

橡胶材料加速老化实验及寿命评估模型的研究进展

肖鑫^{1,2} 赵云峰² 许文² 詹茂盛¹

(1 北京航空航天大学材料科学与工程学院,北京 100083)

(2 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 简要概述了橡胶材料在承载及非承载状态下,加速老化试验方法及其测试手段的新进展;总结了橡胶材料寿命评估模型在计算机仿真、动力学及本构和唯象模型领域的新进展。

关键词 橡胶,加速老化,寿命评估

Research Progress on Accelerated Aging and Life Prediction Model for Rubber Material

Xiao Xin^{1,2} Zhao Yunfeng² Xu Wen² Zhan Maosheng¹

(1 School of Material Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083)

(2 Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract Some new progress on accelerated aging experimental methods or testing technique for static or dynamic loading and unloading rubber material is briefly outlined. In the second part, some new creation of life prediction model for rubber in the field of computer simulation, dynamics, constitutive equation and phenomenological theory is also generalized.

Key words Rubber, Accelerated aging, Life prediction

1 前言

橡胶材料及其制品由于其独特、优异的性能,已被广泛应用于建筑、汽车、航天等多个领域。橡胶材料的缺点是易老化,且老化的周期长,人们不可能对橡胶材料或制品采用与其实际使用及贮存状况完全相同的条件来获得其老化数据。因此,较真实的模拟实际使用及贮存状况,即“加速但不“变质”的加速老化方法及寿命评估模型具有相当重要的应用价值。本文简要概述了近几年来橡胶材料研究中出现的一些加速老化方法及其寿命评估模型。

2 加速老化实验方法的新进展

烘箱加速老化和湿热老化是人们常用的加速老化方法。近些年来,国外出现了以计算机模拟环境作为老化媒介的有关研究,即“计算机老化箱”——通过向系统中输入已知的老化反应机理和分子结构参数来仿真研究橡胶材料的老化规律。该方法有利于研究各种老化影响因素的综合及协同作用,由于还不够成熟,对于含有大量活性填料的普通橡胶体系尚无

能为力。

2.1 非承载条件下的加速老化

Kenneth T. Gillen等^[1]研究了80~110℃下烘箱加速老化后的氯丁二烯电缆护套材料的断裂伸长率变化以及20~95℃的耗氧反应速率变化,发现由Arrhenius法叠加因子推得的耗氧反应活化能有一定程度的降低,如图1所示。

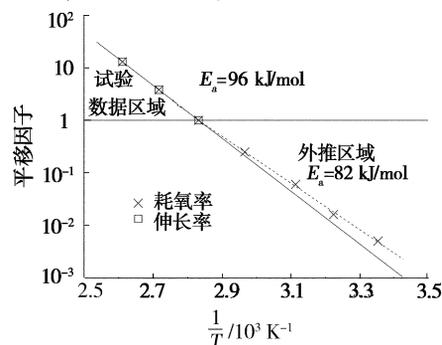


图1 平移因子与温度倒数的关系

Fig 1 Arrhenius plot of shift factors versus inverse aging temperature

收稿日期:2006-05-17;修回日期:2006-12-07

作者简介:肖鑫,1982年出生,硕士研究生,主要从事橡胶材料的老化研究

对比二氧化碳产生速率与氧气消耗速率的关系,发现 V_{CO_2}/V_{O_2} 由室温的 10% 上升至 90 的 25%, 表明二氧化碳生成反应在此温度范围有更高的反应活化能。该结果表明,在橡胶材料的寿命预测及加速老化试验手段上,耗氧速率测试是一个值得关注的方法。

M. M. Abdel - Aziz 等^[2]研究了烘箱 (100 下) 和氙灯加速老化条件下,不同抗氧剂及其含量对于辐射交联的乙丙橡胶 (EPDM) 老化性能的影响规律。结果表明:开始时少量加入抗氧剂可延缓老化速度及降低老化程度,但加入到一定量后会出现极值点。

