

## 分析 测试

# 丁腈硫化胶烘箱加速老化与室内自然老化相关性的研究

李咏今

(中橡集团西北橡胶塑料研究设计院,陕西 咸阳 712023)

**摘要:**研究了应力状态下 4 种丁腈橡胶硫化胶在空气和油介质中的烘箱加速老化与长达 30a 之久的室内自然老化的相关性。结果表明:根据加速老化建立的  $P-T-t$  三元数学模型外推计算自然老化下的性能变化,其预测值与试验值是相吻合的。同时利用  $\sigma/\sigma_0$  对  $\log t$  的关系图考察了 3 种试样在自然老化下长时间应力松弛行为,表明松弛过程是非常缓慢的。过氧化物硫化以及过氧化物与硫磺并用硫化的 2 种试样,经 100a 后其应力仅下降 30%~40%。

**关键词:**数学模型;加速老化;自然老化;丁腈橡胶硫化胶

**中图分类号:** TQ330.1<sup>+</sup>4

**文献标识码:** B

**文章编号:** 1005-4030(2001)04-0051-06

在先前发表的同一题目的文章内<sup>[1]</sup>报道了加速老化与 14a 左右自然老化性能变化的对照结果。之后自然老化又继续进行了 16a。本文是烘箱加速老化与 30a 左右自然老化的对照结果。

## 1 实验部分

### 1.1 试样

实用配方的主要成分和硫化条件见表 1,试样为圆柱型,其规格为  $\phi 8\text{mm} \times 10\text{mm}$ 。

表 1 试样的主要成分和硫化条件

样品 编号	主要组分			硫化条件
	生胶	硫化剂	防老剂 补强剂	
1	丁腈-18	S+促进剂 TMTD,CZ	4010 喷雾炭黑 143	$\times 45\text{min}$
2	丁腈-18	S+DCP+促进剂 DM,D	MB+RD+DNP 喷雾炭黑 151	$\times 40\text{min}$
3	丁腈-26	DCP	MB+124 喷雾炭黑 151	$\times 45\text{min}$
4	丁腈-2810*	S+促进剂 TMTD,M	A+D 槽法炭黑 151	$\times 45\text{min}$

\*系西德进口胶

### 1.2 老化条件

烘箱加速老化温度为 60、70、80、90 和 100。老化介质分别为空气、8# 润滑油、10#

液压油、12# 液压油、-1 液压油。试样自然老化是在贮存室内进行的。贮存室背阳不通风,窗户用窗帘遮住,冬季不采暖,日平均温度为 21,日平均相对湿度为 45%。油介质老化样品放在盛油介质的密闭玻璃容器内;空气老化样品放在木架的抽屉内。自然老化时间,样品 1 为 30a,样品 2 和 3 为 28a,样品 4 为 32a。

### 1.3 试验方法

对样品 1,2 和 3 测定了积累永久变形和压缩应力松弛系数  $\sigma/\sigma_0$ 。随老化时间  $t$  的变化;对样品 4 只测定了  $\sigma/\sigma_0$  随  $t$  的变化。测定方法同前报<sup>[2]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 30a 试验值与预测值的对照

#### 2.1.1 三元数学模型的建立

根据加速老化建立  $P-T-t$  三元数学模型 橡胶老化性能变化  $P$  与老化温度  $T$  和老化时间  $t$  之间的关系可用如下  $P-T-t$  三元数学模型描述:

$$y = B_0 + B_1 x_1 + B_2 x_2 \quad (1)$$

式中:  $x_1 = \frac{1}{T}$ ;  $x_2 = \log t$ ;  $B_0$ 、 $B_1$  和  $B_2$  是待估定的参数;  $y = \log[-\log(P/B)]$ , 对于应力松弛  $P = \sigma/\sigma_0$ ;

