

EPDM 橡胶热老化性能变化的影响研究

鲍晨阳 崔晨 蒋有辉

中汽研汽车零部件检验中心(宁波)有限公司 浙江 宁波 315104

摘要:三元乙丙橡胶(EPDM)因其卓越的耐候性、耐热氧老化性和优异的电绝缘性能,广泛应用于汽车密封件、建筑防水材料、电缆绝缘层及耐热制品等领域。然而,在长期服役过程中,EPDM不可避免地会受到热、氧、臭氧、光、湿气及动态应力等多种环境因素的协同作用,发生不可逆的老化现象,导致其物理机械性能、微观结构和化学组成发生劣化,最终丧失使用价值。本文系统研究了EPDM橡胶在不同老化模式(热氧老化、臭氧老化、光氧老化和湿热老化)下的性能变化规律与机理。通过分析老化过程中EPDM的拉伸强度、断裂伸长率、硬度、压缩永久变形等关键物理机械性能的演变趋势。研究表明,热氧老化初期以交联反应为主,后期断链占优;臭氧老化对不饱和橡胶键攻击性极强;光氧老化是紫外光与氧的协同效应;而湿热老化则加速了水解等反应。本研究对预测EPDM制品使用寿命、指导高性能耐老化EPDM配方设计及延长制品服役寿命具有重要的理论与工程意义。

关键词: EPDM; 老化机理; 热氧老化; 臭氧老化; 光氧老化; 湿热老化

引言

三元乙丙橡胶(EPDM)是乙烯、丙烯及少量非共轭二烯烃(如乙叉降冰片烯ENB、双环戊二烯DCPD)的三元共聚物。其主链由完全饱和的乙烯和丙烯单元构成,赋予其极高的化学稳定性;而侧基上的二烯烃则提供了硫化交联点。这种独特的分子结构使EPDM具备了一系列突出优点:优异的耐臭氧、耐候性(优于绝大多数通用橡胶)、良好的耐热性(长期使用温度可达120-150°C)、出色的电绝缘性以及耐化学介质性。正因如此,EPDM已成为汽车工业(门窗密封条、散热器软管)、建筑行业(防水卷材、密封胶条)、电线电缆(绝缘和护套)及各类耐热耐腐蚀制品的关键材料。

然而,如同所有高分子材料一样,EPDM在长期储存和使用过程中,其性能会随着时间推移在环境因素作用下逐渐下降,这种现象称为“老化”。老化的本质是材料内部发生了复杂的物理化学反应,导致分子链断裂、交联网络重构、添加剂迁移与消耗等。对于EPDM制品,老化直接表现为密封失效(弹性丧失、龟裂)、防水功能下降(开裂)、绝缘性能降低甚至引发安全事故。

EPDM面临的老化环境复杂多样,在发动机舱内主要承受高温和氧的联合作用(热氧老化);在户外暴露于阳光、雨淋和臭氧中(光氧老化、臭氧老化和湿热老化);在动态密封应用中还叠加了周期性应力。不同的老化因素

主导的机理不同,引起的性能变化特征也各异。因此,系统研究EPDM在不同老化模式下的性能演变规律,揭示其微观机理,不仅是高分子材料老化理论的重要组成部分,更是工程实践中实现材料精准选型、寿命预测和配方优化的迫切需求。

本文旨在综合论述EPDM橡胶在主要老化类型作用下的性能变化行为,深入分析其物理机械性能(拉伸性能、硬度、弹性)与微观结构(交联密度、官能团、表面形貌)之间的关联,阐明各类老化的化学机理,并基于此提出有效的抗老化策略,以期为EPDM材料的科学研究与工程应用提供参考。

1 EPDM的老化类型与机理

1.1 热氧老化

热氧老化是EPDM在高温有氧环境下最主要的老化形式。其机理遵循典型的自由基链式反应(自氧化)过程:引发:在热的作用下,EPDM分子链上的薄弱环节(如叔碳氢原子、残留不饱和键)或添加剂产生初始自由基($R\cdot$)。增长: $R\cdot$ 与氧气迅速结合生成过氧自由基($ROO\cdot$), $ROO\cdot$ 攻击其他分子链上的氢原子,生成氢过氧化物($ROOH$)和新的烷基自由基($R\cdot$)。 $ROOH$ 在热作用下进一步分解,产生更多自由基,导致反应加速。终止:自由基相互结合,形成稳定的产物。对EPDM而言,热氧老化过程中交联与断链反应竞争进行^[1]。老化初期,自由基结合导致的交联反应往往占主导,表现为材料变硬、伸长率下降、压缩永久变形增大。随着老化深入,分子主链的断链反应加剧,尤其是丙烯链段更易发生 β -断裂,导致材料强度大幅下降、变脆、表面发粘。

