# 快速检验橡胶老化手段总结报告

## 一、无损检测技术

针对橡胶材料的无损检测而言，超声波无损检测技术、射线无损检测技术、红外热波无损检测技术和激光散斑无损检测技术等如今已发展的较为成熟的无损检测技术均可快速对橡胶材料进行质量检测。

### 1.激光散斑、红外热波无损检测技术

相关仪器：激光散斑设备—— 用于激光散斑检测的设备包括激光器、散斑成像系统、光学元件等。激光散斑技术通过照射橡胶样品并观察散射光的特征来评估材料的老化情况。红外热波设备——红外热波无损检测技术通常需要红外热像仪或红外热成像设备。这些设备可以检测材料在红外波段的辐射情况，从而分析材料的热性能和老化情况。

激光散斑无损检测技术由于其自身检测原理的原因，虽然检测灵敏度和精度极高但最多只能检测材料的表面缺陷；红外热波无损检测技术由于橡胶材料良好的隔热特性对其可达到的检测深度也较为有限。此外，由于对材料的无损检测并非一次检测即可，需要在其制造、装配及使用等过程中多次检测以保证产品质量，而激光散斑无损检测和红外热波无损检测常用的激励手段为热激励，因此就橡胶材料的无损检测而言，使用这两种方法对其进行检测会一定程度上加速老化速度。

### 2.射线无损检测技术

相关仪器：射线源——如X射线或γ射线源，用于照射橡胶样品。探测器——用于测量射线透射或散射的信号。显示器或数据处理系统——用于分析和显示检测结果。

射线无损检测技术由于射线强大的穿透性对橡胶材料的检测具有极佳的可达性，但也正是由于射线本身的性质导致该技术虽然对孔洞和夹杂等体积型缺陷具有良好的可检性，但对脱粘和分层等平面型缺陷却并不敏感。此外，由于射线属于电离辐射十分危险，因此射线检测对检测人员和检测环境的要求极高，并且存在损坏被检物的风险。

### 3.超声无损检测技术

相关仪器：超声发射器和接收器——用于发射和接收超声波信号。超声探头——将超声波引导到橡胶样品并接收反射信号。超声波检测仪——用于处理和分析接收到的超声波信号。

超声无损检测技术对橡胶材料具有良好的穿透性且可对材料内缺陷的位置进行定量分析，是目前使用最为广泛的橡胶材料制品质量检测技术，但其本身也具有一定的局限性：由于空气对超声波具有极大的阻抗，因此使用超声波对材料进行无损检测时必须要使用耦合剂，常用的耦合剂有水和机油等对超声波阻抗小的液体，这些耦合剂很可能会渗入橡胶材料对其特性造成影响，这对那些对材料本身性质和表面质量要求极高的产品而言是不能容忍的；同理，对于多层橡胶粘接制品而言，若其中某一层存在脱粘或分层缺陷，该位置存在的空气层对超声材料的阻抗极大，致使超声波对该位置下方的橡胶材料质量均不可检；此外，无损检测中通常利用压电效应对超声波进行探测，这导致该技术对材料的纵向检测精度不高，并且由于超声波是机械波在橡胶材料中衰减较为严重，因此其在橡胶材料深处的信噪比较低。

### 4.太赫兹无损检测技术

相关仪器：太赫兹发射器和接收器——用于发射和接收太赫兹波段的信号。太赫兹探头——将太赫兹波引导到橡胶样品并接收反射信号。太赫兹波谱仪或数据处理系统——用于处理和分析接收到的太赫兹信号。

橡胶材料的老化通常会导致材料的物理性能和化学性能发生变化，如硬化、断裂、变形等。这些老化特征可能会影响橡胶材料对太赫兹辐射的吸收和反射特性，从而在太赫兹无损检测中表现出不同的信号特征。太赫兹无损检测技术可以通过分析太赫兹辐射的传播特性和反射特性来获取材料的内部信息。通过比较老化和未老化的橡胶样品的太赫兹反射信号，可以发现老化导致的变化，如材料的密度、结构、吸收率等。