对于永久变形  $P=1-$  ,这里不用百分数而是用系数表示;  $B$  用逼近法估计。利用 5 个烘箱加速老

化温度实验数据计算得到的模型参数以及回归方程的方差比  $F$  和曲线剩余标准差  $S_{\text{曲}}$  如表 2 所示。

表 2 各种情况下的模型参数估计值与统计量

样品编号	性能	介质	参数估计值					
			$B$	$B_0$	$B_1$	$B_2$	$F$	$S_{\text{曲}}$
1	/ 0	空气	0.974	6.838	- 2729.97	0.474	817	0.026
		8# 润滑油	0.910	6.735	- 2713.51	0.441	1070	0.021
		10# 液压油	0.912	6.974	- 2818.05	0.505	910	0.027
	/ 0	空气	1.203	5.975	- 2339.43	0.462	643	0.030
		8# 润滑油	1.202	5.139	- 2051.46	0.414	839	0.027
		10# 液压油	1.085	5.742	- 2317.70	0.492	924	0.027
2	/ 0	空气	0.915	7.689	- 3238.92	0.533	1749	0.020
		空气	0.912	10.960	- 4607.61	0.954	907	0.033
		空气	0.885	6.853	- 2989.76	0.461	552	0.027
3	/ 0	12# 液压油	0.825	7.096	- 3180.56	0.593	139	0.034
		空气	0.978	7.174	- 3233.20	0.726	740	0.028
		12# 液压油	0.941	7.047	- 3282.35	0.824	410	0.029
4	/ 0	空气	0.953	4.978	- 2137.80	0.544	1792	0.023
		- 1/ 液压油	1.055	3.412	- 1536.61	0.421	1117	0.026

2.1.2 实验值与预测值的对比

利用已建立的  $P-T-t$  三元数学模型计算在等效温度  $T_0$  下不同老化时间周期的性能预测值  $P$ , 与试验值  $P$  进行对比。并计算了全部试验值与预测值的平均偏差  $S$ , 如表 3 所示,  $S$  的计算按下式进行:

$$S = \frac{\sum_{i=1}^n |P_i - \hat{P}_i|}{n} \tag{2}$$

式中  $n$  为实验点数。

为了明晰起见, 表 4 给出了最近 10a 内试验值与预测值的对比情况。

表 3 各种情况下  $S$  的统计值

试 样	1			2			3			4					
	性能	介 质		性能	介 质		性能	介 质		性能	介 质				
	/ 0	空气	8#油	10#油	1-	空气	8#油	10#油	/ 0	1-	空气	12#油	空气	- 1 油	
		0.028	0.020	0.030	0.025	0.030	0.044	0.030	0.023	0.016	0.016	0.036	0.032	0.065	0.065

2.1.3 对照结果的分析

比较表 2、3 可以看出, 预测的平均偏差  $S$  对于试样 1、2 和 3 来说均小于  $2S_{\text{曲}}$ , 只有试样 4 的 2 种情况大于  $2S_{\text{曲}}$ , 但小于  $3S_{\text{曲}}$ 。即预测值与试验值相差较大。另外从表 4 可以看到试验值比预测值变化得快, 这并不是因为自然老化与加速老化机理不同所致。因为不论是在油介质中还是在空气中情况都是如此, 因此可以排除空气中的湿气加速了自然老化。可能是由于如下原因造成

的: 对于试样 4, 自然老化试验使用的老化夹具是双层的, 上面一层做压缩率为 30% 的试验, 下面一层做压缩率为 15% 的试验, 2 种试验试样受同一外力压缩, 这样就很难保证试样受力均匀。因而试验数据波动较大, 可能有一个系统的偏差。

利用外推计算方法, 预测的误差是很大的。对于误差的估计有 2 类方法: (1) 是安全系数法<sup>[3]</sup>, (2) 是数理统计方法<sup>[4~5]</sup>。前者是不考虑试验的具体情况, 千篇一律地打上一个安全系数;

