

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

郑丛丛, 左培艳, 冯绍华*

(青岛科技大学 高性能聚合物及成型技术教育部工程中心, 山东 青岛 266042)

摘要:研究三元乙丙橡胶(EPDM)、丙烯酸酯橡胶(ACM)及其共混胶的热氧老化性能。结果表明:EPDM 老化后含氧结构多是通过消耗甲基生成, ACM 的表面氧化降解多发生在主链的亚甲基碳上, EPDM/ACM 共混胶老化前期以断裂为主, 后期以交联为主; 与 ACM 共混后, EPDM 的耐热氧老化性能提高。

关键词:EPDM; ACM; EPDM/ACM 共混胶; 耐热氧老化性能

中图分类号:TQ330.7+5; TQ333.4; TQ333.97 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2014)12-0731-05

随着新型纺机、汽车等工业的发展, 对传动带的要求不断提高。传动带正向着多功能、多品种、长寿命和高性能等方向发展^[1]。三元乙丙橡胶(EPDM)在多楔带中的应用也日益广泛^[2-4]。EPDM 长期使用温度上限约为 150 °C, 而汽车发动机温度在一定程度上能达到 200 °C。

本工作将耐热性更好的丙烯酸酯橡胶(ACM)与 EPDM 共混, 并研究 ACM/EPDM 共混胶的老化性能, 以期制得耐高温的高性能传动带用橡胶。

1 实验

1.1 原材料

EPDM, 牌号 4570, 美国陶氏公司产品; ACM, 牌号 PA-402L, 日本 NOK 公司产品; 硫化剂 TCY, 上海品盛有限公司产品; 炭黑 N330, 山西三强炭黑有限公司产品; 氧化锌、硬脂酸、硫黄、促进剂 DM、防老剂 RD 和硫化剂 DCP 均为市售品。

1.2 主要设备和仪器

BL-6175 BL 型开炼机, 宝轮精密检测仪器有限公司产品; XLB-D400×400 型平板硫化机, 湖州东方机械有限公司产品; GT-M2000A 型无转子硫化仪, 7017 型热氧老化箱, 高铁检测仪器有

限公司产品; Tensor 27 型红外光谱仪, 德国布鲁克公司产品; JSM-6700 型扫描电子显微镜, 日本电子公司产品; 尼康 SMZ1500 型体视显微镜, 北京中仪光科科技发展有限公司产品。

1.3 基本配方

EPDM/ACM 70/30, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 防老剂 RD 1, 硫化剂 DCP 3, 硫化剂 TCY 2, 硫黄 0.3, 促进剂 DM 0.25(微观测试的样品未补强)。

1.4 试样制备

用开炼机分别制备 EPDM, ACM 和 EPDM/ACM 混炼胶, 用无转子硫化仪测试胶料在 170 °C 下的硫化特性, 在平板硫化机上硫化试样, 硫化条件为 170 °C/15 MPa×1.2 t_{90} 。

1.5 测试分析

红外光谱和体视显微镜测试: 每隔 24 h 取一个未补强的老化试样, 表面清洁后进行红外光谱和体视显微镜测试, 红外光谱采用 ATR 模式, 体视显微镜选择不同放大倍数(10~40 倍)。

