

乙丙橡胶热带雨林环境储存寿命预测研究

王大为¹, 李超², 王辉²

(1.中航工业成都飞机工业(集团)有限责任公司, 成都 610091;

2.西南技术工程研究所, 重庆 400039)

摘要: **目的** 预测乙丙橡胶在我国热带雨林环境下的库内储存寿命。**方法** 通过定期检测乙丙橡胶在西双版纳试验站库内储存时自由状态下的力学性能和受力状态下的压缩永久变形, 压缩永久变形在储存过程中表现出较为明显的变化趋势, 以压缩永久变形作为乙丙橡胶热带雨林储存时的寿命预测指标较为合理。**结果** 在储存过程中, 乙丙橡胶材料的压缩永久变形与老化时间符合幂函数关系, 通过对样品的压缩永久变形数据进行处理, 获得乙丙橡胶的性能变化速率常数和老化试验常数, 用二分法确定老化的特征常数, 建立了乙丙橡胶在西双版纳环境库内储存受力状态下的老化寿命方程。**结论** 通过回归效果检验, 老化寿命方程具有显著的回归效果。误差分析表明, 老化寿命方程具有较高的可信度, 可以用来预测乙丙橡胶在西双版纳实际储存时的性能变化。

关键词: 热带雨林; 储存寿命; 压缩永久变形; 预测

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.08.019

中图分类号: TQ333.4

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2019)08-0102-05

Prediction of Environmental Storage Life of Ethylene-propylene Rubber Tropical Rainforest

WANG Da-wei¹, LI Chao², WANG Hui²

(1. AVIC Chengdu Aircraft Industrial (Group) Co., Ltd, Chengdu 610091, China;

2. Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: **Objective** To predict the ethylene-propylene rubber (EPR) storage life under tropical rainforest environment in china. **Methods** The mechanical and compression set of ethylene-propylene rubber in free state and under stress state during storage in Xishuangbanna test station were regularly tested. Compression set showed obvious change trend during storage. It was reasonable to use the retention rate of compression set as the life prediction index of ethylene-propylene tropical rainforest during storage. **Results** In actual storage and use of rubber materials, the relationship between the performance change index and aging time conformed to the power function. EPR performance change rate constant and aging test constant were obtained by processing the retention rate data of compression set. The characteristic constant of aging was determined by dichotomy method, and the aging life equation of EPR under storage stress in Xishuangbanna environmental storage was established. **Conclusion** Through the regression effect test, the aging life equation has significant regression effect. Further error analysis shows that the established life equation has high reliability and can be used to predict the performance change of EPR in Xishuangbanna.

KEY WORDS: tropical rainforest; storage life; compression set; forecast

乙丙橡胶具有优良性能, 广泛应用于汽车工业、电线电缆、密封材料和耐热制品等领域, 成为目前世界上第三大合成橡胶品种^[1-3]。在长储或使用过程中, 乙丙橡胶制品由于长期受到热老化、机械应力和腐蚀介质的作用, 其性能不断劣化, 使用寿命缩短^[4-8], 特别是处于高温高湿易长霉菌的热带雨林环境, 这一现象更为明显。因此, 开展乙丙橡胶在热带雨林环境中的储存老化试验, 能真实反应乙丙橡胶的性能变化情况, 同时对于其寿命评价也更具有可靠性^[9-11]。

1 试验

1.1 材料与条件

乙丙生胶牌号为 Keltan 8340A(荷兰 DSM 公司)。通过加入炭黑补强及硫化后, 材料的邵氏 A 硬度为 62, 拉伸强度为 8.9 MPa, 扯断伸长率为 290%, 回弹性为 37。

1.2 性能检测方法

乙丙橡胶的拉伸试样和压缩试样在我国典型的热带雨林气候西双版纳试验站进行库内储存试验, 定期测试样品的拉伸强度、断裂伸长率、回弹性、邵氏 A 硬度和压缩永久变形等。拉伸强度和断裂伸长率检测标准: 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》; 邵氏 A 硬度检测标准: GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶压入硬度试验方法第 1 部分: 邵氏硬度计法(邵尔硬度)》; 压缩永久变形检测标准: GB/T 7759.1—2015《硫化橡胶或热塑性橡胶压缩永久变形的测定第 1 部分: 在常温及高温条件下》。文中选用 A 型试样, 每个试验条件下 5 个平行样, 每次试验后, 计算 5 个试样的平均值作为试样在该试验时间下的压缩永久变形值 c , 压缩永久变形保留率 $d=100\%-c$ 。

