

利用时间外延法预测硫化胶常温老化应力松弛和永久变形性能的研究

李咏今

(西北橡胶塑料研究设计院, 陕西 咸阳 712023)

摘要: 利用 4 种 NBR 硫化胶在不同介质中 3 年以内的自然老化数据, 建立了描述硫化胶老化性能与时间关系的 $P-t$ 二元数学模型, 并根据此模型预测了在长达 30 年内不同时间的硫化胶性能(应力松弛和永久变形)变化, 并与试验结果进行了对照。结果表明 利用时间外延法所得的硫化胶老化性能的预测值与实测值的符合程度比利用温度外推法好, 这为预测橡胶制品的使用寿命或贮存期开辟了一个新途径。

关键词: 数学模型; 硫化胶; 室内自然老化; 应力松弛; 永久变形

中图分类号: TQ330.1⁺4; TQ333.7 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2002)10-0615-08

通常, 人们利用高温烘箱加速老化外推计算方法来预测常温下橡胶性能变化或橡胶制品寿命, 这种方法是基于热氧老化机理建立起来的, 有一定的局限性, 一般只适用于预测橡胶的贮存性能或橡胶制品的贮存寿命, 不一定适用于预测橡胶制品的使用寿命。这是由于橡胶制品的使用情况非常复杂, 在使用过程中发生的老化不仅仅是热氧老化, 即与烘箱加速老化机理不同, 也就无法用此法来预测其寿命或性能变化。即使橡胶制品在贮存或使用时发生的老化与烘箱加速老化机理相同, 但由于老化介质或试样本身是易燃易爆物, 进行高温烘箱加速老化试验有很大的危险, 用此法预测寿命也相当困难。

我们经过长时间研究发现, 橡胶的许多老化性能(P)随时间(t)的变化情况可以用 $P-t$ 二元数学模型描述^[1]。据此, 我们设想建立一种沿时间外延法预测橡胶制品长时间性能变化情况。试验在实际使用或贮存情况下进行, 根据短时间(例如二三年)内测得的硫化胶性能变化数据建立 $P-t$ 二元数学模型, 从而预测橡胶制品长时间的性能变化。我们利用已有的 30 年左右的硫化胶室内自然老化数据对这种方法进行了验证。

1 实验

1.1 试样

试验配方的主要组分和硫化条件见表 1。试样为圆柱形($\Phi 8\text{ mm} \times 10\text{ mm}$)。

表 1 试验配方的主要组分和硫化条件

试样编号	试验配方的主要组分				硫化条件
	生胶	硫化促进剂	防老剂	补强剂	
1	NBR-18	硫黄+TM TD, CZ	4010	喷雾炭黑	143℃×45 min
2	NBR-18	硫黄+DCP+DM, D	MB+RD+DNP	喷雾炭黑	151℃×40 min
3	NBR-26	DCP	MB+124	喷雾炭黑	151℃×45 min
4	NBR-28 [*]	硫黄+TMTD, M	A+D	槽法炭黑	151℃×45 min

注: *德国进口。

作者简介: 李咏今(1936-), 男, 吉林洮南人, 西北橡胶塑料研究设计院教授级高级工程师, 主要从事橡胶性能变化和制品寿命预测方法的研究。

1.2 老化条件

试样分别在空气、8[#]润滑油、10[#]和12[#]液压油及J1-1 液压油中进行室内自然老化。贮存室背阳且不通风, 窗户用窗帘遮住, 无阳光照射; 冬

季不采暖,日平均温度为 21℃,日平均相对湿度为 45%,油介质老化试样放在盛油介质的密闭玻璃容器内,空气老化试样放在木架的抽屉内,自然老化时间试样 1 为 30 年,试样 2 和 3 为 28 年,试样 4 为 32 年。

1.3 老化性能及测试方法

对试样 1、2 和 3 测定了压缩永久变形(ε)和压缩应力松弛系数(σ/σ₀)随老化时间 t 的变化数据;对试样 4 只测定了 ε 随时间的变化数据。测试方法见参考文献[2]。

2 结果与讨论

2.1 室内自然老化数据

为便于模型计算,把永久变形的百分数表示换算成因数表示,例如 90.2% 写为 0.902。表 2~5 分别给出了 4 个试样在不同介质中 σ/σ₀ 和 (1-ε) 随时间 t 变化的数据。根据这些数据可以建立 P-t 二元数学模型。

2.2 P-t 二元数学模型的建立

在一定温度下,老化性能 P 随时间 t 的变化可用如下 P-t 二元数学模型描述^[3,4]:

$$P = B e^{-kt^\alpha}$$
 (1)

