

三元乙丙橡胶老化与气候关联性及老化程度全国分布预测

吴德权¹⁾, 高瑾^{1)✉}, 卢琳¹⁾, 李文倩¹⁾, 李晓刚^{1,2)}

1) 北京科技大学腐蚀与防护中心, 北京 100083 2) 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201

✉ 通信作者, E-mail: gaojin@ustb.edu.cn

摘要 利用三元乙丙橡胶(EPDM)在我国11个典型大气站点暴晒3年的老化数据及气候环境数据, 基于对EPDM老化行为分析以及气候环境对EPDM作用机制, 探究EPDM老化与气候因子之间的关联性。通过因子分析与逼近理想解排序法, 将多个老化指标转化为综合老化值; 由灰色关联度分析, 得到影响EPDM老化的关键气候因子为辐照度、湿度、温度和降雨; 通过BP人工神经网络, 建立EPDM综合老化值与气候因子间关联模型。利用我国97个地市级城市气象数据, 预测EPDM在未试验地区综合老化值, 可视化得到EPDM在我国的老化分布图。图形表明, EPDM在我国西部地区新疆南部、云南南端、广东南部、海南、台湾等地区老化程度较严重。

关键词 三元乙丙橡胶; 老化; 大气环境; 关联性; 预测

分类号 TQ333.4

Correlation between EPDM aging properties and climate as well as prediction of the distribution of EPDM aging degree in China

WU De-quan¹⁾, GAO Jin^{1)✉}, LU Lin¹⁾, LI Wen-qian¹⁾, LI Xiao-gang^{1,2)}

1) Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Ningbo Institute of Material Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China

✉ Corresponding author, E-mail: gaojin@ustb.edu.cn

ABSTRACT Based on the analysis of aging behavior of ethylene propylene diene rubber (EPDM) and the mechanism of action of climate on EPDM, the aging data of EPDM exposed for 3 years in 11 typical material weathering test stations and the meteorological data there were studied to find out the relation between atmospheric environment and EPDM aging properties. By using the factor analysis and the technique for order preference by similarity to ideal solution (TOPSIS), the comprehensive values of aging properties were gained. With the grey correlation analysis, sever environmental parameters including irradiance, humidity, temperature were found to be the key climate factors which had a significant relation with the degradation of EPDM. Then a BP artificial neural network that connected the climate factors and EPDM aging properties was built. By inputting the meteorological data of cities, the comprehensive values of EPDM aging properties where weathering test had not been performed were predicted and a distribution map of these comprehensive values was draw out. The results show that the aging of EPDM in the south of Guangdong Province, Hainan Island, Taiwan Island, Tibet, and south of Xinjiang are the most serious.

KEY WORDS EPDM; aging; atmospheric environment; correlation; prediction

收稿日期: 2015-12-16

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(51133009); 国家重点基础研究发展计划资助项目(2014CB643300); 国家材料环境腐蚀平台资助项目(2005DKA10400)

高分子材料的气候老化是服役环境中光、热、湿气、雨水、风沙、污染物等多种气候因子共同作用的复杂过程^[1]。我国幅员辽阔,气候多样,材料在各地的失效行为具有地域差异。如一些高分子材料在我国高纬度地区能够服役数十年,而在赤道附近,高温和强紫外线的作用导致高分子材料寿命减短。随着我国工程建设尤其是跨区域的大型工程的发展,材料的研发、设计、选用、防护等环节需要统筹考虑环境的多样性,以及材料跨区域的适用性。因此,研究高分子材料在我国的老化程度分布,对于我国工程建设以及高分子材料评价体系的建立,具有重要意义。

目前针对高分子材料的环境老化行为预测,国内外开展了很多研究,但主要集中在通过加速试验预测材料寿命,或者从老化机制角度探究材料老化动力学过程等方面^[2]。例如: Sameshima 等^[3]研究了 EPDM 橡胶室内热老化相对于日本东京的自然老化加速倍率约为 17,通过设计热老化预测橡胶户外失效; Gillen 等^[4-7]研究了乙丙橡胶在不同温度下的老化性能之间的关联,通过高温老化试验预测橡胶在常温环境中的寿命; Lü 等^[8]研究聚丙烯在拉萨等六个地区的老化规律,建立老化速率与辐照强度、温度和氧分压之间的指数关系关联式。这些方法可用于预测特定设计环境中的老化行为或寿命,但对于较广范围分布预测则不具备普适性。高分子材料在全国的老化程度分布预测,关键在于建立材料失效与气候环境之间的关联模型,而该方面关联模型的构建方法鲜有报道。

同高分子材料相比,金属材料环境腐蚀失效研究较早,已积累较广泛的原始数据,建立了系统的腐蚀分级分类标准(如 ISO9223 和 ISO12944)。高分子材料老化失效研究起步晚,基础数据少,环境作用机制复杂^[9],存在许多尚待解决的问题。例如:如何客观全面评价高分子材料的老化,如何定量分析影响材料老化关键气候因素,如何通过有限数据建立材料老化与环境之间的关联等。Li 等^[10]提出的“腐蚀基因组工程”,通过腐蚀大数据研究材料“消亡”过程,为探究环境与材料失效之间的关系提供了新思路与数据支持。