表 4 试验值与预测值的对比

样品编号	性能	介质	T <sub>0</sub> /K	P 与 P 值						
				t/d	7684	8172	9130	10843		
1	/ 0	空气	296.4	P	0.43	0.42	0.40	0.39		
				P	0.49	0.48	0.47	0.44		
		8#润滑油	296.4	t/d	7684	8172	9154	10843		
				P	0.53	0.54	0.52	0.50		
		10#液压油	296.5	t/d	7684	8172	9154	10843		
				P	0.48	0.49	0.46	0.41		
	1 -	空气	296.1	t/d	7665	8250	9109	10828		
				P	0.19	0.20	0.16	0.15		
		8#润滑油	296.0	t/d	7665	8250	9133	10828		
				P	0.30	0.30	0.27	0.24		
		10#液压油	296.1	t/d	7665	8250	9133	10828		
				P	0.24	0.24	0.22	0.19		
2	/ 0	空气	296.7	t/d	6836	7324	8287	10001		
				P	0.79	0.78	0.76	0.75		
		1 -	空气	297.0	t/d	6401	6816	8261	10010	
					P	0.71	0.68	0.66	0.66	
		/ 0	空气	296.6	t/d	6836	7324	8287	10001	
					P	0.82	0.81	0.80	0.80	
	12#液压油		296.4	t/d	6836	7324	8312	10001		
				P	0.76	0.75	0.74	0.74		
	3		/ 0	空气	296.5	t/d	6413	6828	8273	10022
						P	0.81	0.79	0.80	0.79
		1 -	12#液压油	296.5	t/d	6414	6834	8298	9992	
					P	0.72	0.66	0.65	0.65	
4		/ 0	空气	296.0	t/d	8216	8631	10079	11796	
					P	0.13	0.11	0.09	0.07	
	1 -	- 1 液压油	295.6	t/d	8217	8636	10101	11796		
				P	0.16	0.16	0.13	0.11		
	/ 0	- 1 液压油	295.6	t/d	8217	8636	10101	11796		
				P	0.12	0.10	0.08	0.06		
/ 0	- 1 液压油	295.6	P	0.20	0.19	0.17	0.15			

后者根据试验的具体情况以一定的概率给出预测的区间。可以认为后者比前者更合理,但也存在一定问题,即只对 2 个统计量中的一个作统计分析,这种简化处理是否合适有待于进一步研究。根据本试验的具体情况,为便于讨论姑且采用 ± 3S<sub>曲</sub> 作为估计误差,性能变化采用下式:

$$P = 10^{10(B_0 + B_1 x_1 + B_2 x_2)} \pm 3S_{曲} \quad (3)$$

按此式可以计算预测的平均值、最大值和最小值,由表 3 可知对于所有情况下的 S 均小于 3S<sub>曲</sub>,因此就总体而言式(3)是成立的。由于自然老化下一年四季温度波动较大,测试季节的不同,测得的数据分散性较大,就个点而言不一定能全部满足式(3)。把表 3 中 S 较大的 3 种情况做 1 - 对 log t 关系图,如图 1~3 所示。图 1~3 中实线表示按公式预测的平均值,上面虚线为最小值,下面

虚线为最大值,点为试验点。从图 1 可以看出全部试验点均处在 2 条虚线之间,对于图 2 和 3 中,绝大多数点也处在 2 条虚线之间,只有个别点处在最大值的下方,但距离不远。

