

动车组用橡胶密封垫的寿命研究

曾宪奎, 苗清, 焦淑莉, 郝建国, 褚福海

(青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要:对CRH2046A动车组用橡胶密封垫的防护体系进行研究,改变橡胶密封垫配方中的防老剂品种,进行热空气加速老化试验,通过数理统计方法进行橡胶密封垫使用寿命预测。结果表明:与单独使用1.5份防老剂4010相比,防老剂4010和防老剂RD并用比为1/0.5时,橡胶密封垫的使用寿命显著提高。

关键词:橡胶密封垫;防老剂;加速老化试验;使用寿命

中图分类号:TQ336.4⁺2 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2016)04-0240-05

CRH2046A动车组制动系统采用大量活接管接头以及截断塞门,其中的橡胶密封垫由于自身分子结构特性,在贮存及使用过程中容易出现老化现象^[1],从而影响活接头及塞门的密封,影响动车组的运行可靠性。橡胶密封垫材料、配方不同,其使用寿命不同。本工作在满足橡胶密封垫实际工况条件下,对其配方进行研究。通过大量试验研究,并结合数理统计方法对老化后橡胶密封垫进行寿命预测^[2],以确定不同配方橡胶密封垫的使用寿命,最终确定最佳配方,并期望通过对橡胶密封垫的寿命预测为维护 and 检修规程的制定提供依据,以节约使用成本。

1 实验

1.1 主要设备与仪器

XK-160E型全自动开炼机炼胶实验平台(一次加胶量为3 kg)和X(S)M-1.7L型密炼机,自行研制;MM4130C型无转子硫化仪,北京环峰化工机械实验厂产品;QLB-400×400×2型平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产品;QP-16型橡胶塑料试验切片机和GT-7017-NM型老化试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;DQJ-660型单刀切胶机,青岛亚东橡塑机械有限公司产品;TS2005b型万能试验机,中国台湾优肯科技股份有限公司产品;DG1000NT+型炭黑分散仪,瑞典

Optigrade公司产品。

1.2 试验配方

配方A:丁腈橡胶N230 100,喷雾炭黑 40,氧化锌 5,硬脂酸 1,防老剂4010 1.5,硫黄 0.3,促进剂DM 1.5,促进剂TE 2.5。

配方B:采用1份防老剂4010和0.5份防老剂RD替代1.5份防老剂4010,其余同配方A。

1.3 热空气加速老化试验

1.3.1 试验条件

在60,70,80,90和100℃下进行热空气加速老化试验^[3],分别间隔0.5,1,2,3,4,5,7,9,12,16,20,25和32 d测定试样的老化性能参数,每个试验点试样数为3个。

1.3.2 试验方法

按照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》,将老化箱调至所需温度,稳定后,对已编号的橡胶密封垫标准试样依次以自由状态悬挂在老化试验箱中进行老化试验,每两个试样之间的距离不小于5 mm,试样与箱壁之间的距离不小于70 mm。试样放入恒温老化箱内,即开始计算老化时间,达到规定时间取出,并在标准室温(23±2)℃下停放24 h,再按照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》进行性能测试。

2 试验结果

本次试验需要测试门尼粘度、可塑度、流动性、拉伸强度、撕裂强度等物理性能^[4]。由于本文

基金项目:山东省自然科学基金资助项目(ZR2014EMM018)

作者简介:曾宪奎(1967—),男,山东青州人,青岛科技大学教授,博士,主要从事橡塑机械教学、设计及研发工作。

使用橡胶密封垫标准试样老化后的拉伸强度进行寿命预测,其他物理性能参数只用于对比分析,因此文中未给出所有试验数据。配方A和B胶料老化后的拉伸强度分别如表1和2所示。

表1 配方A胶料不同温度下老化后的拉伸强度 MPa					
老化时间/ d	老化温度/℃				
	60	70	80	90	100
0	17.53	17.24	16.97	16.45	16.08
1	17.35	17.08	16.86	16.32	15.84
2	17.06	16.90	16.67	16.09	15.72
3	16.89	16.64	16.33	15.79	15.34
4	16.54	16.22	15.97	15.53	15.12
5	16.21	15.99	15.61	15.27	14.89
7	15.93	15.67	15.32	14.96	14.21
9	15.46	15.02	14.86	14.43	12.31
12	15.03	14.52	11.68	9.68	7.35
16	14.76	13.97	10.11	8.31	6.09
20	14.32	13.23	9.94	7.23	5.32
25	14.07	12.31	9.07	6.11	4.01
32	13.54	10.59	7.96	4.62	3.24