M. Celina 等^[3]研究了在酸 - 辐射复合老化环境中,EPDM、聚烯烃等电缆光缆的老化规律。应用 K. T. Gillen 等^[4]提出的时 - 温 - 辐照等效原理 (即当辐照速率控制着引发氧化反应的能垒时,只要同时提高辐照速率和温度 y 倍,则总的降解反应速率亦提高 y 倍),且尽量减小氧化反应中的扩散控制效应 (DLO) 对于加速热老化反应的影响,依据文献 [5] 对样品的尺寸与形态做了严格的规定。结果表明:酸蒸汽是这些聚合物材料老化的一个关键因素,由该加速老化试验方法获得的试验结果可将这些聚合物材料的老化行为与性能变化规律成功外推至 10 ~ 15 a。Robert S. Maxwell 等^[6]研究了高能 Co - 60 的射线辐照环境中,以硅氧烷共聚物填充的室温硫化硅橡胶 RTV - 5370 的加速老化规律。对比 DMA、NMR 与溶胀试验的结果表明:由 NMR 试验结果经双指数衰减函数回归得到的松弛时间 T 与 DMA 测得的平衡态储能模量 G 之间具有良好的二段线形关系 (图 2),该结果暗示 NMR 试验可被用来替代一些不适合于溶胀试验 (如找不到良溶剂) 或不便于测定 DMA (刚性大) 的无定型聚合物样品的交联度和力学性能变化的研究试验。

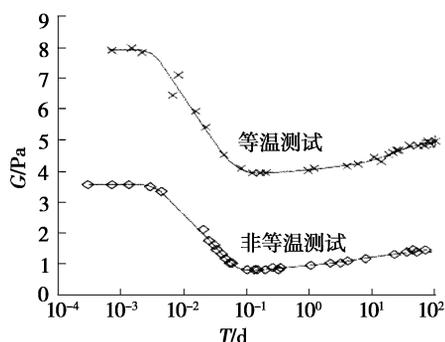


图 2 两种测试技术对橡胶压缩应力松弛测试的影响对比

Fig 2 Comparison of isothermal and an isothermal testing method to CSR testing

F. X. Perrin^[7]研究了人工加速气候循环条件下 (包括湿冷凝、盐雾、人工降雨、UV 照射、湿热老化及各试验的日循环和周循环) 的环氧 - 丙烯酸酯、

醇酸树脂以及氯代橡胶三种高分子涂层的老化规律。结果表明:环氧 - 丙烯酸酯和醇酸树脂老化过程中的羰基增长速率与 UV 照射的量呈直线关系,宏观上则表现为维氏硬度和光泽度与 UV 照射量呈直线关系。而氯代橡胶的降解机理却明显不同于前二者,表现出了与 SO_2 暴露环境下的化学降解具有一定的相关性。

2.2 承载条件下的加速老化

Bart J. LaCount 等^[8]在研究橡胶外胎老化时,自行设计并建造了一个模拟户外加速老化的试验箱。该老化箱以 6 h 为一个同步循环测试圈,包括热老化 (6 h)、臭氧老化 (6 h)、紫外 UV 老化 (4.5 h)、动态拉伸 (4.5 h) 以及水溶液老化 (0.5 h)。将该加速老化装置与传统的单因子循环老化 (水溶液腐蚀 1 h、动态臭氧老化 3 h、氧弹攻击 3 h、紫外老化 3 h) 的测试结果以及实际的户外老化结果进行了对比,得出了静态模量先缓慢上升而后下降的相似老化规律,证明了该加速老化装置及其实验步骤对模拟户外橡胶的动态承载老化有一定的合理性。

Kenneth T. Gillen 等^[9]采用等温测试手段,研究了压缩应力松弛 (CSR) 条件下的 A 型、B 型丁基胶 O 形环的老化规律。对传统的 CSR 方法作了两大改进:一是直接研究 O 形环的横断面老化情况 (使 DLO 效应最小化并且避免了繁琐的制样过程);二是采取相关的绝热措施,使得样品每次从老化箱取出后不必等其冷却而直接测量 (避免了温度下降和试样夹收缩所引发的测量应力时的波动)。两种方法结果 (见图 2),可以看出所得数据进行外推更加符合密封圈老化的实际情况;由超灵敏耗氧测试 (UOCM) 得到的数据进行 Arrhenius 外推得到的预测结果比用传统 CSR 外推与实际场暴露的数据更加接近,从而也证实了 UOCM 在橡胶承载加速老化研究中的可行性。