式中 P——对于应力松弛,为 σ/σ₀,对于永久变形,为 1-ε;

B——与温度无关的常数;

α——与温度无关的常数;

k——与温度有关的速度常数。

式(1)两边取对数变为如下形式:

$$\ln P = \ln B - kt^\alpha$$
 (2)

当 α 为定值时,则式(2)变为直线方程,可用直线回归方法求出模型参数。采用逼近方法^[5]确定 α,逼近的准则是令 α 精确至小数点后 3 位,使下式值最小:

$$I = \sum_{i=1}^m (P_i - P_i')^2$$

式中 P_i——第 i 个点的测试值;

表 2 试样 1 室内自然老化数据

时间/d	σ/σ ₀			时间/d	1-ε		
	空气	8#油	10#油		空气	8#油	10#油
115	0.932	0.890	0.899	115	0.937	0.897	0.926
295	0.835	0.854	0.841	294	0.795	0.798	0.839
365	0.842	0.819	0.829	362	0.771	0.783	0.823
563	0.818	0.798	0.824	560	0.720	0.735	0.778
720	0.790	0.775	0.789	716	0.664	0.700	0.742
883	0.793	0.756	0.789	878	0.642	0.674	0.719
1 058	0.750	0.751	0.766	1 052	0.582	0.636	0.679
1 365	0.738	0.724	0.742	1 358	0.531	0.589	0.633
1 556	0.717	0.715	0.747	1 549	0.505	0.570	0.609
1 764	0.696	0.703	0.715	1 756	0.481	0.545	0.581
2 012	0.693	0.708	0.719	2 002	0.466	0.533	0.562
2 344	0.656	0.696	0.695	2 333	0.432	0.508	0.531
2 653	0.640	0.680	0.665	2 641	0.381	0.474	0.487
3 324	0.571	0.644	0.621	3 312	0.318	0.515	0.422
3 934	0.580	—	—	3 920	0.308	—	—
5 164	0.535	0.593	0.559	5 149	0.251	0.393	0.323
5 489	0.498	0.590	0.536	5 474	0.242	0.372	0.307
6 947	0.453	0.554	0.484	6 930	0.206	0.315	0.264
7 268	0.458	0.558	0.508	7 250	0.205	0.316	0.261
7 684	0.429	0.537	0.481	7 665	0.187	0.299	0.237
8 172	0.422	0.537	0.492	8 250	0.195	0.297	0.240
9 130	0.397	—	—	9 109	0.162	—	—
9 154	—	0.518	0.457	9 123	—	0.273	0.217
10 843	0.389	0.498	0.414	10 828	0.151	0.244	0.188

表 3 试样 2 室内自然老化数据(空气介质)

时间/d	σ/σ_0	时间/d	$1-\epsilon$
211	0.900	202	0.898
518	0.893	508	0.873
709	0.875	698	0.851
917	0.862	905	0.853
1 072	0.856	1 058	0.835
1 498	0.851	1 483	0.829
2 477	0.822	2 461	0.765
3 168	0.797	3 147	0.760
4 318	0.800	4 300	0.742
5 168	0.788	5 149	0.739
6 099	0.776	6 080	0.708
6 421	0.788	6 401	0.711
6 836	0.788	6 816	0.681
7 324	0.781	8 261	0.663
8 285	0.763	9 980	0.673
10 001	0.751	10 010	0.664

表 4 试样 3 室内自然老化数据

时间/d	σ/σ_0		时间/d	$1-\epsilon$	
	空气	12 #油		空气	12 #油
211	0.908	0.874	214	0.921	0.881
518	0.898	0.839	520	0.915	0.870
709	0.877	0.839	710	0.893	0.840
917	0.874	0.824	917	0.897	0.853
1 072	0.866	0.824	1 070	0.886	0.833
1 498	0.860	0.813	1 495	0.889	0.830
2 477	0.814	0.779	2 473	0.837	0.765
3 164	0.814	0.768	3 159	0.839	0.766
4 318	0.821	0.768	4 312	0.829	0.710
5 168	0.821	0.755	5 161	0.830	0.715
6 099	0.807	0.744	6 092	0.809	0.706
6 421	0.800	0.744	6 413	0.811	0.717
6 836	0.821	0.755	6 828	0.786	—
7 324	0.811	0.753	6 834	—	0.663
8 287	0.797	—	8 273	0.795	—
8 312	—	0.744	8 298	—	0.648
10 001	0.797	0.737	9 992	0.797	0.653

