

现行橡胶及其制品贮存期快速测定方法的可靠性研究

李咏今

(化工部西北橡胶工业制品研究所 712023)

摘要 列举了大量橡胶及其制品的烘箱加速老化及室内自然老化的试验数据,表明根据橡胶及其制品的加速老化结果预测贮存期和使用寿命与实测结果是吻合的,贮存期快速测定方法是可靠的。同时列举了预测与实测结果偏差较大的几个实例,其主要原因是:相对湿度、物理松弛和溶胀等造成加速老化与自然老化的机理不同。其中相对湿度引起的偏差是无法避免的,因此基于热氧化机理的贮存期快速测定方法还有一定缺陷。

关键词 硫化橡胶,橡胶制品,加速老化,自然老化,贮存期

研究硫化橡胶烘箱加速老化与自然老化的相关性,寻求橡胶及其制品贮存期和使用寿命的快速测定方法,基本方法大致有二:

(1)寻找烘箱加速老化与自然老化的加速比。根据烘箱加速老化结果与长期自然老化结果的对照,找出二者在数量上的关系,即加速比。试图根据这个加速比及烘箱加速老化结果,预测橡胶及其制品的贮存期和使用寿命,这种研究方法早在本世纪20年代就开始了,且有为数众多的研究者从事这方面的工作,并对橡胶及其制品进行了长期的自然老化研究。

由于引起硫化胶老化性能变化的活化能不同,老化温度系数差别很大,加速老化对自然老化的加速比不可能是一个定值,因此不可能根据一个烘箱加速老化结果来预测橡胶及其制品的贮存期和使用寿命。美国陆军罗克岛军械库试验室,在进行大量老化试验后不得不承认“直接找出加速热空气老化试验结果与室内、外自然老化试验结果之间关系的努力是无益的和徒劳的”。

(2)利用加速老化外推计算常温性能变化与实际贮存性能变化对照。根据橡胶老化基础理论研究,在一定温度范围内,橡胶及其制品的老化机理相同。利用3个以上温度的烘

箱加速老化试验结果外推计算贮存期和使用寿命的方法,大约是在本世纪50年代中期出现的,迄今已有近40年的历史。为了验证这种方法的可靠性,一些研究者对橡胶及其制品烘箱加速老化和室内自然老化的相关性进行了研究。目前在这方面已经积累了很多数据,本文就所掌握的一些试验数据,讨论一下现行的橡胶及其制品贮存期快速测定方法的可靠性及其缺陷。

1 利用烘箱加速老化试验结果预测橡胶及其制品的性能变化

1.1 硫化胶自然老化性能变化的预测与实测

1.1.1 试验结果

我们从1967年开始进行橡胶材料烘箱加速老化与自然老化的相关性研究,其中一部分,如丁腈橡胶、天然橡胶、硅橡胶和氟橡胶已有阶段总结报告。丁腈橡胶和天然橡胶的加速老化与自然老化的相关性很好,根据加速老化外推计算的结果与贮存试验结果是吻合的,表明烘箱加速老化与自然老化的机理相同。我们对已发表的“丁腈硫化胶烘箱加速老化与自然老化相关性研究”一文中所提到的4种样品又进行了9年的自然老化,其规律

性未改变。以自然老化已进行23年的试样1为例,预测与实测结果对照如图1~6所示。图中的点为试验点,线代表根据加速老化建立的 $P-T-t$ 三元数学模型计算的结果。自然老化温度以等效温度 T_p 表示。由图可见,硫化丁腈橡胶无论是在空气中、8[#]航空润滑油中,

