

橡胶的热氧加速老化试验及寿命预测方法

胡文军^{1,2}, 刘占芳¹, 陈勇梅²

(1. 重庆大学 资源与环境科学学院, 重庆 400442; 2. 中国工程物理研究院 结构力学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:简介橡胶的热氧加速老化试验和寿命预测方法。采用加速老化试验预测橡胶寿命的理论基础是时温等效原理和扩散限制氧化(DLO)模型;时间-温度叠加的理论模型常用系列试验曲线求解 Arrhenius 活化能,确定平移因子 a_T ,通过平移试验曲线得到任一温度下橡胶的寿命;扩散限制氧化模型通过一系列试验确定橡胶中氧气的浓度与橡胶模量的关系,再通过测定橡胶中氧气的浓度预测橡胶的寿命。

关键词:橡胶;热氧加速老化;寿命预测;时温等效;扩散限制氧化

中图分类号:TQ330.1⁺4 **文献标识码:**B **文章编号:**1000-890X(2004)10-0620-05

自19世纪发现橡胶在使用过程中有老化变质现象以来,人们一直在寻找能在实验室里研究橡胶加速老化变质规律的方法,普遍认为氧气的作用是引起橡胶老化的原因,因此可以用吸氧量来表征橡胶老化的程度和速度,建立氧气消耗速率与橡胶物理性能变化的关系^[1]。李咏今^[2]详细研究了硫化胶热氧老化时的物理性能变化规律,得到了性能变化与老化时间、性能变化与温度及性能变化、老化时间、温度三者之间的关系。还有许多研究者^[3~6]根据材料不同的使用环境进行了加速老化试验,评估老化对橡胶一些关键性能的影响,以解决使用中的具体问题。美国能源部(DOE)为了评估轻水反应堆核电站中电缆的使用寿命,资助圣地亚国家实验室(SNL)完成了一系列电缆用橡胶的加速老化试验及理论预测,得到了温度、辐照通量、时间与橡胶物理性能的关系^[7]。圣地亚科学家为评估核武器用EPDM密封材料的寿命,采用不同温度下压缩应力松弛试验和扩散限制氧化(DLO)的方法,对EPDM密封材料的密封性能进行了详细研究,并预测其寿命,开发出超敏感性 $[1 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot (\text{g} \cdot \text{s})^{-1}]$ 的氧气消耗速度测量技术^[8]。石拓等^[9]研究认为,通过加速老化试验来预测高分子材料的寿命误差较大,误差来源于加速老化与常态老化机理不同,高

分子材料的老化过程实质上是一个随机过程,按照这种理论得到了高分子材料老化引起的失效分布函数。这些研究对实际工作有重要的意义。

本文主要介绍橡胶的热氧加速老化试验及寿命预测方法,并对橡胶老化研究中存在的一些潜在技术问题和提高寿命预测置信度的方法进行讨论。

1 橡胶老化的原因及对性能的影响

引起橡胶老化的内因有:高分子材料本身结构上的弱点,如化学组成(高分子链的组成元素)、分子链结构(分子链的长度、构象及有机基团在链上的分布)、物理结构(结晶性、玻璃化温度及卷曲程度);加工后高聚物中产生的新弱点(高分子链断裂及氧化等);添加剂如抗氧剂、增塑剂、交联剂及有机溶剂等对材料的影响。外因主要有:气候环境(氧气和臭氧的作用,气温和相对湿度的影响)和成型加工条件(模压、挤出等)。由于加工工艺和环境的不同,同种橡胶加工成型后的老化性能也有一定的差异。橡胶制品的用途不同对老化性能的要求也不同。因此橡胶的老化极其复杂,研究橡胶的老化必须结合实际使用环境,分析影响老化的主要因素、影响机理及程度。

老化会引起橡胶外观和理化性能的改变。外观方面变化包括材料表面硬化、龟裂或变软、发粘,材料几何尺寸发生变化;理化性能方面变化包括化学组成和结构、密度、硬度、拉伸性能、压缩性

作者简介:胡文军(1966-),男,重庆人,重庆大学在读硕士研究生,中国工程物理研究院高级工程师,主要从事高分子材料力学行为及在工程中应用的研究。

能、蠕变^[10]、粘弹性^[11]、电性能等发生变化。因此,研究老化对材料性能的影响不可能用同一标准来衡量,应根据实际情况选择一些关键指标进行研究。

2 加速老化试验及寿命预测方法

橡胶的使用时间较长,因此必须先进行比使用温度高的模拟加速试验,然后再预测使用温度下的寿命。早期的加速老化试验主要用吸氧量来表征橡胶的老化速度和程度。20 世纪 20 年代开始重视对橡胶物理性能变异规律的研究,产生了烘箱加速老化试验方法,与此同时又出现了氧弹加速老化、空气弹加速老化和人工气候加速老化试验方法。但大多数老化研究仍以烘箱加速老化试验为主,通常认为烘箱加速老化与实际自然老化最接近。采用加速老化试验预测橡胶寿命的理论基础是时温等效原理和扩散限制氧化模型。

