

三元乙丙橡胶室内外老化行为及相关性分析

熊俊¹, 吴德权^{2,3}, 孙茂钧², 高瑾³, 王津梅², 杨小奎², 周堃², 张伦武²

(1. 成都飞机工业(集团)有限责任公司, 成都 610073; 2. 西南技术工程研究所, 重庆 400039;
3. 北京科技大学 腐蚀与防护中心, 北京 100083)

摘要: **目的** 研究三元乙丙橡胶(EPDM)的室内外老化机制及其相关性。**方法** 开展户外拉萨、漠河、吐鲁番、万宁、武汉等站点及室内氙灯加速老化试验, 通过分析表观、力学、化学结构等性能, 探究 EPDM 室内外老化行为相关性及其加速比。**结果** EPDM 室内外环境中老化规律为, 光泽度初期迅速下降, 后期趋于稳定; 老化初期色差上升, 后期逐渐下降。撕裂与拉伸强度在室内与拉萨、漠河地区波动性上升后逐渐下降。红外光谱显示, EPDM 室内及拉萨地区样品老化产物都有羰基, 但无羟基。**结论** 室内氙灯加速老化试验与拉萨大气暴露试验相关性最高, 灰色关联度为 0.92。基于一阶动力学方程分析, EPDM 室内外老化过程的失光率曲线, 氙灯加速老化试验相对于拉萨、吐鲁番、万宁、武汉地区, 加速比约为 43、82、45、31。

关键词: 三元乙丙橡胶; 环境试验; 氙灯加速老化; 相关性; 动力学模型。

中图分类号: TG333.4

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2022)04-0138-07

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2022.04.021

Correlation Analysis and the Aging Behaviors of Ethylene-propylene-diene Monomer in Xenon Lamp & Atmospheric Environments

XIONG Jun¹, WU De-quan^{2,3}, SUN Mao-jun², GAO Jin³, WANG Jin-mei², YANG Xiao-kui²,
ZHOU Kun², ZHANG Lun-wu²

(1. Chengdu Aircraft Industrial (Group) Co., Ltd, Chengdu 610073, China; 2. Southwest Institute of Technology and Engineering, Chongqing, 400039, China; 3. Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: To study the indoor and outdoor aging mechanism of EPDM, Ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) was carried to outdoor atmospheric environments (Lhasa, Mohe, Turpan, Wanning and Wuhan) for outdoor nature atmosphere exposure tests and indoor xenon lamp accelerating aging test. The aging behaviors of EPDM including surface properties, mechanical properties and chemical structures were analyzed to evaluate the correlation between indoor and outdoor environment aging behaviors and acceleration ratio. The results showed that the aging rule of EPDM indoor and outdoor environment: glossiness reduced firstly and became stable later; chromatic aberration increased early and then decreased; the tensile strength and tear strength properties in Lhasa, Mohe and indoor environment raised fluctuantly and then decreased gradually; the carbonyl groups were found in EPDM in Lhasa indoor environment test, while the hydroxy were not discovered there. The aging behaviors of EPDM from indoor environment were high correlated with Lhasa, whose relation coefficient was calculated as 0.92.

收稿日期: 2021-12-13; 修订日期: 2021-12-23

Received: 2021-12-13; Revised: 2021-12-23

作者简介: 熊俊(1982—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为质量工程。

Biography: XIONG Jun (1982—), Male, Master, Senior engineer, Research focus: quality engineering.

引文格式: 熊俊, 吴德权, 孙茂钧, 等. 三元乙丙橡胶室内外老化行为及相关性分析[J]. 装备环境工程, 2022, 19(4): 138-144.

XIONG Jun, WU De-quan, SUN Mao-jun, et al. Correlation Analysis and the Aging Behaviors of Ethylene-propylene-diene Monomer in Xenon Lamp & Atmospheric Environments[J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(4): 138-144.

Based on the first order dynamic equation and the light loss rate curve of EPDM, the acceleration ratios between indoor and Lhasa, Turpan, Wanning and Wuhan tests were calculated to be 43, 82, 45, 31 respectively.

