

三维曲面模型法推算橡胶的使用寿命

刘佩华, 刘冰宁, 冯 瑜, 顾佳斌

(上海高分子材料研究开发中心, 上海 200235)

摘要: 选择乙烯-乙酸乙烯酯(EVM)橡胶作为研究对象, 依据其使用工况条件, 设计并进行加速老化试验, 提出基于有限差分法的三维曲面模型法, 实现只进行少量老化试验即可快速预测EVM橡胶在特定工况条件下的使用寿命及特定使用寿命范围内对应的使用温度与性能适用范围。该三维曲面模型法对评估EVM橡胶的使用寿命可靠实用, 并可为快速预测其他高分子材料的使用寿命、使用温度或性能适用范围提供参考。

关键词: 乙烯-乙酸乙烯酯橡胶; 使用寿命预测; 有限差分法; 三维曲面模型

中图分类号: TQ333.99

文章编号: 2095-5448(2022)12-0586-04

文献标志码: A

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2022.12.0586

快速准确地预测橡胶的使用寿命对产品的实际应用很重要, 较为成熟的预测方法是先通过实验室加速老化试验, 再选择合适的模型对其寿命进行计算^[1-3]。这些模型方法主要包括线性关系模型、动力学曲线模型、变量折合法以及计算机模拟。其中, 动力学曲线模型和变量折合法已经得到广泛使用。然而这些方法通常是在二维平面上作图并推算使用寿命, 在预测任意工况条件下的橡胶使用寿命时需要进行大量试验。另外, 目前对细分的乙烯-乙酸乙烯酯(EVM)橡胶等及相关制品的使用寿命研究较少。本工作选择EVM橡胶作为研究对象, 提出基于有限差分法的三维曲面模型法, 实现只进行少量老化试验即可快速预测EVM橡胶在特定工况条件下的使用寿命及特定使用寿命范围内对应的使用温度与性能适用范围。

1 实验

1.1 试验方案

1.1.1 老化条件的选择

EVM橡胶常作为高温或低温下密封或防火材

作者简介: 刘佩华(1970—), 女, 上海人, 上海高分子材料研究开发中心高级工程师, 学士, 主要从事高分子材料检验检测技术管理工作。

E-mail: scpm1999@126.com

料使用, 其在不接触大量水汽、紫外线、强风及机械力的情况下, 一般能在 $-50\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下长期使用。本次试验采用热氧加速及低温加速老化, 选择 $-130, -100, -70, 100, 120, 130$ 和 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 7个老化温度进行试验。

1.1.2 性能参数的选择

在橡胶老化过程中, 选择与使用寿命相关的性能参数作为失效指标尤为重要。本次试验对拉伸强度、拉断伸长率、压缩应变和邵尔A型硬度等5个性能参数进行对比发现, 拉伸强度与EVM橡胶的实际工况条件及老化时间关联度最大。同时, 依据GB/T 20028—2005《硫化橡胶或热塑性橡胶应用阿累尼乌斯图推算寿命和最高使用温度》确定老化时间, 即当试样拉伸强度(S)衰减至初始值(S_0)的50% (即临界值)时, 老化试验终止^[4]。

1.2 试验步骤

按试验方案设定老化温度, 依据GB/T 3512—2014进行EVM橡胶老化试验。老化试验结束后, 将试样在实验室环境(23 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 下干燥调节16 h, 再依据GB/T 528—2009进行力学性能测试。所有试验进行3组平行试验, 结果取中值。