P_i' ——第 i 个点的预测值。

估计式(1)中模型参数时使用 $t=3$ 年以前的试验数据,另外在每一种情况下都加入一个“原点”数,即 $t=0$ 时, $\sigma/\sigma_0=0$, $\epsilon=0$ 。这样对于试样 1,试验点数 $n=8$;对于试样 2 和 3, $n=6$,对于试样 4, $n=10$ 。各种情况下的参数估计值以及两个统计量直线相关系数 r 和曲线剩余标准差 S_q 见表 6。根据参考文献[6]可知,表 6 中相关系数 r 均大于自由度为 $(n-2)$ 、显著性水准为 0.01 时的 r 值,从而表明模型是可靠的。

表 5 试样 4 室内自然老化数据

时间/d	σ/σ_0		时间/d	$1-\epsilon$	
	空气	Л-1 油		空气	Л-1 油
108	0.751	0.772	2 324	0.338	0.334
192	0.662	0.687	2 517	0.309	0.301
277	0.618	0.651	2 874	0.291	0.289
365	0.613	0.632	3 613	0.317	0.252
478	0.618	0.623	4 278	0.190	0.214
547	0.550	0.553	6 116	0.173	0.167
679	0.518	0.528	7 897	0.125	0.122
920	0.432	0.439	8 216	0.125	0.119
1 013	0.428	0.436	8 631	0.105	0.104
1 523	0.412	0.408	10 079	0.090	—
1 679	0.383	0.390	10 101	—	0.081
1 842	0.381	0.369	11 796	0.074	0.055

2.3 长时间性能变化的预测值与实测值对照

根据表 6 中的模型参数,以 $\lg(\sigma/\sigma_0)$ 或 $\lg(1-\epsilon)$ 对 t^α 作直线图,得图 1~14(图中,线表示按回归计算的理论线,点为实验数据点)。从图 1~14 可以看出,绝大多数预测值和实测值是吻合的,只有少数几个点两者相差大一些,一般情况下离起始时间越远,预测值与实测值的偏差也就愈大。

为了观察后一阶段预测值与实测值的情况,列出了最后 10 年预测值与实测值的对比情况(见表 7~13)。从表 7~13 可以看出,预测平均值与实测值比较符合,最大相差为 0.12,最小相差仅为 0.01,且只有 5 种情况超过了 0.05。

2.4 两种预测法比较

如同参考文献[7]一样,根据所得到的模型计算了试样不同测试时间的性能变化的预测值 P' ,并计算了全部测试点的预测值 P' 与实测值 P 的平均偏差 S (用来表示预测值与实测值的符合程度), S 采用下式计算:

$$S=\frac{\sum_{i=1}^n|P_i-P'_i|}{n}$$

式中 n ——全部测试点数。

各种老化情况下按时间外延法与温度外推法计算的预测值与实测值的平均偏差见表 14。其中 S_1 是按温度外推法得到的,即根据 60,70,80,90 和 100℃时试样老化性能随时间变化的 $P-T-t$ 三元模型计算所得^[7]; S_2 为按时间外延法得到的,即根据短时间的试样性能随时间变化建立的

表 6 模型参数的估计值

项 目	B	k	α	r	S_q
试样 1					
σ/σ_0					
空气	1.002	0.009 984	0.479	-0.982 9	0.016
8 #油	1.000	0.015 51	0.423	-0.996 4	0.007
10 #油	1.000	0.019 91	0.371	-0.993 6	0.009
$1-\epsilon$					
空气	1.006	0.003 271	0.734	-0.993 9	0.018
8 #油	1.001	0.007 679	0.585	-0.998 5	0.007
10 #油	1.002	0.004 06	0.654	-0.998 3	0.007
试样 2(空气)					
σ/σ_0	1.000	0.024 12	0.263	-0.993 3	0.007
$1-\epsilon$	1.000	0.021 27	0.303	-0.996 3	0.005
试样 3					
σ/σ_0					
空气	1.000	0.023 03	0.260	-0.995 4	0.005
12 #油	1.000	0.042 19	0.221	-0.998 0	0.004
$1-\epsilon$					
空气	1.000	0.020 97	0.247	-0.990 8	0.006
12 #油	1.000	0.037 75	0.221	-0.989 3	0.009
试样 4					
$1-\epsilon$					
空气	1.000	0.030 46	0.477	-0.985 7	0.026
JL-1 油	1.000	0.021 27	0.527	-0.990 1	0.022