H. Hu^[10]采用瞬时蠕变测试技术,研究了一种橡胶基复合材料在湿度、温度作用下的物理老化规律。采用两种不同的测试条件:(1) 干燥试样在不同的等温条件下测试;(2) 湿度不同的试样在相同的等温条件 (23) 下测试。对比试样不同老化时间后的瞬时柔度,评估了湿度和温度两个老化因子在该型橡胶基复合材料物理老化过程中,对弹性模量和蠕变柔度影响的等效作用。结果表明:在模拟橡胶复杂及苛刻工况下的老化时,若能运用这样的等效作用,就可以用温度测试等效替代难以模拟的湿度测试,以此研究承载条件下橡胶的蠕变、松弛物理老化行为。

3 寿命评估模型的新进展

3.1 计算机仿真模拟模型

3.1.1 蒙特卡罗仿真模型

陈玉波等^[11]应用蒙特卡罗仿真模型对某气路系统的橡胶密封件寿命进行了评估,步骤如下:

(1)确定蒙特卡罗仿真的 r 值及步长,按蒙特卡罗抽样理论分别对各随机变量产生正态分布的随机数,计算每一个 r 值;

(2)代回 Arrhenius 经验公式中求出 K (老化速率常数)值,进而求得 \bar{t} 值 (老化残余变形积累分数),完成一次抽样计算;

(3)对取定的 r 值进行大量的循环抽样计算,得到多个 \bar{t} 值,求出 \bar{t} 的均值;

(4)对求得的 \bar{t} 值进行总体分布检验,获得 \bar{t} 的概率分布函数;

(5)分析 \bar{t} 的均值随时间的变化关系是否符合实际;

(6)在程序中设置一个循环,当 \bar{t} 的均值大于临界值时跳出,此时的时间 t_c 即为该置信度下的可靠寿命。

该寿命评估模型避免了传统动力学模型的不足,其可靠性有待进一步试验证实。

3.1.2 人工神经网络模型

方庆红等^[12]把人工神经网络模型应用在了丁基硫化胶的老化性能预测研究中,以胶料的硫化条件、老化温度及时间为输入参数,以老化前后的扯断强度比、扯断伸长率比和定伸强度为输出参数,采用了多层向前的 BP 神经网络系统,从而建立起了橡胶老化的预测模型。结果表明,以温度、时间为输入参数的模型作出的预测结果与实验结果吻合。阳范文^[13]指出,运用人工神经网络模型对橡胶的性能作出预测有以下四大优点:(1)通过训练网络,可学习隐藏在输入与输出之间的关系,易于解决输入、输出间的非线性关系问题;(2)容错能力强,可区分研究过程中的规律与噪音;(3)数据利用效率高,可采用补充试验的结果对网络进一步训练;(4)神经网络采用矩阵运算,适用于处理多输入-多输出的复杂函数问题。

3.2 动力学曲线模型

从 20 世纪 50 年代中期,人们就开始了关于橡胶材料寿命评估工作的动力学曲线模型的研究,目前广为使用的有已形成相关国标与军标的 Arrhenius 速率常数经验模型外推法等。但是,随着橡胶种类的增多及使用环境的日益复杂,先前的那些模型已不再适用;此外,人们也一直在努力将橡胶寿命评估的模型“模块化”,即对每一种橡胶或服役环境只需改变部分参数即可基本保留其模型的形式(强调通用性),人们又提出了一些新的寿命评估模型。

3.2.1 P-T-t 三元函数模型

李咏今^[14-15]提出了一个三元函数模型

$$\lg[\pm \lg(P/B)] = B_0 + B_1/T + B_2 \lg t \quad (1)$$

式中: B 、 B_0 、 B_1 和 B_2 均为模型参数; P 为性能指标; t 为老化时间; T 为加速老化的温度。作者利用此模型对多种类型的橡胶材料,在确保老化机理相同的温度范围内,对多个温度下任意时间的性能作了预测并且与实际的贮存老化结果及文献[16]数据进行了对照,结果吻合较好。