基金项目:“科创甬江2035”关键技术突破计划项目《汽车行业碳足迹评价和标识认证研究及应用》(2024Z252)。

通过红外光谱 (FTIR) 可以观察到, 老化过程中羰基 ($C=O$, $\sim 1720\text{cm}^{-1}$) 和羟基 ($-OH$, $\sim 3400\text{cm}^{-1}$) 吸收峰显著增强, 这是氧化产物的直接证据。

1.2 臭氧老化

臭氧对含有不饱和键的橡胶具有极强的攻击性。虽然EPDM主链饱和, 但其硫化交联点 (来自第三单体ENB等) 在硫化后仍可能残留少量不饱和键, 材料中的不饱和和杂质或老化生成的不饱和基团也会成为臭氧攻击的靶点。臭氧老化机理明确: 臭氧与不饱和双键发生1,3-偶极环加成反应, 生成不稳定的臭氧化物, 进而分解为羰基和两性离子, 最终导致分子链断裂。

在静态应力下, 臭氧攻击会在制品表面垂直应力方向生成清晰的龟裂 (臭氧龟裂); 在动态应力下, 龟裂更为细密, 加速疲劳破坏。EPDM卓越的耐臭氧性正是源于其极低的主链不饱和度, 但配方中其他不饱和组分 (如操作油) 会削弱这一优势^[2]。

1.3 光氧老化

太阳光中的紫外线 (UV, 尤其是290-400nm波段) 是引发户外EPDM老化的主要因素。紫外光能量足以直接打断EPDM分子链的C-C键和C-H键, 产生自由基, 进而引发与热氧老化类似的氧化反应。因此, 光氧老化实质上是“光引发”的氧化过程, 其反应速率受光照强度、波长、温度及氧气浓度共同影响。表面效应显著, 老化首先发生在材料浅表层, 导致表面粉化、变色、失去光泽并产生微裂纹, 这些裂纹进而成为氧气和水分深入内部的通道, 加速整体性能劣化。

1.4 湿热老化

湿热老化是热、氧气和水分 (水蒸气或液态水) 共同作用的结果。水分的作用是多方面的: 增塑与溶出: 水分子渗入橡胶网络, 起到增塑作用, 短期内可能使材料变软; 长期则可能溶出可溶性添加剂 (如防老剂、增塑剂)。水解反应: 水分可能参与某些化学键 (如酯类增塑剂、特定硫化键) 的水解反应, 破坏网络结构。协同效应: 水分能加速氧化产物的扩散, 并可能与氧化产物反应生成酸性物质, 催化进一步的降解反应。湿热老化常导致材料物理性能不规则的起伏变化, 并可能加剧金属粘接件 (如电缆接头) 的腐蚀。

2 老化对EPDM性能的影响

2.1 物理机械性能的变化

拉伸强度与断裂伸长率: 拉伸强度与断裂伸长率是评估EPDM老化行为最为敏感的力学指标, 因其直接反映了材料内部网络结构的完整性变化。在热氧老化初期, 氧化交联反应占主导, 分子间连接点增多, 可能导致拉

伸强度短暂上升或维持稳定; 但随着老化深入, 主链断链降解效应加剧, 网络结构遭到破坏, 强度随之急剧下降。与此同时, 断裂伸长率往往呈单调下降趋势, 表明材料逐渐失去延展性而变脆, 承受变形能力大幅衰退。例如, 某项研究显示, EPDM在150°C热老化72小时后, 断裂伸长率可下降超过50%, 充分说明EPDM材料柔韧性的严重丧失。这些变化共同揭示了老化对EPDM材料性能的深刻影响^[3]。

硬度: EPDM的硬度变化是其老化过程中最为直观的宏观表现之一, 该变化直接反映了材料内部微观结构的演变。在常规的热氧老化条件下, EPDM硬度通常呈现上升趋势, 这主要归因于氧化反应导致的交联密度增加。氧气与热能的共同作用促进了聚合物分子链之间新交联键的形成, 使三维网络更为紧密, 分子链段运动受阻, 宏观上表现为材料逐渐硬化、弹性下降。在湿热老化的初期阶段, EPDM硬度的变化趋势则有所不同。环境中的水分能够渗透到EPDM的非极性橡胶网络中, 水分子起到一定的“增塑”作用, 轻微削弱分子链间的相互作用力, 从而导致材料硬度出现短暂且轻微的降低。但随着老化时间延长, 水、热、氧的协同效应会加速材料的水解氧化, 最终交联反应仍可能占据主导, 使硬度重新回升并持续增加。