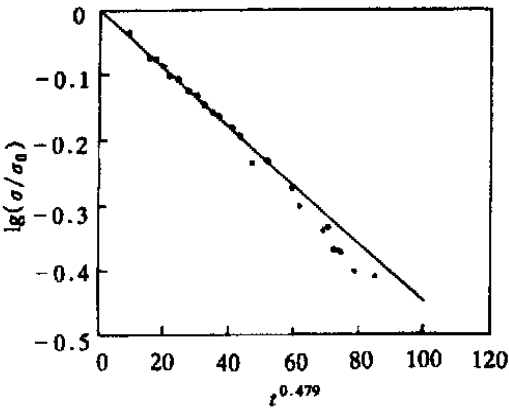


图 1 试样 1 在空气中 $\lg(\sigma/\sigma_0)$ 与 $t^{0.479}$ 的关系
 $P-t$ 二元模型计算所得。从表14可以看出,在多数情况下 S_2 比 S_1 小,这表明预测硫化胶老化性能时按时间外延法比按温度外推法更为准确,因为后者引起误差的因素比前者多,这些因素包括烘箱加速老化与室内自然老化机理不完全一致,室内自然老化温度用等效温度表示不一定准确;老化箱的温度有一定的波动等。本次研究中建立模型时由于数据少,在每一种老化情况下都加了一个原点理论值,整体而言增加了模型的可靠性和

准确性,但也有个别情况例外。例如表 15 示出的 3 种老化情况在不加原点时的 S_2 比加原点时要小得多。这 3 种情况下相应的 $\lg(1-\epsilon)-t^\alpha$ 直线关系如图 15~17 所示。

在表 14 中 S_2 大于 0.030 的共有 4 种情况,表 15 示出了其中 3 种,另一种是去掉原点后偏差 S 显著增大了,这表明一个点的取舍对预测值的结果影响很大,其主要原因是建立模型时使用的数据太少。由于当初试样开始自然老化时,并没有利用时间外延法进行预测的设想,故在最初