KEY WORDS: ethylene-propylene-diene monomer; environment test; xenon acceleration aging; correlation; kinetic model

三元乙丙橡胶 (EPDM) 是一种饱和非结晶性橡胶, 广泛用于汽车、电力、建筑等各个领域。EPDM 在自然环境服役过程中, 受到复杂环境因子作用, 会发生老化失效。自然大气暴露试验能模拟实际服役环境中的老化过程, 但存在试验周期长、重现性差等缺点。人工加速老化试验能缩短试验周期, 快速评价材料的老化性能。然而室内氙灯加速老化试验设计的合理性必须基于材料在室内外环境试验结果的对比, 既需要模拟实际服役中的老化行为及机理, 也需要短时间实现快速评价^[1-2]。因此, 如何评价两者的相关性与加速性, 是工程领域非常关心的问题。

目前国内针对 EPDM 在自然大气暴露试验与人工加速老化相关性方面的研究报道较少。橡胶领域相关性的研究也仍然主要集中在常规热老化、湿热老化、紫外加速老化、氙灯加速老化等环境试验方面^[3]。如 Sameshima 等^[4]将 EPDM 置于日本东京新宿进行自然老化, 并对 EPDM 热老化 (50、70、100 °C) 与自然老化之间的相关性进行了研究。李务平等^[2]研究了丁晴橡胶、耐候丁晴橡胶、天然橡胶、丁苯橡胶、硅橡胶等在湿热、亚湿热、高原地区的自然大气暴露试验。考察人工加速试验的结果认为, 荧光紫外灯试验大概是氙灯试验的 1.1 倍。目前针对三元乙丙橡胶环境试验相关性研究较少, 尤其缺少定量方法评价室内外相关性^[5-13]。在分析橡胶材料老化行为时, 也很难从分子动力学角度定量探究橡胶性能衰退过程。另外, 相关性的研究主要集中在材料行为的对比, 而试验环境的相关性却少有研究。

本文针对 EPDM 在我国典型 5 大气候区开展 2 a 的室外自然大气暴露试验, 同时开展 30 d 的室内氙

灯加速老化试验, 探究橡胶材料室内外老化行为规律。以 EPDM 各项光学、力学及老化产物含量为评价指标, 定性对比分析室内外 EPDM 的老化行为差异及关联; 通过灰色关联度定量计算 EPDM 性能变化曲线在室内外环境中相似度。基于一阶动力学方程, 建立 EPDM 光泽衰减模型。基于该模型, 定量计算氙灯加速老化试验相对于典型地区自然大气暴露试验的加速倍率。

1 试验

1.1 材料

本课题在我国典型地区 (拉萨、漠河、吐鲁番、万宁、武汉) 大气暴露所投试样以及室内氙灯老化试验试样为三元乙丙橡胶 (吉林石化公司生产, ENB 型, 牌号 4045)。制备平板样品 (平行样 3 块, 50 mm×75 mm×3 mm), 按照 GB/T 528—2009 制备哑铃状拉伸样条 (平行样 5 条), 按照 GB/T 529—2008 制备新月形撕裂样条 (平行样 5 条)。

1.2 方法

1.2.1 室内氙灯加速老化试验

氙灯加速老化试验依据 ISO 4665-3 进行。试验设备为风冷型氙灯人工气候箱 (美国 ATLAS 公司, 型号 XENOTEST ALPHA HIGH ENERGY)。灯管为 U 型 5 000 W 交流氙灯, 滤光片为 XENOCROME 300 型日光滤光片, 滤光罩为 SUPRAX 紫外专用。试验条件见表 1。试验周期为 0、2、4、8d、12、18、30 d。

表 1 氙灯加速老化试验条件

Tab.1 Experimental conditions of xenon lamp accelerating aging test

步骤	辐射强度/(W·m ⁻²)	模式	黑板温度/°C	箱体温度/°C	喷淋	相对湿度/%	时间/min
1	90	旋转	55	35	Yes	—	18
2	90	旋转	70	35	No	50	102

1.2.2 典型站点自然大气暴晒试验

自然大气暴露试验按照 GB/T 3511—2001 进行, 试验地点为我国拉萨、漠河、吐鲁番、万宁、武汉地区。拉萨地区特点为干冷高辐射, 漠河地区为寒冷, 吐鲁番地区干热高辐射, 万宁地区高温高湿强辐射, 武汉地区辐照强度、年均温度、湿度等环境因子比较平均。各典型站点环境数据见表 2。EPDM 试样放在与水平面倾角 45°的试样架上, 尺寸按国家标准加工,