太赫兹无损检测技术作为一种新兴的无损检测技术，与传统的超声检测相比，由于 THz 是电磁波而非机械波，故不需要使用超声检测必需的耦合剂，为非金属、非极性材料尤其是多种新型复合材料的无损检测提供了新的思路；与射线检测相比，THz 的单光子能量极低，仅在毫电子伏特量级，对检测人员和被检物造成伤害的风险极小，符合当今无损检测技术的发展趋势；与红外热波无损检测和激光散斑无损检测相比，太赫兹无损检测抗干扰能力强，适用于在各种恶劣检测环境下的无损检测。与红外热成像技术相同，太赫兹无损检测也分为被动式太赫兹无损检测和主动式太赫兹无损检测两种。被动式太赫兹无损检测主要是通过接收被检物自身发出的 THz 辐射或被检物反射的周围环境的 THz 辐射对其进行成像，达到对被检物进行质量检测的目的，由于不需要外来 THz 辐射源的辅助，其检测精度主要依赖于 THz 探测器的灵敏度。主动式太赫兹无损检测是指利用太赫兹源对被检物进行照射，通过接收透过被检物的 THz 辐射或由被检物反射的 THz 辐射对被检进行成像的技术，由于在检测过程中有 THz 辐射源的辅助，THz 探测器几乎不受环境噪声的影响，因而具有较高的信噪比。根据 THz 辐射源的不同，主动式太赫兹无损检测分为连续波太赫兹无损检测和脉冲太赫兹无损检测两类。

## 加速老化实验

### 1.“计算机老化”实验方法

伴随着各科研机构对绝缘材料的研究深入及计算机技术的飞速发展，国内外的一些学者提出了“计算机老化”这一实验方法。该方法是利用计算机技术对现有的大量实验数据和模型进行整理和分析，最终得到一些具有普适性的老化规律，通过输入橡胶材料的分子结构和老化机理就可以对其老化状态进行预测。“计算机老化”实验方法的出现，将会大大减少实验的工作量，得到的预测结果也更加精准。

#### 1.1 蒙特卡罗仿真模型

陈玉波等应用蒙特卡罗仿真模型对某气路系统的橡胶密封件寿命进行了评估，该寿命评估模型避免了传统动力学模型的不足。其基本过程如下：  
（１）确定蒙特卡罗仿真的ｔ值及步长，按蒙特卡罗抽样理论分别对各随机变量产生正态分布的随机数，计算每一个ｔ值；  
（２）代回Ａｒｒｈｅｎｉｕｓ经验公式中求出Ｋ（老化速率常数）值，进而求得ε值（老化残余变形积累分数），完成一次抽样计算；  
（３）对取定的ｔ值进行大量的循环抽样计算，得到多个ε值，求出ε的均值；  
（４）对求得的ε值进行总体分布检验，获得ε的概率分布函数；  
（５）分析ε的均值随时间的变化关系是否符合实际；  
（６）在程序中设置一个循环，当ε的均值大于临界值时跳出，此时的时间ｔ即为该置信度下的可靠寿命。

韩建立等应用ＬＲ０１６老化试验箱和计算机蒙特卡罗仿真模拟的方法，开展了Ｆ１０８氟橡胶密封件的老化试验，指出利用蒙特卡罗方法不仅可以节省试验材料和时间，而且可方便地求出橡胶密封件的可靠贮存寿命。

#### 1.2 人工神经网络模型

方庆红等把人工神经网络模型应用在丁基硫化胶的老化性能预测研究中，以胶料的硫化条件、老化温度及时间为输入参数，以老化前后的扯断强度比、扯断伸长率比和定伸强度为输出参数，采用了多层向前的ＢＰ神经网络系统，从而建立了橡胶老化的预测模型。结果表明，以温度、时间为输入参数的模型作出的预测结果与实验结果吻合。  
 曹翠微等运用神经网络方法，建立了预测橡胶老化性能的计算模型，运用该模型计算了“Ｏ”型橡胶密封圈在不同时间下的老化性能，并与实验结果比较，结果表明，该模型精度较高，具有较好的工程应用价值。