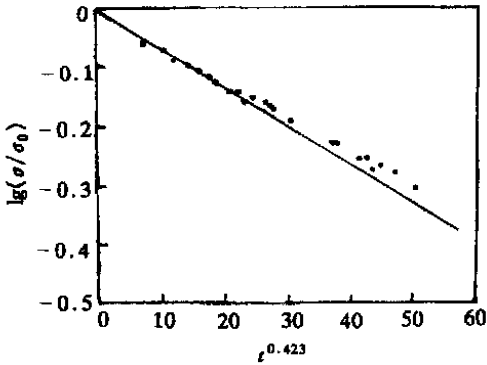


图 2 试样 1 在 8 #油中 $\lg(\sigma/\sigma_0)$ 与 $t^{0.423}$ 的关系

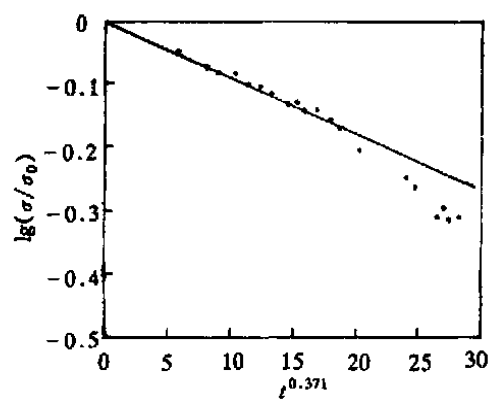


图 3 试样 1 在 10[#]油中 $\lg(\sigma/\sigma_0)$ 与 $t^{0.371}$ 的关系

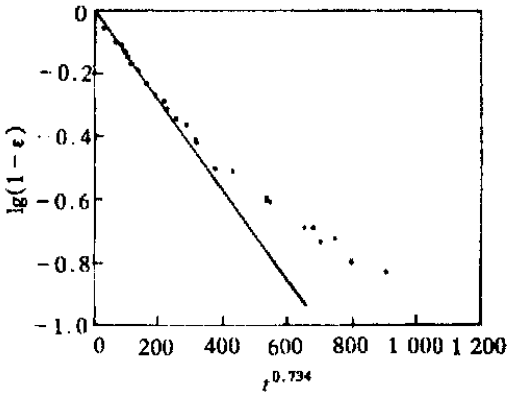


图 4 试样 1 在空气中 $\lg(1-\epsilon)$ 与 $t^{0.734}$ 的关系

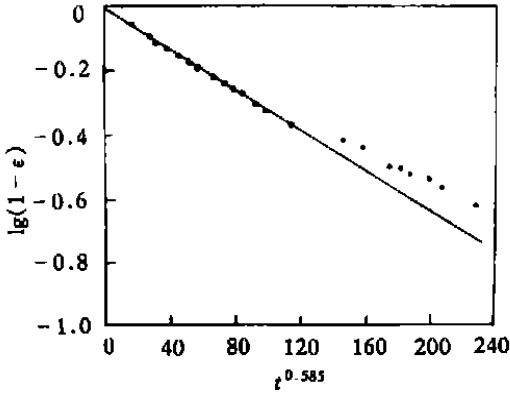


图 5 试样 1 在 8[#]油中 $\lg(1-\epsilon)$ 与 $t^{0.585}$ 的关系

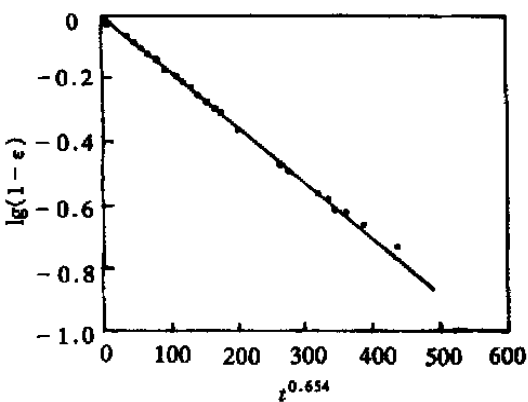


图 6 试样 1 在 10[#]油中 $\lg(1-\epsilon)$ 与 $t^{0.654}$ 的关系

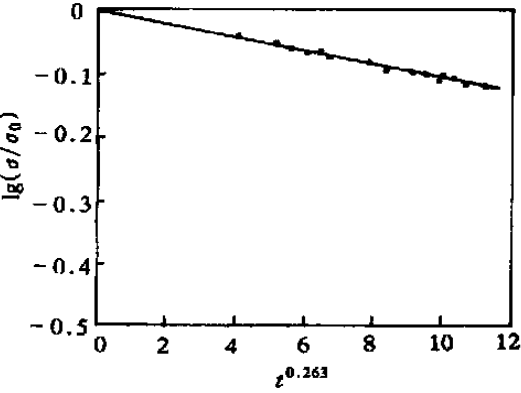


图 7 试样 2 在空气中 $\lg(\sigma/\sigma_0)$ 与 $t^{0.263}$ 的关系

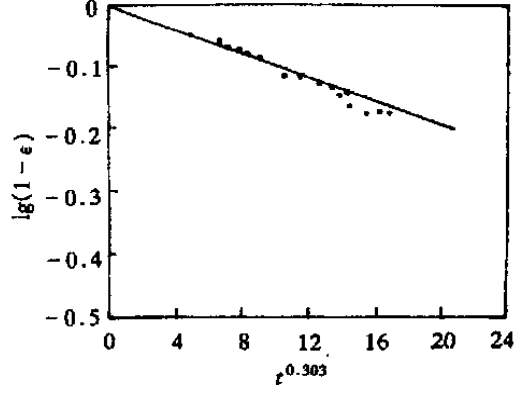


图 8 试样 2 在空气中 $\lg(1-\epsilon)$ 与 $t^{0.303}$ 的关系

表 7 试样 4 最后 10 年(1-ε)预测值与实测值

介 质	时间/d						
	8 216	8 217	8 631	8 636	10 079	10 101	11 796
空气							
实测值	0.13	—	0.11	—	0.09	—	0.07
预测值	0.11	—	0.10	—	0.08	—	0.07
JI-1 油							
实测值	—	0.12	—	0.10	—	0.08	0.06
预测值	—	0.09	—	0.08	—	0.06	0.05