包括用于表观性能测试的色板试样 (70 mm×50 mm×3 mm)。试验时间为 2017 年 3 月—2019 年 3 月; 所有站点统一时间投样, 按照 1、2、3、6、9、12、18、24 月共 9 个周期回收样品, 各站点回收样品时间保持一致。

1.3 材料性能测试方法

1) 依据 ASTM 523—2014 测量光泽度, 采用镜向光泽度计 (XGP 系列便携式, 天津信通光达科技

表2 典型站点环境数据
Tab.2 Environmental data of typical test sites

名称	年平均温度/°C	年平均湿度/%	年降雨量/mm	年降雨时数/h	年日照数/h	年总辐量/(MJ·m ⁻²)	辐射强度/(MJ·m ⁻² ·h ⁻¹)
拉萨	8.4	40	613	71	2 230	8 211	3.682
漠河	-1.5	64	599	182	1 887	3 922	2.078
吐鲁番	17.2	30	2	0.1	3 200	6 097	1.905
万宁	25.0	85	2 403	83	1 639	4 874	2.974
武汉	18	77	1 046	185	1 600	3 878	2.424

有限公司), 以 60°入射角光线, 测量镜向光泽度。

2) 依据 GB/T 3979—2008 测量色差, 采用 COLOREYE XTH 计(美国 GretagMacbeth 公司)测量。选择 D65 光源, 按式(1)计算色差。

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (1)$$

式中: ΔE 为色差; ΔL 为老化前后明度指数的变化; Δa 为红绿色度指数的变化; Δb 为黄蓝色度指数的变化。

3) 根据 GB/T 529—2008 进行撕裂性能测试。依据 GB/T 528—2009 进行拉伸性能测试。测试采用 PWS-5 电子伺服动静态试验机(济南东测试验机有限公司), 以 500 mm/min 拉伸速度测量上述力学性能。

4) 依据 HG/T 3870—2006, 采用平衡溶胀法, 以环己烷为溶剂, 测量橡胶的溶胀指数。根据式(2)计算交联密度。

$$v = -\frac{1}{V} \left[\frac{\ln(1 - \varphi_{VR}) + \varphi_{VR} + \mu \varphi_{VR}^2}{\varphi_{VR}^{1/3} - \frac{\varphi_{VR}}{2}} \right] \quad (2)$$

式中: v 为交联密度, mol/cm³; $-\varphi_{VR}$ 溶胀体中橡胶的体积分数; V 为溶剂的摩尔体积, cm³/mol; μ 为高分子-溶剂相互作用系数。

5) 使用红外光谱仪(Spectrometer GX FT-IR), 测量不同老化周期试样表面傅里叶红外光谱的变化, 扫描范围为 500~4000 cm⁻¹。

1.4 灰色关联度分析

采用灰色关联度定量比较 EPDM 室内氙灯加速试验老化行为与户外自然大气暴露试验老化行为之间的相关性。灰色关联分析对样本容量和分布规律没有过多要求, 它通过计算室内氙灯老化环境下 EPDM 性能数据列和室外各站点材料老化数据列几何形状相似程度^[14], 见式(3)^[15]。

$$\xi_{ij}(k) = \frac{\min_i \min_k \Delta c_{ij}(k) + \rho \max_i \max_k \Delta c_{ij}(k)}{\Delta c_{ij}(k) + \rho \max_i \max_k \Delta c_{ij}(k)} \quad (3)$$

式中: i 为序列在子系列中编号, $i=1, 2, 3$; j 为序列在母系列中的编号, 这里因为母系列只有 X_0 , 所以 $j=0$; k 为序列内数值的序号, $k=1, 2, \dots, 9$; ρ 为分辨系数, ρ 越小, 分辨力越大。一般 ρ 在 [0,1] 区间取值, 通常取 $\rho=0.5$ 。

2 结果与讨论

2.1 基础性能相关性分析

EPDM 在人工氙灯加速老化试验以及自然大气暴露环境下的表观光泽度、表观色差如图 1 所示。可以看出, 氙灯加速老化试验 EPDM 表观性能变化规律与万宁、吐鲁番、拉萨、武汉 4 个地区大气暴露试