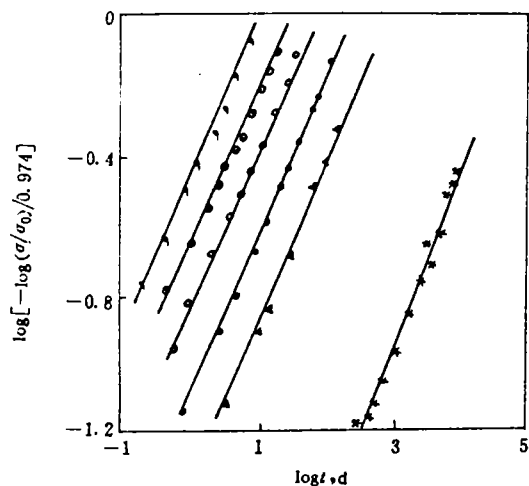


图1 5171硫化丁腈橡胶在空气老化中的应力松弛系数 σ/σ_0 变化

—100℃:○—90℃;○—80℃;●—70℃;▲—60℃;
*—自然老化(图2~6中的符号与此相同)

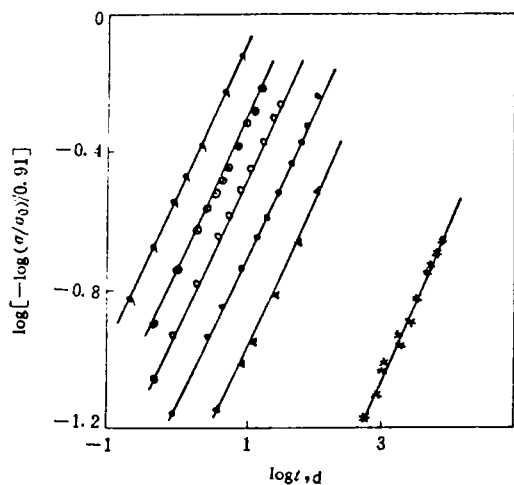


图2 5171硫化丁腈橡胶在8[#]航空润滑油中老化的应力松弛系数 σ/σ_0 变化

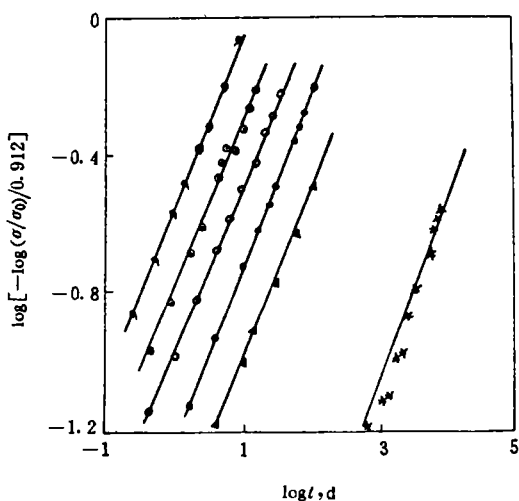


图3 5171硫化丁腈橡胶在10[#]航空液压油中老化的应力松弛系数 σ/σ_0 变化

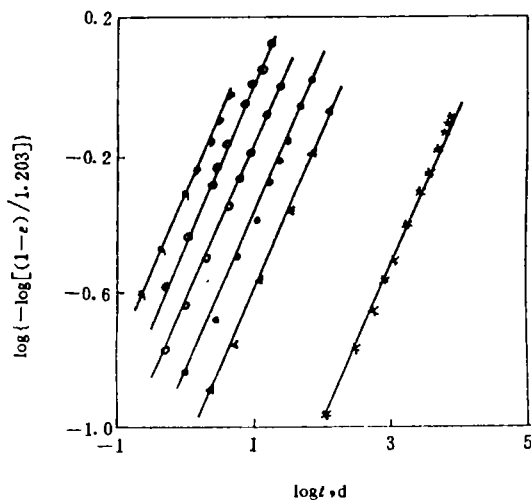


图4 5171硫化丁腈橡胶在空气中老化的累积永久变形 ϵ 变化

还是在10[#]航空液压油中自然老化,预测线和试验点吻合得非常好。

1.1.2 文献数据再处理

M. G. Schech 等人在“温度对硫化胶在空气中老化的影响”系列文章中列出了高温加速老化和12年自然老化的试验数据,自然老化分别在美国和利比里亚进行,环境温度