2.1 时间-温度叠加的寿命预测模型

加速橡胶氧化老化的方法是通过提高老化温度来提高氧化反应的速度。橡胶的氧化降解反应极其复杂,通常不能预测出具体的结果,但橡胶氧化老化过程遵循 Bolland 和 Gee 提出的热氧老化机理^[12],其简化反应过程如下:

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = r_i - k_2[R\cdot][O_2] + k_3[ROO\cdot] - 2k_4[R\cdot]^2 - k_5[R\cdot][ROO\cdot] = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[ROO\cdot]}{dt} = k_2[R\cdot][O_2] - k_3[ROO\cdot] - k_5[R\cdot][ROO\cdot] - 2k_6[ROO\cdot]^2 = 0 \quad (2)$$

根据动力学链长的假设:

$$k_2[R\cdot][O_2] = k_8[AH][ROO\cdot] = k_3[ROO\cdot] \quad (3)$$

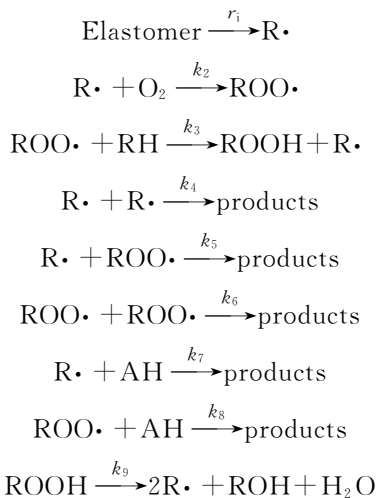
对于确定的材料,抗氧剂的浓度[AH]已知,且其对反应速率的影响已经包括在 k_3 中,因此,将第 2 步反应消耗氧气的速率代入方程(1)和(2)可得出:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \left(\frac{1}{r_0^2} + \frac{1}{r_t^2} + \frac{\varphi}{r_0 r_t} \right)^{-0.5} \quad (4)$$

$$r_0 = k_2[O_2] \sqrt{\frac{r_i}{2k_4}} \quad (5)$$

$$r_t = k_3 \sqrt{\frac{r_i}{2k_6}} \quad (6)$$

$$\varphi = \sqrt{\frac{k_5}{k_4 k_6}} \quad (7)$$



式中 r_i ——引发速率常数;

$k_2 \sim k_9$ ——化学反应速率常数。

对于含有抗氧剂(AH)的橡胶,其氧化反应不考虑自由基的双分子终止反应时只有单分子终止反应,在动力学上近似于一级反应。

对于稳定状态,3 种双分子终止反应可用第 7 和 8 步反应替代。对于高温或中温长时间反应,会出现第 9 步老化反应。在没有任何假设的条件下,需要用 6 个参数来描述上面的反应过程。假设自由基 $R\cdot$ 和 $ROO\cdot$ 的浓度很快达到稳定状态,则动力学方程为:

又假定 3 个终止反应的速率常数是相关的,即 $k_5^2 = 4k_4 k_6$,得到 $\varphi = 2$,根据方程(4)可得:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{r_0}{1 + \frac{r_0}{r_t}} = \frac{C_1[O_2]}{1 + C_2[O_2]} \quad (8)$$

C_1 和 C_2 是包含反应速率常数的常数。从方程(8)可以得出重要结论:用这种动力学分析的方法可以合理预测橡胶在恒定温度下的氧化反应速率常数。当氧化反应接近恒定时,在任何两种状态下的氧化反应速率只与温度有关,即不同温度下的降解动力学曲线形状相似。根据分析老化试验数据的一般方法,首先选择一些随机失效准则,例

如橡胶材料的拉断伸长率变化率为 25% 或压缩应力松弛达 40% 等,然后用 Arrhenius 表达式近似处理,求出活化能 E_a ,并测试不同温度下的性能变化数据,近似采用时间-温度叠加就可以预测橡胶材料的寿命。采用这种近似时,应首先选择最低的温度作为参考,然后选择高于参考温度的多组试验数据来确定平移因子 α_T 的值(基准温度时 $\alpha_T=1$),得到平移因子与温度的关系式:

$$\alpha_T = \exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (9)$$

式中 E_a ——Arrhenius 活化能;