1.3 数据处理

1.3.1 拟合方程

以EVM橡胶的拉伸强度保持率(S/S_0)对不同

老化温度(T)下的老化时间(t)作图,并基于最小二乘法进行拟合,拟合方程为

$$S/S_0 = m + nt + qt^2 + pt^3$$

式中, m, n, q 和 p 是多项式拟合的系数。

再用外推法求得不同老化温度下 S/S_0 减小至0.5时的老化时间(t_1-t_7),如图1所示。

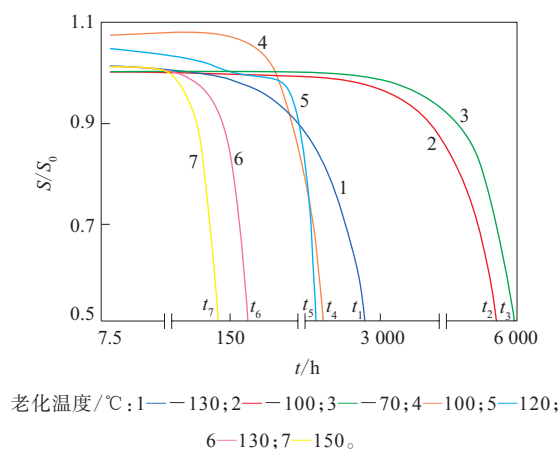


图1 不同老化温度下EVM橡胶的拉伸强度保持率随老化时间的变化曲线

1.3.2 使用寿命推算

以每个老化温度下拉伸强度达到临界值的时间的自然对数($\ln t$)与相应的热力学老化温度($T_c = T + 273$)的倒数($1/T_c$) $\times 10^4$ 作图,求取最佳拟合线性关系,将所得直线外推得到使用温度下的估计使用寿命,如图2所示。

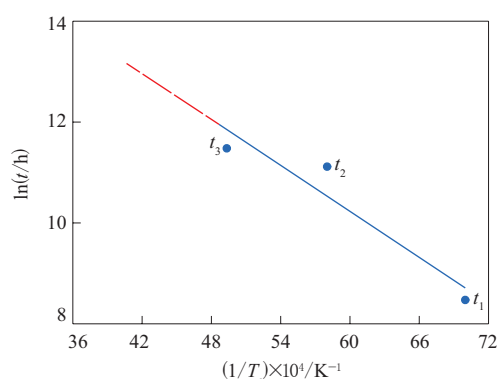
通过阿累尼乌斯图外推得到EVM橡胶在使用温度 $-25, 20$ 和 60 °C下的使用寿命($\ln t$)分别为13.126 09, 13.134 83和12.412 79(失效指标 S/S_0 为0.5)^[5]。

2 三维曲面模型分析

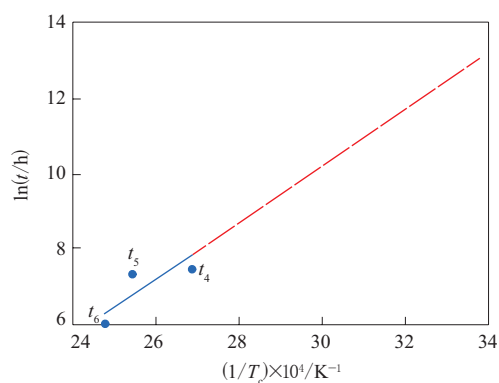
通过阿累尼乌斯图外推法可以实现橡胶在特定工况条件下使用寿命的估算,但无法快速确定特定使用寿命下橡胶的性能与使用温度是否满足工况条件的要求。因此,本工作提出基于有限差分法的三维曲面模型,旨在减少试验量且保证结果可靠的情况下,实现橡胶使用寿命以及特定使用寿命下使用温度与性能适用范围的快速预测。

2.1 模型与方法

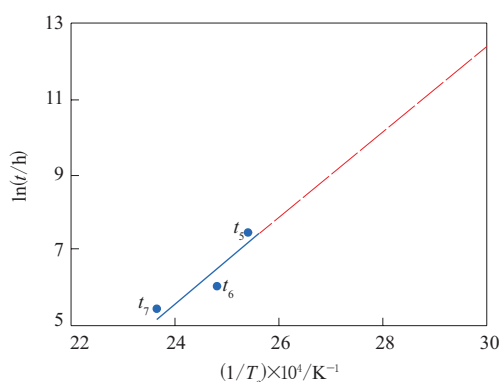
本模型采用三维坐标(x, y, z)空间作图,通过



(a) 使用温度 -25 °C



(b) 使用温度 20 °C



(c) 使用温度 60 °C

蓝色实线为拟合直线,红色虚线为拟合直线的延长线。

图2 EVM橡胶的阿累尼乌斯图

三维曲面直观展现橡胶使用寿命与温度和性能三者的关系。根据试验方案,老化温度可作为橡胶的使用温度,在 x 轴表达; S/S_0 作为材料性能指标,在 y 轴表达;老化时间可换算为橡胶的使用寿命($\ln t$),在 z 轴表达。三维图中数据点的值(z 值)以 $f(x, y)$ 形式表达。该模型能够预测橡胶使用寿命与特定使用寿命范围内对应的使用温度及性能适用范围。