表2 配方B胶料不同温度下老化后的拉伸强度 MPa					
老化时间/ d	老化温度/℃				
	60	70	80	90	100
0.5	18.66	18.13	17.97	17.33	16.56
1	18.35	17.95	17.13	16.66	15.33
2	17.91	17.40	16.58	15.62	13.82
3	17.80	17.17	16.13	14.86	12.74
4	17.63	16.82	15.84	14.35	12.01
5	17.38	16.58	15.21	13.13	11.03
7	17.11	16.01	14.25	12.05	9.76
9	16.80	15.46	13.64	10.86	8.55
12	16.58	14.86	12.49	9.78	7.59
16	16.05	14.03	11.42	8.53	6.57
20	15.60	13.39	10.51	7.76	5.57
25	15.07	12.50	9.51	6.62	4.70
32	14.39	11.68	8.37	5.41	4.04

3 老化寿命预测

国内外对橡胶老化寿命的预测主要有Dakin寿命推算法、动力学曲线直线化法(数理统计方法)和变量折合法(时温等效算法)。这3种方法中,电气工程领域内有关标准采用第1种方法,前苏联的国家标准采用第3种方法,我国橡胶行业主要采用第2种方法。本研究通过第2种方法进行不同配方下橡胶老化寿命预测。

3.1 橡胶材料老化的基本理论

在一定温度范围内,热空气加速老化与自然

条件下的变质机理相同,即通过热加速橡胶材料的交联、降解等化学变化,宏观上表现为橡胶材料的物理性能,如拉伸强度、拉断伸长率、压缩永久变形等变化。这些性能随老化时间的延长呈一定规律变化,同时其变化速率又与温度高低存在紧密联系。下面用一系列公式表述各物理量之间的相互关系。

橡胶材料性能老化程度(老化性能指标)在拉伸性能试验中表示任一段时间的拉伸强度或拉断伸长率与老化前的拉伸强度或拉断伸长率的比值。

橡胶老化程度 P 随时间 τ 的变化可用动力学曲线描述,其动力学公式经修正后得到二元数学公式:

$$P = Be^{-K\tau^\alpha} \tag{1}$$

式中, B 为试验常数; τ 为老化时间,d; α 为经验常数, $0 < \alpha \leq 1$ 。

与温度有关的性能变化速度常数 K 与热力学温度的关系符合阿累尼乌斯方程:

$$K = Ae^{-E/RT} \tag{2}$$

式中, A 为频率因子, d^{-1} ; E 为表面活化能, $J \cdot mol^{-1}$; R 为气体常数, $J \cdot (K \cdot mol)^{-1}$; T 为热力学温度,K。

对式(1)两边求对数,可得:

$$\ln P = -K\tau^\alpha + \ln B \tag{3}$$

定义 $Y = \ln P$, $X = \tau^\alpha$, $\alpha = \ln B$, $b = -K$,则可得:

$$Y = bX + a \tag{4}$$

计算得到 P 后可得到不同温度下试样的老化程度随老化时间的变化曲线。观察 Y 和 X 的线性相关性,式(4)中 Y 和 X 已经呈线性关系,若 $\alpha=1$,则 Y 和 τ 也呈线性关系;否则,根据相关性,在 $0 < \alpha < 1$ 内取值。然后根据试验结果对公式(4)进行拟合,可以得到拟合参数 b 和 a ,再根据各温度下 a 值求平均 $\bar{a}$,即可得出 $B = e^a$ 。对式(2)两边求对数,得:

$$\ln K = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \tag{5}$$

求出待估参数与各温度下的速率常数,并结合橡胶材料的极限允许值,进而确定正常工作温度下胶料的老化寿命预测模型^[5]。

3.2 老化程度与老化时间的关系

根据表1和2所得热空气加速老化试验数据,

作配方A和B胶料老化程度与时间的关系曲线,分别如图1和2所示。

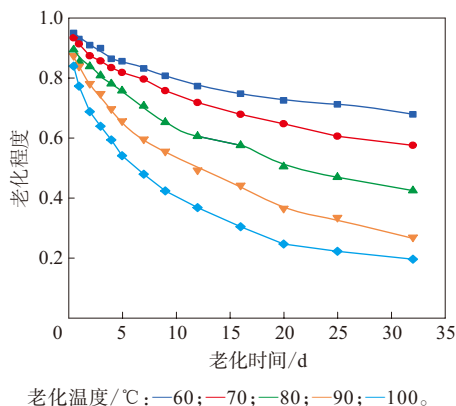


图1 配方A胶料老化程度与老化时间的关系曲线

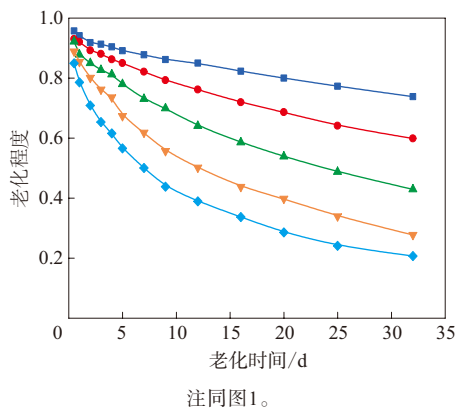


图2 配方B胶料老化程度与老化时间的关系曲线

从图1和2可以看出:采用不同配方的橡胶老化程度明显不同,在同一温度、同样老化时间下,配方A橡胶密封垫老化程度与配方B相比下降更为明显。

4 数据处理和寿命计算

在化工行业标准HG/T 3087—2001《静密封橡胶零件贮存期快速测定方法》寿命预测计算方法的基础上,为找到一组合理的常数 α 和 B ,必须先

$$\text{配方A胶料: } \hat{B} = \frac{\sum B_i}{5} = \frac{0.9361 + 1.0172 + 1.0003 + 0.9911 + 0.9805}{5} = 0.98054$$

$$\text{配方B胶料: } \hat{B} = \frac{\sum B_i}{5} = \frac{0.9547 + 0.9884 + 0.9845 + 0.9785 + 0.9707}{5} = 0.97536$$

分别作配方A胶料 $\ln P$ 对 $\tau^{0.61}$ 和配方B胶料 $\ln P$ 对 $\tau^{0.60}$ 的关系曲线,如图3和4所示,同时计算出线

给定一 α 或 B 值,逐步尝试。经验表明 α 或 B 是两个距1不远的数。本工作对 α 采用逐步逼近的方法求解,逼近的准则是令 α 精确到小数点后两位时,使变量 I 的数值最小:

$$I = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \hat{y}_{ij})^2 \quad (6)$$

式中, y_{ij} 为第 i 个老化温度下第 j 个测试点特性指标的试验值; $\hat{y}_{ij}$ 为第 i 个老化温度下第 j 个测试点特性指标的预测值。

通过一元线性回归法可以计算出式(4)中的系数:

$$b_i = \frac{\sum XY - \frac{\sum X \sum Y}{n}}{\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{n}} \quad (7)$$

$$a_i = \frac{\sum Y}{n} - b_i \cdot \frac{\sum X}{n} \quad (8)$$

由此可以求出各个试验温度下的速率常数 $K_i = b_i$ 和试验常数 $B_i = e^{a_i}$,通过 $\hat{B} = \frac{\sum B_i}{5}$ 计算式(1)中参数 B 的估计值 $\hat{B}$ 。

通过Matlab软件编程对计算过程程式化。对 α 的尝试计算得出配方A的 $\alpha = 0.61$,配方B的 $\alpha = 0.60$ 。利用得出的 $\alpha = 0.61$ 和 $\alpha = 0.60$,采用线性回归法计算得出各个温度下的试验常数 B 和速率常数 K ,如表3和4所示。

表3 配方A胶料各个温度下的速率常数和试验常数

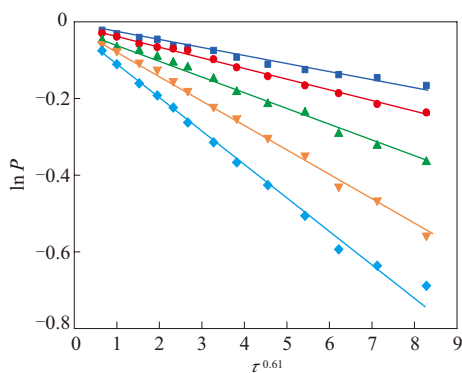
项 目	温度/℃				
	60	70	80	90	100
K	0.040 1	0.068 0	0.105 3	0.158 5	0.189 2
B	0.980 5	0.991 1	1.000 3	1.017 2	0.936 1

表4 配方B胶料各个温度下的速率常数和试验常数

项 目	温度/℃				
	60	70	80	90	100
K	0.047 8	0.070 1	0.108 9	0.155 5	0.211 3
B	0.970 7	0.978 5	0.984 5	0.988 4	0.954 7

