

HNBR 自然老化规律及储存寿命预测研究

王登霞, 李晖, 孙岩, 刘亚平, 李倩倩

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要: **目的** 研究氢化丁腈橡胶的自然老化规律, 评价其作为密封材料的环境适应性。**方法** 选取我国5个典型气候地区(万宁、漠河、敦煌、西双版纳、济南)开展氢化丁腈橡胶试样的自然老化试验。测试试样老化后的压缩永久变形, 并将其作为性能评价指标对有关数据进行统计分析。对材料受力状态的环境适应性进行评价, 并对其储存寿命进行预测。**结果** 获得了氢化丁腈橡胶材料在我国5个地区3年期的压缩永久变形规律。**结论** 氢化丁腈橡胶材料在我国5个典型气候条件下受力状态时的储存寿命约为2~6年。其中, 西双版纳的气候条件对氢化丁腈压变性能影响最大, 漠河的气候条件对氢化丁腈压变性能影响最小。

关键词: 氢化丁腈橡胶; 自然老化; 环境适应性; 储存寿命预测

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2013.06.006

中图分类号: TQ317 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2013)06-0023-06

Weather Aging of HNBR and Its Storage Life Prediction

WANG Deng-xia, LI Hui, SUN Yan, LIU Ya-ping, LI Qian-qian

(Norinco Group Institute of 53, Jinan 250031, China)

ABSTRACT: **Objective** To investigate the natural aging properties of HNBR in typical areas of China. **Methods** Natural aging experiments of HNBR sample were performed in Wanning, Mohe, Dunhuang, Banna and Jinan. Compression set was tested and the data were used to evaluate the effect of the different natural environment on the material. **Results** Based on the theory of statistical analysis, compression set was selected as a parameter factor to establish the equation between the compression set and storage time at natural environment. **Conclusion** The storage time of HNBR as sealing materials can be ascertained from 2 to 6 years in different areas using the relevant equation, which is

收稿日期: 2013-08-19; 修订日期: 2013-09-15

Received: 2013-08-19; Revised: 2013-09-15

基金项目: 国防军工环境试验与观测重点项目(保密)

Fund: Supported by National Defense Technology Infrastructure Key Projects of Environmental Experiments and Observations

作者简介: 王登霞(1981—), 女, 山东聊城人, 博士, 主要研究方向为材料的环境适应性评价及寿命预测。

Biography: WANG Deng-xia(1981—), Female, from Liaocheng, Shandong, Doctor, Research focus: environmental adaptation evaluation and life prediction of polymers.

most affected in Banna and minimal in Mohe.

KEY WORDS: hydrogenated nitrile rubber; natural aging test; environment adaptability evaluation; life prediction

氢化丁腈橡胶(HNBR)是20世纪80年代开发的丁腈橡胶(NBR)新品种,它保持了丁腈橡胶优异的耐油性及耐化学药品性能,同时具有良好的耐热、耐高温高压、耐臭氧性能^[1-4]。目前对其制备方法及性能的研究较多,而对其老化规律研究很少,关于实验室加速老化只有少数几篇文献报道^[5-6]。由于自然环境老化试验费时费力,因此还没见报道。自然环境试验是材料和产品发展的重要溯源性技术基础,是评价材料和产品内在质量的重要手段,是材料和产品质量保证的重要环节^[7-9]。环境试验和研究获得的数据与规律,准确可靠,接近实际使用情况,对于产品合理选材,正确选择防护措施,延长产品使用寿命,减少经济损失是十分重要的^[10-13]。

着眼于全世界共同关心的自然环境库内受力储存试验,系统研究不同储存环境,特别是极端气候条件下,HNBR密封材料的环境适应性,获取HNBR密封材料和产品环境适应性的第一手资料,建立长期、系统的橡胶密封材料及产品的环境试验数据资源是有必要的。文中预测了HNBR作为密封制品在受力状态的储存寿命,对其密封材料及产品性能的改进,促进技术水平的提高有着重要的技术支撑作用和指导意义。