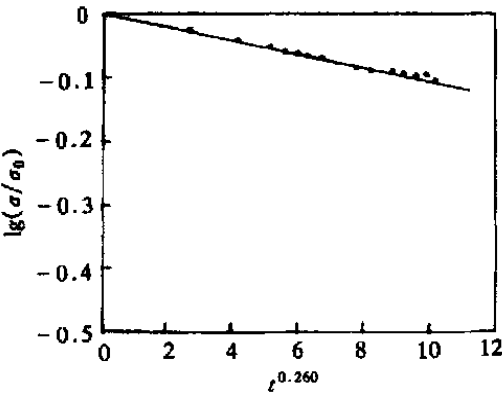


图 9 试样 3 在空气中 $\lg(\sigma/\sigma_0)$ 与 $t^{0.260}$ 的关系

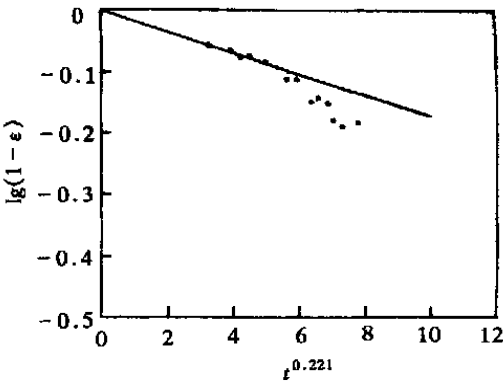


图 12 试样 3 在 12[#]油中 $\lg(1-\epsilon)$ 与 $t^{0.221}$ 的关系

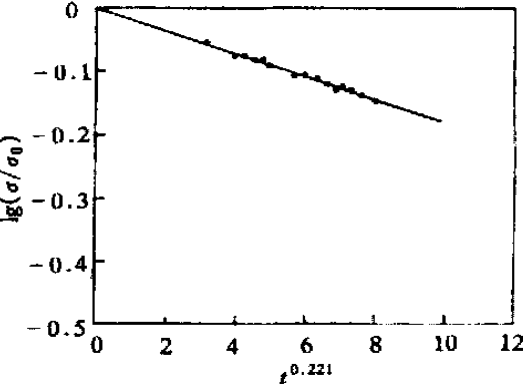


图 10 试样 3 在 12[#]油中 $\lg(\sigma/\sigma_0)$ 与 $t^{0.221}$ 的关系

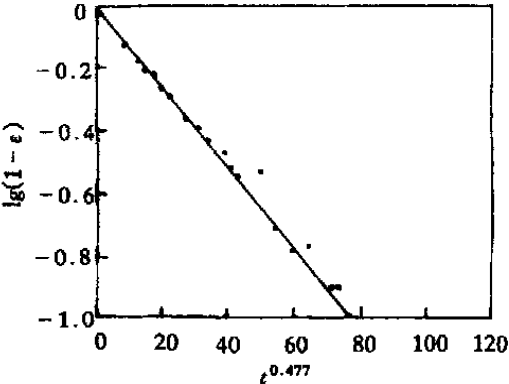


图 13 试样 4 在空气中 $\lg(1-\epsilon)$ 与 $t^{0.477}$ 的关系

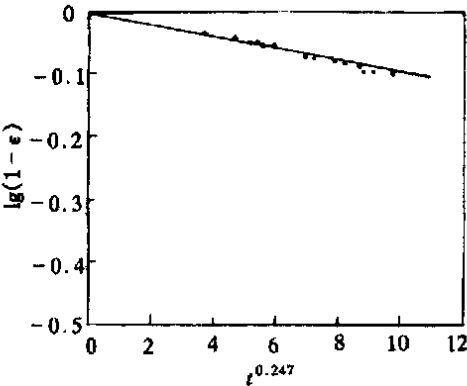


图 11 试样 3 在空气中 $\lg(1-\epsilon)$ 与 $t^{0.247}$ 的关系

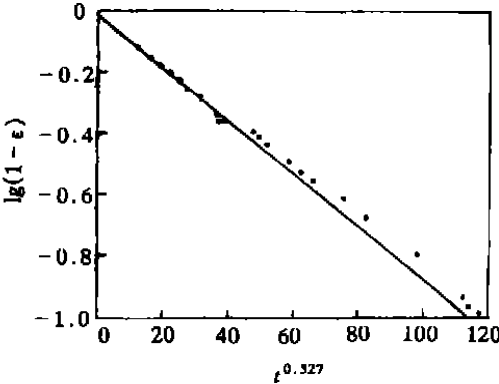


图 14 试样 4 在 JI-1 油中 $\lg(1-\epsilon)$ 与 $t^{0.527}$ 的关系

表 8 试样 3 最后 10 年 $(1-\epsilon)$ 预测值与实测值

介质	时间/d						
	6 414	6 828	6 834	8 273	8 298	9 992	10 022
空气							
实测值	—	0.79	—	0.80	—	0.80	0.79
预测值	—	0.83	—	0.82	—	0.82	0.82
12 [#] 油							
实测值	0.72	—	0.66	—	0.65	0.65	—
预测值	0.77	—	0.77	—	0.76	0.75	—

表 9 试样 3 最后 10 年 σ/σ_0 预测值与实测值

介质	时间/d			
	6 836	7 324	8 287	10 001
空气				
实测值	0.82	0.81	0.80	0.80
预测值	0.80	0.79	0.79	0.78
12 [#] 油				
实测值	0.76	0.75	0.74 *	0.74
预测值	0.74	0.74	0.73 *	0.72

注：* 时间为 8 312 d.