本文利用国家材料环境腐蚀平台积累的三元乙丙橡胶(EPDM)老化数据,探索性提出通过逼近理想解排序法将多个老化评价指标转化为综合老化评价指标;通过灰色关联法定量分析影响老化的关键气候因子;通过 BP 人工神经网络,建立了 EPDM 老化与气候间的关系模型;并通过向该模型输入全国气象数据,预测了 EPDM 在我国的老化程度分布情况。本文基于对高分子材料失效机制的理解,建立了对我国大部分气候环境具有普适性的预测模型,为高分子材料老化应用的基础研究以及我国工程建设提供重要支撑。

1 试验方法与研究方法

1.1 EPDM 老化试验与典型地区气候环境

EPDM 老化数据及典型站点气象数据由国家材料环境腐蚀平台提供。EPDM 老化暴晒试验按照 GB/T 3511—2001 在我国 11 个大气试验站进行。11 个站点(如图 1 所示)分布范围广泛,涵盖了我国五大气候区,基本反映了我国不同地域气候环境。试样暴晒时间为 2007—2010 年,老化周期为 0、1.5、3、6、9、10.5、12、18、24、30 和 36 月共 11 个周期。老化数据如图 2 所示。



图 1 大气老化试验站点位置图

Fig. 1 Locations of outdoor weathering stations

各站点 2007—2010 年的气象数据年平均值如表 1 所示。

表 1 11 个典型地区气象数据(2007—2010 年均值)

Table 1 Climate data of the 11 typical regions (average values from 2007 to 2010)

地点	年均	年均	年降	年降雨	年日照	年辐射
	温度 / ℃	湿度 / %	雨量 / mm	时间 / h	时间 / h	总量 / (MJ•m ⁻²)
北京	13.0	51	488	59	1620	4653
敦煌	11.3	38	48	7	2632	7846
广州	23.5	78	1775	260	1143	4574
江津	18.5	80	828	504	984	3164
拉萨	8.4	40	613	71	2230	8211
漠河	-1.5	64	599	182	1887	3922
青岛	13.8	72	877	426	2126	3609
琼海	24.3	80	2022	117	1293	5190
沈阳	10.9	64	322	69	1603	4235
尉犁	10.1	48	26	18	2975	7480
武汉	18.0	77	1046	185	1600	3878

预测未投样地区所用大气环境数据由国家气象信

息中心提供 数据为 2013 年 97 个城市年辐照量 2561 个城市年均温度 2561 个城市年均湿度 2512 个城市年降雨总量.

1.2 研究方法

1.2.1 EPDM 老化数据初始化

EPDM 不同老化性能随时间变化规律和变化范围具有差异, 采用变化率处理原始数据, 统一变化规律及计算量纲. 拉伸强度和撕裂强度变化率按公式(1)计算, 断裂伸长变化率按公式(2)计算, 将不同老化性能随时间变化趋势同向化, 统一为递增趋势. 得到的变化率再按公式(3)归一化处理, 将数据变化范围缩放到同一尺度.

$$X = \frac{x_i - x_0}{x_0}. \quad (1)$$

$$X = \frac{x_0 - x_i}{x_0}. \quad (2)$$

$$Z_i = \frac{x_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^n x_i^2}}. \quad (3)$$

式中 X 为变化率 x_0 为初始值 x_i 为第 i 周期老化值 Z_i 为归一化数据.

1.2.2 老化性能指标间的关联分析

因子分析可以判断老化指标间的重复程度. 通过主成分算法, 对原始数据矩阵 $X_{n \times m}$ 求取相关矩阵 $R_{m \times m}$, 计算相关矩阵特征向量 $U_{m \times p}$, 将原相关的变量线性组合转变为互不相关的 p 个新变量 $F = X_{n \times m} U_{m \times p}$, 如下式:

$$F_p = a_{p1}x_1 + a_{p2}x_2 + \cdots + a_{pm}x_m. \quad (4)$$

式中 F_p 为第 p 个主成分 x_m 为第 m 个变量 a_{pm} 为载荷系数.

将载荷系数矩阵绘制为坐标图, 根据载荷图对变量进行分类. 变量在载荷图中坐标空间位置越靠近, 其表达的信息越接近, 变量间的相关性越大^[11].

1.2.3 综合老化评价

逼近理想解排序法(technique for order preference by similarity to ideal solution, TOPSIS) 对于小样本的多指标综合评价排序具有较高的适用性. 通过逼近理想解排序法将色差、拉伸强度、断裂伸长率等不同老化性能指标转化为综合老化评价指标. 该方法以各典型地区各周期的不同老化指标作为评价对象, 挑选所有评价对象中的最大值与最小值作为最优方案和最劣方案, 分别计算各评价对象与最优方案和最劣方案的距离, 获得各评价对象与最优方案的接近程度^[12-13], 以此作为综合老化评价值.

1.2.4 气候因子与老化性能灰色关联度分析

气候环境与材料老化之间的作用过程可以看做是一个信息不清晰的灰色系统, 该样本空间的模糊性和

不确定性适合用灰色关联度分析. 灰色关联分析对样本容量和分布规律没有过多要求, 它通过计算典型地区材料老化性能数据列和气候环境数据列的几何形状相似程度^[14], 来比较气候因子对材料性能的影响程度.