1 实验部分

1.1 原材料

HNBR生胶料:德国拜耳公司;炭黑:青州市博奥碳黑有限公司;氧化锌:柳州市锌品股份有限公司;促进剂TMTD:中国石油兰州化学工业公司;促进剂DM:天津市有机化工一厂;硫黄:上海京海化工股份有限公司。

1.2 样品

根据GB/T 7759—1996《硫化橡胶、热塑性橡胶常温、高温和低温下压缩永久变形测定》的要求,制备直径为 (29 ± 0.5) mm、高为 (12.5 ± 0.5) mm的圆柱形压缩永久变形试样。

具体加工过程如下所述。

配料:根据标准要求进行配料,包括确定混炼胶的批量,对炭黑进行调节,在允许偏差范围内进行原材料的称量。

混炼:按照标准要求和实际情况,采用相应的设备进行混炼得到胶料。

硫化:在混炼好的胶料上裁切相应直径的圆柱体,放入对应模具的圆柱模腔,采用规定的硫化设备进行硫化,获得符合要求的圆柱试样。

1.3 地点及条件

选择了能代表我国典型气候条件的海南省万宁市、黑龙江省漠河县、云南省西双版纳州、甘肃省敦煌市和山东省济南市等5个地区开展自然环境试验。自然环境试验方式均以库内储存为主,库内储存环境为全封闭储存,样品以25%的压缩率固定在压缩装置上,然后放置在地面库房内,储存试验地面库房符合WJ 2156—1993《兵器产品自然环境试验方法 贮存试验》中有关规定。5个试验地区的气候环境基本情况见表1。

1.4 压缩永久变形的测定

压缩永久变形(compression set)是测量橡胶密封件材料耐热、耐油老化性能和使用性能的一项高灵敏度的关键性指标^[13-15]。由于HNBR常用于油介质环境下的密封,因此,压缩永久变形可作为氢化丁腈橡胶受力状态下的环境适应性表征参量,可作为预测其使用寿命的关键指标。压缩永久变形根据GB/T 7759—1996进行计算。

2 结果与讨论

2.1 HNBR试样的压缩永久变形及其在各地环境适应性评价

HNBR在各地压缩永久变形数据见表2,同时作出了HNBR在5个地区自然环境试验中压缩永久变形随时间的变化规律图,如图1所示。

表1 5个试验地区气候基本情况

Table 1 Basic weather situation at five typical experimental areas

试验站	万宁	漠河	敦煌	西双版纳	济南
气候类型	湿热海洋性	寒冷内陆	干热沙漠	亚热带雨林	温带
年平均气温/℃	24.5	-3.5	9.4	21.4	14.5
年平均相对湿度/%	86	58	41	82	60
极端最高气温/℃	36.5	38	45.6	41.1	40.5
极端最低气温/℃	7.8	-52.3	-29.5	2.7	-14.9
气候特点	北热带海洋性气候,气候炎热,湿度大。	气候寒冷,冬季长。-40℃温度天数每年可达2个月以上,昼夜温差大。	气温高,昼夜温差大,相对湿度低,太阳辐射强,降水稀少,沙尘暴频发。	长夏无冬,春秋相连,雨热同季,雨量充沛,降水强度大。	气候温和,没有湿热月。

表2 HNBR在5个地区自然环境试验中的压缩永久变形数据

Table 2 Compression set data of HNBR at five typical natural areas

τ/d	$c_{\text{济南}}/\%$	$c_{\text{西双版纳}}/\%$	$c_{\text{万宁}}/\%$	$c_{\text{敦煌}}/\%$	$c_{\text{漠河}}/\%$
1	5	15	7	9	9
7	12	21	15	17	5
30	16	37	21	23	4
90	19	44	27	32	3
180	31	45	29	39	7
360	43	50	48	46	28
540	44	61	48	46	18
720	44	62	52	47	29
900	45	56	51	44	27

