

DOI: 10.3969/j.issn.1006-4729.2016.04.011

不同介质中三元乙丙橡胶的人工加速老化研究

赵玉增, 傅 伟

(上海电力学院 环境与化学工程学院, 上海 200090)

摘要:在不同环境介质和温度下,对三元乙丙橡胶(EPDM)进行了人工加速老化实验,分析了老化前后的橡胶试样的宏观力学性能.研究发现,橡胶在不同介质中经过不同温度和不同时间的老化后,硬度值和拉伸强度都发生了明显的变化,尤其在去离子水介质中老化速度最快,力学性能降低程度最严重.

关键词:橡胶老化;三元乙丙橡胶;拉伸强度;硬度

中图分类号:TQ333.4

文献标志码:A

文章编号:1006-4729(2016)04-0362-03

Study on Ethylene-Propylene-Diene Misch-polymer Rubber Aging in Different Solutions

ZHAO Yuzeng, FU Wei

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

Abstract: EPDM are applied to different solution and temperature in the simulation environment of aging laboratory simulation experiments, through the rubber samples before and after aging macro-mechanical analysis. EPDM aging at different temperatures and at different times, its hardness and tensile strength have undergone significant changes. Through the research on the changes of hardness and tensile strength of EPDM rubber in degradation process, it is found that the extent of aging is most serious in deionized water. The research of EPDM can help its stabilization and enlarging its application areas.

Key words: rubber aging; ethylene-propylene-diene misch-polymer; tensile strength; hardness

橡胶或橡胶制品在使用或贮存过程中化学组成和结构发生一系列变化,其物理性能也会相应变坏,如发硬、变色、变脆、发粘、失去强度等,这种现象被称为橡胶的老化^[1].臭氧、氧、光、热、水分、机械应力等都是致使橡胶发生老化的重要因素^[2],老化往往是内外因素综合作用的极为复杂的过程^[3].而在这当中,热(光)

氧老化是橡胶老化研究较多的类型^[4],实验中一般通过提高实验温度来加速橡胶材料的老化^[5].对橡胶老化情况的研究方法有很多,例如魏小琴等人^[6]用X射线光电能谱法研究了氟硅橡胶热氧老化前后的表面元素的变化情况,郑静等人^[7]以丁基橡胶为对象,进行了室内加速热氧老化实验,采用实时追踪的动态 FTIR 来对

收稿日期:2015-09-30

通讯作者简介:赵玉增(1975-),男,博士,副教授,河北省临城县人.主要研究方向为高分子材料. E-mail: zhaoyuzeng@shiep.edu.cn.

丁基橡胶在老化过程中化学结构的变化进行表征.对于橡胶老化寿命的预测普遍采用阿累尼乌斯(Arrhenius)公式^[8].

通过研究老化过程可对橡胶采取一定的措施来减缓橡胶的老化损失,使橡胶充分发挥内在价值,改善橡胶的稳定性.例如郑丛丛等人^[9]将耐热性更好的丙烯酸酯橡胶(ACM)与三元乙丙橡胶(EPDM)共混,耐热氧老化性能得到提高.ZHONG B C等人^[10]通过使2-巯基苯并咪唑与氯硅烷改性的二氧化硅(M-SiO₂)反应制得一种新型的橡胶防老化剂,显著提高了丁苯橡胶的抗氧化性.

本文通过粒子浓度相同的酸、碱溶液以及去离子水创造出不同的溶液环境,对EPDM的老化进行研究,通过分析其拉伸强度和硬度的变化来了解和探索橡胶的老化规律.

1 实验部分

1.1 实验材料与试剂

本实验所用的材料为EPDM,将其切割成长度为 80 ± 0.2 mm,宽度为 10 ± 0.2 mm,厚度为 1 ± 0.2 mm的标准规格橡胶条.实验的溶液为去离子水、盐酸(HCl)和氢氧化钠(NaOH)溶液,以分析纯试剂来分别配置浓度相同的溶液,浓度为0.3 mol/L.

