

# 三元乙丙橡胶汽车密封条着色污染的测试与分析

施云舟

(上汽大众汽车有限公司,上海 201805)

**摘要:**研究三元乙丙橡胶(EPDM)汽车密封条对车身油漆着色污染的测试方法,分析着色污染原因。结果表明:与VDA 675242推荐方法和恒温恒湿环境模拟测试法相比,湿热交变模拟测试法能够有效判别EPDM密封条导致车身油漆黄变的潜在风险;EPDM密封条对车身油漆的着色污染以高湿度环境中水抽提污染为主;高着色性促进剂的残留和析出是导致EPDM密封条着色污染的关键因素。

**关键词:**三元乙丙橡胶;汽车密封条;油漆;着色污染;促进剂

**中图分类号:**TQ333.4;TQ336.4<sup>+</sup>2;U467.3

**文献标志码:**A

**文章编号:**1000-890X(2019)12-0944-04

**DOI:**10.12136/j.issn.1000-890X.2019.12.0944



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

三元乙丙橡胶(EPDM)因具有优良的耐老化和耐天候性能,广泛应用于密封和减震等汽车零部件中<sup>[1-2]</sup>。EPDM制品如密封条在使用过程中频繁与汽车车身接触并被挤压,常会对所接触的车身油漆尤其是浅色油漆表面造成着色污染,导致局部油漆颜色变化<sup>[3-4]</sup>。随着客户对汽车外观质量的要求不断提高,着色污染问题已受到众多汽车厂商和售后服务商的普遍关注,亟待解决,但相关研究较少<sup>[5]</sup>。

本工作主要讨论EPDM汽车密封条对油漆接触表面着色污染的测试方法,并对着色污染原因进行分析。

## 1 EPDM密封条对车身着色污染案例

4种EPDM密封条装车使用了一段时间后,对所接触的浅色车身产生了黄变着色污染(如图1所示)。

图1(a)所示为汽车后盖横梁与行李箱盖密封条接触挤压区域油漆发黄;图1(b)为汽车车门下方拐角与车门内部密封条接触区域油漆发黄;图1(c)为汽车车身门框下方拐角与头道密封条接触区域油漆发黄;图1(d)为汽车车门下侧与车门内部密封条接触区域油漆发黄。



图1 EPDM密封条对浅色车身着色污染案例

## 2 实验

### 2.1 试样

样品1,2,3,4分别为图1(a)(b)(c)(d)对应的4种缺陷密封条的同批次产品。

### 2.2 主要仪器

FD115型鼓风烘箱,德国Binder公司产品;SJ410型高低温湿热交变试验箱,上海增达环境实验设备有限公司产品;Fluotest FORTE型紫外光老化箱,德国Atlas公司产品。

### 2.3 着色污染测试方案

方案1:按照德国汽车工业联合会标准VDA 675242中定义的油漆污染试验方法<sup>[6]</sup>进行测试。

方案2:恒温恒湿环境模拟测试。在方案1的

**作者简介:**施云舟(1989—),男,江苏南通人,上汽大众汽车有限公司工程师,硕士,主要从事材料性能的研究。

**E-mail:**shiyunzhou@csvw.com

基础上引入高湿度条件,考察恒温恒湿环境下密封条对油漆板的着色污染情况。

方案3:湿热交替环境模拟测试。考察温度和湿度交替环境下密封条对油漆板的着色污染情况。

试验后通过目测,对油漆板与缺陷密封条样品接触区域颜色进行比对评级<sup>[7]</sup>,着色等级如表1所示,对应油漆板着色情况如图2所示。

表1 着色等级评定

着色等级	着色程度	着色等级	着色程度
1	严重发黄	4	轻微发黄
2	中等发黄	5	无着色
3	明显发黄		



图2 不同着色等级对应油漆板着色情况

### 3 结果与讨论

#### 3.1 VDA 675242方法测试

(1)方法A:接触或迁移污染。

在VDA 675242中,针对橡胶零部件造成油漆表面着色污染提供了两种评定方法。其中,方法A须将待测橡胶样品与油漆板接触,先加热,再对油漆板进行紫外光辐射。该方法用于与橡胶制品直接接触的油漆件表面发生接触着色污染或迁移着色污染的评定<sup>[5]</sup>。

