

特约来稿

发泡三元乙丙橡胶在热空气及湿热和盐雾环境下的老化机理研究

李 赛,段鹏伟,岳同魁,刘 军*,张立群

(北京化工大学 材料科学与工程学院,北京 100029)

摘要:研究发泡三元乙丙橡胶(EPDM)在热空气、湿热及盐雾环境下的老化机理。结果表明:对于橡胶分子主链结构饱和的发泡EPDM,热空气、湿热及盐雾老化对其橡胶分子主链结构的破坏很小;热空气老化引起的二次交联可以增大发泡EPDM的交联密度,且温度越高,二次交联越剧烈,交联密度达到极值后,随老化时间的进一步延长,交联密度下降;湿热老化可以加速老化过程中发泡EPDM的二次交联,35℃盐雾老化对交联密度影响不大。

关键词:发泡三元乙丙橡胶;热空气老化;湿热老化;盐雾老化;老化机理;二次交联;交联密度

中图分类号:TQ333.4;TQ330.1⁺4

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2022)06-0403-07

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2022.06.0403



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

三元乙丙橡胶(EPDM)是乙烯、丙烯以及非共轭二烯烃的三元共聚物,属于饱和类橡胶,这一特性使其具有优异的耐氧化、耐臭氧和耐侵蚀性能。由于EPDM是非极性橡胶,对极性化学介质具有抗性,吸水率低,具有良好的绝缘特性^[1-2]。

发泡橡胶具有适应大变形的能力,发泡橡胶密封制品可广泛应用于运输工业及特种装备等领域^[3]。我国部分地区昼夜温差大,高温时设备表面温度可达70℃,环境湿度在90%以上;有些地区则盐雾浓度高,光照辐射强,由于橡胶材料内部存在缺陷,在这些环境因素作用下,材料内部会发生物理或化学变化,产生交联硬化或降解软化,表面出现粉化或龟裂等现象,进而导致材料产生由内到外的破坏,造成一系列安全问题^[4-7]。因此橡胶材料在热空气、湿热、盐雾等多种恶劣环境下的老化问题成为相关领域的研究热点。国内外许多学者通过折光法、X射线衍射法、氙灯加速老化等方法研究了橡胶材料的降解机制^[8-11],进而研制橡胶耐

老化涂层来延长橡胶制品的使用寿命^[12-15]。

本工作对发泡EPDM在热空气、湿热及盐雾苛刻环境条件下橡胶分子结构和交联网络变化等进行分析,研究其老化机理。

1 实验

1.1 原材料

EPDM,牌号6950C,阿朗新科高性能弹性体有限公司产品;炭黑N550,青州化工股份有限公司产品;轻质碳酸钙,上海碳酸钙厂有限公司产品;发泡剂OBSH,江苏苏化集团有限公司产品;发泡剂ADC,江苏索普集团有限公司产品;硫黄IS-60,上海京海化工股份有限公司产品;氧化锌、硬脂酸、石蜡油和促进剂等均为市售品。

1.2 试验配方

EPDM 100,炭黑N550 45,轻质碳酸钙 40,氧化锌 5,硬脂酸 1,石蜡油 35,发泡剂 OBSH 6,发泡剂ADC 4,硫黄 1.5,促进剂

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51873006)

作者简介:李赛(1992—),男,河北保定人,北京化工大学在读博士研究生,主要从事三元乙丙橡胶老化方面的研究。

*通信联系人(lj200321039@163.com)

引用本文:李赛,段鹏伟,岳同魁,等.发泡三元乙丙橡胶在热空气及湿热和盐雾环境下的老化机理研究[J].橡胶工业,2022,69(6):403-409.

Citation:LI Sai, DUAN Pengwei, YUE Tongkui, et al. Study on aging mechanism of foamed EPDM under hot air, damp heat and salt spray environment[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(6):403-409.