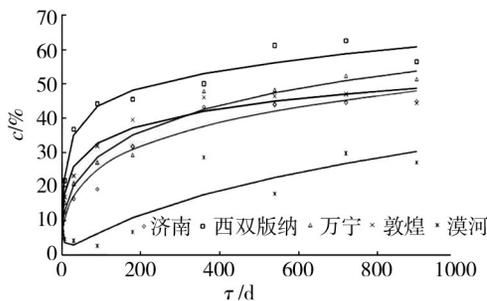


图1 各地区自然环境试验中HNBR的压缩永久变形随时间变化规律

Fig. 1 Effect of aging time on the compression set of HNBR at five typical experimental areas

根据图1和表2,对各地区的试验结果进行了如下分析。

1) 西双版纳。试验进行1个月,压变已经达到

37%,3个月后压变高达到44%,1年之后为50%,可认为其作为密封材料已经失效。HNBR材料在这个地区压变性能下降速率快,失效时间短,很明显是由于西双版纳的典型亚热带雨林气候所致。由表1可以看到其年相对平均湿度为82%,平均气温为21.4℃,认为湿热是导致HNBR压变性能下降快速的最主要因素。

2) 万宁。在年平均温度和相对湿度都比西双版纳大的万宁,其压变性能变化反而较西双版纳小。由此看来,HNBR材料的压变除了受到湿热的影响比较严重外,还有其他的主要环境影响因素,比如降水量、极端最高最低气温(即温度冲击),这有待于进一步的探讨研究。初步判断温度冲击是导致HNBR材料压变性能下降的另一个主要原因。由于万宁的极端最高气温比西双版纳小,极端最低气温比西双版纳高,即年温差小,因此温度冲击对材料性能的影响要比西双版纳小。

3) 漠河。在相对湿度和温度都很低的漠河,HNBR的压变性能变化与时间基本呈线性关系,每年压变性能下降约10%。这说明在低温低湿的环境中,HNBR材料的压变性能随时间下降比较慢。

4) 济南和敦煌2个地区。压变变化规律相差不大,在济南地区湿热度相对较大,但是敦煌的极端最高气温要比济南高得多,极端最低气温要比济南低的多,且昼夜温差大。因此,济南的湿度对HNBR材料压变性能的降低影响比较大,而在敦煌则是温度冲击对HNBR材料的压变性能下降影响比较大。综合两地的环境因素,使材料在这2个地区的压变性能下降变化规律基本相似。

综上所述,3年期间,HNBR材料在5个地区的压缩永久变形均随时间呈现明显的上升趋势,在西双版纳、济南、万宁、敦煌等4个地区的变化率都是前期变化较大,后来减慢,最终趋于平缓。4个地区的压缩永久变形随老化时间的增加呈指数型趋势增大;在漠河地区,因为其气温低的原因,压缩永久变形随老化时间的延长几乎呈线性增大,且变化比较慢,在试验周期内,前后期的变化率相差不大。总体来说,在试验的前期(<320天),其变化速度按由小到大的顺序依次为漠河、济南、万宁、敦煌、西双版纳。从曲线的总体走势来看,西双版纳和敦煌有很大的相似性,济南和万宁有很大的相似性,其中济南和万宁的关联性最大。

2.2 HNBR在不同地区自然环境下的储存寿命预测

根据橡胶材料的用途不同,评价寿命的性能指标也不一样。用于传送带或轮胎的橡胶材料,通常要求其具有很好的拉伸强度和扯断伸长率。用于密封作用的橡胶材料的主要寿命指标是材料的压缩永久变形^[15-16],因此选取用压缩永久变形数据来推算HNBR作为密封材料在自然环境下受力状态的储存寿命。GJB 92.2—86《热空气老化法测定硫化橡胶贮

存性能导则 第二部分:统计分析》推荐硫化橡胶在老化过程中,性能变化指标 P 与老化时间 τ 的关系一般满足式(1):

$$P = Ae^{-K\tau} \tag{1}$$

式中: P 为性能变化指标,文中为压缩永久变形保留率 $(1-c)$, c 为时间 τ 的压缩永久变形; τ 为老化时间,天; K 为与温度有关的性能变化常数; A 为常数。