1.3 样品状态调节

拉伸样品取样后, 根据 GB/T 2941—2006《橡胶物理试验方法试样制备和调节通用程序》的相关规定, 需先进行一定的后期处理, 即在标准环境(温度为 $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$, 相对湿度为 $50\%\pm 5\%$ 中, 应停放 16 h 以上, 再进行力学性能的测试。

压缩永久变形样品取样后, 根据 GB/T 7759.1—2015 的相关规定, 应立即松开紧固件, 将试样置于木板上, 在标准温度环境中, 自由状态下放置 30 min 后, 再测量试样恢复后的高度。

2 结果与讨论

乙丙橡胶在西双版纳试验站库内长储期间, 定期检测试样的拉伸强度、扯断伸长率、回弹性、邵氏 A

硬度、100%定伸强度和压缩永久变形等。

2.1 力学性能分析

乙丙橡胶的力学性能随储存时间的变化如图 1 所示。

从图 1a—e 中可以看出, 随着储存时间的增加, 乙丙橡胶的 100%定伸强度和回弹性有所增加, 拉伸强度、扯断伸长率和邵氏 A 硬度均出现一定的数据波动。总体看来, 这些指标性能的变化均无明显规律, 这可能是由于样品制作或测试过程中的误差造成的。因此选用这些指标作为乙丙橡胶老化寿命的预测指标很难真实地反应环境因素对于材料性能所造成的影响, 同时数据的波动还不利于寿命方程的建立。

从图 1f 中可以看出, 在整个储存过程中, 乙丙橡胶的压缩永久变形保留率表现出了较为明显的变化趋势, 很好地反应了西双版纳库内储存环境因素对乙丙橡胶性能的影响。因此, 文中选用压缩永久变形作为乙丙橡胶在热带雨林储存时的寿命预测指标, 并以此来对材料的寿命进行评价^[12]。

2.2 老化寿命方程的确定

相关研究表明, 橡胶材料在实际的贮存和使用过程中, 其性能变化指标 P 与储存时间之间的关系更符合式(1)^[13-14]:

$$P_i = A e^{-k t_i^\alpha} \quad (1)$$

式中: P_i 为第 i 个取样时间乙丙橡胶的压缩永久变形; A 为在热带雨林环境乙丙橡胶的储存试验常数; k 为热带雨林环境乙丙橡胶压缩永久变形变化速率常数; t_i 为第 i 个取样点的储存时间; α 为材料特征值, 一般认为该值只反应材料的特性, 且和储存环境无明显关系, 因此在数据计算过程中, 常近似取恒定值处理, 取值范围: $0 < \alpha \leq 1$ 。

式(1)中的 A 、 k 和 α 均为未知量, 需要对这三个未知量进行确定。为了得到乙丙橡胶的性能变化速率常数和老化试验常数, 首先应通过对乙丙橡胶在热带雨林环境下的压缩永久变形数据进行处理, 在初步确定 A 值和 k 值后, 再对乙丙橡胶的 α 值进行确定, 最终建立受力状态下乙丙橡胶在西双版纳环境库内贮存的老化寿命方程, 实现乙丙橡胶材料的贮存寿命预测。

2.2.1 A 值和 k 值的确定

对寿命方程进行线性化处理, 将式(1)两边取自然对数, 得到式(2)。

$$\ln P_i = \ln A + (-k) t_i^\alpha \quad (2)$$

对式(2)进行处理, 令 $\ln P_i = Y_i$, $\ln A = a$, $-k = b$, $t_i^\alpha = X_i$, 则式(2)可表示为:

$$Y_i = a + b X_i \quad (3)$$

其中 a 、 b 的计算如下:

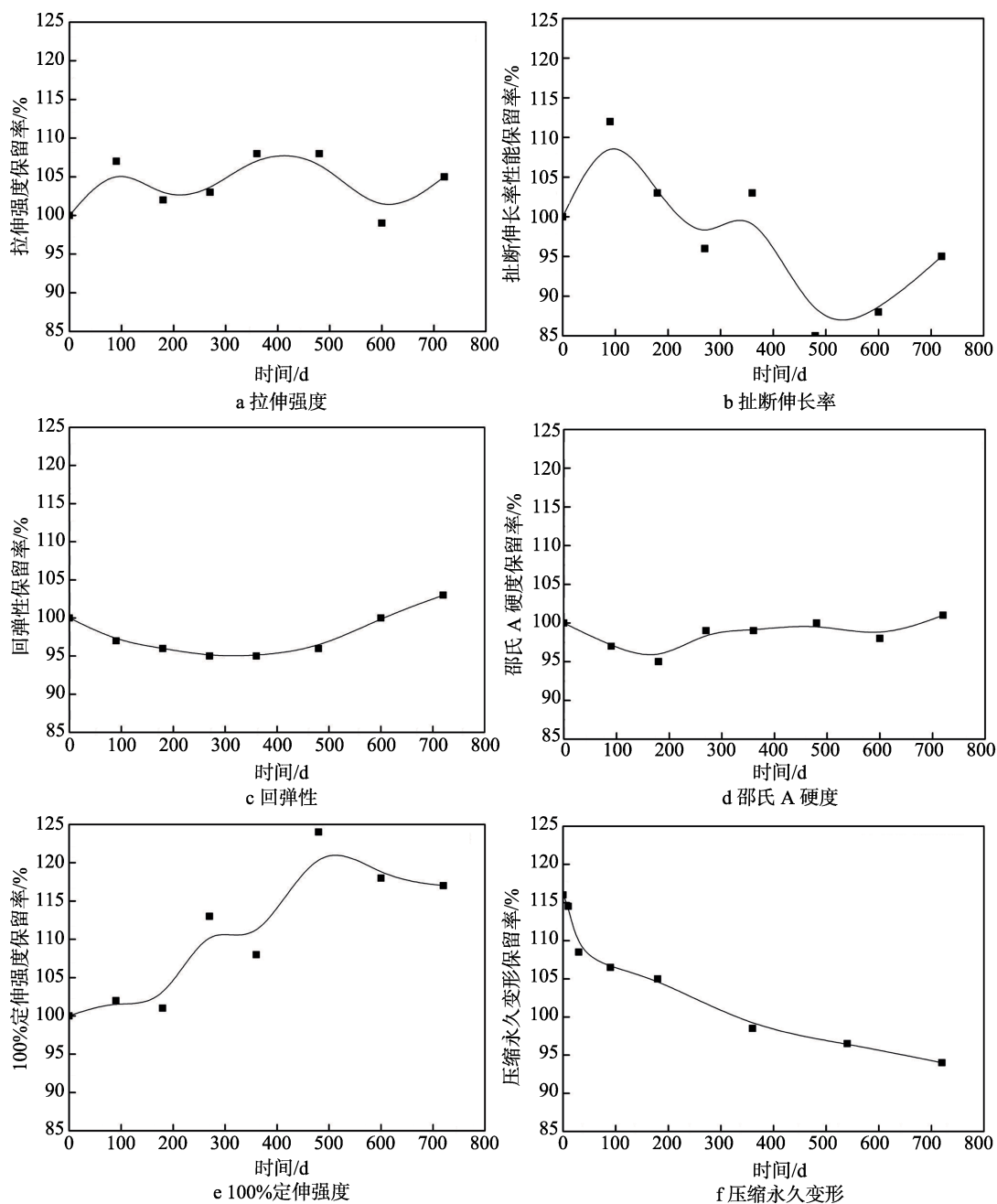


图6 乙丙橡胶力学性能随储存时间的变化

$$\bar{X}_i = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_j} X_i \quad (4)$$

$$\bar{Y}_i = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_j} Y_i \quad (5)$$

$$a = \bar{Y}_i - b\bar{X}_i \quad (6)$$

$$b = L_{X_i Y_i} / L_{X_i X_i} \quad (7)$$

$$L_{X_i Y_i} = \sum_{i=1}^{n_i} (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y}) \quad (8)$$

$$L_{X_i X_i} = \sum_{i=1}^{n_i} (X_i - \bar{X})^2 \quad (9)$$

$$L_{Y_i Y_i} = \sum_{i=1}^{n_i} (Y_i - \bar{Y})^2 \quad (10)$$

$$R = L_{X_i Y_i} / \sqrt{L_{X_i X_i} L_{Y_i Y_i}} \quad (11)$$

通过上述公式可计算得到乙丙橡胶材料在热带雨林环境下的 $a=4.571\ 20$ 、 $b=0.017\ 44$ 、 $k=-0.017\ 44$ 。计算得到乙丙橡胶老化寿命方程的相关性系数 $R=0.9493$ ，该系数远大于 $R_{8-2}^{0.05}$ (0.7067) 的参考值^[15]。这说明在置信水平 $1-\alpha \geq 95\%$ 的条件下，所建立的乙丙橡胶老化寿命方程具有很好的回归效果。