### 2.常规加速老化实验方法

经过长期的对比研究发现，烘箱加速老化的效果是最接近实际中的老化效果的，所以目前对绝缘材料进行加速老化研究时，通常都会采取提高实验温度进行烘箱加速老化的方法。此外，这种加速老化实验相比于其它老化方法（如臭氧环境下的老化、紫外线环境下的老化等）更容易实现，操作起来难度也更低。烘箱加速实验方法是预先设定好热老化实验箱的条件（如温度、湿度等），然后将绝缘样品悬挂进去，通过对样品进行周期性检查并对其性能参数进行检测，最终通过得到的性能参数变化规律来判断其耐热性或者使用寿命。该方法是将温度作为加速（强化）因素，加速绝缘材料的降解、交联等变化，主要表现为绝缘材料的断裂伸长率、拉伸强度等性能参数与老化时间之间呈一定规律变化。

目前，研究橡胶高分子材料的常规老化试验方法有很多，主要包括气候老化试验，紫外老化试验，臭氧老化试验，热空气老化试验，高低温交变老化试验，湿热老化试验，介质老化试验，盐雾老化试验等。

#### 2.1 气候老化试验

所谓气候老化试验就是将高分子材料试验样品暴露于大气环境条件下，从而获得材料样品在大气环境暴露下的老化规律，对高分子材料的性能进行分析，并预测其使用寿命的一种研究方法。

气候老化试验又可以分为两种：

其中一种便是自然暴露试验，即将高分子材料试验样品暴露于真实的大气环境下，以获得材料在真实环境下的老化行为，这种老化试验方法所获得的老化信息最为准确，是获得高分子材料老化行为的最为有效的方法，但是这种试验方法周期时间太长，费时费力。在美国的佛罗里达州、中国的万宁、漠河以及武汉等地都有人进行过为期超过一年的大气暴露试验。

另外一种便是人工气候老化试验，人工气候老化试验即是指人通过在室内对真实大气环境条件进行模拟或者是加强某一环境因素以在短时间内获得材料老化行为的老化试验方法，这又被称为人工模拟老化或者人工加速老化。人工气候老化通常是在人工气候老化箱内进行的。通常使用的人工气候老化箱主要有氙灯气候老化老化箱、荧光灯气候老化试验箱以及碳弧灯气候老化试验箱等。这几种气候老化试验箱都是从光照、温度、湿度、雨水或者凝露等主要气候因素对自然环境因素进行模拟或加强而实现材料老化的。此外，材料的老化试验还要依据一定的测试标准进行开展。

#### 2.2 紫外老化试验

太阳光中的紫外光，由于其所具备的光能与高分子化学键的键能相当，能够引起高分子化合物链的断裂，是导致高分子材料老化降解的主要因素。紫外老化试验即是指将高分子材料老化试验样品置于紫外光场下，进行暴露，从而获得高分子材料老化行为及规律的试验方法。通常紫外老化试验会规定，紫外区及辐照强度，比如40W/m2，在300nm—400nm波长范围内等。紫外老化试验所使用的光源通常有氙灯、荧光灯、氚灯以及氘灯等，其中氙灯能够很好的模拟太阳光谱，荧光灯能够很好的模拟太阳光中的紫外光谱，氚灯所提供的能量较强，一般用于做加速老化试验。

#### 2.3 臭氧老化试验

臭氧是大气中及其稀少的气体，但是其却对高分子材料的破坏力极强，臭氧能够与高分子材料化学结构中的不饱和键以及还原性基团发生不可逆转的化学反应，导致高分子材料发生氧化降解，从而失去使用价值。尤其是对于含有双键的橡胶材料，表现出极强的破坏力。臭氧具有很强的活性，它能够分解出活性更强的原子氧，与橡胶分子中的双键进行化学反应，导致橡胶发生老化，出现龟裂、变脆等现象。高分子材料的臭氧老化试验通常在臭氧老化试验箱内进行，臭氧由臭氧发生器提供，其浓度可通过混合器与空气混合进行调节，臭氧的浓度一般根据材料实际使用所处的环境条件来确定。另外，臭氧老化箱内的温度、湿度等因素也可进行调节，从而达到试验的目的，获取材料的耐臭氧老化性能以及臭氧老化行为与规律。