R ——气体常数;

T_r ——参考温度;

T ——试验温度。

得到平移因子 α_T 后,通过平移试验曲线就可以得到任一温度下橡胶材料的寿命。

大多数老化研究^[1~6,9,10,13~18]均按上述方法进行。但时间-温度叠加预测的结果往往与试验数据不一致,由时间-温度函数关系预测的降解速率与实际情况误差较大。分析原因认为,斜率求解的 Arrhenius 活化能在推测区域与实际值有可能发生偏差。造成偏差的主要原因有:(1)在低温区和高温区,一些重要反应是不同的,在高温区,一些非平衡反应也被加速,具有较高活化能的反应就显得更为重要;(2)通过高分子转变(例如半结晶高分子在晶体熔点区域)推测的机理将发生改变;(3)抗氧剂的结晶、热抽出或表面喷霜等将引起更为复杂的变化;(4)熟化和融化将改变聚合物的形貌,同时还会造成其它添加剂的溶解和迁移速率的改变;(5)厚度的影响也变得重要,它将改变氧气的扩散和消耗的相对速率。因此,减少潜在预测误差的方法是在允许的研究时间范围内降低加速老化试验的温度,甚至采用物理性能寿命为 1 年的最低加速老化温度,以减小 Arrhenius 曲线的外推稳定范围。

2.2 扩散限制氧化模型

扩散限制氧化模型是通过一系列试验确定橡胶中氧气的浓度与橡胶模量的关系,再通过测定橡胶中氧气的浓度预测橡胶的寿命。高分子材料在空气环境中达到稳定状态时,溶解在高分子材料中的氧气浓度可以由生产材料时周围环境的实

际压力和氧气在材料中的溶解参数得到。在氧化老化期间,这些氧将参加反应。如果氧化反应消耗氧气的速率比材料从周围环境扩散效应补充氧气的速率大,材料内部氧气的浓度将降低。这种效应取决于 3 个因素:氧气的渗透系数、氧气的消耗速率和材料的几何结构参数(如厚度)。橡胶在加速老化条件下扩散限制氧化产生的影响完全可以观察到,但许多试验方法掩盖了这种影响。对橡胶最有价值的试验方法之一是建立弹性模量分布图。氧化硬化现象多在样品表面产生,而在内部区域则很少,材料表面的模量高于内部。在温度较低时,氧气的消耗速率大于扩散速率,导致氧化反应减缓。当温度低于某一值时(不同材料的值不同),扩散限制氧化对老化的影响不再重要,老化过程变得稳定,随时间延长,弹性模量均匀增加。除了用不同的试验方法可以监测扩散限制氧化的影响外,在任何加速老化试验之前,从理论上模拟扩散限制氧化和评估它的影响都是可能的。这种方法的模拟结果比 Arrhenius 近似处理的时间-温度叠加更准确。

橡胶密封材料在使用过程中受到压缩载荷和氧化的联合作用,随着时间的延长,与空气接触部位橡胶内部的氧气浓度比密封部位高,这种橡胶的老化是典型的扩散限制氧化。

对于给定温度下的压缩应力松弛,时间与杨氏模量 $E_{(t)}$ 的关系可从橡胶弹性理论得到:

$$E_{(t)} = \frac{3F_{(t)}}{A\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)} \quad (10)$$

式中 $F_{(t)}$ ——室温下不同时间测得的力;

A ——未变形时试样的截面积;

λ ——压缩比。

假设总模量可分为物理贡献和化学贡献,由于应力松弛试验中化学降解是连续的,化学键断裂对模量的影响比交联密度 ν 小得多,因此总模量可近似表示为:

$$E_{(t)} = \frac{\nu_{(t)}}{\nu_0} E_p(t) \quad (11)$$

式中 ν_0 ——初始交联密度;

$\nu_{(t)}$ ——任意时刻的交联密度;

$E_p(t)$ ——物理松弛模量。

给定温度下的物理松弛为:

$$E_p(t) = E_e \left[1 + \left(\frac{t}{\tau_T} \right)^{-m} \right] \quad (12)$$

式中 E_e ——平衡时的模量;

m ——与温度无关的经验常数;