由(1)式可得该条件下的方程为(2)式:

$$1-c = Ae^{-K\tau} \tag{2}$$

对(2)式两边取对数,可得(3)式:

$$\ln(1-c) = \ln A + (-K)\tau \tag{3}$$

令 $Y = \ln(1-c)$; $a = \ln A$; $b = -K$; $X = \tau$,则(3)式可用(4)式表示:

$$Y = a + bX \tag{4}$$

其中: $b = L_{XY}/L_{XX}$; $a = \bar{Y} - b\bar{X}$; $r = L_{XY}/\sqrt{L_{XX}L_{YY}}$; $L_{XX} =$

$$\sum_{j=1}^n (X_j - \bar{X})^2; L_{YY} = \sum_{j=1}^n (Y_j - \bar{Y})^2; L_{XY} = \sum_{j=1}^n (X_j - \bar{X})(Y_j - \bar{Y});$$

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n X_j; \bar{Y} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n Y_j$$

下面以漠河地区试验所测数据为例,计算HNBR在该地区的系数 a, b 及相关系数 r ,计算过程见表3。

表3 漠河地区HNBR相关数值计算过程

Table 3 The calculation process of relevant data of HNBR at Mohe area

n	$X_j(\tau)$	$Y_j = \ln(1-c)$	$(X_j - \bar{X})^2$	$(Y_j - \bar{Y})^2$	$(X_j - \bar{X})(Y_j - \bar{Y})$
1	1	-0.0943	981 08.16	0.004 82	-21.7451
2	7	-0.0513	943 85.49	0.012 643	-34.5445
3	30	-0.0408	807 82.27	0.015 108	-34.9345
4	90	-0.0305	502 75.6	0.017 762	-29.8833
5	180	-0.0726	180 15.6	0.008 311	-12.2362
6	360	-0.3285	2095.605	0.027 149	-7.542 78
7	540	-0.1985	509 75.6	0.001 205	-7.838 16
8	720	-0.3425	164 655.6	0.031 954	-72.5351
9	900	-0.3147	343 135.6	0.022 794	-88.4384
$\sum_{n=1}^9$	282 8	-1.4736	902 429.6	0.141 7	-309.298
$\frac{1}{n} \sum_{n=1}^9$	314.22	-0.1637			

$$b=L_{xy}/L_{xx}=-3.4 \times 10^{-3}, \quad a=\bar{Y}-b\bar{X}=-0.0559,$$

$$r=L_{xy}/\sqrt{L_{xx}L_{yy}}=-0.8659$$

查相关系数表,以置信度为99%,自由度 $f=n-2$ 的 r_0 值与计算所得 r 值比较,则: $|r|=0.8659 > r_0=0.798$,这说明方程(5)式线性关系成立,把 $a=-0.0559, b=-3.4 \times 10^{-3}$ 带入(4)式得:

$$Y=-0.0559-3.4 \times 10^{-3}X \quad (5)$$

把 $Y=\ln(1-c), X=\tau$ 代入(5)式得:

$$\ln(1-c)=-0.0559-3.4 \times 10^{-3}\tau \quad (6)$$

若评价HNBR材料作为密封材料所用的压缩变形性能指标为50%(即 c 取0.5),则对于该种HNBR密封材料,在99%置信度下,可求得在漠河地区的储存寿命约为6年。依此法同理可求得各试验地区的 a, b, r 及其作为密封材料在受力时的储存寿命 τ ,计

表4 计算所得各试验地区下HNBR的 a, b, r 及储存寿命 τ
Table 4 The relevant parameters of the HNBR at five typical experimental areas and its storage life prediction

地区	a	b	r	τ /年
济南	-0.1736	-0.6×10^{-3}	-0.8990	3.9
西双版纳				1.5
万宁				2.0
敦煌	-0.2429	-0.68×10^{-3}	-0.8724	3.8
漠河	-0.0559	-3.4×10^{-2}	-0.8659	6.0

算结果见表4。

由计算结果可以预测HNBR作为密封材料在5个地区自然环境下的储存寿命,由长到短的顺序为:漠河、济南、敦煌、万宁、西双版纳。储存寿命最长的为全年平均气温最低的漠河,储存寿命最短的为温湿度较高的西双版纳。这是因为温度越高,橡胶分子运动越活泼,分子越容易被光氧老化破坏;湿度越高,水分子越容易侵入橡胶大分子网络中,水分子的参与使橡胶老化加速。