1.2.5 EPDM 综合老化值与气候因子关联模型建立

BP 人工神经网络能将气候因子和老化程度值通过神经元构建的拓扑结构进行学习训练, 基于材料数据与环境数据获得的路径规律, 建立两者的关联, 实现对其他未知地区老化数据的预测. 其基本算法包括两个方面: 信号的前向传播和误差的反向传播. 环境数据提供给输入层后, 神经元的激活值从输入层经各中间层向输出层传播, 输出材料老化值, 误差从输出层经过各中间层逐步修正各连接权值, 最后回到输入层. 随着这种误差逆的传播修正不断进行, 网络通过输入层环境数据模拟输出层材料老化数据的正确率也不断上升^[15].

2 分析与结果

2.1 典型地区 EPDM 老化行为及综合评价

2.1.1 典型地区 EPDM 老化行为分析

跟踪测量 EPDM 在 11 个大气站点暴晒 3 年期间的色差、拉伸强度、断裂伸长率、撕裂强度等性能指标, 得到 EPDM 我国典型地区老化行为, 如图 2 所示.

从图 2(a) 可以看出, EPDM 色差值在江津、琼海、广州等地区较高, 可能是因为色差所反映的橡胶表面有色基团及链段结构在这些地区的环境中变化较明显, 评价结果为江津、琼海和广州地区 EPDM 老化程度较严重; 图 2(b) 显示拉伸强度在拉萨地区暴晒后期增加较多; 图 2(c) 则显示断裂伸长率在武汉、广州等地区下降明显; 图 2(d) 显示撕裂强度在尉犁和琼海地区暴晒后期具有明显增加. 以上分析表明, 由于高分子材料及大气环境老化作用机制的复杂性, 色差、拉伸强度、断裂伸长率、撕裂强度等不同老化指标对不同环境的敏感度不一样, 使得 EPDM 老化数据具有高维度、高噪声、数据自相关性等特征^[16], 很难通过某单一的老化指标客观评价 EPDM 老化程度, 因此需将各地老化数据合理转化为一个可以综合衡量 EPDM 老化的值.

2.1.2 EPDM 老化综合评价研究

色差、拉伸强度、断裂伸长率、撕裂强度等指标反映高分子材料不同老化性能, 同时相互之间存在关联. 如拉伸强度、撕裂强度和断裂生产率都在某种程度上反映材料整体力学性能的变化. 因此, 需要通过因子分析对以上多个老化指标进行筛选, 选取最基本的评价指标.

在 SPSS 软件中选择因子分析, 因子提取方法为主成分法, 迭代计算次数为 30 次, 呈现方式为非旋转因

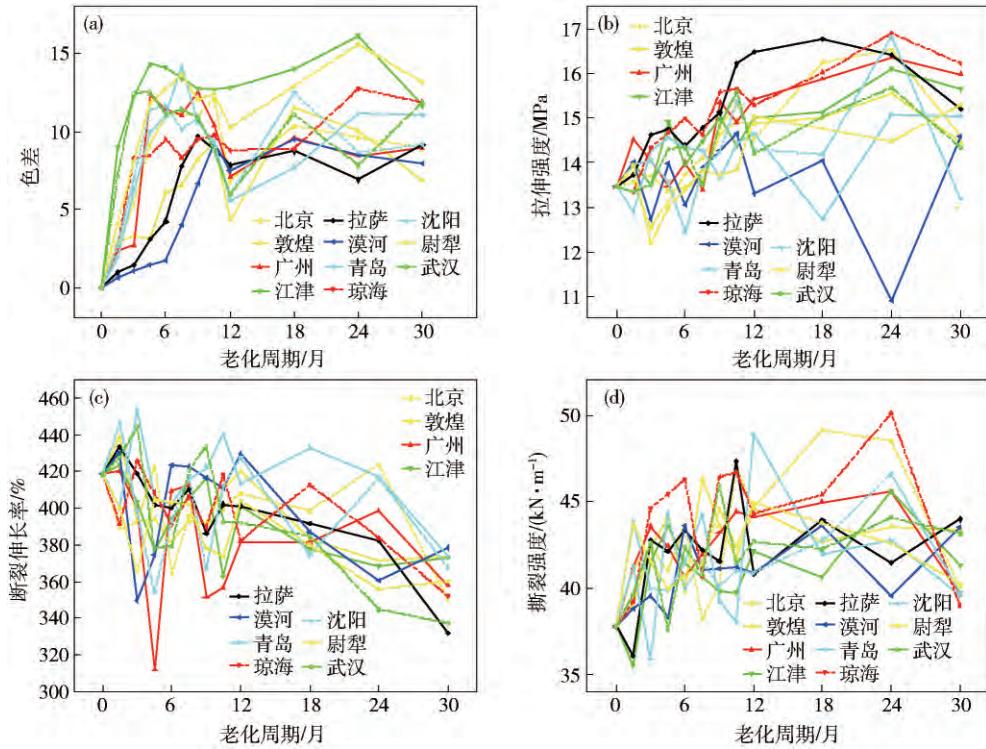


图 2 EPDM 老化性能随暴晒时间变化. (a) 色差; (b) 拉伸强度; (c) 断裂伸长率; (d) 撕裂强度

Fig. 2 Aging properties of EPDM as a function of exposure time: (a) chromatic aberration; (b) tensile strength; (c) elongation at break; (d) tear strength

子解. 对色差、拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度四个老化指标 156 个对象(11 个地区, 15 个周期)的数据矩阵 $X_{156 \times 4}$ 求取 Pearson 相关系数矩阵 $R_{4 \times 4}$ 如表 2 所示.