本试验中,分别将4个样品置于油漆板表面并施加7 kPa的压力,在鼓风烘箱中于70 ℃高温下存放24 h,去除压力,取下样品,油漆板在紫外光老化箱中经紫外光照射1 h(辐照强度为1 kW·m<sup>-2</sup>)。VDA 675242方法A测试的油漆板着色等级如表2所示(2K清漆为水性漆,1K清漆为溶剂型漆)。

表2 VDA 675242方法A测试的油漆板着色等级

油漆种类	样品1	样品2	样品3	样品4
极地白2K清漆	5	5	5	5
极地白1K清漆	5	5	5	5

(2)方法B:抽出污染。

按照VDA 675242方法B,对4种样品分别取总质量为5 g的3个断面样品,在室温下将其浸没于

50 mL乙醇溶液(纯度为50%)中,24 h后取出样品,并将油漆板垂直插入该乙醇溶液中浸泡24 h,然后将取出的油漆板在紫外光老化箱中紫外光照射1 h(辐照强度为1 kW·m<sup>-2</sup>)。VDA 675242方法B测试的油漆板着色等级如表3所示。

表3 VDA 675242方法B测试的油漆板着色等级

油漆种类	样品1	样品2	样品3	样品4
极地白2K清漆	4/5	1	4/5	5
极地白1K清漆	4	1	4/5	5

对比VDA 675242方法A与B着色等级测试结果可以看出,方法A并未识别出4种样品对油漆板的着色污染,而方法B可以识别出样品1—3对油漆板的着色污染,说明缺陷EPDM密封条导致油漆着色的原因以溶剂抽出污染为主<sup>[8]</sup>,但是样品1和样品3对油漆仅出现轻微的黄变着色,而样品4并未被检出对油漆板的着色污染。

#### 3.2 恒温恒湿环境模拟测试

由VDA 675242测试结果可知,缺陷样品对车身的着色污染与样品在有溶剂条件下的抽出污染呈高相关性,同时,通过缺陷样品的使用环境分析,发现油漆黄变现象的发生一般都伴有高湿度环境存放如长时间降雨等历史,且油漆着色区域常出现在易积水区域(如门槛拐角位置),说明密封条导致油漆黄变很可能与高湿度环境中水的抽提作用有关。因此本工作在VDA 675242方法A的基础上引入高湿度条件,进行试验验证。

分别将4个样品置于油漆板表面上并施加7 kPa的压力,在湿热交替试验箱中高温(70 ℃)、高湿度(95%)下存放24 h,去除压力,取下样品,油漆板在紫外光老化箱中经紫外光照射1 h(辐照强度为1 kW·m<sup>-2</sup>),油漆板着色等级如表4所示。

表4 恒温恒湿环境模拟测试的油漆板着色等级

油漆种类	样品1	样品2	样品3	样品4
极地白2K清漆	5	4	5	4
极地白1K清漆	5	3	4	3/4

对比表2和表4可知,与VDA 675242方法A相比,引入95%高湿度条件的恒温恒湿环境模拟测试对缺陷样品对油漆的着色污染检出率明显提高,说明EPDM密封条对油漆的着色污染与高湿度环境确实存在正相关性。同时,相对于水性油漆板,

溶剂型油漆板在高温高湿模拟环境下的着色等级更高,且用VDA 675242方法B未检出着色污染问题的样件4也出现了对油漆板着色的现象,与实际使用缺陷一致,但是恒温恒湿环境模拟测试并未检出样件1对油漆板的着色污染,而且其他检出样件对油漆板的着色程度总体较浅,不利于样件着色污染的判定。