3 结语

开展了HNBR材料试样在我国5个典型气候条件下的自然老化试验,并测试其压缩永久变形。长时间的监测测试结果表明,高的温湿度和温度冲击因素对材料的压变影响最大。各地区的典型环境对

氢化丁腈橡胶的压缩永久变形产生不同的影响,其作为密封材料在受力状态时的储存寿命在漠河地区最长,约为6年,在万宁、西双版纳地区较短,只有约2年。

参考文献:

- [1] 刘世平. 国外氢化丁腈橡胶的应用动向[J]. 中国橡胶, 2007, 23(18): 28.
LIU Shi-ping. Global Trends in the Application of Hydrogenated Nitrile Rubber[J]. China Rubber, 2007, 23(18): 28.
- [2] 君轩. 氢化丁腈橡胶[J]. 世界橡胶工业, 2006, 33(11): 44.
JUN Xuan. Hydrogenated Nitrile Rubber[J]. World Rubber Industry, 2006, 33(11): 44.
- [3] 谢忠麟. 氢化丁腈橡胶的特殊品种及应用[J]. 橡胶科技市场, 2008, 6(15): 11—14.
XIE Zhong-lin. Special Varieties of Hydrogenated Nitrile Rubber and Its Application[J]. Rubber Technology Market, 2008, 6(15): 11—14.
- [4] 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—56.
XIONG Ying, FU Bao-qiang, GUO Shao-yun, et al. Study of Stress Accelerated Aging Behavior of Sulfured Nitrile-butadiene Rubber[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(3): 52—56.
- [5] 黄安民, 王小萍, 贾德民, 等. 氢化丁腈橡胶耐热和耐介质性能[J]. 弹性体, 2006, 16(2): 63—68.
HUANG An-min, Wang Xiao-ping, JIA De-min, et al. Heat and Medium Resistance Performance of HNBR[J]. China Elastomerics, 2006, 16(2): 63—68.
- [6] ANUSUYA Choudhury, ANIL K Bhowmick, MATTHIAS Soddemann. Effect of Organo-modified Clay on Accelerated Aging Resistance of Hydrogenated Nitrile Rubber Nanocomposites and Their Life Time Prediction[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95: 2555—2562.
- [7] 杨晓然, 张伦武, 秦晓洲, 等. 自然环境试验及评价技术的进展[J]. 装备环境工程, 2005, 2(4): 6—11.
YANG Xiao-ran, ZHANG Lun-wu, QIN Xiao-zhou, et al. The Development of Natural Environmental Test and Evaluation Technologies[J]. Equipment Environmental Engineering, 2005, 2(4): 6—11.
- [8] 张录平, 李晖, 刘亚平, 等. 橡胶材料老化试验的研究现状及发展趋势[J]. 弹性体, 2009, 19(4): 60—63.
ZHANG Lu-ping, LI Hui, LIU Ya-ping, et al. Research Status and Development Trend on Aging Test of Rubber