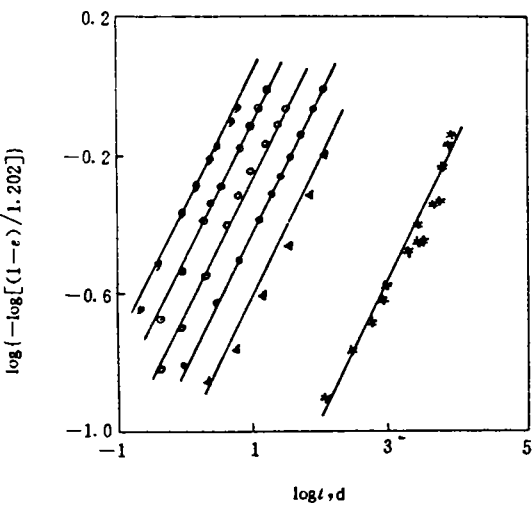


图5 5171硫化丁腈橡胶在8#航空润滑油中老化的累积永久变形ε变化

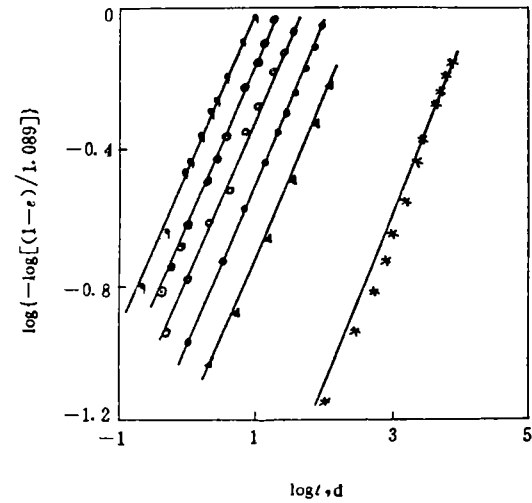


图6 5171硫化丁腈橡胶在10#航空液压油中老化的累积永久变形ε变化

前者为25℃,后者为29.4℃。这些宝贵的数据曾被许多人利用,我们在加速老化和自然老化相关性研究中,按照P-T-t三元模型处理方法对硫化天然橡胶和硫化丁腈橡胶老化数据进行了再加工,预测和实测结果如图7~8所示。图中线是根据121,100和70℃下的试验数据建立的P-T-t三元模型计算结果,点为试验数据。建立模型计算时,舍去了图中有

(?)点,怀疑其误差较大。为更直接进行对照,将各老化时间的扯断伸长率老化系数E/E₀的预测值与实测值列于表1中。

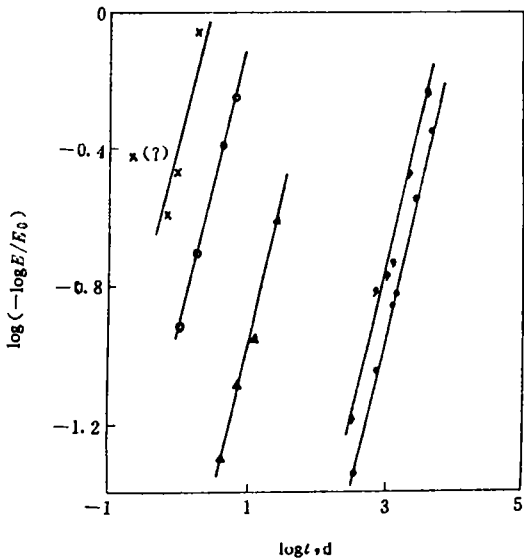


图7 硫化天然橡胶老化时扯断伸长率老化系数E/E₀的变化

×-121℃;○-100℃;▲-70℃;•-29.4℃;
*-25℃(图8中符号与此相同)