τ_T ——与温度有关的时间常数。

对于长时间使用或松弛试验,物理松弛对模量的影响是可以忽略的,即物理松弛是恒定值,因此方程(11)可写成:

$$\frac{E_{(t)}}{E_0} \approx \frac{\nu_{(t)}}{\nu_0} \quad (13)$$

式中 E_0 ——材料的初始弹性模量。

显然,老化时材料的模量变化主要由交联密度的改变所引起,而交联密度的改变与氧化反应有关,因此在压缩状态,弄清楚氧化对材料性能的影响是确定寿命的关键。在极坐标下,对于单位厚度的圆柱形试样,在压缩状态下其经向的扩散方程为:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(rD \frac{\partial [O_2]}{\partial r} \right) = \frac{C_1 [O_2]}{1 + C_2 [O_2]} \quad (14)$$

在确定温度下, D 可视为常数。令 $\mu = \frac{r}{a}$,

$\theta = \frac{[O_2]}{[O_2]_e}$, 则无量纲的扩散方程为:

$$\begin{cases} \frac{1}{\mu} \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\mu \frac{\partial \theta}{\partial \mu} \right) = \frac{\alpha' \theta}{1 + \beta} \\ \alpha' = \frac{C_1 a^2}{D} \\ \beta = C_2 [O_2]_e = C_2 SP \end{cases} \quad (15)$$

式中 P ——样品周围氧气的实际压力;

S ——氧气在高分子材料中的溶解度;

a ——试样半径;

D ——扩散系数;

$[O_2]_e$ ——平衡时外表面氧气的浓度。

当 $r=a$ 时, $[O_2] = [O_2]_e$ 。

可用 Newton-Raphson 有限元法解出这个非线性方程,密封材料内部不同位置相对于表面的氧化速率 v_0 为:

$$v_0 = \frac{\alpha' \theta(\mu)}{1 + \beta \theta(\mu)} \bigg/ \frac{\alpha'}{1 + \beta} \quad (16)$$

对于圆柱试样:

$$\frac{\Phi a^2}{PP_0} = \frac{\alpha'}{1 + \beta} \quad (17)$$

式中 P_0 ——氧气在高分子材料中的渗透率;

Φ ——氧气的消耗速率。

对于薄形片状试样:

$$\frac{\Phi L^2}{PP_0} = \frac{\alpha'}{1 + \beta} \quad (18)$$

式中 L ——试样厚度。

显然,对薄形试样比较容易求解;对于较厚圆柱形试样,式(16)积分形式为:

$$\int_0^1 \left[\frac{\alpha' \theta(\mu)}{1 + \beta \theta(\mu)} \bigg/ \frac{\alpha'}{1 + \beta} \right] \mu d\mu \bigg/ \int_0^1 \mu d\mu \times 100\% \quad (19)$$

因此,可在密封容器内充入不同压力的氧气进行加速老化试验,测定氧气的消耗速率,建立橡胶老化时物理性能的变化与氧气消耗速率的关系,通过测定密封容器内氧气的消耗量预测橡胶的寿命。该方法特别适合用于预测橡胶密封材料的寿命。

扩散限制氧化试验方法可以消除一些反常的试验现象,试验数据可以成功拟合其它模型(如 Arrhenius 模型),但这种试验方法需要有超敏感(Ulttrasensitive)的测试手段^[10](如基于气相色谱的氧气消耗速率测量技术),其敏感性超过 $1 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot (\text{g} \cdot \text{s})^{-1}$ 。

3 研究重点

采用加速老化试验预测橡胶的寿命时,由于存在许多不确定因素,使得不同试验得到的结果往往存在差异,实际使用寿命不能根据某一预测结果完全确定。因此,要确定橡胶的实际使用寿命,需要注意以下几个方面。

(1)采用 Arrhenius 公式计算活化能推导平移因子,通过平移方法确定材料寿命时,由于不同温度下得到的平移因子存在差异,推导结果以何温度范围的平移因子作为依据,必须结合材料本身和使用环境才能确定,不能依靠经验或文献来确定。

(2)采用扩散限制氧化模型预测时,扩散系数 D 的测定比较困难,常常导致预测结果误差较大,即使同一种材料,由于配方、工艺的不同, D 值也存在差异,且应力条件下的加速老化试验本身不完善,没有统一标准,每种研究结果都是针对特定条件得到的,不能推广到其它条件下使用。