表 2 EPDM 老化指标间的 Pearson 相关系数

Table 2 Pearson correlation coefficients between EPDM aging indexes

老化指标	色差	拉伸强度	断裂伸长率	撕裂强度
色差	1.000	—	—	—
拉伸强度	0.345	1.000	—	—
断裂伸长率	0.392	0.155	1.000	—
撕裂强度	0.341	0.497	0.159	1.000

根据相关系数矩阵计算特征向量 $U_{m \times p}$, 获取主成分. 将 m 个老化指标转变为互不相关的新的变量 $Y = X_{n \times m} U_{m \times p}$, 如式(5)~式(7)所示.

$$Y_1 = 0.751X_1 + 0.740X_2 + 0.548X_3 + 0.740X_4, \quad (5)$$

$$Y_2 = 0.304X_1 - 0.426X_2 + 0.727X_3 - 0.422X_4, \quad (6)$$

$$Y_3 = 0.584X_1 + 0.106X_2 + 0.412X_3 + 0.182X_4. \quad (7)$$

式中, Y_i 为转化的新变量, X_1 为色差, X_2 为拉伸强度, X_3 为断裂伸长率, X_4 为撕裂强度.

原老化性能指标 X_i 的线性组合系数 $U_{m \times p}$ 即为载荷系数. 将载荷系数绘制为坐标图, 如图 3 所示. 老化指标在载荷图中坐标越靠近, 表达的意义越接近.

载荷图可以对老化指标进行直观地分类. 图 3 中拉伸强度和撕裂强度的载荷系数几乎重合, 可能因为

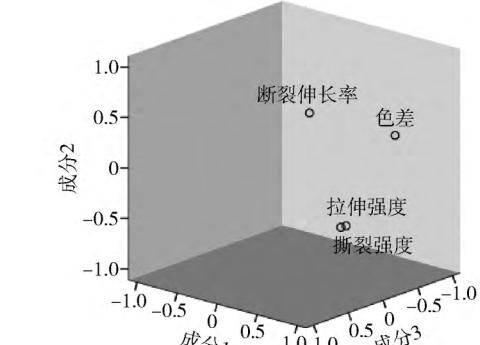


图 3 EPDM 各老化指标转化为新变量的载荷图

Fig. 3 Component matrix plot of the factor analysis of EPDM aging properties

两者都体现材料的力学性能, 包含的信息具有较大重叠性. 因此这里筛选比较通用的拉伸强度作为力学强度评价指标. 色差更多地表达材料表面老化性能, 断裂伸长率更多地表达链段柔韧性, 因此两者在载荷图中距离较远. 综上所述, 选择色差、拉伸强度和断裂伸长率作为最基本的老化评价指标.

各典型地区各周期的色差、拉伸强度、断裂伸长率等老化数据通过式(1)和式(2)同向化, 以及式(3)归一化后, 得到初始化矩阵 $X_{156 \times 3}$, 通过逼近理想解排序法, 转化为一个综合老化指标. 其主要算法过程为从初始矩阵每列中选择最大与最小值作为最优与最劣方案:

$$\text{最优: } \mathbf{Z}_+ = (Z_{\max 1} \ Z_{\max 2} \ Z_{\max 3}) . \quad (8)$$

$$\text{最劣: } \mathbf{Z}_- = (Z_{\min 1} \ Z_{\min 2} \ Z_{\min 3}) . \quad (9)$$

计算第 i 个评价对象与最优、最劣方案的距离为

$$D_i^+ = \sqrt{\sum_{j=1}^m (Z_{\max j} - Z_{ij})^2} \quad D_i^- = \sqrt{\sum_{j=1}^m (Z_{\min j} - Z_{ij})^2} . \quad (10)$$

计算第 i 个评价对象与最优方案的接近程度为

$$C_i = D_i^- / (D_i^+ + D_i^-) . \quad (11)$$

通过以上过程 将色差、拉伸强度和断裂生产率转化为一个综合评价值 C , 计算得到 11 个地区 15 个周期的 156 个对象的综合评价值, 如表 3 所示.

表 3 逼近理想解排序法计算 EPDM 综合评价值 C

Table 3 Comprehensive values of EPDM computed by TOPSIS method

周期/月	漠河	青岛	沈阳	敦煌	北京	尉犁	武汉	江津	拉萨	广州	琼海
0	0.325	0.325	0.325	0.325	0.325	0.325	0.325	0.325	0.325	0.325	0.325
1.5	0.347	0.339	0.317	0.314	0.430	0.430	0.321	0.391	0.314	0.413	0.406
3	0.484	0.346	0.458	0.429	0.354	0.431	0.333	0.427	0.424	0.433	0.412
4.5	0.502	0.492	0.578	0.401	0.326	0.383	0.568	0.625	0.484	0.658	0.482
6	0.282	0.486	0.378	0.459	0.559	0.423	0.559	0.498	0.465	0.443	0.563
7.5	0.365	0.460	0.402	0.435	0.490	0.463	0.374	0.499	0.481	0.386	0.484
9	0.421	0.378	0.591	0.530	0.559	0.520	0.440	0.501	0.589	0.736	0.607
10.5	0.478	0.392	0.521	0.499	0.566	0.545	0.595	0.623	0.598	0.673	0.526
12	0.315	0.456	0.393	0.449	0.465	0.529	0.484	0.548	0.607	0.611	0.608
18	0.506	0.261	0.569	0.599	0.616	0.597	0.594	0.635	0.652	0.651	0.557
24	0.388	0.498	0.583	0.668	0.555	0.661	0.750	0.732	0.660	0.613	0.696
30	0.567	0.632	0.498	0.565	0.661	0.704	0.686	0.677	0.758	0.735	0.786

