘巧斌, 史文库, 陈志勇, 等. 基于插值和时温叠加原理的橡胶老化寿命预测方法[J]. *工程科学与技术*, 2019, 51(4): 217-221.]