(3)对于一些特殊环境下使用的橡胶材料(如

核反应堆的电缆和密封件),无法在实验室长时间模拟真实环境,仅凭少数试验结果预测寿命,结果可靠性低。

综上所述,通过加速老化试验建立老化模型应结合实际使用环境,选择合适的加速老化试验方法和老化模型才能提高寿命预测的可信度。

4 结语

无论多精确的加速老化试验都无法模拟真实环境,预测的结果只能作为参考。若要得到较准确的寿命预测,必须采用精密的测试手段,根据实际情况选择材料和工艺进行相应研究。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 李咏今. 硫化橡胶热老化时物理机械性能变质规律研究[J]. *特种橡胶制品*, 1997, 18(1): 42-51.
- [3] 张发源. SF-3 硅橡胶硫化胶的老化[J]. *特种橡胶制品*, 1998, 19(3): 44-48.
- [4] 熊 渲. 硅橡胶密封材料贮存寿命的预测[J]. *宇航材料工艺*, 1996, 26(2): 83-87.
- [5] Forost N E, Xu G. An examination of the environment for aging of polymer[A]. 1997 IEE Annual Report—Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Minneapolis; Oct. 19-22, 1997. 354-357.
- [6] Koo J Y, Kim I T. An experiment investigation on the degradation characteristic of the outdoor silicone rubber due to

sulfate and nitrate ions[A]. 1997 IEE Annual Report—Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Minneapolis; Oct. 19-22, 1997. 370-373.

- [7] Gillen K T, Clough R L. DOE-Sponsored cable aging research at sandia national laboratories [R]. Albuquerque: Sandia National Laboratories, 1997.
- [8] Gillen K T, Wise J. Evidence Arrhenius high-temperature aging behavior for an EPDM O-ring does not extrapolate to lower temperature [R]. Albuquerque: Sandia National Laboratories, 1997.
- [9] 石 拓, 金荣福. 论高分子材料的加速老化[J]. *高分子材料科学与工程*, 1990, 6(5): 9-12.
- [10] Gillen K T. New method for predicting lifetime of seals from compression-stress relaxation experiments[R]. Albuquerque: Sandia National Laboratories, 1998.
- [11] William W F. On the viscoelastic and aging characteristic of polymer[R]. California: Lawrence Livermore National Laboratory, 1985.
- [12] 周大纲, 谢颂成. 塑料老化与防老化技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998. 12.
- [13] 陈金爱, 钟庆明, 陈允保. 橡胶 O 型密封圈的老化寿命试验研究[J]. *合成材料老化与应用*, 1998(1): 6-12.
- [14] 陈金爱, 钟庆明, 陈允保. 橡胶膜片的贮存期试验研究[J]. *合成材料与老化*, 1998(3): 10-13.
- [15] 李咏今. 氯丁橡胶硫化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.
- [16] 朱成城, 石义朗. 硫化橡胶热氧化老化动力学分析及贮存期的推算[J]. *武汉工学院学报*, 1999, 21(3): 1-4.
- [17] 宋 华, 张洪雁, 杨希仁, 等. 计算机辅助航空橡胶和密封剂老化寿命预测[J]. *材料工程*, 2001(7): 45-46.
- [18] 张发源. 3 种丁腈橡胶硫化胶加速老化与室内自然老化压缩应力松弛变化[J]. *特种橡胶制品*, 2002, 22(2): 34-39.

收稿日期: 2004-05-04

VMI 公司购买德国橡胶挤出机械公司

中图分类号: TQ330.4 文献标识码: D

2004 年 8 月, 荷兰橡胶机械制造商 VMI EPE HOLLAND BV 买断了德国公司 A-Z Formen und Maschinen GmbH 的挤出机部门, 从而拓展了 VMI 在轮胎成型和橡胶工业领域的产品范围, 将使 VMI 年增销售额 800 万欧元, 对 2004 年 TKH 的利润增长将起到积极作用。VMI 宣布 A-Z Formen und Maschinen GmbH 下属的挤出机部门的活动将以 VMI-AZ Extrusion GmbH 的名义继续进行。VMI-AZ Extrusion GmbH 将继续运营其在德国 Runding 的生产设施以及在

德国慕尼黑和美国阿克隆的销售和服务办事处。A-Z 挤出产品包括: 多剪切式传递混炼挤出机, 可以广泛应用于橡胶加工业中; 背复式挤出机, 可双复合、三复合、四复合挤出, 挤出量由每小时 60 kg/60 mm 到每小时 7 800 kg/250 mm; 用于热喂料和冷喂料挤出的紧凑设计; 挤出机-齿轮泵系统; 可调挤出机头, X 和 Y 轴不断变化; 胎面翻新系统。VMI 致力于轿车轮胎和载重轮胎各种机械的生产, 同时还生产炼胶车间设备和橡胶注射机。VMI 在荷兰、美国和中国设有工厂, 现有员工 500 名(全球)。

[飞迈(烟台)机械有限公司 王海云供稿]