DPTT 1,促进剂BZ 1.2,促进剂TDEC 0.5。

1.3 主要设备和仪器

微波硫化设备,保定巨龙设备有限公司产品;Tensor II型傅里叶转换红外光谱(FTIR)仪,布鲁克(北京)科技有限公司产品;低场核磁共振仪和VTMR20-010V-T型磁共振交联密度仪,上海纽迈电子科技有限公司产品;TGA/DSC 1 STARe型差示扫描量热(DSC)仪,梅特勒-托利多(常州)精密仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

在密炼机中加入生胶,塑炼1 min后,加入全部氧化锌、硬脂酸、炭黑N550、轻质碳酸钙,混炼1 min,再加入石蜡油,混炼8~12 min,温度为125℃时排胶。调整开炼机辊距为4~5 mm,将从密炼机排出的胶料移至开炼机上,胶料包辊后薄通3次,调整辊距下片。一段混炼胶停放时间不短于12 h。

控制开炼机辊距为4~5 mm,加入一段混炼胶,辊温控制在20~60℃之间,加入发泡剂、硫黄和促进剂,左右割刀直至胶料表面及料盘中无可见粉末,调整辊距为0.5~1.0 mm,薄通3次,调整辊距下片。二段混炼胶停放时间不短于12 h。

采用微波硫化设备硫化,硫化温度为(250±5)℃,传动速度为4 m·min⁻¹。

1.5 老化试验条件

(1)热空气老化温度分别为50,60,65,70和80℃,老化时间分别为1,3,7,10,15,20,25,30,35,48,57,67,81,100和185 d。

(2)湿热老化条件为环境温度 60℃、湿度 90%以及温度 80℃、湿度 90%,老化时间分别为1,3,7,10,15,20,28,38,53和72 d。

(3)盐雾腐蚀循环试验箱的箱内温度为35℃,采用连续喷雾方式,氯化钠溶液质量分数为5%,老化时间分别为10,20,35,50和69 d。

1.6 分析与测试

(1)FTIR分析。选用锗(Ge)晶体在全反射模式下对试样进行FTIR曲线测试,条件如下:扫描范围 4 000~600 cm⁻¹,扫描次数 32,分辨率 4 cm⁻¹。

(2)交联密度测试。采用低场核磁共振仪测试,在90℃下将试样保温30 min,配合VTMR20-

010V-T磁共振交联密度仪,利用交联结构的磁共振响应测试橡胶分子的弛豫时间,进而表征交联密度。

(3)DSC分析。DSC分析程序设定为:由室温升温至60℃并保温10 min,以消除热历史;随后以10℃·min⁻¹的降温速率,降温至-80℃并保温15 min;再以10℃·min⁻¹的升温速率升温至60℃。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