表 10 试样 2 最后 10 年 σ/σ_0 预测值与实测值				
空气介质	时间/d			
	6 836	7 324	8 287	10 001
实测值	0.79	0.78	0.76	0.75
预测值	0.78	0.78	0.77	0.76

表 11 试样 2 最后 10 年 $(1-\epsilon)$ 预测值与实测值				
空气介质	时间/d			
	6 816	8 261	9 980	10 010
实测值	0.68	0.66	0.67	0.66
预测值	0.74	0.72	0.71	0.71

表 12 试样 1 最后 10 年 σ/σ_0 预测值与实测值				
介质	时间/d			
	7 684	8 172	9 154	10 843
空气				
实测值	0.43	0.42	0.40 *	0.39
预测值	0.49	0.48	0.46 *	0.43
8 #油				
实测值	0.54	0.54	0.52	0.50
预测值	0.51	0.50	0.48	0.45
10 #油				
实测值	0.48	0.49	0.46	0.41
预测值	0.58	0.57	0.56	0.53

注: *时间为 9 130 d.

表 13 试样 1 最后 10 年 $(1-\epsilon)$ 预测值与实测值				
介质	时间/d			
	7 665	8 250	9 133	10 828
空气				
实测值	0.19	0.20	0.16 *	0.15
预测值	0.10	0.09	0.07 *	0.05
8 #油				
实测值	0.30	0.30	0.27	0.24
预测值	0.24	0.22	0.20	0.17
10 #油				
实测值	0.24	0.24	0.22	0.19
预测值	0.25	0.23	0.21	0.17

注: *时间为 9 109 d.

3 年内测试点较少, 如果在最初 3 年是每个季度测一次并且进行双倍试验, n 大于 20, 则模型的精确性会更高, 预测值与实测值符合程度会更好.

3 结语

利用时间外延法预测硫化胶老化性能变化, 即用短时间的试验数据建立 $P-t$ 模型预测橡胶制品长时间的性能变化是可行的. 其优点是简单、

表 14 两种 预测方法的平均偏差 S			
项 目	S_1	S_2	
试样 1			
σ/σ_0			
空气	0. 028	0. 023	
8 #油	0. 020	0. 022	
10 #油	0. 030	0. 040	
$1-\epsilon$			
空气	0. 025	0. 047	
8 #油	0. 030	0. 033	
10 #油	0. 044	0. 008	
试样 2(空气)			
σ/σ_0	0. 010	0. 006	
$1-\epsilon$	0. 023	0. 023	
试样 3			
σ/σ_0			
空气	0. 016	0. 010	
12 #油	0. 016	0. 006	
$1-\epsilon$			
空气	0. 036	0. 018	
12 #油	0. 032	0. 046	
试样 4			
$1-\epsilon$			
空气	0. 065	0. 027	
JI-1 油	0. 065	0. 028	

表 15 原点对 $(1-\epsilon)$ 预测值与实测值 平均偏差 S_2 的影响			
试样	介质	不加原点	加原点
1	空气	0.032	0.047
2	8 #油	0.012	0.033
3	12 #油	0.019	0.046

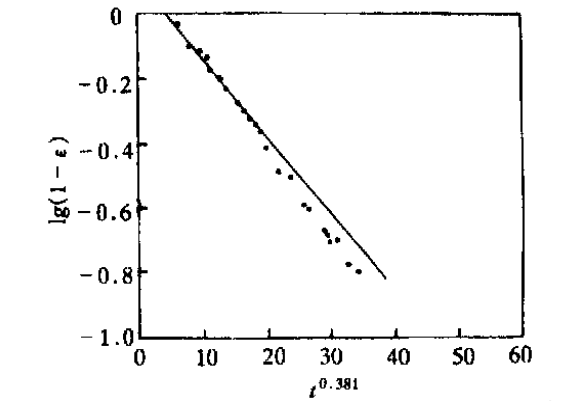


图 15 试样 1 在空气中 $\lg(1-\epsilon)$ 与 $t^{0.381}$ 的关系

准确、经济、适用范围广, 缺点是试验周期长. 而利用温度外推法和它的优缺点正好相反, 应根据具体情况选择一种或者两种并用. 应用时间外延

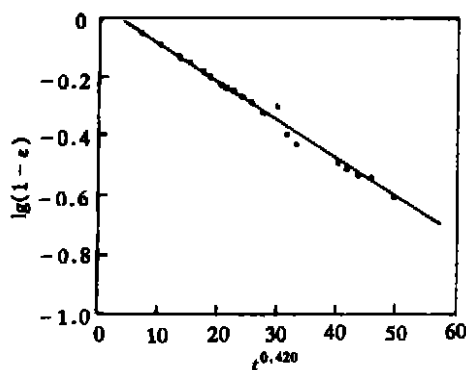


图 16 试样 1 在 8[#]油中 $\lg(1-\epsilon)$ 与 $t^{0.420}$ 的关系
法预测橡胶制品的老化性能变化前景广阔, 由于该方法还不成熟, 有许多问题需要进一步研究, 需要广泛地开展工作。