考虑到暴晒试验初期, 高分子老化性能数据不稳定, 受环境噪音干扰较大, 因此按式(12) 加和老化中后期数据, 进一步降低时间维度, 计算 EPDM 在各地区综合老化值 K .

$$K = \sum_i C_i \quad (i = 6, 9, 12, 18, 24, 30) . \quad (12)$$

得到 EPDM 在我国典型地区暴晒 30 个月的综合老化值, 如图 4 所示. 由图 4 可清晰看出在我国典型地区 EPDM 的老化程度由强到弱依次是琼海、广州、拉萨 > 江津、武汉 > 尉犁、北京、敦煌 > 沈阳 > 青岛 > 漠河.

2.2 EPDM 老化与气候环境关联

2.2.1 老化关键气候因子分析

材料服役的环境是一个信息不完整、变量大且规律性差的样本空间, 气候因子对橡胶老化的作用机制不清晰. 通过 MATLAB 软件编程计算不同老化指标与气候因子间的灰色关联度(设定 EPDM 老化不同周期的老化性能如色差、拉伸强度、断裂伸长率等为参考数

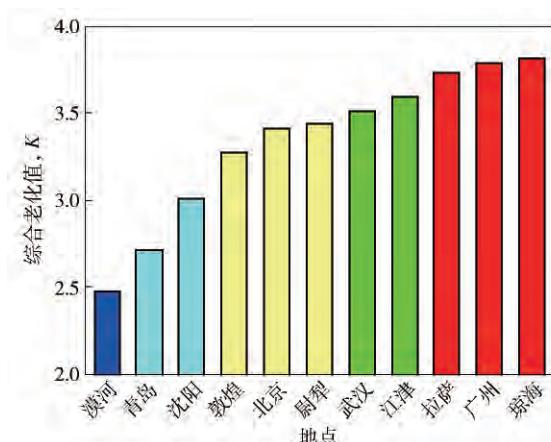


图 4 各典型地区 EPDM 综合老化值

Fig. 4 Comprehensive values of EPDM aging properties in each typical location

列, 各站点气候因子设为比较数列, 设定分辨率为 0.5), 结果如表 4 所示.

表 4 气候因子与 EPDM 橡胶性能的灰色相关度

Table 4 Grey relevancy between climatic factors and EPDM aging properties

老化性能	年均温度	年均湿度	年降雨量	年降雨时间	年日照时间	年辐射总量
色差	0.904	0.916	0.807	0.701	0.909	0.917
拉伸强度	0.911	0.918	0.817	0.716	0.925	0.937
断裂伸长率	0.908	0.922	0.818	0.716	0.931	0.930
撕裂强度	0.910	0.919	0.816	0.715	0.927	0.936

结果表明,影响 EPDM 老化的气候因子主要是与光相关的年辐射总量、年日照时间和紫外辐射总量,其次是湿度与温度,最后为降雨。目前 EPDM 老化机制研究表明:光与热引发的光氧化老化和热氧化老化使分子链产生自由基,是橡胶材料降解的主要原因;水一方面与光(热)氧化反应耦合产生协同老化作用,或者冲刷掉表面积累的灰尘和老化产物,以及干湿交替等促进老化,另一方面也会因形成的水膜反射阳光,降低温度而减缓老化^[17]。因此这里选择年辐射总量、年均湿度、年均温度和年降雨量作为关键气候因子较为合理。

2.2.2 综合老化值与气候因子关联模型研究

EPDM 的老化是多种气候因子耦合作用的复杂过程,BP 人工神经网络能够建立环境与材料间复杂的非线性映射关系。以辐照度、温度、湿度和降雨为输入变量,以 EPDM 综合老化值作为训练目标,通过 MATLAB 编程建立气候因子与 EPDM 综合老化值间的函数关系。该模型以 10 个典型地区(北京、敦煌、广州、江津、拉萨、漠河、青岛、琼海、沈阳、尉犁和武汉)为训练样本,以尉犁地区验证模型的可靠性。

BP 人工神经网络重要参数设置如下:输入层激活函数选为 tansig,该函数学习收敛速度快且达到目标误差,仿真效果好,仿真结果比较稳定。选择输入层到隐含层使用 tansig 函数,隐含层到输出层使用 purelin 线性函数。训练函数选择为自适应强的 traingdx 函数。初步选择网络层为 5 层,最大迭代次数为 2000 次。

在 BP 人工神经网络中,模拟精度的设定是非常重要的参数。本文设置模拟精度分别为 0.1、0.05、0.01 和 0.001,研究不同模拟精度对样本数据的拟合能力以及预测能力的影响。从图 5 中可以看出,随着模拟精度的增加,已知样本的拟合度越来越高。