### 3.3 湿热交变环境模拟测试

方案2虽然考虑了缺陷样件使用环境中湿度的影响,但是试验过程中温度和湿度恒定,而实际使用时样件与车身油漆接触面的温度和湿度在开放环境中是动态变化的。为了尽可能接近EPDM密封条装车后的实际极限工况,方案3在方案2的基础上采用20个周期的PV1200湿热交变环境代替70℃/95%湿度×24 h的短时恒温恒湿环境进行试验<sup>[9]</sup>。所选用的PV1200湿热交变环境模拟测试(单周期)的5个阶段如下。

阶段1:从23℃/30%湿度升至80℃/80%湿度,升温时间为1 h;

阶段2:在80℃/80%湿度下保持4 h;

阶段3:从80℃/80%湿度降至-40℃/30%湿度,降温时间为2 h;

阶段4:在-40℃/30%湿度下保持4 h;

阶段5:从-40℃/30%湿度到23℃/30%湿度,升温时间为1 h。

分别将4个样件置于油漆板表面并施加7 kPa的压力,在高低温湿热交变试验箱中经过20个周期PV1200湿热交变工况后,去除压力,取下样件,油漆板在紫外光老化箱中经紫外光照射1 h(辐照强度为1 kW·m<sup>-2</sup>),油漆板着色等级如表5所示。

表5 湿热交变环境模拟测试的油漆板着色等级

油漆种类	样件1	样件2	样件3	样件4
极地白2K清漆	3	1	4	4
极地白1K清漆	2	1	3	3/4

从表5可以看出:湿热交变环境模拟测试对于缺陷样件1—4对油漆板的着色污染均能够有效识别,且着色等级也与实际黄变情况相近;与方案2测试结果类似,溶剂型油漆板较水性油漆板的着色污染程度更高。与方案1和2相比,方案3对EPDM密封条对油漆着色污染的检出率更高。

### 3.4 着色污染原因分析

综上所述,由于高湿度环境中水的抽提作用,EPDM密封条中的某些小分子物质从密封条内部迁移并析出到密封条与车身油漆接触界面,使车身油漆发生黄变。为了分析污染物来源,以样件1为例进行了EPDM密封条配方组分的着色污染性进行了分析。

样件1与车身油漆接触致黄部位为EPDM海绵胶,其配方组分主要为生胶、炭黑、石蜡油、发泡剂、硫黄及促进剂。采用湿热交变环境模拟测试EPDM海绵胶配方组分对油漆(极地白1K清漆)板的着色特性,结果如表6所示。

表6 胶料配方组分对油漆板的着色特性

配方组分	油漆板着色	配方组分	油漆板着色
生胶	不发黄	发泡剂	不发黄
炭黑	不发黄	硫黄	淡黄色,可擦除
石蜡油	不发黄	部分促进剂	发黄

本试验中生胶、炭黑、石蜡油、发泡剂均未使油漆板产生着色污染(在其他案例中发现过芳烃含量偏高的石蜡油导致油漆板着色的现象,在此不展开讨论)。硫黄与油漆板接触位置虽然有淡黄色残留物,但可被轻易擦除,擦除后油漆板无残留着色。促进剂体系中部分促进剂会导致油漆板发生不同程度的永久黄变,如促进剂MBT和MBTS使油漆板出现明显黄变,但程度较轻;促进剂TDEC(二乙基硫代氨基甲酸酯)会使油漆板出现严重黄变,存在较高迁移着色风险。促进剂MBT,MBTS,TDEC对油漆板的着色等级分别为2/3,2/3,1。

### 3.5 胶料配方调整

基于试验结果,对样件1胶料配方中的促进剂MBT,MBTS和TDEC分别进行一定程度的减量,在适当的硫化工艺下制成试片,采用湿热交变环境模拟测试法进行油漆板着色污染试验,结果见表7。