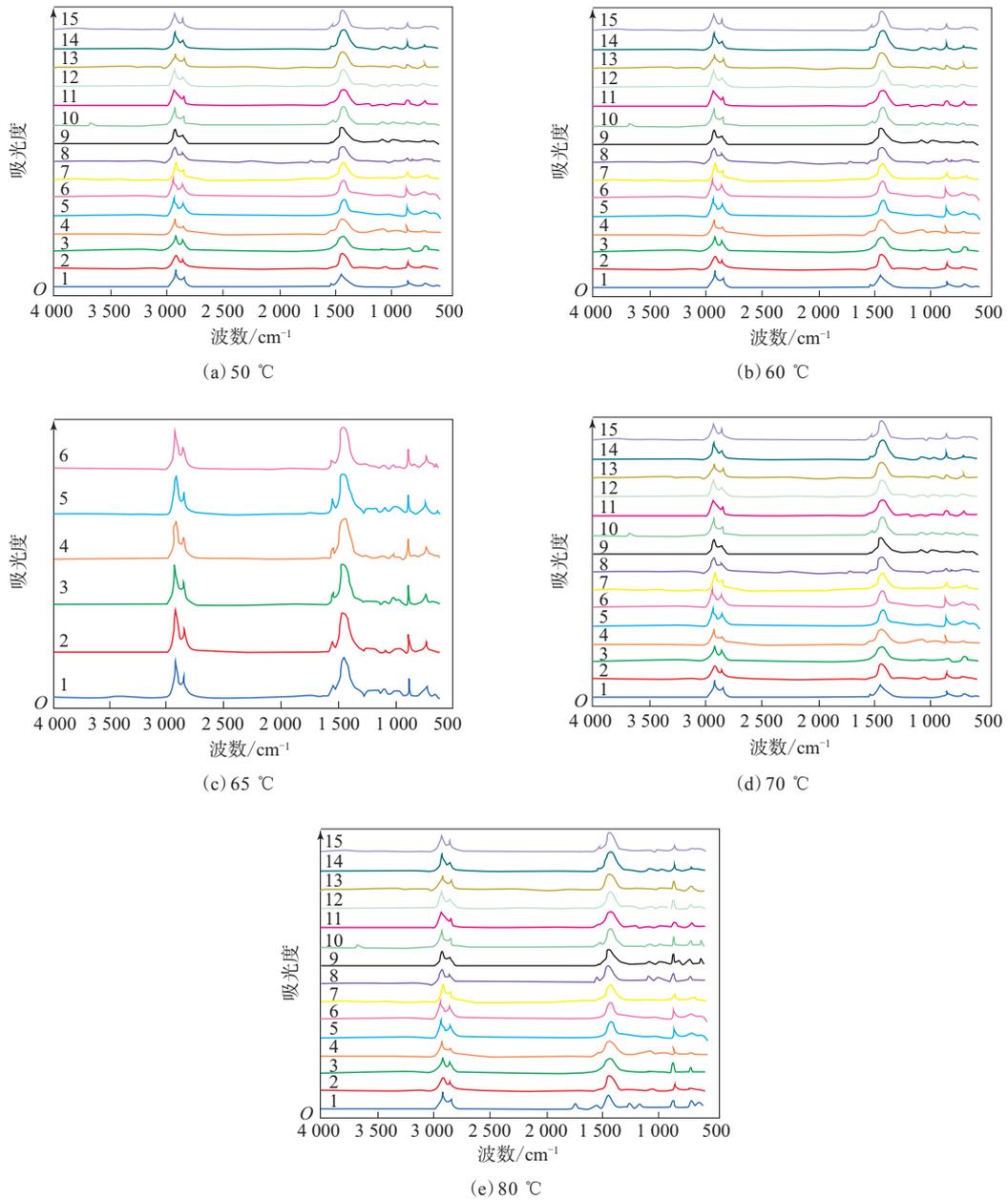
对不同热空气老化条件下的发泡EPDM进行FTIR测试,探究其橡胶分子结构的变化。不同热空气老化条件下发泡EPDM的FTIR谱见图1。

由图1可见,发泡EPDM的橡胶分子有5个特征峰:2 919和2 850 cm⁻¹处的特征峰属于分子主链上亚甲基中C—H的不对称和对称伸缩振动吸收峰,1 445 cm⁻¹处的特征峰属于亚甲基的弯曲振动吸收峰和甲基的不对称弯曲振动吸收峰;1 371 cm⁻¹处的特征峰属于甲基的对称弯曲振动吸收峰;720 cm⁻¹处的特征峰属于主链上-(CH₂)_n (n>4)的面内摇摆振动吸收峰。

由图1还可以看出,随着热空气老化的进行,发泡EPDM的橡胶分子的主要化学基团的特征峰没有发生偏移,特征峰强度也没有发生明显变化,表明橡胶分子主链中的-(CH₂)_n结构没有发生明显的破坏及化学降解。这是因为发泡EPDM的橡胶分子主链结构主要由亚甲基结构组成,由第三单体中的双键提供交联点,供硫化使用,其主链是饱和的,C—C单键键能高,这些特性使发泡EPDM具有优异的耐热性能。

不同湿热及盐雾老化条件下发泡EPDM的FTIR谱分别见图2及3。

由图2和3可见,湿热及盐雾老化后发泡EPDM的主要基团的特征峰同样没有发生位置偏移,特征峰强度也没有发生明显变化。这说明发泡EPDM对湿热及盐雾老化具有优异的抗耐性能。这是因为发泡EPDM是非极性的,对极性化学介质具有抗性,吸水率低,同时其橡胶分子主链主要由亚甲基组成,侧基是由丙烯引入的甲基及少量的第三单体基团,分子链堆积紧密,水等小分子很难进入材料内部。在盐雾老化条件下,由于盐分也是



老化时间/d: 1—1; 2—3; 3—7; 4—10; 5—15; 6—20; 7—25; 8—30; 9—35; 10—48; 11—57; 12—67; 13—81; 14—100; 15—185。