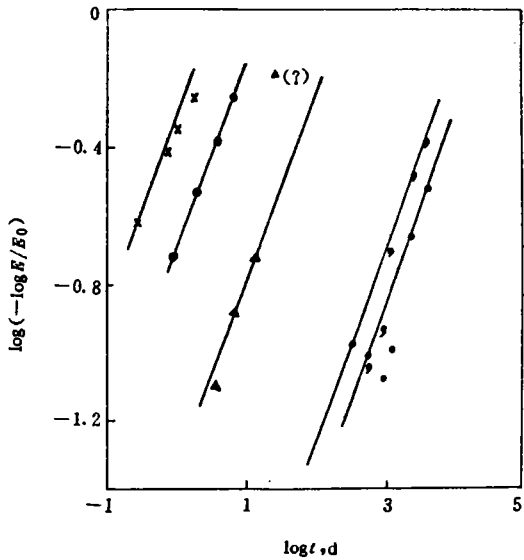


图8 硫化丁腈橡胶老化时扯断伸长率老化系数E/E₀的变化

表1 自然老化下硫化橡胶扯断伸长率老化系数 E/E_0 变化的预测与实测值

时间 a	硫化天然橡胶				硫化丁腈橡胶			
	25℃(美国)		29.4℃(利比里亚)		25℃(美国)		29.4℃(利比里亚)	
	实测	预测	实测	预测	实测	预测	实测	预测
1	0.90	0.89	0.84	0.84	0.85	0.89	0.94	0.86
2	0.81	0.82	0.70	0.73	0.87	0.84	0.87	0.79
3	0.72	0.75	0.68	0.64	0.88	0.81	0.84	0.75
4	0.71	0.69	0.66	0.56	0.86	0.78	0.75	0.71
8	0.50	0.51	0.46	0.36	0.72	0.69	0.61	0.60
12	0.36	0.39	0.25	0.23	0.64	0.62	0.55	0.52

从表1中的数据对照可以看出,实测值与预测值的吻合情况是相当好的。虽然其中个别点的实测值与预测值的出入较大,但这主要是由于扯断伸长率的测定是一种破坏性试验,误差较大所致。另外,从建立模型角度考虑,加速老化各温度下的试验点数都少了一些,这也会造成预测值有一定的误差,而且自然老化下的试验数据本身也有一定误差,能符合到这种程度应该说是令人满意的。

1.1.3 其它有关数据

Я кобин 曾经给出丁腈橡胶-18、丁甲苯橡胶-10 12.5年自然老化累积永久变形 ϵ 变化的预测和实测数据,见表2。预测1是按照作者提出的方法进行预测所得值,预测2是根据

ГОСТ9.035—74方法预测的,自然老化的等效温度 $T_p=296K$ 。从表2可以看出预测与实测值是吻合的。

U. Meler 等利用折合变量法,根据加速老化试验,就天然和丁腈两种硫化橡胶预测了长达16年自然老化的应力松弛变化,预测值与实测值非常相符。

舒静如曾经给出包括天然、丁苯、丁腈,以及氯丁与丁腈并用等橡胶硫化橡胶以扯断伸长率表示的老化系数的预测和实测对比数据,二者也是比较接近的。

1.2 橡胶制品的加速老化与自然老化

为满足某些航天航空产品的特定要求,我们曾经测定了许多橡胶制品的仓库贮存期,同时为了验证预测结果的可靠性,在完成加速老化预测寿命的同时,相应地进行了实际贮存试验。30多年来我们积累了一些数据,其中部分已以阶段或总结报告的形式进行了阐述。结果表明,除个别情况外,根据加速老化预测的贮存期与自然老化的实际结果基本上是吻合的。

1.2.1 丁苯橡胶垫片加速老化与20年自然老化的相关性

垫片在装配状态下贮存,受轴向力压缩,以累积永久变形 ϵ 为特性指标。高温加速老化温度为50,60,70,80和90℃5个温度,利用 $P-t$ 二元数学模型进行预测,并与自然老化情况进行比较,自然老化的等效温度 $T_p=294.8K$ 。预测与实测结果的对照见图9,由图可见二者是非常吻合的。