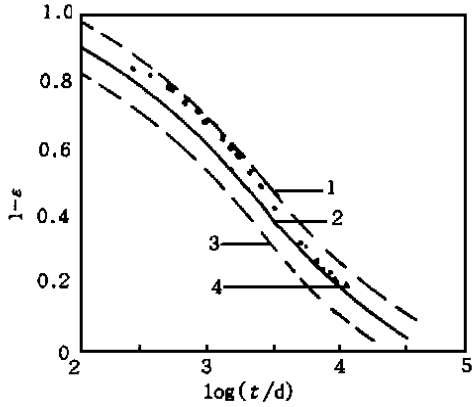


图 1 试样 1 在 10# 油中自然老化时试验值与预测值的对比

1—预测压缩永久变形平均值; 2—预测压缩永久变形最小值; 3—预测压缩永久变形最大值; 4—实验点

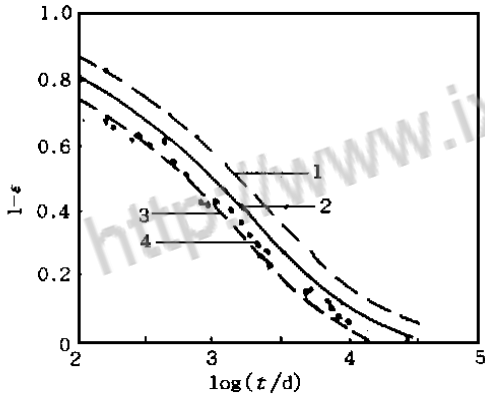


图 2 试样 4 在空气中自然老化时试验值与预测值的对比

1—预测压缩永久变形平均值; 2—预测压缩永久变形最小值; 3—预测压缩永久变形最大值; 4—实验点

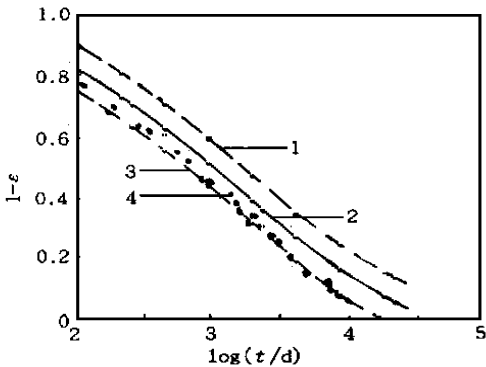


图 3 试样 4 在 -1 油中自然老化时试验值与预测值的对比

1—预测压缩永久变形平均值; 2—预测压缩永久变形最小值; 3—预测压缩永久变形最大值; 4—实验点

综上所述可以认为对于应力松弛和积累永久变形 2 种老化性能而言,烘箱加速老化和室内自然老化机理是相同的。利用烘箱加速老化建立的  $P - T - t$  三元数学模型外推计算自然老化下在 30a 左右时间内的性能变化,其预测值与实测值基本上是吻合的。

### 2.2 长时间应力松弛行为的考察

应力松弛是橡胶密封材料一种重要的技术性能指标,研究它的长时间行为很有必要。在先前的文章内笔者曾说过研究二三十年自然老化行为就足够了<sup>[1]</sup>,那时的认识有局限性。笔者以及国内绝大多数老化研究者都是针对航天航空等现代技术产品中的橡胶制品而进行的橡胶老化研究,这些产品中橡胶制品的保管使用期最长不超过 15a<sup>[6]</sup>。现在随着工程建设的发展,橡胶密封制品广泛的应用,在地铁隧道,过海或过河隧道以及电缆隧道等工程中,对橡胶制品的使用期要求很长,例如地铁隧道工程中用的橡胶密封垫的使用期为 100a。

为了研究试样 1、2 和 3 常温下长时间应力松弛行为,做出了  $\gamma_0$  随时间  $t$  变化的关系图,如图 4~9 所示。图 4~9 实线是按根据加速老化建立的  $P - T - t$  三元数学模型,计算在等效温度下  $\gamma_0$  变化的预测线,虚线表示按  $\pm 3S_{曲}$  计算的偏差线,点为实际自然老化数据。从图 4~9 中的实线可以看出,  $\gamma_0$  随时间  $t$  的变化是非常缓慢的,特别是对于试样 2 和 3。如果按照 9.7143 - 86 规定以  $\gamma_0 = 0.2$  做为临界值的话,  $\gamma_0$  变化到此值的时间非常长,如试样 3 在空气中老化时,经万年后  $\gamma_0$  才能变化到 0.2,这是令人难以置信的。从实用角度出发,我们只考察 100a 内的应力松弛行为。为此计算了在等效温度下在  $t = 100a$  时  $\gamma_0$  的预测平均值及其上下限如表 5 所示。

100a 时  $\gamma_0$  的预测值的准确程度如何,无法通过试验加以验证,只能通过对图 4 - 9 的分析加以考察。因为已经有 30a 左右的试验数据,虽然 30a 与 100a 相比相差很大,但在对数坐标上二者相距并不大。如以天做为计算单位,30a 的对数坐标为  $\log t = 4.04$ ,而 100a 的  $\log t = 4.56$ ,即只需考察 0.52 这一小段预测曲线与试验值的可能偏差问题。根据 30a 以前试验数据的变化趋势来看,可以预言在  $\log t$  座标 4.04 到 4.56 这个区

间试验数据与预测曲线偏差不会太大,特别是对于试样 2 和 3 情况会更加好一些。至于试样 1 偏差可能大一些,为了考察它的大小,把试样 1 自然老化试验数据  $\sigma/\sigma_0$  对  $t$  关系做为直线图,如图 10~12 所示。从试验点的变化趋势来看是直线,可建立直线方程,并根据此方程外推计算 100a 时

的  $\sigma/\sigma_0$  值,见表 6。比较表 5 和表 6 可以看出对于在 10<sup>#</sup> 油中的  $\sigma/\sigma_0$  值仍在预测偏差范围内,对于在空气和 8<sup>#</sup> 油老化情况下虽然超出了预测的下限,但仅差 0.01 和 0.02。因此仍然可以认为预测与实际变化相差不会太大。