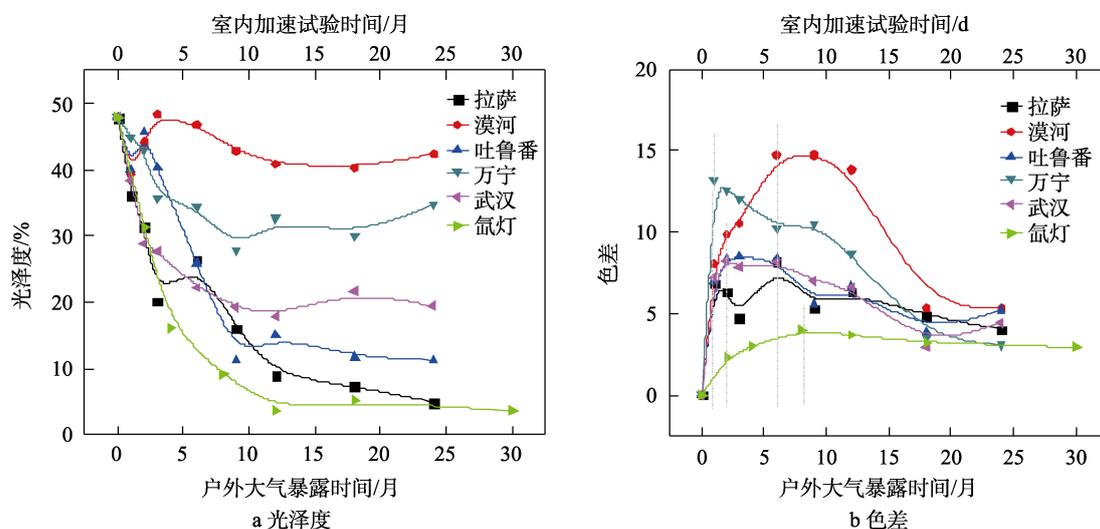


图1 室内外 EPDM 外观性能变化

Fig.1 Variation of appearance performance of EPDM during indoor and outdoor aging test: a) glossiness; b) color aberration

验相似, EPDM 光泽度在老化初期迅速下降后逐渐保持稳定。漠河地区 EPDM 光泽度先上升、后下降, 且保持较高的光泽度, 性能变化不大, 规律与其他地区不一致。EPDM 色差在室内外环境试验中变化规律基本一致, 初期增加后逐渐下降, 但变化幅度室内氙灯加速老化试验与拉萨、武汉、吐鲁番地区最为接近, 而漠河、万宁地区色差变化明显偏高。

EPDM 在人工氙灯加速老化试验以及自然大气暴露试验下的力学性能变化如图 2 所示。其数据离散性较大, 户外大气暴露 2 a 及室内氙灯加速老化 30 d 过程中, 在小范围内呈不规则性波动, 可能是力学性能更多的是反映材料的整体性能。在暴晒 2 a 过程中, 老化尚未深入到内部, 使得力学性能变化规律不明显。室内外 EPDM 撕裂强度在初期小幅上升后下降, 在 12~15 个月时, 吐鲁番、万宁、武汉地区样品撕裂强度又逐渐升高。结合后续交联密度及老化产物分析, 撕裂强度的变化特征原因是, 大气暴露试验初期, 橡胶样品由库存状态进入服役状态, 环境风干作用导致各地区样品撕裂强度在一定程度增加; 暴露试验中

期, 橡胶分子链在光氧老化作用下断键增多, 力学性能下降; 在吐鲁番、万宁、武汉等年均温度较高的地区暴露试验后期, 老化产生的自由基在温度作用下重新交联, 引起力学强度增加。在拉萨地区, 年均温度低, 断链与自由基无足够的活性重新交联, 因此力学强度持续降低。漠河地区常年低温, 虽然未产生明显的光氧老化, 但是链段收缩及柔顺性变, 引起分子链断裂, 力学性能持续降低。拉伸强度在室内氙灯加速老化试验与拉萨、漠河地区持续下降, 而在吐鲁番、万宁、武汉地区试验初期先降低, 后缓慢增加。这一规律与撕裂强度类似, 是分子链段断键与交联竞争的结果。断裂伸长率的规律不明显, 表现出无规则波动变化, 2 a 自然大气暴露试验尚不足以产生明显变化。因此, 总体规律为 EPDM 力学性能在室内氙灯加速老化试验与拉萨、漠河地区相似。

