

5080丁腈橡胶贮存期预测

上海交通大学高分子研究室 朱子康 汪邦钦 王宗光

一、引言

航空用橡胶密封件从生产到使用要经历仓库保管、装配封存和装机使用三个阶段。前两个阶段为橡胶密封件的贮存期。由于橡胶材料特别是以不饱和橡胶为基础的密封件在贮存过程中会发生不可逆的物理和化学变化。其理化性能随贮存时间逐渐下降,以致不能保证满足一个使用期的使用要求,因而国内外许多有关组织^[1-4]对橡胶密封件及材料均规定了允许的贮存期标准。

贮存期的研究目前主要有两种方法:即实验室烘箱加速老化和实际存放^[5]。本文采用烘箱加速老化方法对5080丁腈橡胶的贮存期进行了评定,着重研究下述内容:

1. 采用烘箱加速老化试验预测贮存期的精度及其可靠性水平;
2. 寿终指标的合理确定;
3. 仓库保管期、装配封存期与贮存期之间的定量关系,为预测贮存期及剩余贮存期提供依据。

二、试验

1. 试样

5080丁腈橡胶

2. 试验条件

温度——70℃, 85℃, 100℃和115℃;

试样形状——哑铃片(GB528—65B型);

φ10×10圆柱体;

条件——哑铃片为自由状态热空气;

圆柱体为:压缩20%浸10*红油;

自由状态浸10*红油;

自由状态热空气。

3. 测试性能

A. C. Kocchkoba^[6]等人研究指出,密封件工作机理确定了接触压力是决定密封性能的主要参数,密封件在贮存过程中由于橡胶老化产生理化等应力松弛、累积永久变形增大、硬度增加均使接触压力减小。据此本试验测试性能为断裂伸长率与压缩应力。测试设备及条件均按相应标准进行。

4. 老化烘箱

老化烘箱是加速老化试验的关键设备,其性能和使用条件直接与试验结果有关。本试验采用经改装成双风道结构的101-2型电热干燥箱。整个试验过程进行鼓风换气量调节在8~20次/小时。在此条件下烘箱的温度分布在离壁70毫米的空间内符合老化试验的要求^[7]。

三、结果与分析

1. 试验数据

5080丁腈橡胶烘箱老化试验结果如表1所示。

老化过程中材料物理性能的变化规律通常取决于加速老化反应的性质。常见的老化反应过程大致有下述几种^[8]:

性能变化规律符合 $x_0 - x = Kt$, 则为0级过程; 符合 $\lg \frac{x}{x_0} = Kt$ 则为1级过程; 符合 $\frac{1}{x} - \frac{1}{x_0} = Kt$, 则为2级过程。此外, 还常出现符合 $\frac{x}{x_0} = A \lg t - B$ 的规律。这里 t 为老化时间; x_0 和 x

表 1 5080丁腈橡胶烘箱老化试验数据

70°C			85°C			100°C			115°C		
老化时间 (天)	断裂伸长率 (%)	浸油压缩应力 (公斤)	老化时间 (天)	断裂伸长率 (%)	浸油压缩应力 (公斤)	老化时间 (天)	断裂伸长率 (%)	浸油压缩应力 (公斤)	老化时间 (天)	断裂伸长率 (%)	浸油压缩应力 (公斤)
0	172	25.1	0	172	25.1	0	172	25.1	0	172	25.1
15	177	22.5	7	185	21.2	2	184	21.0	1	186	21.4
30	185	20.6	14	170	18.2	4	178	20.7	2	174	18.2
60	184	18.0	29	—	17.9	8	182	18.1	3	175	19.1
90	189	16.6	44	172	14.1	12	168	15.5	4	169	17.8
120	180	16.6	66	171	13.6	19	—	13.8	6	169	17.1
165	174	12.8	88	159	12.5	26	—	11.9	8	159	15.4
210	160	15.0	118	151	12.3	37	147	11.1	10	160	12.8
270	160	13.1	163	150	10.0	48	138	9.7	13	147	13.4
340	159	11.9	208	135	9.2	64	117	7.9	16	—	12.2
			270	124	7.2	80	109	—	20	—	9.0

分别为性能的原始值和老化时的数值；K为老化反应的速率。

由表 1 可以看出压缩应力(f)、相对断裂伸长率(ε)等性能的变化具有较好的规律性。进一步分析表明其加速老化符合 1 级过程即性能的对数值与老化时间成线性关系。按 1 级过程处理的结果见表 2。

2. 临界值指标的确定

贮存期评定的“临界值”指标是指尚能保

为了合理确定装配封存期的“临界值”指标，收集了经长期贮存及一次或二次使用历史的胶圈，其径向压缩应力松弛系数为 0.6~0.7，再进行 200 小时长期试车。按试车标准应可模拟一次使用期的要求，经试车结果所有被试的胶圈全部通过，即表明当胶圈的老化程度达到压缩应力降至原始值的 0.6~0.7 时尚能满足再有一个使用期的要求。