图1 不同热空气老化条件下发泡EPDM的FTIR谱

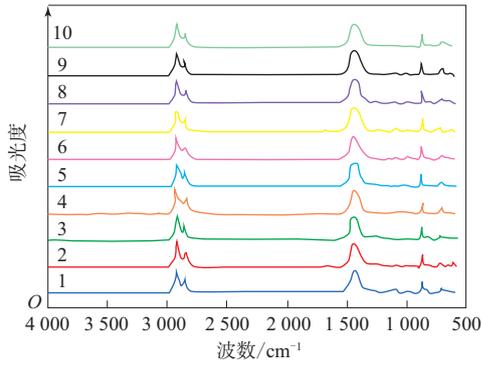
Fig.1 FTIR spectra of foamed EPDM under different hot air aging conditions

以水作为载体,其也很难进入到材料内部而对橡胶分子链产生破坏作用。因此发泡EPDM制品具有长期在热空气、湿热及盐雾条件下使用的潜力。

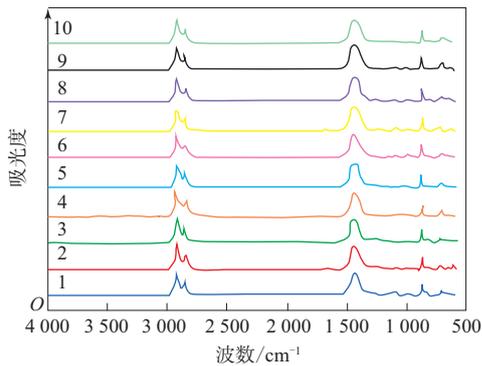
2.2 交联密度分析

考虑到第三单体起到了交联点的作用,通过测试试样在不同老化条件下的交联密度变化可以分析材料内部结构破坏的机理。热空气老化条件下发泡EPDM交联密度随老化时间的变化见图4。

由图4可见,不同热空气老化温度下,发泡EPDM的交联密度随老化时间的延长而震荡波动,并有上升的趋势,且波动区间的差值随老化温度升高而逐渐增大。老化1 d时,发泡EPDM的交联密度基本都在 $1.9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 左右;在70 °C热空气条件下老化67 d后,其交联密度增大至约 $2.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。4种热空气老化条件下,在老化67或81或100 d时发泡EPDM的交联密度达到



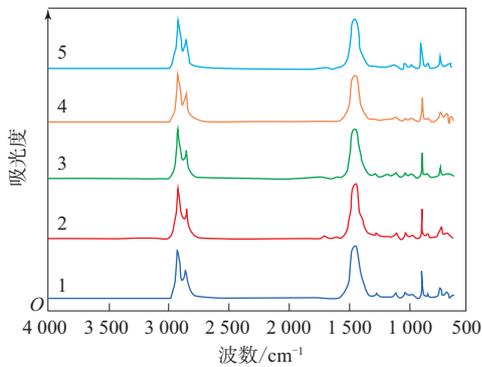
(a) 温度60 °C、湿度90%



(b) 温度80 °C、湿度90%

老化时间/d: 1—1; 2—3; 3—7; 4—10; 5—15; 6—20; 7—28; 8—38; 9—53; 10—72。

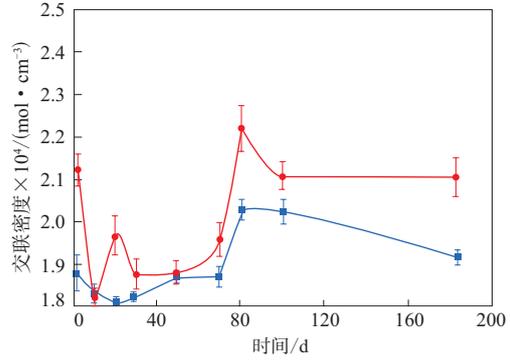
图2 不同湿热老化条件下发泡EPDM的FTIR谱
Fig. 2 FTIR spectra of foamed EPDM under different humid heat aging conditions



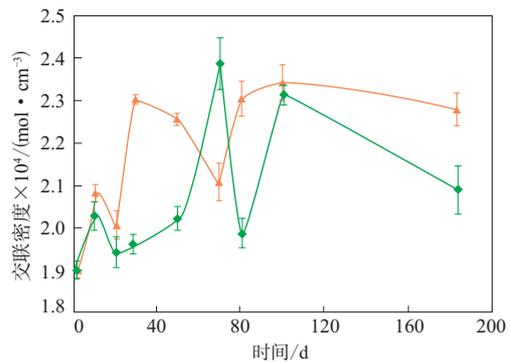
老化时间/d: 1—10; 2—20; 3—35; 4—50; 5—69。
老化温度为35 °C。