表7 胶料促进剂用量对油漆板着色等级的影响

项目	对比样	试片1	试片2	试片3	试片4
促进剂用量降幅/%					
促进剂MBT	0	50	0	0	20
促进剂MBTS	0	0	50	0	20
促进剂TDEC	0	0	0	50	50
极地白1K清漆的着色等级	2/3	3	3	3/4	4/5

从表7可以看出:分别对胶料促进剂MBT和MBTS减量50%能轻微减轻EPDM密封条的着色污染;对促进剂TDEC减量50%可有效减轻EPDM密封条的着色污染;在促进剂TDEC减量50%的同时将促进剂MBT和MBTS减量20%可以基本消除EPDM密封条的着色污染。

#### 4 结语

通过3种方案测试,发现EPDM密封条对车身油漆着色污染以高湿度环境中的水抽提污染为主,高着色性促进剂的残留和析出是导致EPDM密封条着色污染的关键因素。因此减小EPDM密封条胶料配方中的着色性促进剂用量以及调整硫化工艺以提高胶料交联程度、减小促进剂残留量均可以改善EPDM密封条着色污染问题。

在EPDM密封条着色污染的测试方法中,湿热交变模拟测试具有较高的着色污染检出率,能够有效判别EPDM密封条在实际使用中导致油漆黄变的潜在风险,从而为后续EPDM汽车零部件的配方和工艺设计以及缺陷验证提供支持。

在配方设计中,对于如促进剂TDEC之类的高着色风险促进剂的选用应该更慎重,减小着色性

促进剂用量虽然能够减轻EPDM制品的着色污染性,但是也会降低EPDM胶料的硫化效率,因此希望未来能开发出兼具优良硫化效率和低着色污染性、低成本的新型促进剂。

#### 参考文献:

- [1] 吕百龄. 实用橡胶手册[M]. 北京:化学工业出版社,2009:42-46.
- [2] 翁国文,杨慧. 橡胶技术问答——原料、工艺、配方篇[M]. 北京:化学工业出版社,2010:49-50.
- [3] 盛晓,刘伟华. 轿车门窗密封条对车身油漆污染的研究[J]. 橡胶工业,2008,55(3):159-162.
- [4] 刘生辉,魏伯荣. 橡胶制品喷霜的产生原因及解决措施[J]. 橡胶工业,2006,53(8):488-490.
- [5] 桓宇,苍飞飞. 汽车橡胶密封条析出物的测试与分析[J]. 橡胶科技,2018,16(4):49-51.
- [6] VDA 675242, Elastomer-bauteile in Kraftfahrzeugen: Prüfverfahren zur Eigenschaftsbestimmung, Verfärbung von Organischen Werkstoffen durch Elastomere (Lackindifferenz) [S].
- [7] DIN EN 20105-A03, Textilien-farbechtheitsprüfungen[S].
- [8] 刘植榕,汤华远,郑亚丽. 橡胶工业手册(第八分册)[M]. 北京:化学工业出版社,1992:959-962.
- [9] PV1200, Testing of Resistance to Environmental Cycle Test (+ 80/-40) °C[S].

收稿日期:2019-06-11

## Test and Analysis of Staining Pollution of EPDM Automobile Sealing Strip

SHI Yunzhou

(SAIC Volkswagen Automotive Co., Ltd, Shanghai 201805, China)

**Abstract:** The test methods of the paint staining of ethylene propylene diene monomer rubber (EPDM) automobile sealing strip were studied, and causes were analyzed. The results showed that, compared with the VDA 675242 standard method and constant temperature and humidity simulation test method, the temperature and humidity cycling test method could effectively identify the potential staining risk. The water extraction pollution was the main reason for the staining pollution in high humidity environment, and the residual and separation of accelerators with a high staining tendency contributed most to the staining pollution of EPDM sealing strip.

**Key words:** EPDM; automobile sealing strip; paint; staining pollution; accelerator

欢迎在《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》杂志上刊登广告