扫描电子显微镜(SEM)测试: 将未老化与老化 11 d 后的未补强橡胶在液氮中淬断, 观察断面形貌。

2 结果与讨论

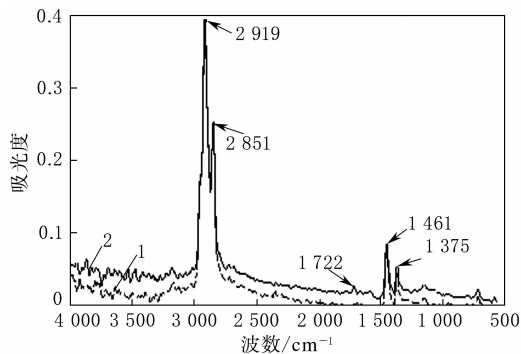
2.1 红外光谱分析

2.1.1 EPDM 硫化胶

图 1 所示为未老化和老化 5 d 后 EPDM 的

作者简介:郑丛丛(1987—), 女, 山东德州人, 青岛科技大学在读硕士研究生, 主要从事橡胶改性及加工研究。

* 通信联系人

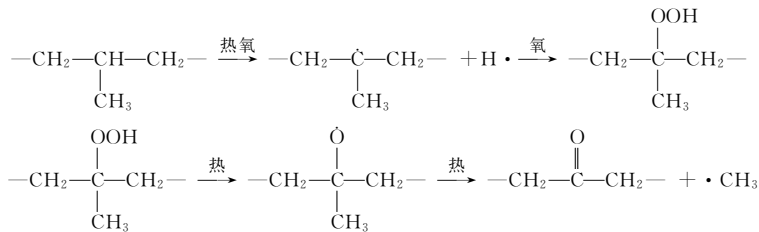


1—未老化;2—老化 5 d。

图1 未老化和老化 5 d 后 EPDM 的红外光谱

红外光谱。由图 1 可以看出:2 919 和 2 851 cm^{-1} 处的吸收峰分别为亚甲基的不对称和对称伸缩振动吸收峰,1 375 和 1 461 cm^{-1} 处的吸收峰为甲基和亚甲基的弯曲振动峰,在 724 cm^{-1} 左右还出现亚甲基的面外摇摆振动吸收峰,为 EPDM 的特征峰;经过 150 $^{\circ}\text{C}$ 加速热空气老化 5 d 后,在 1 722 cm^{-1} 处出现了羰基吸收峰,而甲基和亚甲基的吸收峰基本不变。这说明橡胶在老化过程中发生了氧化反应,生成含氧基团,使橡胶分子链结构发生变化,降低了橡胶的使用性能。从 EPDM 的分子链结构来看,含有侧甲基的叔碳原子活性较大,在热和氧的作用下易脱氢和形成氢过氧化物,同时研究表明,EPDM 的氧化反应多发生在丙烯链段,只有弱氧化反应发生在乙烯链段。

不同老化时间的 EPDM 硫化胶红外光谱如



首先叔碳原子脱氢形成氢过氧化物,在热的作用下,氢过氧化物发生均裂,生成羰基。由此可见,氧化生成的含氧结构是通过消耗甲基和亚甲基基团生成的,主要是甲基的减少,从而引起甲基红外吸收峰的下降。

2.1.2 ACM 硫化胶

图 3 所示为 ACM 未老化和老化 11 d 后的红外光谱。由图 3 可以看出:1 730 cm^{-1} 处为 ACM 的 $\text{C}=\text{O}$ 键伸缩振动峰,为 ACM 的特征峰,由

图 2 所示。图中曲线由下而上分别为未老化和 150 $^{\circ}\text{C}$ 下老化 1~11 d 的 EPDM 硫化胶红外光谱。

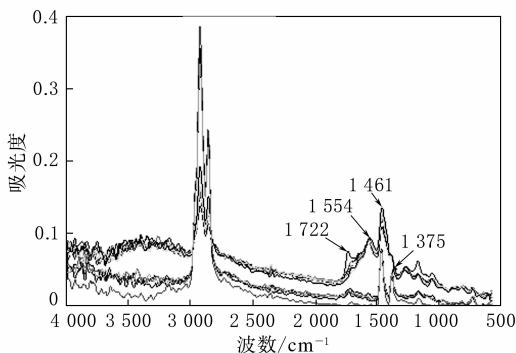


图2 不同老化时间的 EPDM 硫化胶的红外光谱

由图 2 可以看出,老化 5 d 以内,EPDM 的结构变化较小,仅在 1 722 cm^{-1} 处出现新的吸收峰,从老化第 6 天开始,3 400 cm^{-1} 左右出现宽泛的吸收峰,说明有羟基生成,1 554 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰。这可能是由老化过程中样品中脂肪酸类添加剂的析出造成的。老化 11 d 时,1 722 cm^{-1} 处的羰基吸收峰明显增强。从图 2 还可以看出,随着老化时间的延长,1 461 cm^{-1} 处的亚甲基弯曲振动峰和 1 375 cm^{-1} 处的甲基弯曲振动峰的峰面积比值明显增大,即 EPDM 在老化过程中会发生甲基的减少。EPDM 表面氧化反应主要发生在丙烯链段,推测可能发生如下反应^[5]:

于与吸电子的氧原子或者氯原子相连,与 EPDM 老化生成的 $\text{C}=\text{O}$ 相比,诱导作用使得 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰向高波数偏移;2 954 和 2 923 cm^{-1} 处分别为甲基和亚甲基的反对称伸缩振动峰,由 ACM 的分子结构看,甲基的吸收峰主要来源于侧链的悬挂基团,亚甲基主要来源于主链结构;老化 11 d 后的 ACM 吸收峰的峰强发生了变化,2 923 cm^{-1} 处亚甲基伸缩振动峰减弱,而 2 954 cm^{-1} 处甲基伸缩振动峰增强,1 452 cm^{-1} 处的

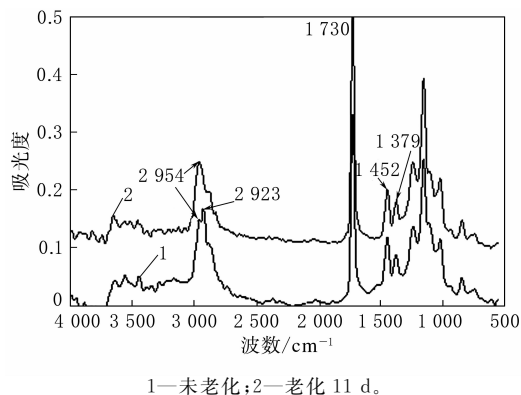
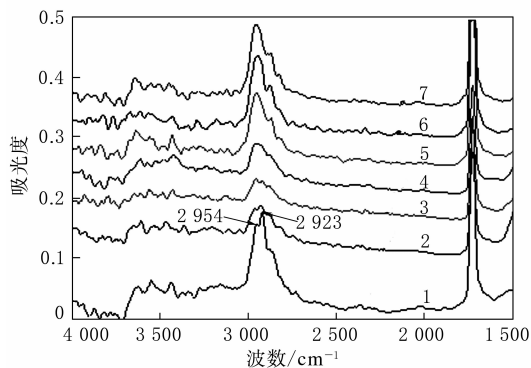


图 3 未老化和老化 11 d 后 ACM 的红外光谱

亚甲基弯曲振动峰与 1379 cm^{-1} 处的甲基弯曲振动峰的峰面积之比明显减小,说明在 ACM 老化过程中,亚甲基逐渐减少,而甲基逐渐增多。推测 ACM 的表面氧化降解可能发生在主链的亚甲基碳上,侧基为吸电子的羰基,导致与侧基相连的碳上电子云密度减小,主链亚甲基的电子可能会向次甲基迁移,而氧有吸电子趋势,氧化进攻的过程中可能会发生在电子云密度较大的主链亚甲基上,形成自由基,最终产生交联或生成端甲基。

不同老化时间的 ACM 硫化胶的红外光谱对比如图 4 所示。由图 4 可以看出,与未老化 ACM 硫化胶相比,老化 3 d 的 ACM 硫化胶的甲基峰与亚甲基峰峰强基本相同,而从老化 5 d 开始,甲基峰峰强大于亚甲基峰。



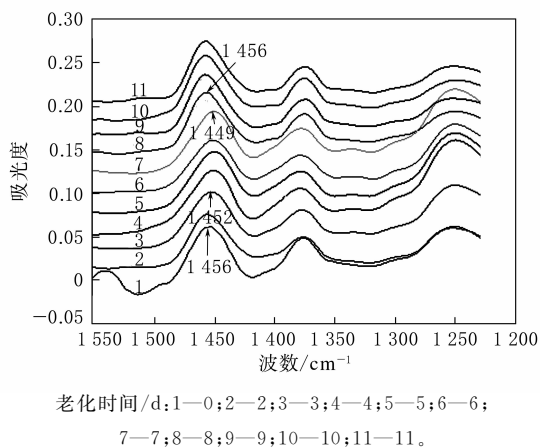
老化时间/d:1—0;2—1;3—3;4—5;5—7;6—9;7—11。

图 4 不同老化时间的 ACM 硫化胶的红外光谱

2.1.3 EPDM/ACM 硫化胶

由上述讨论可知,EPDM 和 ACM 老化过程中,甲基和亚甲基的吸收峰峰强都会发生变化,而 EPDM/ACM 以 70/30 共混后,峰强的变化不是特别明显,将不同老化时间的 EPDM/ACM 硫化