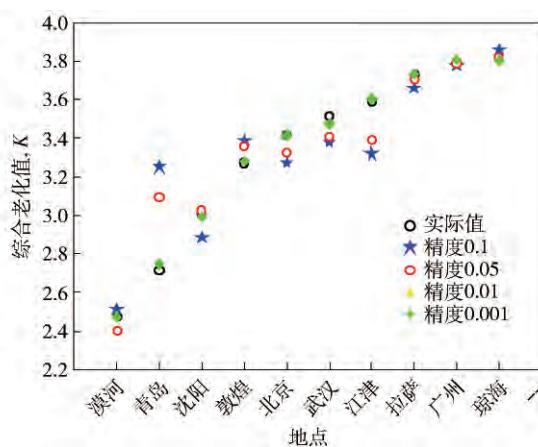


图 5 模拟精度对拟合结果的影响

Fig. 5 Influence of simulation precision on the fitting results

但是过高的模拟精度容易使计算陷入最小值,降低泛化能力^[18]。如表 5 所示,过高的模拟精度并没有增加对新样本尉犁的预测精度。因此,综合考虑选择

精度为 0.05。

表 5 模拟精度对预测的影响

Table 5 Influence of simulation precision on the prediction

类别	设置精度	综合老化值	预测值相对误差 /%
实际值	—	3.4347	—
拟合值	0.1	3.4039	0.8943
	0.05	3.3499	2.4667
	0.01	3.1063	9.5606
	0.001	3.6658	6.7283

BP 人工神经网络中网络层数也非常重要。本文设置 3 层、5 层和 8 层网络,研究网络层数对拟合精度与预测精度的影响。图 6 表明,随着网络层数量增加拟合精度提高;而表 6 结果表明 3 层与 8 层网络对尉犁地区的老化值预测精度较低,5 层网络预测结果较好。这是因为网络层数量太少,网络对样本计算能力差,气候因子与老化数据间关联不够。网络层数过多,增加训练时长不易收敛,且容易出现过度吻合,降低泛化能力^[18]。因此,综合考虑选择构建 5 层隐含层 BP 人工神经网络。

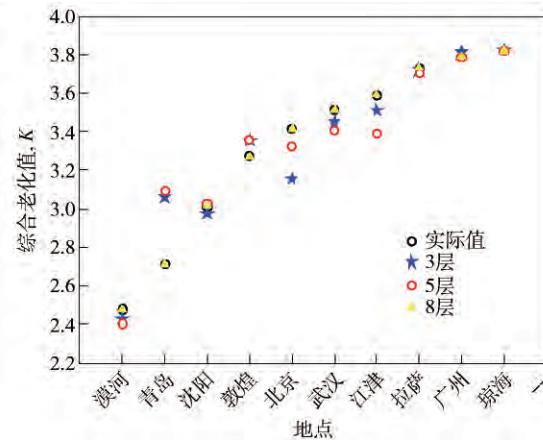


图 6 网络层数对拟合结果的影响

Fig. 6 Influence of the numbers of network layers on the fitting results

表 6 网络层数对预测的影响

Table 6 Influence of the numbers of network layers on the prediction

类别	网络层数	综合老化值	预测值相对误差 /%
实际值	—	3.4347	—
	3	2.6616	27.506
拟合值	5	3.3499	2.466
	8	2.7638	19.530

以上分析表明,BP 人工神经网络通过合理设置相关参数,能较好处理我国典型地区气候因子与老化值间尚不明确的函数关系,将多种环境因素与材料性能联系在一起。通过构建气候因子与 EPDM 综合老化值

间关系的BP人工神经网络模型,预测未暴晒地区EP-DM老化综合值。

2.3 EPDM 老化程度分布预测

基于以上高分子材料老化行为以及环境对高分子材料的关联研究,利用国家气象信息中心提供的2013

年大气环境数据(包括97个城市年辐照量2561个城市年均温度和年均湿度,以及2512个城市年降雨总量)预测EPDM老化在我国的分布。为直观呈现气候因子在我国分布情况,通过ArcGIS软件可视化,如图7所示。