表 5 试样在等效温度下在  $t = 100a$  时  $\sigma/\sigma_0$  的预测值

试样	1			2		3
介质	空气	8 <sup>#</sup> 液压油	10 <sup>#</sup> 液压油	空气	空气	12 <sup>#</sup> 液压油
$\sigma/\sigma_0$	0.24 ±0.08	0.37 ±0.06	0.23 ±0.08	0.63 ±0.06	0.74 ±0.08	0.63 ±0.10

表 6 试样 1  $\sigma/\sigma_0$  变化的直线方程及  $t = 100a$  时的  $\sigma/\sigma_0$  的预测值

介质	$y = a + b \log t$	直线相关系数	$t = 100a$ 时 $\sigma/\sigma_0$ 值
空气	$\log[-\log((\sigma/\sigma_0)/0.974)] = -2.6318 + 0.556 \log t$	0.9941	0.15
8 <sup>#</sup> 油	$\log[-\log((\sigma/\sigma_0)/0.910)] = -2.6083 + 0.504 \log t$	0.9973	0.29
10 <sup>#</sup> 油	$\log[-\log((\sigma/\sigma_0)/0.912)] = -3.079 + 0.646 \log t$	0.9959	0.17

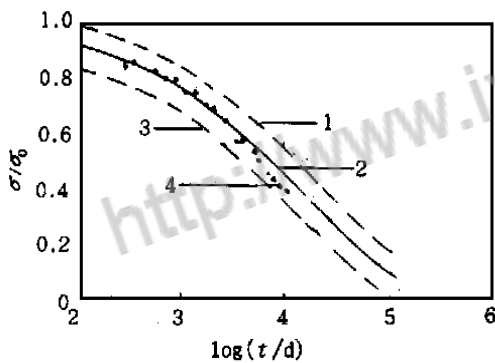


图 4 试样 1 在空气中自然老化时的应力松弛  
1—预测压缩应力松弛最小值;2—预测压缩应力松弛平均值;  
3—预测压缩应力松弛最大值;4—实验点。

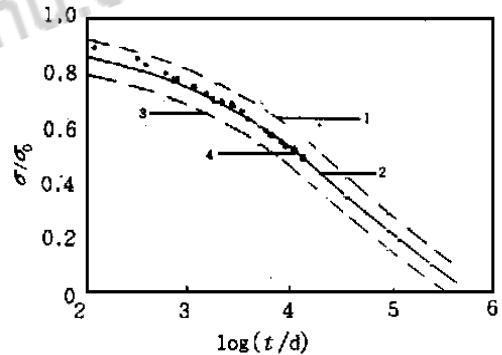


图 5 试样 1 在 8<sup>#</sup> 油中自然老化时的应力松弛  
1—预测压缩应力松弛最小值;2—预测压缩应力松弛平均值;  
3—预测压缩应力松弛最大值;

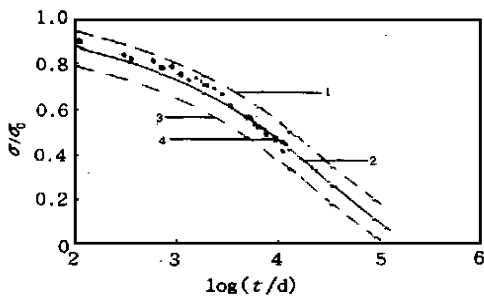


图 6 试样 1 在 10<sup>#</sup> 油中自然老化时的应力松弛  
1—预测压缩应力松弛最小值;2—预测压缩应力松弛平均值;  
3—预测压缩应力松弛最大值;