胶的亚甲基红外吸收光谱放大后进行对比,如图 5 所示。



老化时间/d:1—0;2—2;3—3;4—4;5—5;6—6;

7—7;8—8;9—9;10—10;11—11。

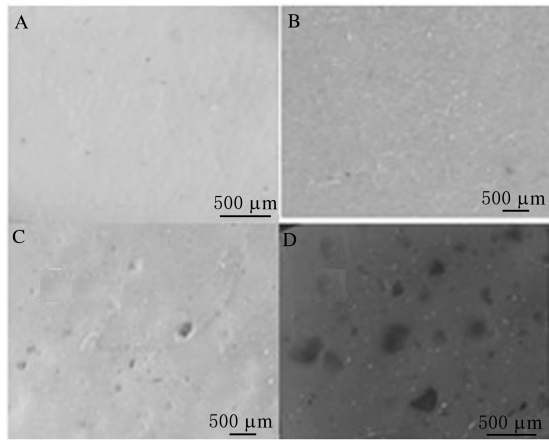
图 5 不同老化时间的 EPDM/ACM 硫化胶的红外光谱

由图 5 可以看出,亚甲基和甲基吸收峰峰强没有明显变化,但随老化时间的延长,亚甲基吸收峰峰位发生了偏移,由未老化时的 1456 cm^{-1} 先移向低波数,老化 3 d 后达到 1452 cm^{-1} ,老化 7 d 移至 1449 cm^{-1} ,老化 8 d 后恢复至高波数 1456 cm^{-1} 。产生这种现象可能是由于共混胶在老化初期表面发生了断链降解,达到一定时间后又产生了交联。亚甲基在受到氧和热的作用后,可能发生分子链断裂,产生亚甲基自由基,此时亚甲基以端基的形式存在,受到的束缚小,自由度增大,则吸收峰向低波数偏移,而后期游离的亚甲基自由基若产生交联,则亚甲基会受到周围碳或者氢的限制,自由度减小,从而吸收峰又向高波数偏移。

2.2 硫化胶老化形貌的体视显微镜和 SEM 分析

2.2.1 EPDM 硫化胶

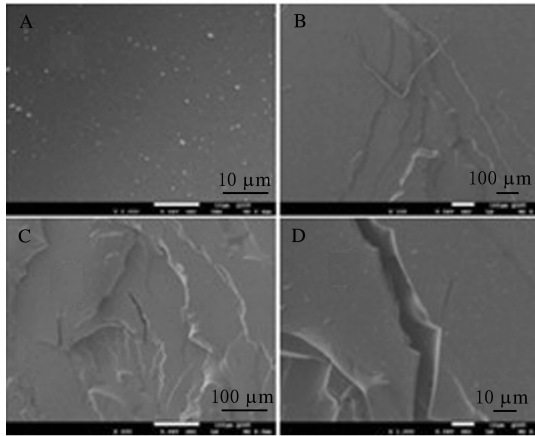
EPDM 硫化胶的表面形貌体视显微镜照片如图 6 所示。由图 6 可以看出:未老化的 EPDM 硫化胶表面平整,偏白色,无细纹和孔洞出现; $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下老化 3 d 后,胶料表面变黄,出现细纹,略有白色添加剂析出,分布的均匀性变差;老化 7 d 后,白色添加剂颗粒发生聚集,析出明显增多,表面出现凹凸不平和孔洞;老化 11 d 后,表面出现了严重的颗粒聚集,孔洞数量和尺寸明显增大,添加剂析出量增多。这是由于在老化过程中,环境中物质的进入会对橡胶加工中所造成的孔隙产生冲刷和摩擦作用,使得表面出现裂纹和凹凸不平。多条裂纹汇聚于某些添加颗粒时,添加颗粒就会