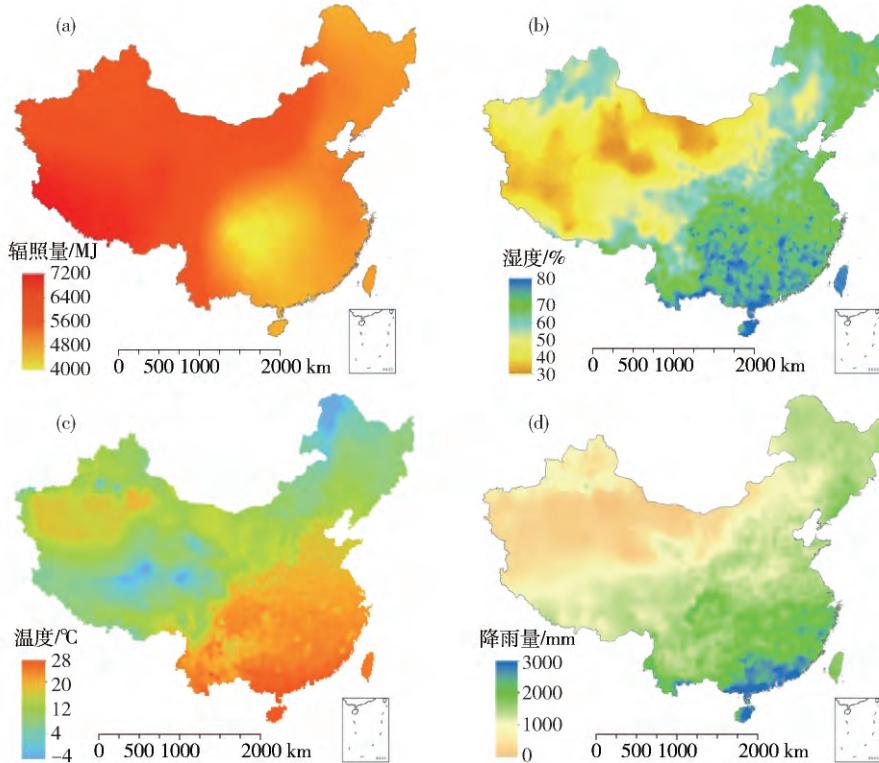


图7 气候因子全国分布图. (a) 年辐照量; (b) 年均湿度; (c) 年均温度; (d) 年降雨量

Fig. 7 Distribution of climate factors in China: (a) annual irradiation; (b) annual average humidity; (c) annual average temperature; (d) annual precipitation

如图8所示,向上述构建的“EPDM老化-环境关联模型”输入97个城市的年辐照度、年均湿度、年均温

度和年降雨量,预测得到我国97个城市的综合老化值。

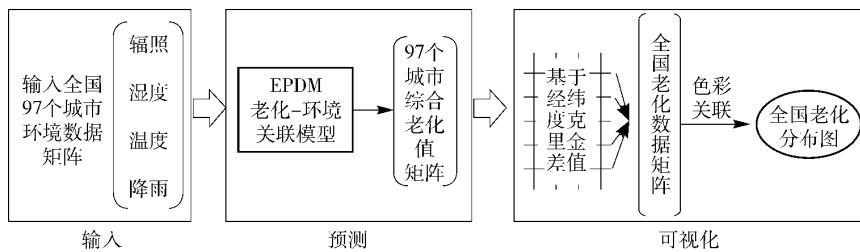


图8 预测EPDM综合老化值全国分布过程图

Fig. 8 Prediction process of the comprehensive aging values of EPDM

97个城市覆盖我国各省及直辖市,预测的综合老化值基本可以反映EPDM在我国的老化分布情况。通过ArcGIS软件,对97个站点以外地区进行克里金差值计算,展现EPDM综合老化值在全国分布,如图9所示。

图9中红色表示老化程度严重,蓝色表示可以老化程度较轻。图中可以看出EPDM老化程度在我国分布如下。

(1) 老化最为严重的是西藏和新疆南部地区,以及云南南端、广西南部、广东南部、海南和台湾地区。其中西藏和新疆地区气象采样站较少,可能该地区图形分辨率相对较低,但不影响基本分布规律。西藏地区海拔高,紫外照射非常强烈;新疆南部气候干旱炎热,日照充足;云南南端、广西南部、广东南部、海南和台湾等地区纬度低,阳光直射强烈,年均温度高,年均湿度大,光、热和湿气相互之间的耦合作用使橡胶老化

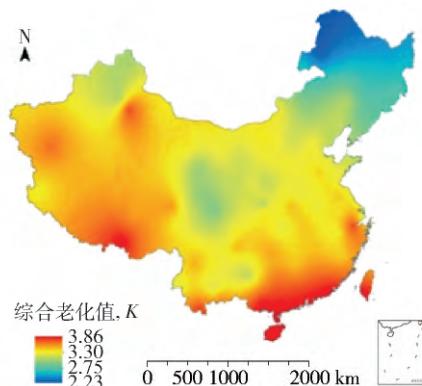


图9 EPDM综合老化值全国分布图

Fig. 9 Distribution of the comprehensive values of EPDM aging properties in China

严重。

(2) 我国南方大部分地区如湖北、湖南、江西、浙江、江苏等属于亚热带季风气候, 年辐照量虽然不是非常充裕, 但环境湿度大, 年均温度高, 在多种气候因子的耦合作用下, 老化程度也比较严重。

(3) 华北大部分地区、内蒙古西南部和甘肃西北部老化程度也比较严重。我国北方地区光照丰富, 但局部地区深居内陆干燥少雨, 多风沙, 沙尘在老化初期可能加速了老化作用, 但是后期的遮蔽作用可能延缓了橡胶的老化, 因此这些地区整体老化程度较前述地区稍低。

(4) 吉林、辽宁、内蒙古东部等地区, 年均气温低, 老化程度较轻。

(5) 黑龙江及内蒙古北端纬度高, 太阳照射角度小, 气候干冷, 年均温度低, 湿度低, 老化程度最轻。

综合以上分析, EPDM 的大气环境老化是辐照、湿度、温度和降雨复杂耦合的作用结果, 不能通过单个或者若干因子的强度判断老化程度。将多个环境因子输入 EPDM 老化与环境关联模型, 预测得到全国老化分布图, 可以更加直观地看到 EPDM 老化程度的地域差异, 对高分子材料工程选材和安全服役具有重要意义。