#### 2.4 热空气老化试验

热是导致高分子材料发生老化的主要因素之一，热可以加速高分子链的运动，导致高分子链的断裂，产生活性自由基，使其发生自由基链反应，导致高分子发生降解或交联，热空气老化试验是评价高分子材料，研究高分子材料耐老化性能的主要试验方法之一，通常在恒温鼓风干燥试验箱内进行。干燥箱内温度可根据试验要求进行设定，高分子材料暴露于干燥性内定期取样，进行测试，以获取高分子材料的老化行为与规律，从而有针对性的对高分子材料进行改性，提高其使用性能。

#### 2.5 温度交变老化试验

温度是导致高分子材料老化的又一重要因素，对于高分子胶黏剂而言，高温可以加速高分子胶黏剂链的运动速率，低温则可以导致高分子胶黏剂产生内应力，高低温交变导致高分子胶黏剂发生链的断裂，发生老化降解。对于橡胶而言，高温可加速分子链的热运动，使橡胶发生交联，低温可导致橡胶分子链的冻结，使其变脆，弹性下降，发生老化。高低温交变老化试验是评价高分子材料耐温性能的老化试验方法，通常在温度交变老化试验箱内进行，从某一温度T1（一般为室温）以恒定的升温速率升温至某一温度T2，维持T2温度一定时间，然后再以恒定的降温速率，降温降至某一温度T3，维持T3温度一定时间，然后在升温至T1，此为一个温度循环。循环周期长短，可根据具体试验要求而定。

#### 2.6 湿热老化试验

湿热老化试验是评价高分子材料在高湿、高温环境下耐老化性能的有效方法。在高湿度环境下，水分能够渗透到高分子材料内部，导致高分子材料发生溶胀，部分亲水性基团发生水解，导致高分子材料发生老化降解。另外，水分渗入到高分子材料内部，还能够导致高分子材料内部的添加剂，如增塑剂、配合剂以及其它物质的溶解与迁移，影响高分子材料的机械性能。在高热的作用下，热又可以促进水分的这种渗透作用，热促进高分子链运动加剧，分子间作用力减小，促进了水分的渗透作用，加速了高分子材料的降解。不同的高分子材料有不同的配方，所以他们的湿热老化机理也不尽相同，湿热老化试验进行时要根据不同的高分子材料，选用不同的老化标准。湿热老化试验通常在湿热老化试验箱内进行，温度和湿度可以根据试验要求自行设定。

#### 2.7 介质老化试验

某些高分子材料在使用的过程中要长期在某种介质中浸泡，比如长期从事海上作业或海底作业的装备上的高分子材料要长期在海水中浸泡，航空飞机某些部件要长期接触航空燃油等，这都要求高分子材料拥有较强的耐介质老化性能。耐介质老化试验是评价高分子材料耐介质老化性能，预测其在某种介质中的寿命等常用的一种试验方法。老化试验所使用的介质，可以根据高分子材料具体所使用的环境进行配制，可以是人造海水、盐水、雨水、酸碱溶液、燃油以及其它有机溶剂等等。

## 参考文献

【1】黎鹏,黎子晋,王申华,等.基于微波透射法的复合绝缘子硅橡胶老化状态检测方法[J].电工技术学报,2023,38(23):6503-6513.

【2】李松. 基于加速试验和随机过程模型的车用橡胶材料可靠性评估研究[D]. 吉林:吉林大学,2021.

【3】徐子鹏.橡胶材料太赫兹无损检测技术研究[D].吉林:长春理工大学,2018.

【4】刘晓丹,谢俊杰,冯志新,等.橡胶材料加速老化试验与寿命预测方法研究进展[J].合成材料老化与应用,2014(1):69-73.

【5】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):27-30,48.