老化时间/d: A—0; B—3; C—7; D—11。

图6 体视显微镜下 EPDM 硫化胶表面形貌对比
脱离原来的位置,使橡胶表面产生孔洞。

EPDM 硫化胶的 SEM 分析结果如图 7 所示。由图 7 可见,未老化 EPDM 硫化胶的淬断断面无明显的裂纹和孔洞,老化 11 d 后表面有沟壑,进一步放大后可以看到老化橡胶内部出现了明显裂纹,裂纹宽度约为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。由此可知,相对 EPDM 表面,内部氧化程度明显减小,这可能是由于扩散限制了氧化现象的存在,橡胶材料表面的氧消耗率大于氧气向材料内部的扩散率。因为氧化程度增加会使橡胶变硬,而且进一步导致氧气在胶料中的可渗透能力下降,胶料暴露于大气的表面区域相对于胶料内部有着更高的氧气浓度,导致含氧浓度较高的区域相对含氧浓度低的区域氧化现象更加明显。

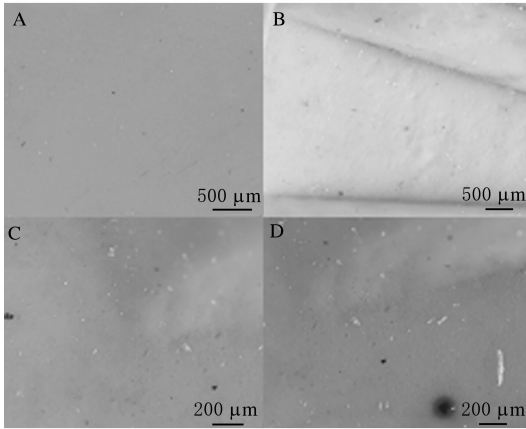


A—未老化,放大 2 000 倍;B—老化 11 d,放大 100 倍;C—老化 11 d,放大 200 倍;D—老化 11 d,放大 1 000 倍。

图7 EPDM 硫化胶断面形貌对比

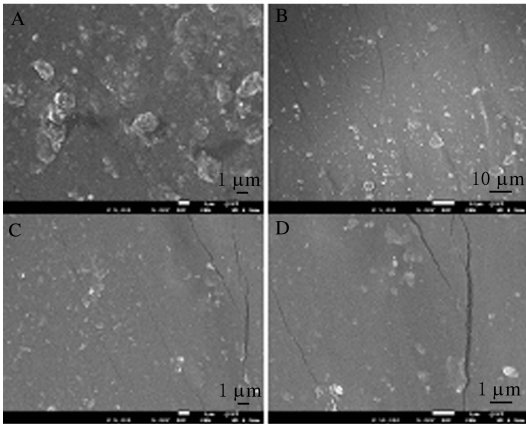
2.2.2 ACM 硫化胶

图 8 和 9 所示分别为 ACM 硫化胶的表面形貌体视显微镜和断面形貌 SEM 照片。由图 8 可见:ACM 未老化硫化胶表面平整,无裂纹和孔洞;150 ℃下老化 3 d 后表面粗糙度增加,颜色稍微偏黄;老化 7 d 后有白色添加剂颗粒析出;老化 11 d 后白色颗粒团聚严重,即将脱落形成孔洞(D 右下角黑色部分)。由图 9 可见,未老化 ACM 硫化胶断面不平整,但无裂纹或孔洞出现,而老化 11 d 以后,可观察到细微的裂纹,裂纹排列比较整齐,进一步放大后可观察到明显的裂纹,纹路细长,宽度约 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 。与 EPDM 硫化胶相比,老化 11 d 后 ACM 硫化胶仍未出现添加剂颗粒的脱落,老化断面的细纹也较小,老化均一性好,说明



注同图 6。

图8 体视显微镜下 ACM 硫化胶表面形貌对比



A—未老化,放大 5 000 倍;B—老化 11 d,放大 1 000 倍;C—老化 11 d,放大 5 000 倍;D—老化 11 d,放大 10 000 倍。