图3 不同盐雾老化条件下发泡EPDM的FTIR谱
Fig. 3 FTIR spectra of foamed EPDM under different salt spray aging conditions

最大峰值,随着老化时间的进一步延长,交联密度减小。分析原因是发泡EPDM在老化过程中出现二次交联,且老化温度越高,二次交联越剧烈。由于老化温度远低于正常交联温度,因此二次交联



(a) 50和60 °C



(b) 70和80 °C

温度/°C: ■—50; ●—60; ◆—70; ▲—80。

图4 热空气老化条件下发泡EPDM的交联密度随老化时间的变化

Fig. 4 Crosslinking density changes of foamed EPDM with aging time under hot air aging conditions

可能会持续较长时间,在67或81或100 d左右达到极值,而后续老化会轻微破坏交联网络,导致交联密度减小,这体现在材料力学性能上为拉伸强度降低,并且由于交联点遭到破坏,拉断伸长率也会降低。

湿热老化条件下发泡EPDM的交联密度随老化时间的变化如图5所示。

由图5可见:湿热老化条件下发泡EPDM的交联密度随老化时间的延长而基本呈现先增大后减小的变化趋势,交联密度最大峰值出现在老化38 d时,该时间远短于相同温度热空气老化下交联密度最大峰值出现的时间;随着老化时间的进一步延长,交联密度呈减小趋势。这说明湿热环境加速了橡胶的二次交联。

盐雾老化条件下发泡EPDM的交联密度随老化时间的变化如图6所示。

由图6可见,在盐雾老化50 d范围内,发泡

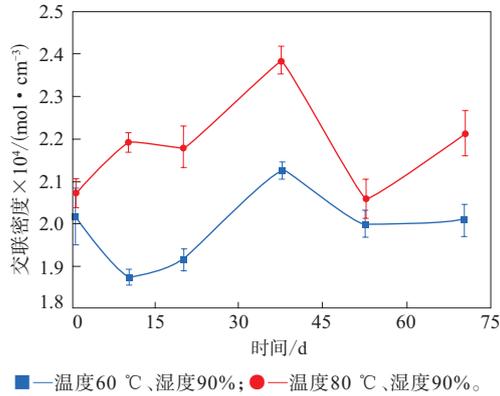


图5 湿热老化条件下发泡EPDM的交联密度随老化时间的变化

Fig. 5 Crosslinking density changes of foamed EPDM with aging time under humid heat aging conditions

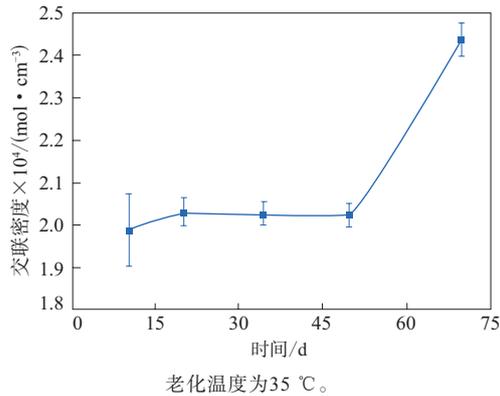


图6 盐雾老化条件下发泡EPDM交联密度随老化时间的变化

Fig. 6 Crosslinking density changes of foamed EPDM with aging time under salt spray aging conditions

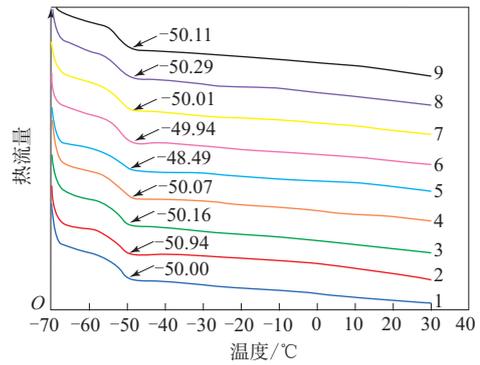
EPDM的交联密度基本保持不变,由于盐雾老化温度为35℃,温度较低,不能引发橡胶的二次交联。这也说明发泡EPDM在盐雾环境下有优异的耐老化性能。