根据六二一所提供的胶圈的老化速率可以

表 2 5080 丁腈橡胶试验结果统计处理表

性能 统计项 温度(°C)	浸 油 压 缩 应 力		断 裂 伸 长 率	
	回 归 方 程	相 关 系 数	回 归 方 程	相 关 系 数
70	$y=1.3453-9.8514 \times 10^{-4}x$	-0.9076	$y=2.291-3.064 \times 10^{-4}x$	-0.9058
85	$y=1.2995-1.7651 \times 10^{-3}x$	-0.9559	$y=2.260-6.040 \times 10^{-4}x$	-0.9772
100	$y=1.3232-7.2767 \times 10^{-3}x$	-0.9659	$y=2.271-2.947 \times 10^{-3}x$	-0.9938
115	$y=1.3414-1.8530 \times 10^{-2}x$	-0.9651	$y=2.265-7.172 \times 10^{-3}x$	-0.9612

证满足一个使用期要求的性能指标。对作为“临界值”指标的物理性能必须要在加速老化过程中具有较好的变化规律性；同时还应能较好地反映贮存条件下的老化情况以及实际使用要求。而对于航空橡胶材料在整个贮存期中包括二个完全不同的贮存条件，在仓库保管箱中橡胶是在空气中处于自由状态，而在装配封存期则橡胶处于压缩应力以及燃料或液压油等介质中。显然，表征前者老化过程的物理性能可取断裂伸长率ε，它的变化用来表示仓库保管期中的老化过程较为合宜；装配封存条件下的老化过程则采用压缩应力松弛是较符合实际的。

表 3 5080 丁腈橡胶“O”型圈和标准试样老化速率比较

“O” 型 圈	老化温度(°C)	90	110	125	
	浸油压缩应力变化速率	3.02×10^{-4}	5.49×10^{-4}	1.05×10^{-3}	
标 准 试 样	老化温度(°C)	70	85	100	115
	浸油压缩应力变化速率	9.85×10^{-4}	1.77×10^{-3}	7.28×10^{-3}	1.85×10^{-2}

清楚地看到其老化速率比标准试样的老化速率要缓慢,如表 3 所示。因此对标准试样取压缩应力松弛系数 0.6 作为“临界值”指标是合理的、安全的。然而这一指标只能用于装配封存期的老化过程。对于仓库保管期的“临界值”指标则可取 5080 丁腈胶技术标准中断裂伸长率的下限值即 $\varepsilon = 130\%$ [9], 显然只要符合这一技术标准, 则保证满足一个使用期的要求是毫无问题的。

3. 贮存期的计算 [10, 11]

由表 2 可以得到压缩应力 f 在四个老化温度下的性能变化速率 K_T (即回归方程中的斜率绝对值)。根据 Arrhenius 公式可知 $\lg K_T - \frac{1}{T}$ 具有线性关系如图 1 所示。其线性方程可用最小二乘法求得为:

$$\lg K_T = 8.7385 - 4.0702 \times 10^3 \frac{1}{T}$$

$$\text{相关系数 } |r| = 0.9901$$

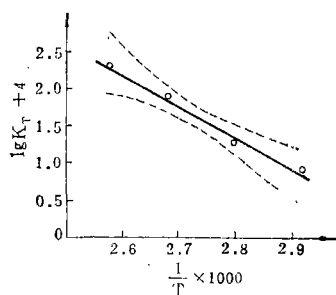


图 1 应力松弛 Arrhenius 图

直接按这一线性方程外推到贮存温度 25℃ 可求得贮存温度下压缩应力 f 的变化速率 $K'_{25} = 1.2025 \times 10^{-5}$ 。再根据所定的临界值指标 $\frac{f}{f_0} = 0.6$, 即可求出贮存期平均值 $\tau'_{25} = 50$ 年。这一结果由于无法估计其可靠性, 因而实用意义不大, 实际应用时须考虑适当的安全系数。

为了对预测贮存期的可靠性作出估计, 可应用数理统计方法作如下分析计算。数理统计基本理论指出: 用最小二乘法得到的回归方程实际上由于试验存在的随机误差和试样本身的分散性以及测量时的读数误差和仪器设备的误差等而使试验的结果具有一定的波动, 其波动范围与试验的标准偏差以及要求的可靠性有关。试验的标准偏差大、要求的可靠性高, 则波动范围大。

经计算压缩应力 Arrhenius 曲线波动范围的上下边界可由下式表示:

$$\lg K_T = 8.7385 \pm tS_y - 4.0702 \times 10^3 \frac{1}{T}$$

式中 S_y 为试验的标准偏差可按下式计算:

$$S_y = \sqrt{\frac{(1-r^2) l_{yy}}{n-2}} \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{x} - x)^2}{l_{xx}}}$$