1.2 实验步骤

在水热反应釜中分别加入不同的溶液,将橡胶试样浸没在溶液中.然后,将反应釜放入电热鼓风干燥箱进行恒温老化,实验采取的温度分别为120 °C和150 °C.

1.3 性能测试

完成老化后取出若干组试样,进行拉伸强度和邵氏A硬度等测试.其中拉伸强度测试是根据HG/T 2580—94《橡胶或塑料涂覆织物拉伸强度的测定》,取3个平行样使用上海拓丰仪器科技有限公司的TFW-5S型电子万能试验机进行测试.硬度测试是参照ASTM标准D2240-97《橡胶特性-(丢洛氏)硬度计测硬度的标准试验方法》,取4组平行样使用苏州仪器厂的LX-A硬度计进行测试.

2 结果与讨论

2.1 EPDM 在去离子水中的老化情况

EPDM在去离子水溶液中进行老化后的拉伸强度和硬度变化情况分别如图1和图2所示.由图1和图2可知,在150 °C,EPDM的拉伸强度和硬度随老化时间延长而下降的程度均比EPDM在120 °C要明显.在老化试验前期,EPDM的力学性能快速下降,而后期力学性能下降缓慢.150 °C下EPDM在去离子水溶液中老化96 h后拉伸强度下降为0.5 MPa,硬度下降为38度(邵氏HA),样品出现明显裂纹,老化情况十分严重.可见中性老化介质会使橡胶样品变软,同时出现拉伸强度下降的情况,这可能是样品分子链发生局部降解导致的.

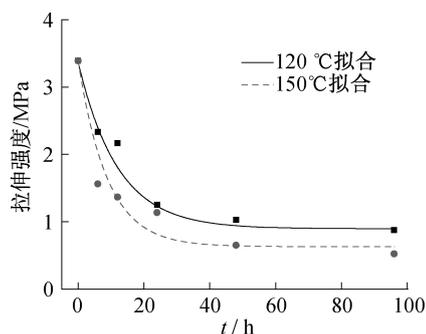


图1 不同温度下EPDM在去离子水溶液中的拉伸强度

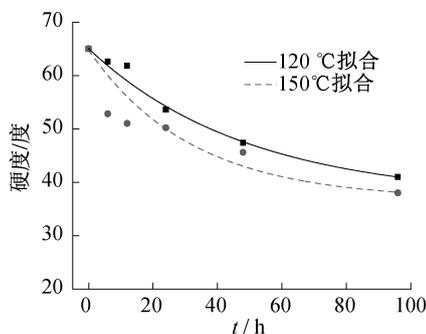


图2 不同温度下EPDM在去离子水溶液中的硬度

2.2 EPDM 在NaOH溶液中的老化情况

EPDM在NaOH溶液中以不同温度进行老化时拉伸强度和硬度变化情况分别如图3和图4所示.

由图3和图4可知,在120℃橡胶样品拉伸强度随老化时间延长而下降的程度明显比150℃更大,120℃拉伸强度在96h后下降至最低点(1.3 MPa).而橡胶样品的硬度变化情况则是随老化时间的延长而上升.150℃时老化的上升程度比120℃时更明显,其硬度可以上升至最高点80度(HA)左右,样品呈硬而脆的情况.可见碱性老化介质会使橡胶样品变脆,但同时出现拉伸强度下降的情况,这可能是由于样品发生局部交联,内应力增大导致.