3.2.2 S型曲线模型法

Witczak等^[17]于 1996 年将 S 形曲线模型应用于沥青材料老化过程中硬度预测及损伤评估;Pellinen^[18]将该模型应用于沥青混合物的长时标动态模量曲线的拟合,取得了很好的置信度,并指出可将该模型推广到包括橡胶材料在内的各种线形黏弹性材料的力学性能曲线的拟合与预测。该模型的核心公式为:

$$y = \frac{y_0}{1 + \exp(-x)} \quad (2)$$

式中, y 为某时刻(或频率)的力学性能, x 为时间, y_0 为最小力学性能值, y_{max} 为力学性能值的范围, α 、 β 则为曲线形状的控制参数。

3.2.3 老化损伤因子模型

袁立明等^[19]在研究纤维增强橡胶基密封材料的老化寿命时,提出了一个联系失效判据、老化损伤因子、温度以及时间的寿命评估模型。涉及的公式如下:

$$f = \frac{S_2}{S_1} \quad (3)$$

$$f = D \cdot \exp(-kt^n) = D \cdot \exp[-A \cdot \exp(\frac{B}{T})t^n] \quad (4)$$

$$\frac{L_v}{L_0} = f_v \quad (5)$$

式中: f 为老化因子, S 为密度, S 为横向拉伸强度, T 为老化温度, D 、 A 、 B 、 N 为与老化无关的常数(可由回归得到), L 为泄漏率, k 为指数因子,下角标 1、2 分别代表老化前、后,下角标 v 、0 分别代表失效与初始态。

应用该模型的方法是:首先通过加速老化测得一系列老化温度下的性能变化值 f 与 S ,按式(5)求得失效时的临界老化损伤因子,根据式(3)求得各温度下的老化损伤因子,按照式(4)对老化损伤因子进行回归求得 D 、 A 、 B 、 N 参数,从而获得了 f - t 的函数关系式,将临界老化损伤因子代入式(4)求得时间 t_c ,即为该橡胶材料在使用工况下的老化寿命。

3.2.4 应变能分数因子模型

Amis U. Paeglis^[20]提出了一个描述橡胶老化变化规律的新概念——应变能分数因子。与以往只用某单一性能(如强度、硬度)来表征老化规律不同,它是老化前后断裂强度与断裂伸长率两个性能因子乘

积的比值。运用该概念并结合 Arrhenius 速率常数公式, 推导得出了应变能分数因子寿命评估模型。模型的公式如下:

$$(TE)_f = \frac{(T_b \cdot E_b)_{aged}}{(T_b \cdot E_b)_{unaged}} \quad (6)$$

$$t = \frac{1/(TE)_f - 1/a}{A \exp(-E_a/RT)} \quad (7)$$

式中: $(TE)_f$ 为应变能分数因子, T_b 为断裂强度, E_b 为断裂伸长率, a 为 Arrhenius 速率常数公式回归截距; E_a 为老化反应的活化能, A 为常数参量, R 为气体常量, T 为外推寿命时的温度。

应用该公式对几种 EPDM 的老化规律进行了拟合与预测, 发现拟合的相关系数很高, 并且与预测结果相吻合。建议可应用该方法对其它弹性体的寿命作出预测与评估。

3.2.5 步进式磨损模型

Gillen 等^[21] 首先将 Palmgren - Mine 提出的主要用于预测金属及金属基复合材料疲劳寿命的步进磨损失效模型应用于环境温度下腈橡胶与 EPDM 的老化研究中。结果表明, 该模型预测的老化寿命与腈橡胶的实际情况相吻合, 但与 EPDM 的实际老化寿命存在偏差。

该模型的基础是累积损伤理论, 其基本原理是: 当材料在严格满足时温等效原理的温度范围内的某一初始温度下发生损伤后, 在该范围内改变温度, 则在第二个温度下的残余寿命与初始温度下的老化时间存在线性关系, 即有一种历史的累积效应。该模型的核心公式为:

$$t_w = \frac{1 - t_i}{a_{w,1}} \quad (8)$$

式中: t_w 为磨损温度 T_w 下的残余寿命, t_i 为初始老化温度 T_i 下的老化时间, $a_{w,1}$ 为初始老化温度 T_i 下的使用寿命, $a_{w,1}$ 为磨损温度 T_w 与初始老化温度 T_i 间老化寿命的平移因子。