压缩永久变形: EPDM的压缩永久变形性能是评估其密封件长期可靠性的核心指标, 直接反映了材料在持续压缩应力下保持弹性恢复能力的高低。该性能对密封件至关重要, 因为密封功能依赖于材料在压缩后能够充分回弹, 以维持足够的接触压力 (密封力)。老化过程会显著损害这一弹性恢复机制, 主要通过两种途径: 一是交联网络因氧化发生主链断裂, 导致网络结构完整性被破坏, 分子链段无法有效回弹; 二是过度交联造成网络僵化, 分子链运动能力严重受限, 材料变硬变脆。无论哪种情况, 其结果都是材料在移除压缩载荷后, 无法恢复到原有形状, 表现为压缩永久变形值增大。这意味着密封件在经过长期使用或环境暴露后, 其回弹力和密封接触压力会逐渐衰减, 可能导致泄漏风险增加^[4]。因此, 控制EPDM的老化进程、维持其交联网络的适度与稳定, 对于确保密封部件在寿命周期内的可靠服役具有重要意义。

弹性与动态性能: 材料的弹性与动态性能是衡量其减震效能的核心指标, 其中动态模量与滞后损失尤为关键。动态模量反映了材料在周期性载荷下抵抗变形的能力, 而滞后损失则表征了材料在形变过程中因内摩擦而消耗能量的程度, 二者共同决定了减震部件的能量吸收

与缓冲特性。然而,这些性能并非一成不变,会随着材料的老化过程发生显著变化。在这一过程中,材料往往趋向硬化或脆化,表现为动态模量的升高,使得部件在相同载荷下变形减小,缓冲柔顺性下降。同时,材料内部耗能机制受损,可能导致滞后损失的异常变化——常见的是损耗因子降低,使能量耗散能力减弱;也可能因结构破坏产生新的摩擦点,导致滞后损失暂时增大,但通常伴随疲劳寿命的急剧缩短。这些老化引起的性能衰减会直接影响减震部件在实际工况中的功能。动态模量升高使得系统传递的振动增加,而滞后损失的变化则影响能量耗散的稳定性与效率^[5]。长期作用下,部件更容易因应力集中而产生裂纹或永久变形,其疲劳寿命大幅缩短,进而加速整体结构的失效。因此,在设计选材时,必须充分考虑材料在长期使用和环境暴露下的性能演变规律,通过优化配方、添加防老剂或采用抗老化结构设计,以延缓性能退化,确保减震部件在其预期使用寿命内维持可靠的动态力学性能与耐久性。

2.2 微观结构的变化

交联密度:可通过溶胀法或核磁共振法测量。老化过程中交联密度通常呈现先增后减的非单调变化,与交联/断链竞争机制相对应。

分子链结构:FTIR是监测化学结构变化的利器。羰基指数(CI,羰基峰与参考峰面积比)和羟基指数的增长是氧化程度的直接量化指标。

表面形貌:扫描电子显微镜(SEM)可直观观察老化后表面的龟裂、粉化、孔洞等缺陷。臭氧老化产生方向性裂纹,光氧老化导致表面粗糙化^[6]。

热性能:差示扫描量热法(DSC)可观察玻璃化转变温度(T_g)的变化,T_g升高通常与分子链运动受限(交联)相关。

3 结论

EPDM橡胶的老化是一个涉及多种环境因素、多种化学反应路径的复杂过程,其本质是分子链结构和交联网络在能量(热、光)和活性物质(氧、臭氧、水)作用下的不可逆破坏。本研究得出以下主要结论:热氧老化以自由基链式反应为基础,存在交联与断链的竞争;臭氧老化针对性强,主要攻击不饱和位点引发开裂;光氧老化为紫外光引发的表面氧化;湿热老化则是热、氧、水协同作用的复杂过程。老化导致EPDM的物理机械性能系统性劣化,典型表现为伸长率先行下降、材料变硬变脆、压缩永久变形增大,最终拉伸强度崩溃。EPDM的耐老化性能不仅取决于生胶的分子结构,更受到硫化体系、填充体系和防护体系的深刻影响。一个耐老化的EPDM配方是各组分协同作用的结果。

参考文献

- [1]陈龙.耐高温老化EPDM胶料的开发[J].弹性体,2020,30(6):5.
- [2]高月.EPDM橡胶制备工艺及性能研究[D].沈阳工业大学,2020.
- [3]王超.过氧化物动态硫化三元乙丙橡胶/聚丙烯的动力学行为[J].弹性体,2022(001):032.
- [4]王恒,钱坤,柯玉超,等.天然橡胶/三元乙丙橡胶合金弹性体的共硫化及耐热氧老化性能[J].合成橡胶工业,2021,44(4):6.DOI:10.19908/j.cnki.ISSN1000-1255.2021.04.0294.
- [5]王欣欣,何成,赵普志,etal.硫化体系对三元乙丙橡胶耐湿热老化性能的影响[J].PlasticsScience&Technology/SuliaoKe-Ji,2024,52(12).DOI:10.15925/j.cnki.ISSN1005-3360.2024.12.009.
- [6]王灿.助交联剂结构对过氧化物硫化三元乙丙橡胶(EPDM)性能的影响.2024.华南理工大学,硕士.