表2 自然老化下累积永久变形 ϵ 变化的预测与实测值

时间 a	丁甲苯橡胶-10			丁腈橡胶-18		
	实测	预测1	预测2	实测	预测1	预测2
2	23	25	17	13	15	14
3	25	28	19	15	18	17
4	27	29	23	18	20	20
5	33	31	28	20	23	22
6	33	33	30	22	25	24
7	33	34	32	—	27	26
8	39	34	34	26	28	27
9	37	36	38	24	30	29
10	41	38	40	24	32	32
12.5	45	40	42	34	35	34

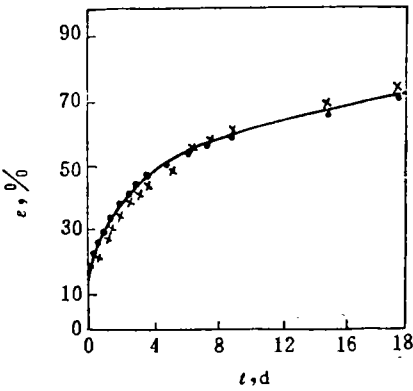


图9 丁苯橡胶垫片老化时累积永久变形 ϵ 变化的预测与实测结果对照
·—预测值; ×—实测值

1.2.2 丁腈橡胶皮碗加速老化与15年自然老化的相关性

皮碗在油介质中在装配状态下老化, 以内唇累积永久变形 ϵ 为特性指标。高温加速老化温度为50, 60, 70和90℃4个温度, 自然老化的等效温度 $T_p = 295.7\text{K}$, 预测与实测结果吻合很好, 见图10。

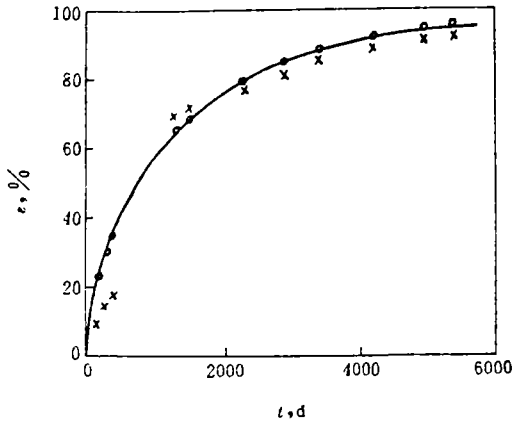


图10 丁腈橡胶皮碗老化时累积永久变形 ϵ 变化的预测与实测结果对照

1.2.3 丁腈橡胶油封加速老化与10年自然老化的相关性

油封在油介质中在装配状态下老化, 以内

唇累积永久变形 ϵ 为特性指标。高温加速老化温度为70, 80, 90和100℃4个温度, 自然老化的等效温度 $T_p = 295.3\text{K}$, 预测与实测结果吻合较好, 见图11。

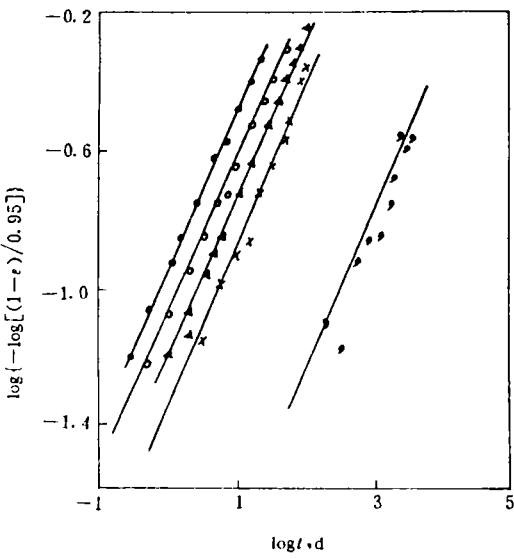


图11 丁腈橡胶油封老化时累积永久变形 ϵ 的预测与实测结果对照

×—70℃; ▲—80℃; ○—90℃; •—100℃; —自然老化

2 预测与实测结果相差较大的几个实例及原因分析

外推计算存在误差, 因此在计算寿命时应将计算结果乘以一个安全系数0.7, 或者按数理统计方法, 以最短寿命给出。本文只对因加速老化与自然老化机理不同造成偏差的几种情况进行讨论, 不涉及因试验误差造成的偏差。