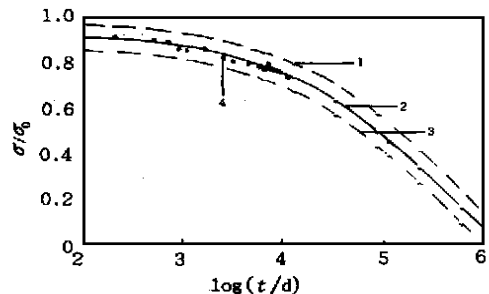


图 7 试样 2 在空气中自然老化时的应力松弛  
1—预测应力松弛最小值;2—预测压力应力松弛平均值;  
3—预测应力松弛最大值;4—实验点

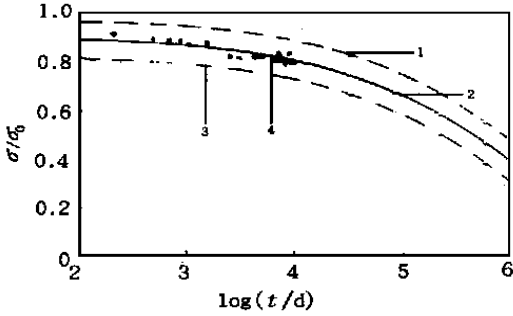


图 8 试样 3 在空气中自然老化的应力松弛  
1—预测应力松弛最小值;2—预测应力松弛平均值;  
3—预测应力松弛最大值;4—实验点

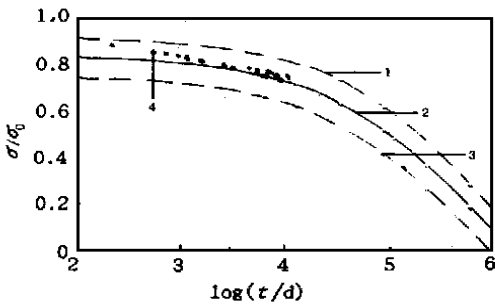


图 9 试样 3 在 12# 油中自然老化时的应力松弛  
1—预测应力松弛最小值;2—预测应力松弛平均值;  
3—预测应力松弛最大值;4—实验点

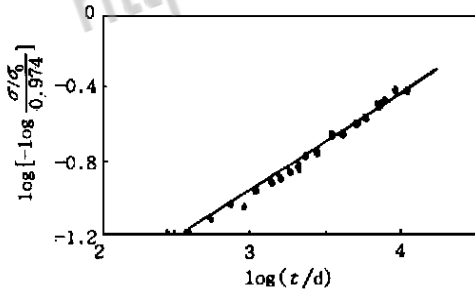


图 10 试样 1 在空气中自然老化时的  
 $\sigma/\sigma_0$  与  $t$  线性关系

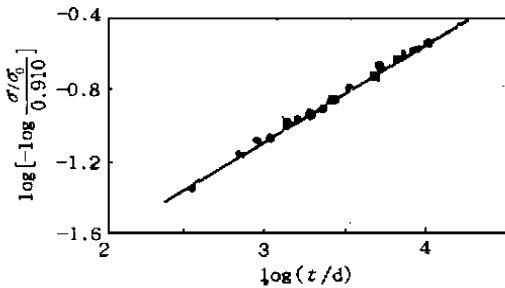


图 11 试样 1 在 8# 油中自然老化时  
 $\sigma/\sigma_0$  与  $t$  线性关系

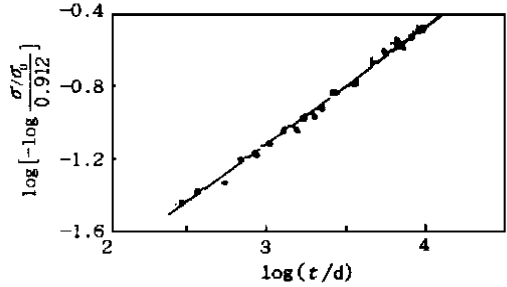


图 12 试样 1 在 10# 油中自然老化时  
 $\sigma/\sigma_0$  与  $t$  线性关系

我国橡胶工业发展的历史较短,关于橡胶工业制品实际使用最长期限的数据未见报道。对于橡胶制品究竟能使用多长时间,缺少感性认识。据国外报道 100a 前设置的橡胶桥梁支座在至今仍在使用<sup>[9]</sup>,虽然橡胶不断受到光、热、氧、臭氧、水、环境污染以及应力的作用。如果 100a 前配合的橡胶材料在如此恶劣的环境下工作 100a 尚未失效时话,那么具有良好耐老化硫化体系和防老体系的试样 2 和 3 制成橡胶密封件在比较温和的老化环境(仅受热、氧、机械应力和油介质作用)工作 100a 应当是可能的。

### 3 结论

试验结果表明所研究的 4 种丁腈硫化胶样品,在空气或各种油介质中,在应力状态下的加速老化和室内 30a 左右自然老化的性能变化机理是相同的。自然老化温度以等效温度表征,根据加速老化建立的  $P-T-t$  三元数学模型,外推计算自然老化性能变化的预测值与试验值是吻合的。

#### 参考文献:

[1] 李吟今. 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]. 合成橡胶工业,1985,8(6):423.  
 [2] 李吟今. 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] 9.713-86. [S]  
 [4] GB7041-86. 静密封橡胶零件贮存期快速测定方法[S].  
 [5] GB 92.2-86. 热空气法测定硫化橡胶贮存性能导则,第二部分,统计方法[S].  
 [6] . . . . . [J].,1990,4:23.  
 [7] 中内秀雄. 橡胶复合材料的老化[J]. 橡胶参考资料,1992,12:38.