2.2 化学结构相关性分析

EPDM 室内外老化过程中, 交联密度的变化如图 3a 所示。可以看出, 室内与拉萨、漠河地区较相

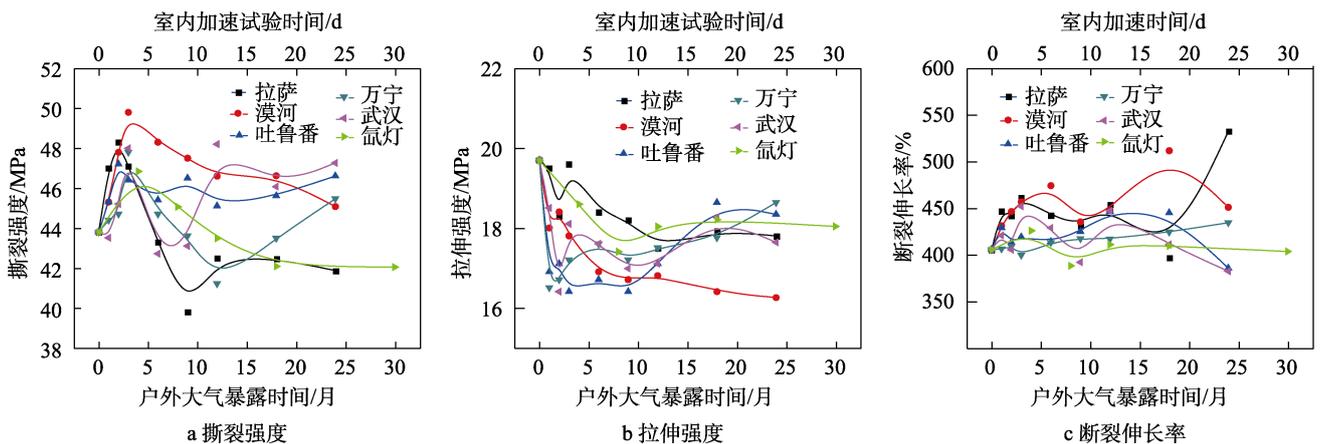


图 2 室内外 EPDM 力学性能的变化

Fig.2 Variation of mechanical properties of EPDM during indoor and outdoor aging test: a)tear strength; b) tensile strength; c) elongation at break

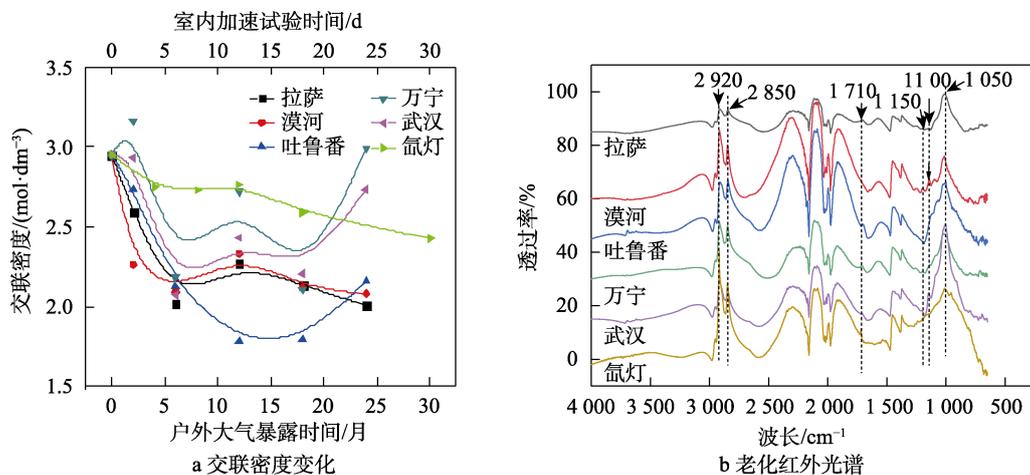


图 3 室内外 EPDM 化学结构性能变化

Fig.3 Variation of chemical structure of EPDM during indoor and outdoor aging test: a) crosslinking density; b) infrared spectrum