2.1 水解反应造成加速与自然老化机理差异

2.1.1 实例

(1) 乙烯基硅橡胶硫化胶累积永久变形的预测和实测结果

烘箱加速老化温度为128, 140, 150, 160, 170, 190和200℃7个温度, 自然老化的等效温度 $T_p = 295.9\text{K}$ 。其累积永久变形 ϵ 的预测和

实测结果见表3。若取值精确到1%，10年内的预测值均为5%，即在10年内几乎无变化，而实际变化却很大。

表3 乙烯基硅橡胶硫化胶自然老化下累积永久变形 ϵ 预测值与实测结果 %

老化时间,d										
190	381	742	1117	1488	1872	2219	2958	3654		
预测	4.5	4.5	4.6	4.6	4.7	4.7	4.8	4.9	4.9	
实测	13.9	15.0	18.9	22.9	25.0	28.3	28.5	32.3	34.5	

(2) 苯基硅橡胶“O”型密封圈累积永久变形的预测和实测结果

此“O”型圈在承受轴向压缩状态下贮存，加速老化温度为140,150,160,170和180℃5个温度，自然老化等效温度 $T_p=296.3K$ ，其累积永久变形 ϵ 的预测和实测结果见表4，二者相差很悬殊。

表4 苯基硅橡胶“O”型密封圈自然老化的累积永久变形 ϵ 预测与实测结果 %

老化时间,d									
465	698	1005	1625	2053	2919	3952	4946		
预测	2	2	3	3	4	5	6	7	
实测	21	31	34	48	55	54	65	67	

(3) 聚氨酯橡胶膜片的寿命预测与实际寿命

根据加速老化试验，以置信度0.99给出膜片寿命不少于7年，但实际贮存将近两年，膜片就发粘变软，基本形状改变，完全丧失使用价值。

2.1.2 原因分析

上述如此悬殊的偏差，绝不是试验误差引起的，主要是加速老化和自然老化机理不同所致。加速老化试验温度在130℃以上，最高达200℃，在这样高的温度下，烘箱中空气湿度很低，基本是干热老化，但贮存室的日均相对湿度大约为56%。硅橡胶和聚氨酯橡胶易水解，因此在实际贮存条件下除热氧老化外，还发生水解裂解反应。为了搞清相对湿度对硫化胶老化的影响，曾对上述两种硅橡胶进行了湿热和

干热老化对比试验。乙烯基硅橡胶的干热试验温度为80℃，湿热试验温度为80℃、相对湿度为70%，结果其累积永久变形的变化速度常数比为 $K_{湿}/K_{干}=1.6$ 。苯基硅橡胶圈的干热试验温度为70℃，湿热试验温度为70℃、相对湿度为75%，试验结果表明相对湿度能显著地加速老化，见图12。

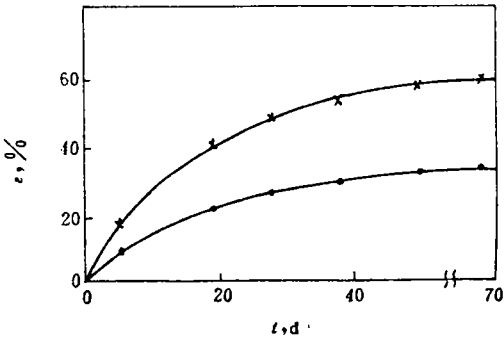


图12 苯基硅橡胶圈干热和湿热老化时累积永久变形 ϵ 的变化
×—湿热; ·—干热

2.2 物理松弛引起预测与实测偏差较大
2.2.1 实例(氟橡胶 F101)