3.3 本构及唯象模型

3.3.1 本构模型

本构模型, 是依据材料本身的分子结构及运动特点, 以分子运动学为理论基础, 研究材料变形的微观机理与宏观力学性能之间关系的一类模型。本构模型涉及有限元理论的多, 而周建平^[22] 则脱离了有限元理论的束缚, 从不可逆热力学和变形动力学理论出发推导出橡胶材料的应力松弛模量 - 时间方程:

$$E(t) = E_0 + \sum_{i=1}^4 E_i \cdot \exp(-t_i t) \quad (9)$$

式中: $1, 3$ 分别代表缠结链、交联链克服交联链运动的阻力, $2, 4$ 分别代表缠结链、交联链克服缠结链运动

的阻力, $E(t)$ 、 E_0 、 E_i 分别代表橡胶 t 时刻的模量和内部交联链与缠结链克服各自阻尼变形时的模量。

在推导过程中, 做了两个假设: (1) 橡胶分子应力松弛时仍然服从 Boltzmann 分布 (橡胶化学老化与松弛进行缓慢, 与热力学平衡偏差不大, 可视作准平衡态); (2) 橡胶松弛老化时分为物理缠结和化学交联链两种类型的分子运动形式。对于轻度交联橡胶, $2, 4 \gg 1, 3$, 分子链松弛主要是克服缠结链的阻力运动, 应力松弛的速度较快; 而对于高度交联橡胶, $2, 4 \ll 1, 3$, 分子链松弛主要是克服交联链的阻力运动, 应力松弛的速度非常缓慢。

3.3.2 唯象模型

唯象模型, 是不涉及分子的结构及运动机理, 只专注于分子运动产生的宏观现象并对现象作出解释与预测的一类模型, Maxwell 模型和 Kalven 模型都是典型代表。在橡胶的老化研究领域, 人们却很少用这两种经典模型来研究橡胶材料的松弛蠕变特性, 究其原因就是橡胶材料的松弛还不同于一般高聚物以物理松弛为主的老化机理, 橡胶的老化更大程度上是基于化学交联与降解反应所引发的松弛行为。熊传溪^[23] 从橡胶以化学松弛为主的老化机理及化学流变学的观点出发引入了相对化学应力松弛常数因子, 对 Maxwell 模型进行修正后推导得了可应用于橡胶材料老化研究的 Maxwell 修正模型:

$$\sigma / \sigma_0 = B \cdot \exp[-A(1 + k_c t)] \quad (10)$$

式中: A 为相对物理应力松弛速率常数, B 为相对化学应力松弛速率常数, t 为松弛时间, k_c 为化学反应速率常数, A 为化学反应类型常数, σ 为松弛应力, σ_0 为初始松弛应力。作者运用该模型对 NR、NBR 的压缩应力松弛数据进行了拟合, 得到的参数值所代表的物理意义与该橡胶的实际老化机理相吻合, 且预测结果也获得了较好的一致性。

4 结语

随着新型橡胶材料的不断出现以及橡胶制品贮存与服役条件的日益复杂化, 为改善实验室老化与橡胶材料实际贮存及使用老化的相关性, 人们提出了一些新的加速老化试验方法及相应的寿命评估模型, 出现了一些值得注意的发展趋势: (1) 加速老化试验的实验方案正由单因子、非同步、非承载老化向着多因子、同步循环、复杂承载老化的方向发展; (2) 加速老化试验的测试手段比以往更加灵敏和多样化; (3) 寿命评估模型摆脱了传统纯经验模型 (动力学曲线) 的束缚, 计算机技术的应用以及橡胶老化规律与机理的深入研究, 孕育出了一些新的值得关注的模型; (4) 以分子结构和老化机理为输入参数、可节省大量原材料及时间的“计算机老化箱”及其寿命评估技术应当

是未来加速老化与寿命评估研究的一个极具前途的发展发向。

在当前的老化研究及寿命评估工作中,存在以下问题:

(1)只重试验数据及现象,或只研究橡胶的分子老化机理,而很少将分别代表宏观性能的试验数据与代表微观结构的老化机理这两个层面的工作结合起来研究。

(2)加速老化试验的设计,特别是承载状态下的加速老化,更多的还是依赖于经验,缺乏有关的规范与标准指导,其结果的可比性与可参照性不强;