似, EPDM 交联密度持续下降。可能是因为室内氙灯加速老化试验与拉萨大气暴露试验中, 橡胶分子链段以光降解为主; 而漠河地区高寒特点, 使得分子链段收缩、柔顺性降低, 链段发生降解。吐鲁番、万宁、武汉地区 EPDM 交联密度先下降、后上升。根据自由基反应机理, 橡胶分子链段在光、热作用下断键产生自由基, 随着自由基增多, 自由基相互结合, 反而引发交联密度增加。EPDM 交联密度变化特点与力学性能对应, 进一步阐释其分子链段存在交联-降解竞争机制。

EPDM 室外老化 12 个月, 室内老化 30 d 的红外光谱如图 3b 所示。由于 EPDM 是由乙烯、丙烯等聚合而成, 分子链主要基团是甲基与亚甲基。可以看出, EPDM 室内外老化红外光谱中, 都存在甲基、亚甲基基础峰, 其中 2960 cm^{-1} 是甲基的 —C—H 不对称伸缩振动峰 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, 2920 cm^{-1} 对应于亚甲基碳氢键的不对称伸缩振动 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ ^[16-17]。

EPDM 在氙灯、武汉、万宁、吐鲁番、拉萨地区老化后, 在 $1710\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ 处产生较明显的羰基振动峰, 对应二酮 —C=O—C=O— 的伸缩振动峰; 在 1246 cm^{-1} 处有微弱峰对应 —C—O— 伸缩振动峰, 因此 1710 cm^{-1} 处的波峰也可能是脂肪族饱和酸的羰基 C=O 振动峰, 说明可能有羧酸存在。漠河红外光谱 $1710\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ 处没有明显的羰基振动峰, 表明其老化产物并不显著。

不同之处在于, 漠河、万宁、武汉在 1050 、 1100 、 1150 cm^{-1} 等处明显有连续多个波峰存在, 分别对应伯醇 $\text{—CH}_2\text{—OH}$, 仲醇 —CH—OH 、叔醇 —C—OH 等振动峰。说明橡胶在老化过程中, 生成醇等含羟基的物质。万宁为热带季风气候, 降雨充沛, 全年高温高湿。武汉地区湿度、降雨也较丰富, 这些地区水对橡胶老化作用明显, 老化产物中更易生成羟基。拉萨、吐鲁番等地, $1050\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ 处则没有明显连续波峰, 表明老化产物羟基并不明显, 这可能与拉萨、吐鲁番地区干旱少雨有关。根据红外光谱分析, 室内氙灯加速老化试验与拉萨、吐鲁番地区老化产物接近。

综合以上 EPDM 表观、力学性能变化及化学结构变化, 认为 EPDM 室内氙灯加速老化试验与拉萨地区自然大气暴露试验具有较高的相关性, 其各项老化行为规律较接近。漠河地区虽然与室内具有类似的力学性能变化规律, 但其红外光谱表明其性能下降并非因为明显的光老化。吐鲁番地区更多考量热对于断键的交联促进作用。万宁、武汉等地区则需要考量水参与了老化过程。

2.3 相关性计算

上述数据已经通过力学性能、化学结构等角度定性分析了 EPDM 在室内氙灯环境及户外自然大气暴露环境下老化失效行为的趋同程度。为了定量计算室

内氙灯环境对户外大气暴露环境的模拟性, 通过式 (3) 计算灰色关联度对比了 EPDM 室内外老化性能数据间趋同程度, 结果如图 4 所示。

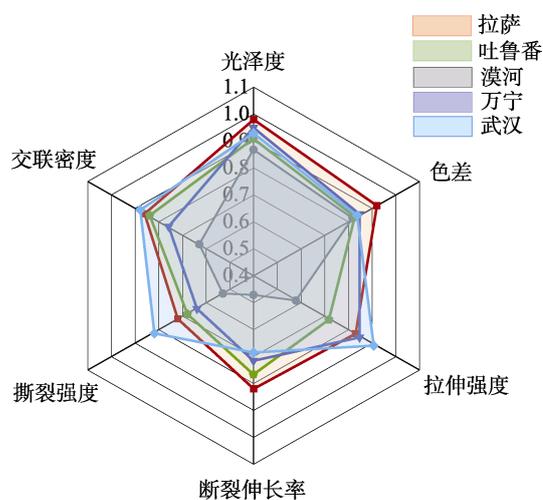


图 4 EPDM 室内外老化性能数据间灰色关联度
Fig.4 Correlation between the aging performances of EPDM during indoor and outdoor aging test grey relational degree