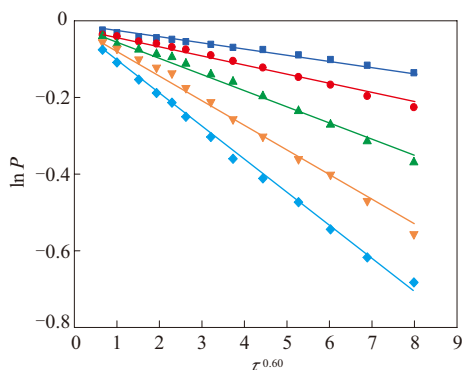
由表3和4可得:

性相关系数。由图3和4可知, $\ln P$ 与 $\tau^{0.61}$ 、 $\ln P$ 与 $\tau^{0.60}$ 的线性回归效果显著、试验数据可靠。



注同图1。

图3 配方A胶料 $\ln P$ 与 $\tau^{0.61}$ 的关系曲线



注同图1。

图4 配方B胶料 $\ln P$ 与 $\tau^{0.60}$ 的关系曲线

根据表3和4中的 K 值,分别以 $\ln K$ 对 T^{-1} 作图,如图5和6所示。

将式(5)简化如下:

$$W = C + DZ \quad (9)$$

式中, $W = \ln K$; $C = \ln A$; $D = -\frac{E}{2.303R}$; $Z = T^{-1}$ 。

根据一元线性回归方法,结合化工行业标准HG/T 3087—2001中的统计分析,对式(9)进行 r 检验并对 W 的预测区间进行估计,最终计算出配方A和B胶料的系数 C 和 D 、线性相关系数 r 及 W 的标准偏差 S_W ,计算结果如表5所示。

配方A:

$$\tau_{25} = \exp\left[\frac{1}{\alpha}(\ln \ln \frac{\hat{B}}{y_0} - \ln \hat{K}_c)\right] = \exp\left[\frac{1}{0.61}(\ln \ln \frac{0.98054}{0.3} - \ln 0.0101)\right] = 6.7470$$

配方B:

$$\tau_{25} = \exp\left[\frac{1}{\alpha}(\ln \ln \frac{\hat{B}}{y_0} - \ln \hat{K}_c)\right] = \exp\left[\frac{1}{0.60}(\ln \ln \frac{0.97536}{0.3} - \ln 0.0099)\right] = 7.8478$$

式中, $\hat{K}_c$ 为25℃下的性能速率变化常数。

从上述计算结果以看出,配方B橡胶密封垫

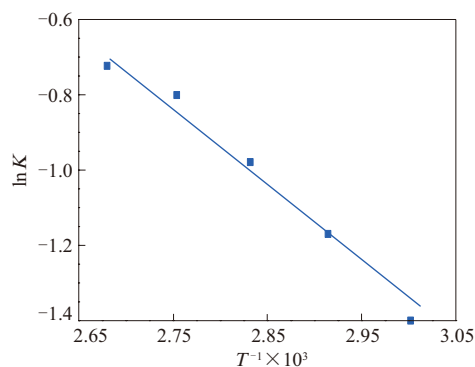


图5 配方A胶料 $\ln K$ 与 T^{-1} 的关系曲线

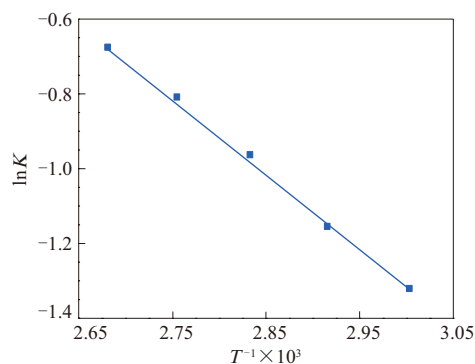


图6 配方B胶料 $\ln K$ 与 T^{-1} 的关系曲线

表5 参数 C, D, r, S 及 S_W 的计算值

配方	C	D	r	S	S_W
A	5.059 1	-2 140.0	-0.991 6	0.023 6	0.054 6
B	4.793 9	-2 036.4	-0.999 2	0.006 8	0.015 8

从HG/T 3087—2001中查得自由度为3时,显著性水准为0.01时的相关系数的表值为0.959, $|r|$ 的计算值均大于表值,因此建立的方程 $\ln K = 5.0591 - 2140.0 \frac{1}{T}$ 和 $\ln K = 4.7939 - 2036.4 \frac{1}{T}$ 回归效果是显著的。