- Materials[J]. China Elastomerics, 2009, 19(4): 60—63.
- [9] 易平, 何建新, 杨秀清, 等. 3种高分子材料自然环境多角度暴露对比试验[J]. 表面技术, 2007, 36(2): 18—20.
YI Ping, HE Jian-xin, YANG Xiu-qing, et al. Natural Environment Multi-angle Exposure Contrast Test about Three Kinds of Polymer Materials[J]. Surface Technology, 2007, 36(2): 18—20.
- [10] 杨晓然, 张伦武, 张勇智. 自然环境加速试验技术[J]. 装备环境工程, 2004, 1(4): 7—11.
YANG Xiao-ran, ZHANG Lun-wu, ZHANG Yong-zhi, et al. Natural Accelerated Environmental Test Technology[J]. Equipment Environmental Engineering, 2004, 1(4): 7—11.
- [11] YOUMANS R A, MAASSEN G C. Correlation of Room Temperature Shelf Aging with Accelerated Aging[J]. Industry Engineering & Chemistry, 1955, 40(7): 487—194.
- [12] 化工部合成材料研究院. 聚合物防老化实用手册[K]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 1—446.
Ministry of Chemical Industry Institute of Materials. Practical Handbook of Polymer Aging[K]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999: 1—446.
- [13] 陈经盛. 橡胶老化防护与监测(一)[J]. 化工标准与质量监督, 1996(1): 31—34.
CHEN Jing-sheng. Rubber Aging Protection and Monitoring (1)[J]. Chemical Standard and Quality Supervision, 1996(1): 31—34.
- [14] GB/T 7759—1996, 硫化橡胶、热塑性橡胶 常温、高温和低温下压缩永久变形测定[S].
GB/T 7759—1996, Rubber, Vulcanized or Thermoplastic—Determination of Compression Set at Ambient Elevated or Low Temperature[S].
- [15] 张录平, 李晖, 庞明磊, 等. 特种氟橡胶耐油介质老化性能研究[J]. 世界橡胶工业, 2011, 38(1): 27—30.
ZHANG Lu-ping, LI Hui, PANG Ming-lei, et al. Study on the Aging Properties of Special Fluoroelastomers in the Oil Medium[J]. World Rubber Industry, 2011, 38(1): 27—30.
- [16] 胡宽, 宋笔峰, 张琳, 等. 基于加速老化试验的橡胶贮存寿命预测[J]. 理化检验—物理分册, 2008, 44(1): 17—20.
HU Kuan, SONG Bi-feng, ZHANG Lin, et al. Rubber Storage Life Forecast Based on Accelerative Aging Test[J]. PTCA (Part: A Phys Test), 2008, 44(1): 17—20.

(上接第22页)

最大, 对基体保护效果最为明显; 暴露3年后, AF1410高强度钢样品锈层虽然较致密, 但是由于其厚度较薄, 锈层阻抗最低, 因此最容易腐蚀。

3) AF1410高强度钢在北京大气环境中, 锈层开始生长得较为致密; 2年后随着锈层厚度增加, 锈层内应力也增加, 加上雨水冲刷、温度变化等因素, 导致锈层开裂、脱落; 随后锈层又开始继续生长加厚, 锈层阻抗则随着锈层厚度的变化而变化, 腐蚀速率呈现反复升降的过程。

参考文献:

- [1] 郝雪龙, 刘建华, 李松海. 中性盐雾预腐蚀对AF1410高强度钢疲劳寿命的影响[J]. 航空材料学报, 2010, 30(1): 67—71.
HAO Xue-long, LIU Jian-hua, LI Song-hai. Effect of Neutral Salt Spray Precorrosion on Fatigue Life of AF1410 Steel[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2010, 30(1): 67—71.
- [2] WEI R P. Corrosion and Corrosion Fatigue of Airframe Materials[R]. 2000.
- [3] 刘明, 汤智慧, 蔡健平. 30CrMnSiA 高强度钢在北京地区的大气腐蚀研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(4): 17—21.
LIU Ming, TANG Zhi-hui, CAI Jian-ping. Study on Atmospheric Corrosion of 30CrMnSiA High Strength Steel in Beijing Area[J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(4): 17—21.
- [4] GB/T 14165—2008, 金属和合金大气腐蚀试验现场试验的一般要求[S].
GB/T 14165—2008, The General Requirements of Outfield for Atmospheric Corrosion Testing of Metals And Alloys[S].
- [5] HB 5257—83, 腐蚀试验结果的重量损失测定和腐蚀产物的清除[S].
HB 5257—83, The Weight Loss of Corrosion Test Measured and Corrosion Products Removed[S].
- [6] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
CAO Chu-nan. Principles of Electrochemistry of Corrosion [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [7] 张全成, 吴建生, 郑文龙. 耐候钢表面稳定锈层形成机理的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(3): 143—146.
ZHANG Quan-cheng, WU Jian-sheng, ZHENG Wen-long. Formation Mechanism of Protective Rust on Weathering Steel[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2001, 13(3): 143—146.