2.2.2 α 特征值的确定

α 特征值的确定主要是通过对试验数据进行回归处理得到的，该值的确定依据是要使实际测量值与预测计算值的误差平方和 I 的取值最小， I 的计算公式为：

$$I = \sum_{i=1}^{m_i} (P_i - \hat{P}_i)^2 \quad (12)$$

式中: m_i 为第 i 个存储时间; P_i 为第 i 个储存时间下乙丙橡胶压缩永久变形的实际测量值; $\hat{P}_i$ 为第 i 个储存时间下乙丙橡胶压缩永久变形的预测计算值。

从图 1f 中可以看出, 乙丙橡胶的压缩永久变形与老化时间为非线性关系, 所以 $\alpha \neq 1$ 。为了进一步保证老化寿命方程的回归效果, α 的取值通常应精确到小数点后两位。文中采用区间对比法对 α 的取值进行求解^[16]。具体过程如下: 首先将 0~0.99 的取值区间分成 0~0.50 和 0.51~0.99 两个取值区间, 分别计算当 $\alpha=0.50$ 和 $\alpha=0.51$ 时 I 的大小, 通过计算可得到 $I_{0.50} < I_{0.51}$, 因此 α 的值应该在 0~0.50 区间范围内。然后将 0~0.50 的取值区间分成 0~0.25 和 0.26~0.50 两个取值区间, 计算比较 $I_{0.25}$ 和 $I_{0.26}$ 的大小。依次类推, 通过多次计算可知, 当 $\alpha=0.48$ 时, $I_{0.48}$ 的取值为最小。

综上所述, 式 (1) 中的三个未知量均已确定, 则得到乙丙橡胶压缩永久变形在西双版纳库内储存的老化寿命方程为: $\ln P = 4.571\,20 + (-0.017\,44)t^{0.48}$ 。

2.3 回归效果检验

文中采用 T 检验法及相关理论^[17-20]对建立的不同地区乙丙橡胶的寿命方程进行了回归性检验, 以考察公式 (3) 中 X_i 和 Y_i 之间是否具有较好的线性效果。下面以西双版纳地区的寿命方程为例, 具体的计算过程为:

$$Q_r = \sum_{i=1}^{n_i} (Y_i - \bar{Y})^2 - b^2 \times \sum_{i=1}^{n_i} (X_i - \bar{X})^2 \quad (13)$$

在上面的计算过程中已经获得了 $\sum_{i=1}^{n_i} (Y_i - \bar{Y})^2$ 和

$\sum_{i=1}^{n_i} (X_i - \bar{X})^2$ 两个与式 (13) 有关的参数值, 将相关数据带入式 (13) 可得 $Q_r = 0.27247$ 。

$$\sigma^2 = \frac{Q_r}{n-2} = 0.04541 \quad (14)$$

$$|T| = \frac{|b|}{\sigma} \sqrt{\sum_{i=1}^{n_i} (X_i - \bar{X})^2} = 17.4138 \quad (15)$$

取置信水平 $1-\alpha=95\%$, 通过查 T 方分布表, 可得 $t_{0.005}(6)=3.7074$ 。由于 $|T| > t_{0.005}(6)$, 在置信水平 95% 条件下, 采用 T 检验法检验乙丙橡胶库内贮存老化寿命方程具有显著的回归效果。

2.4 相对误差分析

相对误差的计算公式^[17-18]可以通过式 (16) 来进行计算:

$$\Delta S_i = \frac{|S_i - \hat{S}_i|}{S_i} \times 100\% \quad (16)$$

式中: ΔS_i 为第 i 个取样时间乙丙橡胶压缩永久变形实际值与预测值之间的相对误差; S_i 为第 i 个取样时间乙丙橡胶压缩永久变形实际值; $\hat{S}_i$ 为第 i 个取样时间乙丙橡胶压缩永久变形预测值。

通过上述计算公式, 相对误差可以用来检验预测值与实际值之间的关系是否吻合, 结果见表 1。

表 1 预测值与实际值之间的相对误差

数据点	相对误差/%
1	1.459 95
2	2.354 49
3	6.755 79
4	9.111 38
5	7.553 13
6	0.151 60
7	5.608 49
8	3.411 48
平均值	4.550 79

从表 1 的结果可以发现, 最大的相对误差小于 10%, 而平均相对误差不超过 5%。因此建立的乙丙橡胶寿命方程具有较高的可信度, 可以用来近似地估计材料在西双版纳实际储存时的性能变化情况。