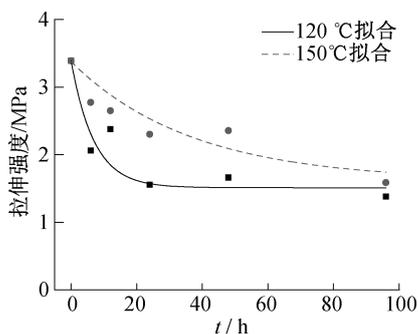


图3 不同温度下 EPDM 在 NaOH 溶液中的拉伸强度

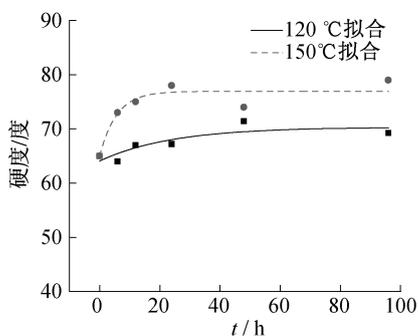


图4 不同温度下 EPDM 在 NaOH 溶液中的硬度

2.3 EPDM 在 HCl 溶液中的老化情况

EPDM 在 HCl 溶液中进行老化时拉伸强度和硬度变化情况分别如图5和图6所示.由图5和图6可知,150℃时橡胶样品的拉伸强度和硬度下降程度均比120℃时的老化情况要明显.150℃时经过96h的老化拉伸,其强度下降至0.9 MPa,硬度下降到48度(HA),老化情况更严重.可见酸性老化介质会使橡胶样品变软,同时出现拉伸强度下降的情况,这可能是样品内发生分子链降解断裂所致.

对比以上实验结果可以发现,在高温人工加速老化实验中,去离子水对 EPDM 的老化作用最为强烈,即去离子水在高温下对橡胶样品的侵蚀能力最强;而酸性或碱性溶液对橡胶样品的侵蚀能力较弱.

由此可以认为,此 EPDM 样品耐酸碱介质老化的能力优于去离子水介质.在酸性或中性介质中,EPDM 高温下的老化多表现为力学强度下降,即材料易断裂和变软;但是在碱性介质中,此橡胶材料的力学性能下降表现为易断裂和变脆(硬度随老化程度加深而变大),这可能是由橡胶分子降解后产物与碱发生了化学作用导致的.

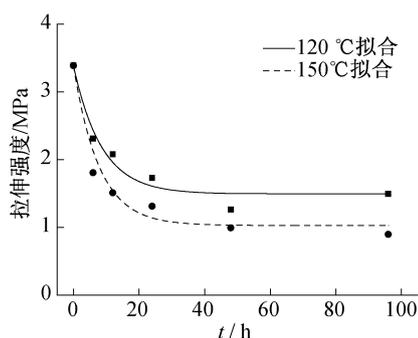


图5 不同温度下 EPDM 在 HCl 溶液中的拉伸强度

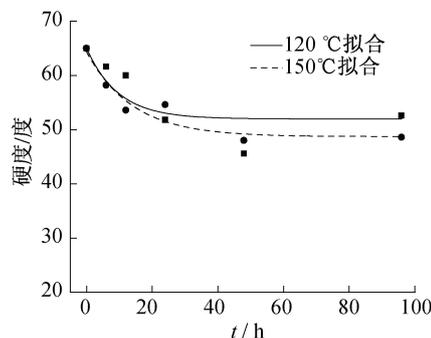


图6 不同温度下 EPDM 在 HCl 溶液中的硬度

3 结论

(1) 人工加速老化实验过程中,由拉伸强度和硬度的变化情况可以发现在温度高时 EPDM 的老化速度更大,老化现象更加明显.

(2) 在相同的温度下,EPDM 分别在去离子水、HCl 溶液和 NaOH 溶液中老化时,拉伸强度的降低程度为去离子水 > HCl > NaOH,而硬度降低程度为去离子水 > HCl,但是在 NaOH 溶液中老化

(下转第 375 页)

由图4可以看出,浸泡前的白铜片交流阻抗最大,随着浸泡时间的延长,其交流阻抗逐渐减小,但在浸泡2~8 d时交流阻抗减小趋势并不明显,这说明其电化学性能仍然能够处于相对稳定的状态.在浸泡10 d后交流阻抗明显减小,这说明浸泡时间过长,白铜表面的超疏水膜的电化学性能降低明显.

3 结 论

(1) 以刻蚀自组装法成功构建白铜表面超疏水膜,可以提高白铜的耐蚀性能,研究得出最佳工艺参数为:刻蚀液 FeCl_3 浓度为5%,刻蚀时间为45 min,硬脂酸自组装12 h.