高温加速老化温度为110,114,130,140和150℃5个温度，对于应力松弛系数和累积永久变形两个指标自然老化的等效温度分别为295.1K 和295.3K，其预测与实测结果的对照见表5和6。

表5 氟橡胶 F101硫化胶自然老化下应力松弛系数 σ/σ_0 变化预测与实测结果

老化时间,d										
199	392	755	1132	1505	1891	2240	2298	3679		
预测	0.59	0.59	0.58	0.58	0.57	0.57	0.57	0.56	0.55	
实测	0.77	0.77	0.76	0.74	0.76	0.74	0.73	0.72	0.71	

表6 氟橡胶 F101硫化胶自然老化下累积永久变形 ϵ 变化的预测与实测结果 %

老化时间,d										
190	381	742	1117	1488	1872	2219	2958	3654		
预测	32	33	35	37	38	39	40	41	43	
实测	29	30	34	39	36	40	40	43	47	

2.2.2 原因分析

从表5和6中可以看出, ϵ 的预测值与实测结果是吻合的, 而对于应力松弛的预测与实测结果却相差很大, 且预测值比实测值变化得快, 从而可以排除相对湿度引起加速老化与自然老化机理不同这一情况。据分析, 其主要原因是物理松弛远未消除。由于氟橡胶分子结构的特殊性, 分子重排较缓慢, 因此加速老化后胶料的物理应力松弛在3天内都不能完成。这点可以从图13中清楚地看出, 在加热老化部分第1个测试点的 σ/σ_0 就下降到0.6左右, 这表明老化前物理松弛远未消除, 但在加速老化温度(110℃以上)下很快就结束了。由于压缩应力松弛不能自动记录, 在 $\sigma/\sigma_0 = 0.6$ 以前未获得数据, 因而 $P-t$ 模型主要是根据化学松弛阶段数据建立的。而自然老化条件下的松弛是由物理松弛和化学松弛两个过程组成的, 而且物理松弛是主要的。这样由于加速老化和自然老化松弛机理不同就造成了预测与实测结果出现很大偏差。

2.3 油介质引起预测与实测结果的偏差

2.3.1 实例

密封油介质的橡胶皮碗, 其内唇和外唇均起密封作用。在加速老化条件下, 外唇的累积永久变形比内唇大, 因此在60年代对皮碗类零件的贮存期测算均以外唇变化作为基础, 但在实际贮存条件下, 内唇比外唇变化快, 长达5年之久的外唇累积永久变形不但没有增加, 反而向相反方向变化, 见图14。

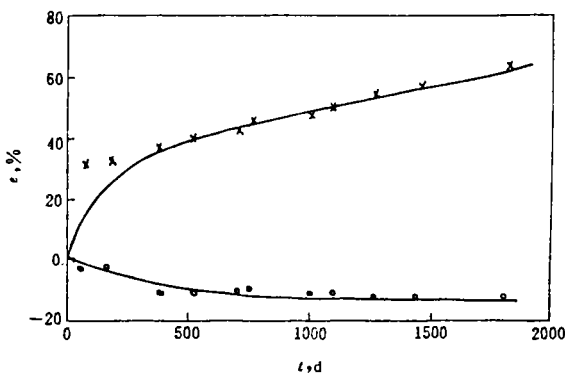


图14 丁腈橡胶皮碗在油中自然老化时内、外唇累积永久变形 ϵ 的变化

×—内唇; ○—外唇

2.3.2 原因分析

累积永久变形 ϵ 的变化, 是通过测量零件直径变化来体现的。由于老化后弹性降低, 引起直径改变, 同样由于溶胀, 也会引起零件尺寸变化。前者属于化学过程, 后者属于物理过程。这两个过程对于外唇所引起的尺寸变化方向不同, 老化使外唇直径逐渐变小, 溶胀使外唇直径逐渐变大。在高温老化温度下, 溶胀很快达到平衡, 化学过程起主导作用, 因此未出现负值。在室温下, 老化缓慢, 溶胀占主导地位, 因此, ϵ 是一个负值。上述观点的试验根据如下: (1) 在自然老化下, 负值达到最低点之后, ϵ 开始上升, 逐渐向正的方向变化; (2) 在装配之前, 皮碗在油中“正火”处理, 自然老化下外唇的 ϵ 未出现负值。