3 结论

(1) EPDM 老化是多种气候因子耦合作用的结果, 不同老化性能评价结果差异性大。通过因子分析与逼近理想解排序法, 得到 EPDM 的综合老化值, 比较 11 个典型站点的综合老化程度由强到弱为广州、拉萨 > 江津、武汉 > 尉犁、北京、敦煌 > 沈阳 > 青岛 > 漠河。

(2) 基于环境对 EPDM 老化作用机制的分析, 通过 EPDM 老化性能与各气候参数的灰色关联度计算, 得到影响 EPDM 老化的关键气候因子为辐照度、湿度、温度和降雨。通过研究不同模拟精度和网络层数对拟合能力与泛化能力的影响, 建立了精度为 0.05 的 5 层

BP 人工神经网络, 构建了 EPDM 综合老化性能与气候因子间的关联。

(3) 通过“老化-环境模型”利用我国 97 个城市气候环境数据, 预测得到 EPDM 综合老化值。通过 ArcGIS 绘制 EPDM 老化程度全国分布图。结果表明: 广东南部、海南、台湾、西藏、新疆南部等地区老化严重; 我国南方大部分地区老化程度次之, 其次为甘肃北部、内蒙古西南部及华北地区; 辽宁、吉林等地区老化稍轻; 黑龙江北部等地区老化程度最轻。

参 考 文 献

- [1] Pospíšila J, Horák Z, Kruliš Z, et al. Degradation and aging of polymer blends: I. Thermomechanical and thermal degradation. *Polym Degrad Stab*, 1999, 65(3): 405
- [2] Ni K, Zhu J J, Liao X, et al. Microstructure studies of isotactic polypropylene under natural weathering by positron annihilation lifetime spectroscopy. *J Polym Res*, 2015, 22: 109
- [3] Sameshima H, Mitsuhashi K, Suga S. Correlation and acceleration of a Geer oven test to natural exposure. *Polym Test*, 2005, 24(3): 346
- [4] Assink R A, Gillen K T, Sanderson B. Monitoring the degradation of a thermally aged EPDM terpolymer by ^1H NMR relaxation measurements of solvent swelled samples. *Polymer*, 2002, 43(4): 1349
- [5] Gillen K, Bernstein R, Clough R, Celina M. Lifetime predictions for semicrystalline cable insulation materials: I. Mechanical properties and oxygen consumption measurements on EPR materials. *Polym Degrad Stab*, 2006, 91: 2146
- [6] Gillen K, Celina M, Bernstein R, Shedd M. Lifetime predictions of EPR materials using the wear-out approach. *Polym Degrad Stab*, 2006, 91: 3197
- [7] Gillen K, Celina M. The wear-out approach for predicting the remaining lifetime of materials. *Polym Degrad Stab*, 2000, 71: 15
- [8] Lü Y D, Huang Y J, Yang J L. Outdoor and accelerated laboratory weathering of polypropylene: a comparison and correlation study. *Polym Degrad Stab*, 2015(112): 145
- [9] Wang L, Mu X L, Zhu L, et al. Review of atmospheric corrosivity Classification. *Equip Environ Eng*, 2010, 7(6): 24
(王玲, 牟献良, 朱蕾, 等. 大气环境腐蚀性分类分级研究综述. 装备环境工程, 2010, 7(6): 24)
- [10] Li X G, Zhang D W, Liu Z Y, et al. Materials science: share corrosion data. *Nature*, 2015, 527(7579): 441
- [11] Dai M Q, Song Y X. *Mathematical Models and Applications*. 2nd Ed. Beijing: Science Press, 2015
(戴明强, 宋业新. 数学模型及其应用. 2 版. 北京: 科学出版社, 2015)
- [12] Shih H S, Shyur H J, Lee E S. An extension of TOPSIS for group decision making. *Math Comput Model*, 2007, 45(7): 801
- [13] Lai Y J, Liu T Y, Hwang C L. TOPSIS for MODM. *Eur J Oper Res*, 1994, 76(3): 486

- [14] Chan J W K, Tong T K L. Multi-criteria material selections and end-of-life product strategy: grey relational analysis approach. *Mater Des*, 2007, 28(5): 1539
- [15] Liu H, Zhou M Y, Zhou Y L, et al. Aging life prediction system of polymer outdoors constructed by ANN: 1. Lifetime prediction for polycarbonate. *Polym Degrad Stab*, 2014, 105: 218
- [16] Lu Q. *Research on Corrosion Prediction of Materials in Natural Environment via Date Ming* [Dissertation]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2015
(鲁庆. 基于数据挖掘的材料自然环境腐蚀预测研究 [学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2015)
- [17] Zhao Q L. *Aging Behavior and Mechanism of EPDM in Artificial Weathering Environment* [Dissertation]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2009
(赵权林. 三元乙丙橡胶在人工气候环境中的老化行为及机理研究 [学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2009)
- [18] Li X G. *Informatics for Materials Corrosion and Protection: the Fundamental and Application of Materials Genome Initiative in Corrosion and Protection*. Beijing: Chemical Industry Press, 2014
(李晓刚. 材料腐蚀信息学: 材料腐蚀基因组工程基础与应用. 北京: 化学工业出版社, 2014)