(2) SEM测试结果表明,所制备的白铜超疏水膜表面产生许多树枝状结构,这些结构长出的枝桠长度约为2.5 μm ,厚度大约只有100 nm.这些微纳米结构的存在,使得白铜表面构成了粗糙表面的超疏水状态,其接触角能够达到 154° .

(3) 电化学测试结果表明,该白铜超疏水膜的腐蚀电流低至 $1.798 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$,相比空白样品下降了两个数量级,其缓蚀效率达到99.1%,具备较高的超疏水性能和耐蚀性能,且在模拟海水中浸泡8 d后仍具有较好的耐蚀性能,但仍需改进.

参考文献:

- [1] 徐群杰,李春香,周国定,等. 3-氨基-1,2,4-三氮唑对铜的缓蚀性能和吸附行为[J]. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2009,25(1):86-90.
- [2] 徐群杰,朱律均,曹为民,等. 绿色缓蚀剂聚天冬氨酸对铜的缓蚀性能与吸附行为[J]. *物理化学学报*,2008,24(9):1724.
- [3] CHATRCHYAN S, KHACHATRYAN V, SIRUNYAN A M, *et al.* Observation of a new boson at a mass of 125 GeV with the CMS experiment at the LHC[J]. *Physics Letters B*,2012(1):30-61.
- [4] 徐群杰,邓先钦,潘红涛,等. 具有超疏水表面的白铜在3.5% NaCl溶液中的电化学行为[J]. *金属学报*,2012,48(1):94-98.
- [5] 徐群杰,单贞华,朱律均,等. 聚天冬氨酸与钨酸钠复配对象铜缓蚀作用的光电化学研究[J]. *化学学报*,2009,67(7):618-622.
- [6] RAO A V, BHAGAT S D, HIRASHIMA H, *et al.* Synthesis of flexible silica aerogels using methyltrimethoxysilane (MTMS) precursor[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006(1):279-285.
- [7] ZHU W Q, TIAN Y, GAO X F, *et al.* A Method to Measure Internal Contact Angle in Opaque Systems by Magnetic Resonance Imaging[J]. *Langmuir*,2013,29:9057-9062.

(编辑 白林雪)

(上接第364页)

时硬度会增大.与HCl溶液和NaOH溶液相比,去离子水对EPDM的老化促进作用更加明显.

参考文献:

- [1] 周勇. 高分子材料的老化研究[J]. *国外塑料*,2012,30(1):35-41.
- [2] 方强. 橡胶的老化现象及防老化措施[J]. *科技创新导报*,2012(11):69-72.
- [3] 胡少中,张新,张勇. 影响高分子材料的因素与应对措施[J]. *塑料助剂*,2014(1):51-54.
- [4] 赵泉林,李晓刚,高瑾,等. 三元乙丙橡胶老化研究进展[J]. *绝缘材料*,2010,43(1):37-41.
- [5] 颜景莲. 高分子材料实验室老化技术详解[J]. *电子世界*,2013(4):107-108.

- [6] 魏小琴,余淑华,许明. 用X射线光电子能谱法研究氟硅橡胶的热样老化机理[J]. *橡胶工业*,2008,55(7):441-443.
- [7] 郑静,向科伟,黄光速. 红外光谱研究丁基橡胶老化机理及寿命预测[J]. *宇航材料工艺*,2013(1):89-92.
- [8] 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*,2014,43(1):69-73.
- [9] 郑丛丛,左培艳,冯绍华. 三元乙丙橡胶、丙烯酸酯橡胶及其共混胶的热氧老化性能研究[J]. *橡胶工业*,2014,61(12):731-735.
- [10] ZHONG B C, SHI Q F, JIA Z X, *et al.* Preparation of silica-supported 2-mercaptobenzimidazole and its antioxidative behavior in styrene-butadiene rubber[J]. *Polymer Degradation and Stability*,2014,110:260-267.

(编辑 桂金星)