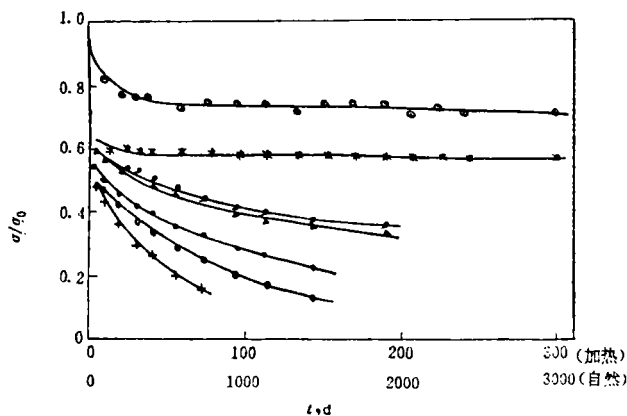


图13 氟橡胶 F101 硫化胶加速老化与自然老化下应力松弛系数 σ/σ_0 的变化

×—150℃; ○—140℃; ●—130℃; ▲—114℃;
—110℃; *—预测值; ○—实测值

3 结语

上面列举的关于橡胶及其制品加速老化与自然老化相关性的大量试验数据表明,基于热氧老化机理的橡胶及其制品贮存期快速测定方法,对于大多数橡胶来说是可行的。但是由于外推计算误差较大,因此对于烘箱加速老化的试验和计算方法应有严格规定。

物理松弛、油介质溶胀等物理过程所引起的偏差可以通过改变试验条件予以消除。至于

因相对湿度引起的水解反应而导致的偏差是无法避免的,因此现行的贮存期快速测定方法对于一些易水解的橡胶,如硅橡胶、聚氨酯橡胶、丙烯酸酯和氯醚橡胶是不适宜的。

随着橡胶制品使用条件的日益复杂化,以及新型橡胶材料的不断出现,贮存期测定方法也会出现新的问题,因此需要不断完善,许多新课题需要进一步探索。

收稿日期:1993-09-21

Study on Reliability of Valid Accelerated Test of Storage Life of Rubbers and Rubber Products

Li Yongjin

(Northwest Institute of Rubber Industrial Goods 712023)

Abstract A lot of data from the oven accelerated aging test and the natural aging test on the rubbers and their products were analysed. The results showed that the predicted storage life and service life of rubbers and their products with the accelerated test were in accordance with the measured ones, and the accelerated determination of the storage life was practicable. Several exceptional cases with larger differences between the predicted result and measured one were given. It was attributed to the different mechanisms between the accelerated aging and natural aging caused by relative humidity, physical relaxation and swelling etc.. The difference resulted from the relative humidity was unavoidable. Therefore, the accelerated determination of the storage life based on the thermal oxidative aging mechanism had a definite drawback.

Keywords vulcanizate, rubber products, accelerated aging.

我国引进的第一条橡塑密封装饰条生产线启动

湖北汽车附件厂从意大利引进的汽车橡塑密封装饰条生产线日前正式启动。

这是我国引进的第一条汽车橡塑密封装饰条生产线,年产量可达4500km以上,能满足“重、中、轻、微”等多种车型的需要,湖北汽车附件厂为此耗资1417万元人民币,1993年5

月调试成功。1993年下半年,该厂在安调PVC共挤混合生产线和橡塑复合粘接生产线的基础上,先后完成了该项目的PVC配方、钢丝编织骨架等国内配套工作,经神龙汽车公司评估验收,取得了与之独家配套的资格。1993年12月,他们已接受了该公司下达的第一批产品图纸和技术标准,生产线开始投入批量生产。

(摘自《中国汽车报》)