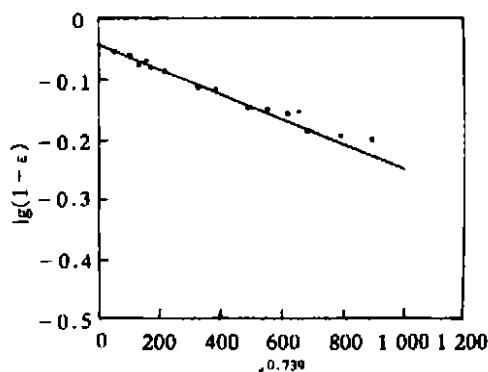


图 17 试样 3 在 12[#]油中 $\lg(1-\epsilon)$ 与 $t^{0.739}$ 的关系
1980, 1(4): 38.

参考文献:

- [1] 李咏今. 硫化橡胶热空气老化时物理机械性能变质规律的研究[J]. 特种橡胶制品, 1997, 18(1): 42.
- [2] 李咏今. 硫化胶热老化性能变化的数学模型[J]. 合成橡胶工业, 1985, 8(1): 38.
- [3] 李咏今, 张发源, 陈春霞, 等. 硫化橡胶在应力状态下的老化——化学松弛曲线的一种表示方法[J]. 特种橡胶制品,

- [4] 李咏今, 张发源, 陈春霞, 等. 硫化橡胶在应力状态下的老化——永久变形变化的研究[J]. 特种橡胶制品, 1980, 1(5): 38.
- [5] 李咏今. 动力学曲线拟合的经验公式及其参数估计的计算机方法[J]. 橡胶工业, 1991, 38(11): 680.
- [6] 中国科学院数学研究所数理统计组. 回归分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1975. 129.
- [7] 李咏今. 丁腈硫化胶烘箱加速老化与室内自然老化相关性的研究[J]. 特种橡胶制品, 2001, 22(4): 46.

收稿日期: 2002-04-14

2003 年《弹性体》征订启事

《弹性体》是由中国石油吉林石化公司及全国合成橡胶信息总站主办的国家级期刊, 是全国橡胶和塑料行业的核心期刊。已被 CA, EI, SCI 等国际学术界公认的权威检索期刊检索收录, 1999 年以影响因子 0.28 位于全国化工类期刊第 23 名。

《弹性体》以理论性、实用性与信息性为特色, 主要报道合成橡胶(通用胶和特种胶)、胶乳、橡塑助剂、轮胎、电线电缆、涂料、聚合物单体、橡塑共混改性、高分子合金材料等的科研、生产、加工应用等内容。《弹性体》开辟有“研究报告”、“加工应用”、“装置设计”、“分析测试”、“专论综述”、“技术讲座”等专业技术性栏目, 另外还设有“技术市场”、“产品市场”、“信息快递”等信息宣传性栏目。

《弹性体》承办各类广告的发布, 企业形象宣传; 主要产品、机械设备、仪器仪表等的介绍宣传;

技术转让、合资合作、会务通知、人才招聘等信息发布。本刊每年为大批相关企业发布广告, 为企业带来良好的社会效益和经济效益。欢迎广为利用。《弹性体》发行覆盖面广, 遍及全国 30 个省、市、自治区的相关企事业单位、科研院所、高等院校、图书馆。

《弹性体》为双月刊, 国内外公开发刊。国际标准刊号为 ISSN 1005-3174, 国内统一刊号为 CN 22-1229/TQ, 邮发代号为 12-110, 每期订价 16.50 元, 全年 99.00 元。本刊邮发与自办发行相结合, 本编辑部尚有 1991~2001 年各年度部分《弹性体》期刊, 50 元/年, 欢迎订阅。联系地址: 吉林省吉林市遵义东路 27 号; 邮政编码: 132021; 联系电话: (0432)3973377; 传真: (0432)3977065; E-mail: elastomerics@sina.com; 开户行: 吉林市工商银行吉化支行; 户名: 吉林市吉研高新技术开发公司; 帐号: 0802211809000075514。