以上分析表明,温度是影响发泡EPDM老化的主要因素。温度主要对其交联点处的破坏有影响(破坏交联结构),但是对橡胶分子主链影响很小。

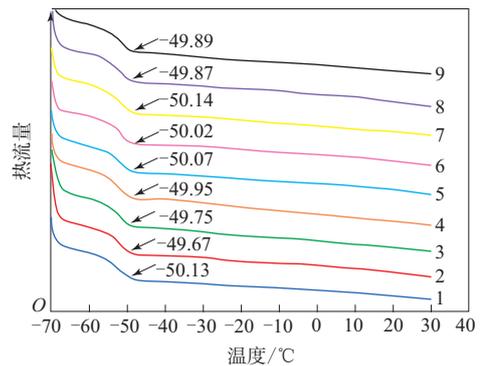
2.3 DSC分析

不同热空气老化条件下发泡EPDM的DSC曲线如图7所示,发泡EPDM的T_g随老化时间的变化如图8所示。

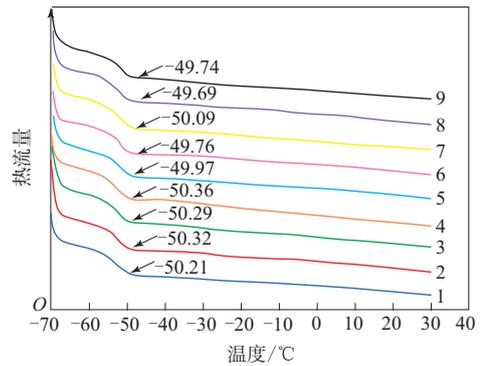
由图7和8可以看出,不同热空气老化条件下发泡EPDM的T_g始终维持在-50℃左右。这一结果也进一步说明了热空气老化后发泡EPDM的橡胶分子主链的完整性,热空气老化对于橡胶分子



(a) 60℃



(b) 70℃



(c) 80℃

老化时间/d: 1—1; 2—10; 3—20; 4—48; 5—57; 6—67; 7—81; 8—100; 9—185。

图7 不同热空气老化条件下发泡EPDM的DSC曲线
Fig. 7 DSC curves of foamed EPDM under different hot air aging conditions

链的破坏极小,从而进一步表明了具有饱和和主链结构的橡胶具有优异的耐老化性能。

不同湿热及盐雾老化条件下发泡EPDM的DSC曲线分别如图9和10所示,发泡EPDM的T_g随老化时间的变化如图11所示。

由图9—11可见,湿热及盐雾老化后发泡EPDM的T_g也维持在-50℃左右,说明湿热或盐

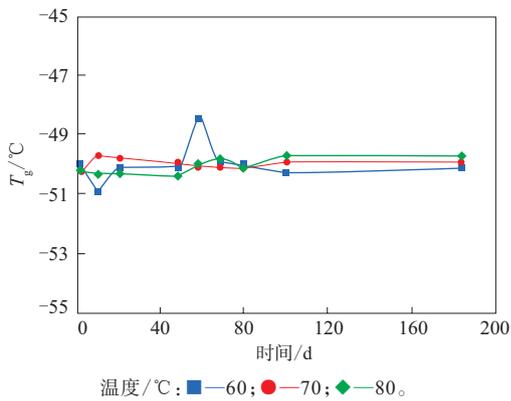


图8 热空气老化条件下发泡EPDM的 T_g 随时间的变化
Fig. 8 T_g changes of foamed EPDM with time under hot air aging conditions

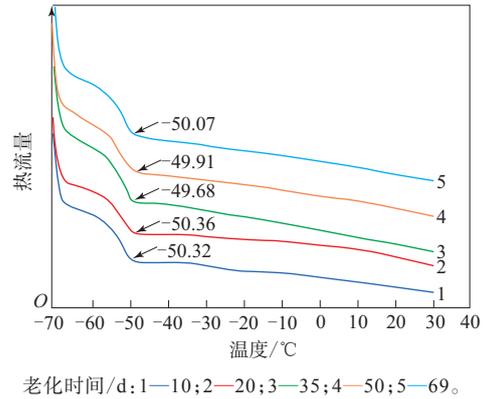


图10 不同盐雾老化条件下发泡EPDM的DSC曲线
Fig. 10 DSC curves of foamed EPDM under different salt spray aging conditions