按照HG/T 3087—2001中规定的有关性能的极限允许值作为临界值 $y_0=0.3$ 时,可以得到常温(25℃)下橡胶密封垫的老化寿命(年)为:

的寿命与配方A橡胶密封垫相比有显著提高。通过改变橡胶密封垫配方来最大程度地延长

CRH2046A动车组用橡胶密封垫的使用寿命,节约使用成本,具有重要的实用价值。

5 结论

(1) 采用不同配方的橡胶老化程度有着明显的不同,与1份防老剂4010和0.5份防老剂RD并用相比,在同一温度、同一老化时间下,单独使用1.5份防老剂4010的橡胶密封垫老化程度下降更为明显。

(2) 与单独使用1.5份防老剂4010相比,防老剂4010与防老剂RD并用比为1/0.5时,橡胶密封垫的使用寿命提高了1.1008年。

(3) 准确预测出CRH2046A动车组用橡胶密封

垫寿命,为维修人员提供依据,可节约使用成本。

参考文献:

- [1] 李咏今. 氯丁橡胶硫化胶老化性能变化与老化温度和时间之间关系的研究[J]. 橡胶工业, 1993, 40(2): 103-107.
- [2] 肖琰, 魏伯荣, 杜茂平. 橡胶加速老化试验及贮存期推算方法[J]. 合成材料老化与应用, 2007, 36(1): 40-44.
- [3] 王玲. 人工加速老化试验方法评述[J]. 涂料工业, 2005, 35(4): 51-54.
- [4] 张录平, 李晖, 庞明磊. 特种氟橡胶耐油介质老化过程中结构与性能的研究[J]. 合成橡胶工业, 2010, 33(5): 391-393.
- [5] Wise J, Gillen K T. An Ultrasensitive Technique for Testing Arrhenius Extrapolation Assumption for Thermally Aged Elastomers[J]. Polymer Degradation and Stability, 1995, 49: 403-418.

收稿日期: 2015-10-18

Study on Service Life of EMU's Rubber Gasket

ZENG Xiankui, MIAO Qing, JIAO Shuli, HAO Jianguo, CHU Fuhai

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: The antioxidant system of rubber gasket in CRH2046A EMU was studied, different antioxidants were tested in the rubber gasket formula by using hot air accelerated aging experiment, and then the service life of the rubber gasket was predicted using mathematical statistics model. The results showed that, compared with 1.5 phr antioxidant 4010 alone, the combination of antioxidant 4010 and antioxidant RD by a blending ratio of 1/0.5 could greatly improve the service life of the rubber gasket.

Key words: rubber gasket; antioxidant; accelerated aging test; service life

一种新型环保橡胶阻燃剂

中图分类号: TQ330.38⁺7 文献标志码: D

由上海品科橡塑材料有限公司申请的专利(公开号 CN 104497361A, 公开日期 2015-04-08)“一种新型环保橡胶阻燃剂”, 涉及的橡胶阻燃剂由无机磷化物(40份)、阻燃消烟剂(1~5份)、阻燃协效剂(1~5份)、阻燃成炭剂(5~10份)、纳米补强剂(20~30份)、晶须材料(20~30份)、偶联剂(5~10份)以及其他助剂等组成。其中, 无机磷化物为白磷、红磷、五氧化二磷或三氧化二磷, 阻燃消烟剂为八钼酸铵、七钼酸铵、氧化钼或二茂铁, 阻燃协效剂为三氧化二锑、镁/锌复合物或莫托石, 阻燃成炭剂为聚磷酸铵或三嗪化物, 纳米补

强剂为纳米碳酸钙、纳米白炭黑或纳米氧化锌, 晶须材料为钛酸钾晶须、氧化锌晶须、碳化硅晶须、硫酸钡晶须和/或碳酸钙晶须, 偶联剂为乙烯基三乙氧基硅烷或 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷, 其他助剂为润滑剂、脱模剂或聚乙烯蜡。该橡胶阻燃剂以无机磷化物为主要材料, 配料时在加热型高速搅拌器中先加入无机磷化物、成炭剂、协效剂、消烟剂、纳米补强剂和晶须材料, 开动搅拌器搅拌3 min, 转速为 $2\ 800\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度为 $110 \sim 120\ ^\circ\text{C}$, 再加入偶联剂和其他助剂, 继续搅拌10 min, 冷却放料温度为 $35 \sim 40\ ^\circ\text{C}$, 得到白色粉末。该发明工艺简单, 安全环保, 易于实现工业化生产。

(本刊编辑部 赵 敏)