为得到高精度的三维曲面图,采用有限差分法的五点差分格式,利用少量试验数据来求解绘制更高精度的三维曲面图所需的新数据点($T, S/S_0, \ln t$)。其步骤为:(1)获得试验数据后,采用其中相邻4组试验数据,按 x 轴和 y 轴所在平面划分成四边形网格;(2)连接在 (x, y) 坐标平面上的4个点形成对角线,得到交点的 T 与 S/S_0 数值;(3)以4个点的 $\ln t$ (z 轴数值)作为初始值,然后利用差分公式计算 $\ln t$ 的新数值,从而得到构成新数据点($T, S/S_0, \ln t$)的全部3个值,该步骤可用计算机批量计算;(4)将新数据点加入原有的试验数据中,就可以在三维空间坐标上得到更高精度的三维曲面图。

计算新的使用寿命 $[\ln t = f(T, S/S_0)]$ 的方程为

$$\ln t = 0.25f(T + \Delta T, S/S_0 + \Delta S/S_0)f(T - \Delta T, S/S_0 - \Delta S/S_0)f(T - \Delta T, S/S_0 + \Delta S/S_0)f(T + \Delta T, S/S_0 - \Delta S/S_0)$$

式中,计算精度 $\Delta T = 15 \sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta S/S_0 \approx 0.05$ 。

2.2 试验数据

通过老化试验获得的数据,运用阿累尼乌斯图外推法推算出不同老化温度下EVM橡胶的使用寿命,如表1所示。

表1 不同老化温度下EVM橡胶的使用寿命

$T/^{\circ}\text{C}$	S/S_0	$\ln(t/h)$
-130	1.0	0
	0.9	0.151 9
	0.8	7.697 8
	0.7	8.031 3
	0.6	8.250 3
	0.5	8.423 8
150	1.0	0
	0.9	2.553 6
	0.8	5.127 1
	0.7	5.242 2
	0.6	5.345 7
	0.5	5.396 2

2.3 三维曲面图

表1的数据($T, S/S_0, \ln t$)在未经过有限差分计算时,其数值是离散的(如图3所示),无法构成高精度的三维曲面图。

通过三维曲面模型法得到新数据,用origin软件进行作图,最终形成EVM橡胶使用寿命三维曲面图,如图4所示。

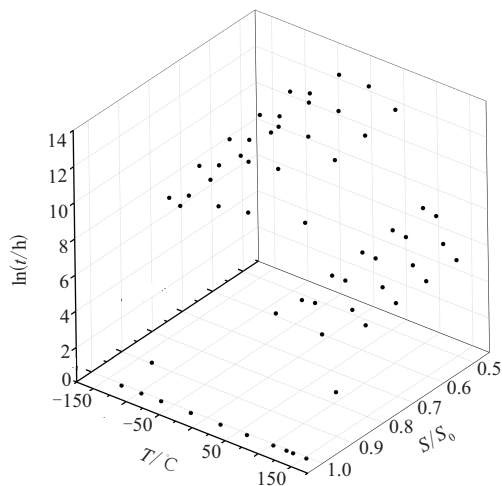


图3 $T, S/S_0$ 和 $\ln t$ 三维散点图

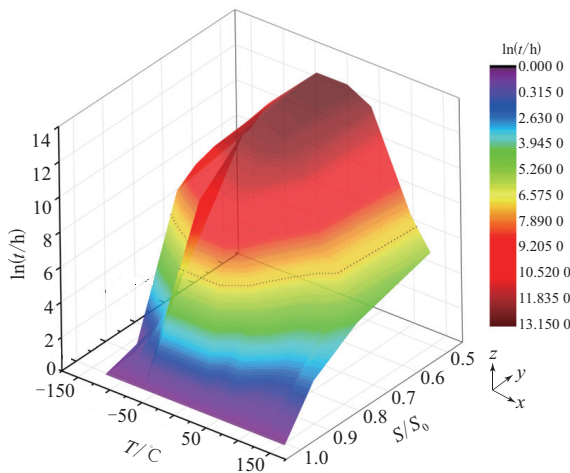


图4 $T, S/S_0$ 和 $\ln t$ 三维曲面图

通过三维曲面图可预测EVM橡胶使用寿命及特定使用寿命范围内对应的使用温度及性能适用范围。

(1)在已知EVM橡胶的使用温度和 S/S_0 的情况下,可查到对应的使用寿命。

(2)当确定了EVM橡胶的使用寿命范围后,可以推出EVM橡胶在 (x, y) 垂直投影平面上的使用温度和 S/S_0 范围。

通过origin软件自带的坐标读取功能可快速求得三维曲面图中任意一点的坐标($T, S/S_0, \ln t$),从而实现橡胶使用寿命的快速预测。例如,选定 $S/S_0 = 0.6, T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$,可快速得到 $\ln t = 12.873$ (即使用寿命约为44年)。同时在已知EVM橡胶特定使用寿命的情况下,能够快速求得其使用温度与拉