这里 r 为相关系数;

n 为试验的温度点数;

$$l_{yy} = \sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n}$$

$$l_{xx} = \sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}$$

t 根据所需的可靠性水平由 t 分布表查得。图 1 中的虚线即为波动范围的上下界限。

在预测贮存期时波动范围的下侧界限可不必考虑, 因为下侧出现的 $\lg K_T$ 值小于平均值, 所以计算所得贮存期必定高于平均值。与此相反, 上侧边界则须慎重考虑, 因为它表示由于波动可能会出现低于平均值的贮存期。为了保证预测的贮存期的安全性、可靠性, 应取贮存期波动的下限值。因此贮存温度下的 K 值应按下式求得:

$$\lg K_{\text{贮}} = 8.7385 + tS_y - 4.0702 \times 10^3 \frac{1}{T_{\text{贮}}}$$

取单边置信度90%和95%查t分布表, 可得t表值分别为1.89和2.92。计算结果如表4。它表示5080丁腈橡胶在贮存温度为25℃时装配封存期应不少于7.9年; 同样, 根据相对断裂伸长率 ε 的变化数据可求得相应的仓库保管期不少于9.8年。该结论的可靠性水平为95%。

表4 5080 丁腈橡胶贮存期计算
结果(单位: 年)

贮存温度		20℃		25℃	
置信度		90%	95%	90%	95%
临界值标	$f/f_0=0.6$	>23.7	>11.7	>15.2	>7.9
	$\varepsilon=130\%$	>34	>14.5	>22	>9.8

由表2的计算结果可知相对断裂伸长率 ε 和压缩应力 f 的变化均符合1级过程, 即性能的对数与老化时间具有线性关系, 因此贮存期可看作为仓库保管期和装配封存期的线性加和即:

$$\tau = C\tau_s + D\tau_a$$

式中C、D分别为仓库保管期分数和装配封存期分数, 且应有 $C+D=1$; τ_s 表示仓库保管期, τ_a 表示装配封存期。

例如对5080丁腈橡胶 τ_s 不少于9.8年; τ_a 不少于7.9年。当贮存条件全部为装配封存时, 则 $C=0$, $D=1$ 。所以 $\tau=\tau_a \leq 7.9$ 年。若贮存条件全部为仓库保管时, 则 $C=1$, $D=0$ 。所以 $\tau=\tau_s \leq 9.8$ 年。若在25℃下的仓库已保管3年即仓库保管期分数 $C \approx 0.3$, 这时装配封存期分数 $D \approx 0.7$, 所以装配封存尚可贮存 $0.7 \times 7.9 \approx 5.5$ 年。这时贮存期 $\tau \leq 3 + 5.5 = 8.5$ 年。

四、结 论

1. 航空橡胶密封材料的仓库保管期与装配封存期老化条件不同, 应分别考虑其相应的允许贮存期——仓库保管期和装配封存期。

2. 5080丁腈橡胶在25℃贮存条件下其允许仓库保管期不少于9.8年(临界值指标为 $\varepsilon=$

130%); 允许的装配封存期不少于7.9年(临界值指标为0.6)。

3. 应用数理统计方法可以确定预测贮存期的可靠性。上述预测结果其可靠性水平为95%, 可以满足实际需要。

4. 按线性加和原则可求得橡胶材料在贮存过程中的剩余贮存期。

5. 预测的贮存期下限值具有足够的安全性, 考虑到经济性, 到期材料经测试性能合格者尚可延期贮存。

参 考 资 料

- [1] 英国宇航系统标准BSI 3F68:1977.
- [2] ANA通报 №438.
- [3] 波音飞机公司BAC 5401工艺说明书.
- [4] 仓库贮存期标准, 航空工业部.
- [5] 国外飞机用橡胶密封件的现状及发展方向, 橡胶参考资料, 1978, 6.
- [6] Коцехкова, А. С., Кау. и рез., 1980, №4, P. 25—27.
- [7] 徐祥铭等, 老化与应用, 1981, №3, P. 9—28.
- [8] AD 755827.
- [9] HG 6—878—76.
- [10] AD 658308.
- [11] ГОСТ 9,035—74.

飞机伪装涂层通过技术鉴定

1982年12月8日至11日, 空军工程部外场部和航空工业部科技局在广东遂溪联合主持召开了“飞机伪装涂层技术鉴定会”。与涂层研制、生产、使用有关的26个单位的代表参加了会议。会上, 六二一所作了该涂层的研究报告, 介绍了“飞机伪装涂料技术标准”等技术文件; 空二师作了涂层的试验和使用情况报告。代表们还到机场对伪装涂层作了现场审查。与会代表一致同意对该涂层的鉴定意见, 并签字通过了技术鉴定报告。

(江振经)