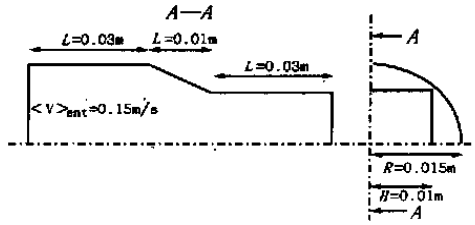


图 6 几何体及流动区域

## 5 结论

本文探索了一种新的数值方法求解复杂口模内熔体的流动情况。结果表明:复杂口模内压力降——流动速率关系,可以通过计算一系列垂直

于流动方向的模截面上的速度分布和采用假定区域法计算流动方向的压力降来代替三维有限元求解,此法可以节约大量时间。

### 参考文献:

- [1] 钱志屏. 塑料制品设计与制造[M]. 上海:同济大学出版社,1993.
- [2] 杨安昌. 塑料异型材挤出模具技术[M]. 北京:机械工业出版社,1999.
- [3] 韩.D. D 著. 聚合物加工流变学[M]. 徐僖译. 北京:科学出版社,1985.
- [4] 米歇利.W 著. 挤塑模头设计及工程计算[M]. 黄振华译. 北京:轻加工出版社,1989.

## The Flow Analysis of Profile Extrusion Dies

DING Xue - jia<sup>1</sup>, YU Ding - sheng<sup>2</sup>, NIOU Yan<sup>3</sup>, SHEN Chang - yu<sup>1</sup>

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Zhengzhou Pesticide Plant, He 'nan Zhengzhou 450003, China;

3. Zhengzhou University of Technology, He 'nan Zhengzhou 450002, China)

**Abstract:** The flow problems in profile extrusion dies were solved with lubrication theory in this paper; The velocity distribution vertical to the flow direction was calculated with cross section method; The pressure drop was also obtained from a means of hypothesis district, if the flow rate had been known.

**Key words:** extrusion dies; lubrication theory; flow analysis; velocity distribution; hypothesis district; pressure drop

(上接第 56 页)

## Study on the Correlation of Oven Accelerated Aging and Room Temperature Auto Age for NBR

LI Yong - jin

(Northwest Rubber & Plastic Research Institute, Shaanxi Xianyang 712023, China)

**Abstract:** The correlation of oven accelerated aging and room temperature auto age for 30 years of 4 types of NBR in air and oil at state of stress was researched in this paper. The properties changes at auto aging were extrapolated and calculated according to  $P - T - t$  ternary meths mold set up by accelerated aging theory, The results showed that the calculated value was basically same as the test one. The stress relaxation of 3 kinds of sample at auto deterioration for long time was testted with the relation of  $\ln \sigma / \sigma_0$  vs  $\log t$ , it was indicated that the process was extremely slow. In the 2 kinds of samples cured with peroxide and with peroxide/sulphur combination respectively their stress rela was only 30% ~ 40% after hundered years.

**Key words:** maths mold; accelerated age; natural aging; NBR

论文降重、修改、代写请加微信（还有海量Kindle电子书哦）



免费论文查重，传递门 >> <http://free.paperyy.com>

阅读此文的还阅读了：

1. [丁苯胶垫片的加速老化与室内自然老化](#)
2. [2959、HO68—1硫化橡胶的烘箱加速老化与自然贮存老化](#)
3. [丁腈硫化胶烘箱加速老化与室内自然老化相关性的研究](#)
4. [丁腈硫化胶烘箱加速老化与室内自然老化相关性的研究](#)
5. [硫化胶的长期室内自然老化](#)
6. [丁腈—26硫化胶的油介质老化](#)
7. [橡胶垫的烘箱加速老化与室内自然老化](#)
8. [关于一个温度的加速老化与自然老化的相关性](#)
9. [丁苯橡胶垫片高温加速老化与室内自然老化](#)
10. [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](#)