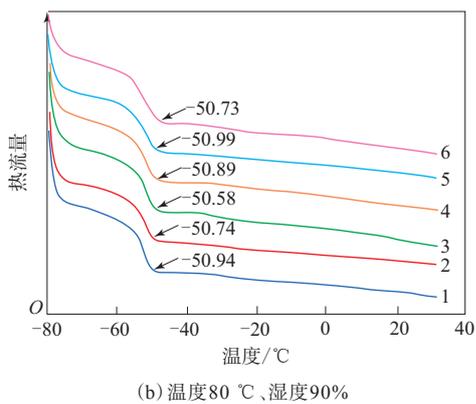
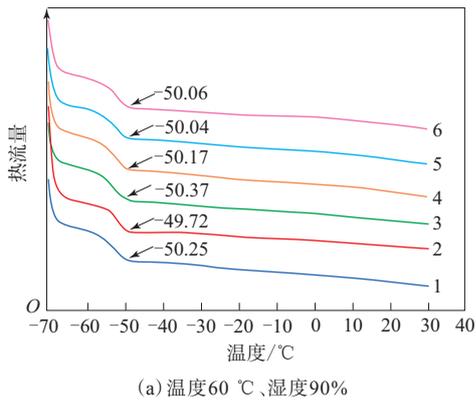


图9 不同湿热老化条件下发泡EPDM的DSC曲线
Fig. 9 DSC curves of foamed EPDM under different humid heat aging conditions

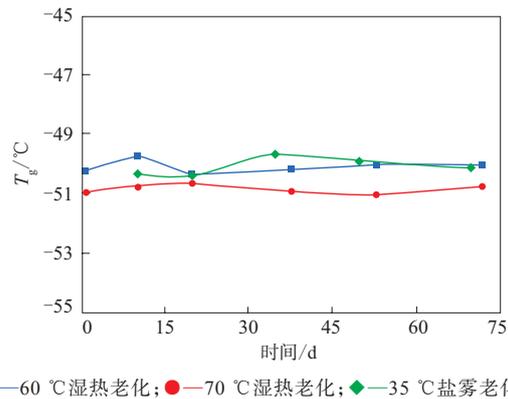


图11 湿热及盐雾老化条件下发泡EPDM的 T_g 随时间的变化

Fig. 11 T_g changes of foamed EPDM with time under humid heat aging and salt spray aging conditions

后,FTIR谱的特征峰位置和强度以及 T_g 没有发生明显变化,说明3种老化对于发泡EPDM的橡胶分子主链影响很小,不足以破坏橡胶分子主链中C—C键,发泡EPDM展现出优异的耐老化性能。

(2)发泡EPDM交联密度测试结果表明,热空气老化条件下,发泡EPDM在老化初期会发生二次交联反应而使交联密度增大,且随着老化温度升高这一现象更加明显;随着老化时间进一步延长,热空气老化会轻微破坏交联网络(由第三单体引入交联点),导致交联密度减小。湿热老化条件可以加速发泡EPDM的二次交联,在相对较短的老化时间内使交联密度达到极值。而35 °C盐雾老化则没有发现这一现象。

3 结论

(1)发泡EPDM经过热空气、湿热及盐雾老化

参考文献:

[1] USUKI A, TUKIGASE A, KATO M. Preparation and properties of

雾条件对于发泡EPDM聚合物分子主链基本没有产生破坏。

- EPDM-clay hybrids[J]. *Polymer*, 2002, 43 (8) : 2185-2189.
- [2] EVERITT S L, HARLEN O G, WILSON H J. Competition and interaction of polydisperse bubbles in polymer foams[J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2006, 137 (1-3) : 60-71.
- [3] CUI T, LIN C W, CHIEN C H, et al. Service life estimation of liquid silicone rubber seals in polymer electrolyte membrane fuel cell environment[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196 (3) : 1216-1221.
- [4] 刘培生. 多孔材料引论[M]. 北京:清华大学出版社, 2004: 1-13.
- [5] LUCAS P, BABA M, LACOSTE J, et al. Crosslinking of dienic elastomers resulting from ageing: X-ray diffraction and refractometry measurements[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 76 (3) : 449-453.
- [6] 王大伟, 李鹏, 王中华. EPDM材料密封圈硬度对密封性能的影响[J]. *液压气动与密封*, 2012, 32 (10) : 52-53.
- WANG D W, LI P, WANG Z H. EPDM material sealing ring hardness on the influence of the sealing performance[J]. *Hydraulic Pneumatic & Sealing*, 2012, 32 (10) : 52-53.
- [7] WANG W Z, QU B J. Photo and thermo-oxidative degradation of photocrosslinked ethylene-propylene-diene polymer[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 81 (3) : 531-537.
- [8] ZHAO Q L, LI X G, GAO J. Surface degradation of ethylene-propylene-diene-monomer (EPDM) containing 5-ethylidene-2-norbornene (ENB) as diene in artificial weathering environment[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93 (3) : 692-699.
- [9] ZHAO Q L, LI X G, GAO J. Aging behavior and mechanism of ethylene-propylene-diene-monomer (EPDM) rubber in fluorescent UV/condensation weathering environment[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94 (3) : 339-343.
- [10] 赵泉林. EPDM在人工气候环境中的老化行为及机理研究[D]. 北京:北京科技大学, 2008.
- [11] 杜茂平, 魏伯荣, 肖琰, 等. 橡胶制备表面涂层的研究进展[J]. *弹性体*, 2006, 16 (2) : 59-62.
- DU M P, WEI B R, XIAO Y, et al. Research progress on surface coating of rubber products[J]. *China Elastomerics*, 2006, 16 (2) : 59-62.
- [12] 李永清, 晏欣, 郑淑贞, 等. 硫化橡胶防老化涂层的研制[J]. *合成材料老化与应用*, 2004, 33 (4) : 31-35.
- LI Y Q, YAN X, ZHENG S Z, et al. Preparation of rubber anti aging coating[J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2004, 33 (4) : 31-35.
- [13] 吴鹏, 周晓彤. 橡胶用防老化纳米涂料的抗老化性能研究[J]. *涂料工业*, 2004, 34 (11) : 42-43.
- WU P, ZHOU X T. Study on anti-aging properties of anti-aging nano coatings[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2004, 34 (11) : 42-43.
- [14] 周恒平, 朱潇, 张鑫宇, 等. 橡胶及其制品老化的研究进展[J]. *橡胶工业*, 2020, 67 (4) : 316-319.
- ZHOU X P, ZHU X, ZHANG X Y, et al. Research progress in aging of rubber and its products[J]. *China Rubber Industry*, 2020, 67 (4) : 316-319.
- [15] 杜科, 韩炜, 李珍, 等. 护坡沙枕防老化涂层材料耐老化性能试验研究[J]. *长江科学院院报*, 2011, 28 (1) : 58-60, 77.
- DU K, HAN W, LI Z, et al. The experiment on aging resistance of antiaging coating for slope protection sandbags[J]. *Journal of Yangtze River Scientific Research Institute*, 2011, 28 (1) : 58-60, 77.

收稿日期: 2022-01-13

Study on Aging Mechanism of Foamed EPDM under Hot Air, Humid Heat and Salt Spray Environment

LI Sai, DUAN Pengwei, YUE Tongkui, LIU Jun, ZHANG Liqun

(Beijing University of Chemical Technology 100029, China)

Abstract: The aging mechanism of foamed ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) under hot air, humid heat and salt spray environment was studied. The results showed that, for foamed EPDM with the saturated rubber molecular main chain structure, hot air aging, humid heat aging and salt spray aging had little damage to the rubber molecular main chain structure. The secondary crosslinking caused by hot air aging could improve the cross-linking density of foamed EPDM, and the higher the temperature was, the more intense the secondary cross-linking was. After reaching the extreme value of the cross-linking density of foamed EPDM, the cross-linking density decreased with the further extension of the aging time. Humid heat aging could accelerate the secondary cross-linking of foamed EPDM during aging process, and salt spray aging at 35 °C had little effect on the crosslinking density.

Key words: foamed EPDM; hot air aging; humid heat aging; salt spray aging; aging mechanism; secondary crosslinking; crosslinking density