(3)寿命评估模型的研究中,仍然以动力学的经验模型为主,其他模型的合理性仍有待进一步的研究与检验。

参考文献

- 1 Gillen K T, Bemstein R, Celina M. Non-Arrhenius behavior for oxidative degradation of chlorosulfonated polyethylene materials *Polymer Degradation and Stability*, 2005; 87: 335 ~ 346
- 2 Abdel-Aziz M M, Basfar A A. Aging of ethylene-propylene diene rubber (EPDM) vulcanized by γ -radiation *Polymer Testing*, 2000; 19: 591 ~ 602
- 3 Celina M, Gillen K T, Mabne GM et al. Polymer materials and component evaluation in acidic-radiation environments *Radiation Physics and Chemistry*, 2001; 62: 153 ~ 161
- 4 Gillen K T, Clough R L. Time-temperature-dose rate superposition: A methodology for extrapolating accelerated radiation aging data to low dose rate conditions *Polymer Degradation and Stability*, 1989; 24: 137 ~ 168
- 5 Gillen K T, Clough R L. *Irradiation effects on polymers* London: Elsevier Applied Science, 1991: 157 ~ 223
- 6 Maxwell R S, Cohenour R, Sung W. The effects of γ -radiation on the thermal, mechanical, and segmental dynamics of a silica filled, room temperature vulcanized polysiloxane rubber *Polymer Degradation and Stability*, 2003; 80: 443 ~ 450
- 7 Perrin F X. Evaluation of accelerated weathering tests for three paint systems: a comparative study of their aging behavior *Polymer Degradation and Stability*, 2001; 72: 115 ~ 124
- 8 LaCount B J, Castro J M, Ignatz-Hoover F. Development of a service-simulating, accelerated aging test method for exterior tire rubber compounds II Design and development of an accelerated outdoor aging simulator *Polymer Degradation and Stability*, 2002; 75: 213 ~ 227
- 9 Gillen K T, Celina M, Bemstein R. Validation of improved methods for predicting long-term elastomeric seal lifetimes

from compression stress relaxation and oxygen consumption techniques *Polymer Degradation and Stability*, 2003; 82: 25 ~ 35

10 Hu H. The equivalence of moisture and temperature in physical aging of polymeric composite *Rubber Chemistry and Technology*, 2003; 76 (4): 785

11 陈玉波,汤建湘,张永敬.火箭发动机橡胶件贮存寿命的蒙特卡罗仿真. *上海航天*, 1999; 16 (5): 33 ~ 36

12 方庆红,连永祥,赵桂林等.基于BP人工神经网络的橡胶老化预报模型. *合成材料老化与应用*, 2003; 32 (2): 27 ~ 30

13 阳范文,赵耀明.神经网络用于高分子材料的性能预测与优化设计的研究进展. *计算机与应用化学*, 2001; 18 (2): 131 ~ 134

14 李咏今.现行橡胶及其制品贮存期快速测定方法的可靠性研究. *橡胶工业*, 1994; 41 (5): 289 ~ 296

15 李咏今.橡胶热老化定量和定性评定方法研究的进展. *特种橡胶制品*, 1996; 17 (6): 40 ~ 46

16 Juve A E et al. Effect of temperature on air ageing of rubber vulcanizates *Materials Research and Standards*, 1961; (7): 542

17 Fonseca O A, Witczak M W. A Prediction methodology for the dynamic modulus of in-place aged asphalt mixtures *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, 1996; (65): 234 ~ 245

18 Pellinen T K, Witczak M W, Bonaquist R F. Asphalt mix master curve construction using sigmoidal fitting function with non-linear least squares optimization technique. In: 15th ASCE Engineering Mechanics Conference, America: Columbia University, 2002

19 袁立明,顾伯勤,陈晔.应用老化损伤因子评估纤维增强橡胶基密封材料的寿命. *合成材料老化与应用*, 2004; 33 (4): 24 ~ 26

20 Paeglis A U. A simple model for prediction heat aging of EPDM rubber *Rubber Chemistry and Technology*, 2004; 77 (2): 242 ~ 256

21 Gillen K T, Celina M. The wear-out approach for predicting the remaining lifetime of materials *Polymer Degradation and Stability*, 2001; 71: 15 ~ 30

22 周建平.粘弹性材料的变形动力学模型. *固体力学学报*, 1994; 15 (1): 80 ~ 85

23 熊传溪.橡胶老化的化学应力松弛数学模型. *合成橡胶工业*, 1992; 15 (3): 180 ~ 183

(编辑 吴坚)