2.5 寿命预测

由于橡胶材料在实际使用过程中经常是和其他零部件装配后进行储存的, 因此受力状态下的压缩永久变形可以用来预测乙丙橡胶的储存或使用寿命。将乙丙橡胶在西双版纳库内储存的压缩永久变形下降 50% 作为该材料的储存寿命预测指标, 对该材料在西双版纳库内储存的寿命进行预测, 见式 (17):

$$0.5 = 90.81369 \times e^{0.03009t^{0.48}} \quad (17)$$

以压缩永久变形下降 50% 时作为评价指标, 预测得到乙丙橡胶在西双版纳库内储存寿命约为 507 天, 而乙丙橡胶在西双版纳库内的实际储存寿命约为 520 天。预测值和实际值非常接近, 表明寿命方程与实际储存结果之间具有较高的可信度, 预测的材料性能的变化规律与真实情况基本吻合, 这说明材料的性能变化的预测值与实际值具有较好的一致性。因此, 建立的老化寿命方程可以较好地反映乙丙橡胶在西双版纳地区库内储存时的性能变化情况。

3 结论

1) 以压缩永久变形作为性能指标, 建立了乙丙橡胶西双版纳库内储存的寿命方程为 $\ln P = 4.57120 + (-0.01744)t^{0.48}$ 。用 T 检验法, 在 0.005 显著水平下, 具有较为显著的回归效果。通过误差分析建立的预测值与实际值平均相对误差不超过 5%。

2) 以乙丙橡胶压缩永久变形下降 50%西双版纳地区库内存储寿命评价指标, 乙丙橡胶的预测储存寿命约为 507 天, 非常接近实际储存寿命(约 520 天), 表明老化寿命方程与实际储存结果之间具有较高的的一致性和可信度。

参考文献:

- [1] 赵泉林, 李晓刚, 高瑾, 等. 三元乙丙橡胶老化研究进展[J]. 绝缘材料, 2010, 43(1): 37-41.
- [2] 李玉芳, 伍小明. 国内外乙丙橡胶的生产现状及市场前景[J]. 石油化工技术经济, 2006, 22(3): 30-37.
- [3] 包林康. 乙丙橡胶的基本性能和应用[J]. 中国橡胶, 2004, 21(3): 24-25.
- [4] 刘嘉. 航空橡胶与密封材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2011: 232-233.
- [5] 沈尔明, 李晓欣, 王志宏, 等. 长期储存后橡胶材料湿热老化分析[J]. 材料工程, 2013, (7): 87-91.
- [6] 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): 51~56.
- [7] 牟献良, 肖敏, 李盛伟. 橡胶密封圈的贮存寿命试验[J]. 环境技术, 2004(1): 4~6.
- [8] 张凯, 王丰, 朱蕾, 等. 丁腈橡胶 5171 密封件热氧老化研究[J]. 装备环境工程, 2013, 10(4): 1-4.
- [9] 常新龙, 姜帆. 高温、湿热环境下氟橡胶密封圈失效研究[J]. 装备环境工程, 2012, 9(1): 23-25.
- [10] 林总君, 高劼, 王丕毅. 不同温、湿度条件下硅橡胶密封圈储存寿命研究[J]. 海军航空工程学院学报, 2009, 24(2): 237-240.
- [11] 沈尔明, 李晓欣, 王志宏, 等. 长期储存后橡胶材料湿热老化分析[J]. 材料工程, 2013(7): 87-91.
- [12] 熊英, 付宝强, 郭少云, 等. 丁腈橡胶应力加速老化行为的研究[J]. 装备环境工程, 2012, 9(3): 52-55.
- [13] 王荣华, 李晖, 李倩倩, 等. 实验室烘箱加速老化下硅橡胶的存储寿命预测[J]. 合成材料老化与应用, 2013(1): 1-5.
- [14] 李昂. 橡胶的老化与寿命估算[J]. 橡胶参考资料, 2009, 39(4)29-33.
- [15] 张录平, 李晖, 庞明磊. 基于统计分析的橡胶材料储存寿命预测[J]. 橡胶工业, 2011, 58(5): 310-313.
- [16] 王荣华, 李晖, 李倩倩, 等. 自然环境贮存条件下氟硅橡胶的寿命预测[J]. 合成橡胶工业, 2013(5): 359-364.
- [17] 肖琰, 魏伯荣, 杜茂平. 橡胶加速老化试验及储存期推算方法[J]. 合成材料老化与应用, 2007, 36(1): 40-43.
- [18] 茆诗松, 汤银才, 王玲玲. 可靠性统计[M]. 北京: 高等教育出版社, 2008.
- [19] 赵宇, 杨军, 马小兵. 可靠性数据分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2011.
- [20] 姜同敏, 王晓红, 李志强, 等. 可靠性与寿命试验[M]. 北京: 国防工业出版社, 2012.