伸强度适用范围。例如,在三维曲面图 $\ln t=6$ 处存在等高曲线,如图4中虚线所示。该等高线对应的一系列 T 与 S/S_0 数值反映了EVM橡胶达到特定使用寿命约0.05年($\ln t=6$)可以采用的使用温度和 S/S_0 范围。

2.4 对比验证

为了验证三维曲面模型法预测EVM橡胶使用寿命的可靠性,本工作将试样使用寿命的预测值与实际值进行对比。试验对象为:已使用1.8年的旧EVM橡胶垫(以下简称旧件)和与旧件原料、工艺相同但未使用过的新EVM橡胶垫(以下简称新件)。

对旧件进行拉伸强度测试,得知其 S/S_0 约为0.927,且已知该旧件的实际使用温度约为60℃。对旧件和新件进行老化试验,选用 $S/S_0=0.85$ 作为性能失效指标。采用三维曲面模型法求得 $S/S_0=0.85$, $T=60$ ℃时旧件与新件使用寿命的预测值。为方便比较,使用寿命不再以自然对数的形式表示,而以年作为单位,新、旧件使用寿命预测值分别为7.9和5.9年。

根据预测结果,旧件已使用时间应为2.0年,与其实际使用时间1.8年相比,误差约为11.1%,说明EVM橡胶使用寿命预测值基本符合实际值。造成误差的主要原因推测与试验选择的老化温度数量有关。理论上,老化温度数据选择得越密集,误

差越小,预测值越准确。

3 结论

本工作提出的三维曲面模型法在只进行少量老化试验的情况下可以快速准确地预测橡胶的使用寿命,同时能够估算橡胶达到特定使用寿命时对应的使用温度和性能适用范围。通过预测值与实际数据对比,发现该三维曲面模型法对于评估EVM橡胶的使用寿命较为准确。该三维曲面模型法具有一定的普适性,在估算其他高分子材料的使用寿命、使用温度及性能范围时,有一定参考作用。

参考文献:

- [1] 张凯,黄渝鸿,马艳,等. 橡胶材料加速老化试验及其寿命预测方法[J]. 化学推进剂与高分子材料,2004(6):44-48.
- [2] 陈玉波,汤建湘. 火箭发动机橡胶件贮存寿命的蒙特卡罗仿真[J]. 上海航天,1999(5):33-36.
- [3] 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[J]. 合成材料老化与应用,2003,32(2):27-30.
- [4] 谢宇芳. 正确理解国家标准《硫化橡胶或热塑性橡胶 应用阿累尼乌斯图推算寿命和最高使用温度》[J]. 中国石油和化工标准与质量,2006,26(10):11-18.
- [5] 陈华,沈哲炎,黄在青,等. 阿累尼乌斯方程在全钢载重子午线轮胎硫化计算中的应用研究[J]. 橡胶工业,2021,68(6):406-414.

收稿日期:2022-08-18

Estimation of Service Life of Rubber by Three-dimensional Surface Model Method

LIU Peihua, LIU Bingning, FENG Yu, GU Jiabin

(Shanghai Research and Development Center of Polymer Material, Shanghai 200235, China)

Abstract: In this paper, ethylene-vinyl acetate (EVM) rubber was selected as the research object, and accelerated aging tests were designed and carried out according to the working conditions of the EVM products. A three-dimensional surface model method based on the finite difference method was established to quickly predict the service life of EVM rubber under specific working conditions or provide the reference on the service temperature and performance application range within the specific service life range with only a few aging tests. The three-dimensional surface model method was reliable and practical for the evaluation of the service life of EVM rubber, and could also be applied for quick prediction of the service life, service temperature or performance application range of other polymer materials.

Key words: EVM rubber; service life estimation; finite difference method; three-dimensional surface model