图9 ACM 硫化胶断面形貌对比

ACM 的耐老化性能优异。

2.2.3 EPDM/ACM 硫化胶

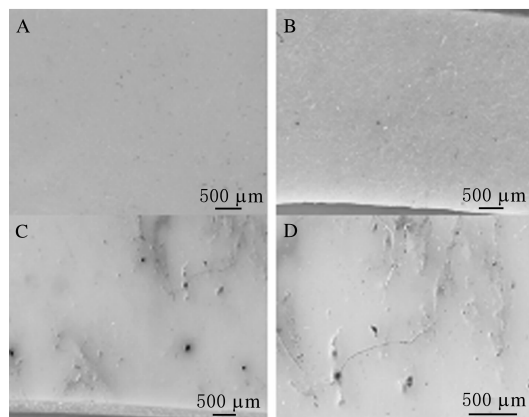
图 10 和 11 所示分别为 EPDM/ACM 硫化胶的表面形貌体视显微镜和断面形貌 SEM 照片。由图 10 可见:未老化的 EPDM/ACM 硫化胶表面光滑平整,呈暗灰色;老化 3 d 后,表面发黄,出现一些细小的微裂纹;老化 7 d 后,表面呈现明显的裂纹和一些颗粒的聚集析出,出现一些微小的孔洞;老化 11 d 后,裂纹加粗加长,孔洞面积增大,颗粒聚集体增大。从表面老化形态看,相同老化时间下,加入 30 份 ACM,共混胶老化后表面孔洞的数量和面积远小于纯 EPDM 硫化胶,但与纯 ACM 相比有差距,说明加入 ACM 共混可明显改善 EPDM 的耐老化性能。

由图 11 可见,与未老化硫化胶断面形貌对比,老化 11 d 后,放大 2 000 倍才可发现内部微小的孔洞,孔洞大小在微米级,且孔洞深入范围较小,放大 5 000 倍可看到较大的孔洞直径约 $3\ \mu\text{m}$,绝大部分直径小于 $1\ \mu\text{m}$,直至放大 20 000 倍才可看到微裂纹,裂纹数量、宽度和长度均较小。与纯 EPDM 和 ACM 不同,共混胶的断面老化形貌变化主要表现在孔洞的增加。

3 结论

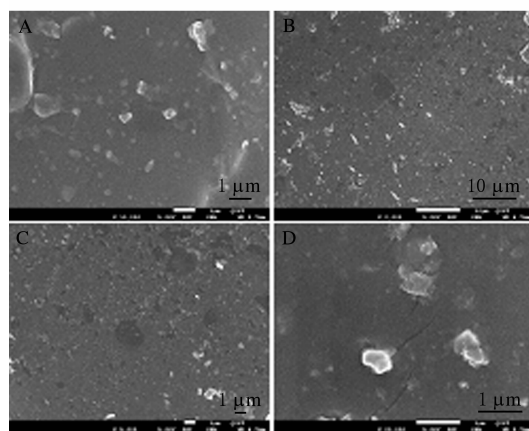
(1)红外光谱分析表明,EPDM 老化后有羰基和羟基生成,甲基数量减小,推测含氧结构的生成多是通过消耗甲基实现的;ACM 在老化后亚甲基减少,推测 ACM 的表面氧化降解可能发生在主链的亚甲基碳上;EPDM/ACM 共混胶老化后亚甲基吸收峰先向低波数偏移,后恢复,推测共混胶老化前期以断裂为主,后期以交联为主。

(2)SEM 分析表明,EPDM、ACM 及其共混胶老化后的淬断断面出现微孔和微裂纹,EPDM 缺陷尺寸最大,共混胶次之,ACM 最小;与 ACM 共混后 EPDM 的耐热氧老化性能提高。



注同图 6。

图 10 体视显微镜下 EPDM/ACM 硫化胶表面形貌对比



A—未老化,放大 10 000 倍;B—老化 11 d,放大 2 000 倍;C—老化 11 d,放大 5 000 倍;D—老化 11 d,放大 20 000 倍。

图 11 EPDM/ACM 硫化胶断面形貌对比

参考文献:

- [1] 李树军. 国外传动带发展概况及我国传动带的发展建议[J]. 中国橡胶, 2007, 23(8): 17-19.
- [2] 周宇飞, 王晓丹. 汽车用 EPDM 橡胶多楔带的研制[J]. 汽车工艺与材料, 2007(8): 55-59.
- [3] 吴贻珍, 蔡伟. 国外汽车传动带技术最新进展(一)[J]. 橡胶科技市场, 2008, 9(1): 12-13.
- [4] 谢忠麟. 国内外汽车用传动带的发展[J]. 橡胶科技市场, 2007, 8(21): 1-3.
- [5] George Wypych. 材料自然老化手册[M]. 伟丕, 马艳秋, 译. 北京: 中国石化出版社, 2004: 104, 341.

收稿日期: 2014-06-19