结果表明, EPDM 在光泽度、色差等指标显示出较高的室内外关联度, 而力学性能指标则相关度较低。这可能是因为暴晒 2 a 过程中, EPDM 表观性能变化规律较明显, 规律性较强, 而力学性能、化学结构等数据离散性大。对比图 4 中六边形面积, 认为室内氙灯老化试验与拉萨地区自然大气暴露试验相关性最高, 该结果与上述定性分析 EPDM 室内外老化行为的结论一致。

2.4 基于失光率的加速性分析

对于高分子材料而言, 选择不同评价指标, 得到加速比结果并不相同。通过上文对 EPDM 在室内外试验环境的老化行为分析, 认为大气暴露 2 a 的 EPDM 尚处于老化前期阶段, 其力学性能变化规律并不明显, 而短试验周期内 EPDM 老化主要发生在表观, 光泽度变化显著, 如图 5 所示。针对该情况, 本文以光泽度的变化率 (失光率) 作为指标, 探讨一种加速比计算方法。EPDM 表观加速老化过程的本质是分子反应速度更快, 因此进一步从分子动力学模型角度探究加速比。

EPDM 表面失光过程是表层分子链段逐渐降解的系列过程。Calvini 等^[18]认为, 材料老化的反应速率与未老化部分面积有关。材料未老化部位会呈活性, 仍然具有失光的概率, 而已老化的部分则失去活性不再继续劣化。这是因为 EPDM 在老化试验过程中样品表面各处受到环境应力是均匀的, 可以假设 EPDM 表面已经老化部分不再参与环境反应, 而未老化部分各处链段降解发生的概率 K 相同。因此, 老化速率与未老化部分面积呈正比。因此, EPDM 失光速率为:

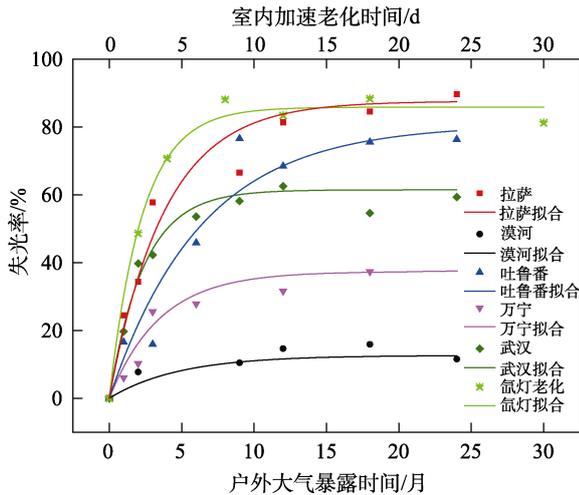


图 5 室内外 EPDM 失光率变化
Fig.5 The acceleration ratio based on the light loss rate

$$\frac{dA}{dt} = \nu = KS_1 \quad (4)$$

式中: A 为材料老化部分面积; ν 为反应速率; K 为老化反应发生概率; S_1 为未老化的面积。

老化部分面积 A 与未老化部分面积 S_1 , 其总和为样品表面有效面积 N , 如公式 (5) 所示。

$$S_1 = N - A \quad (5)$$

式中: N 为材料本身的有效面积。

EPDM 表面的老化速率并不是恒定的, 随着降解的进行, 反应速率是一个动态的过程, 剩余活性面积减小, 反应速率也将下降, 如公式 (6) 所示。

$$\frac{dA}{dt} = KS_1 = K(N - A) \quad (6)$$

当 $N \gg A$, 即在老化初期, 样品面积远远大于老化部分面积 A , A 可以忽略, 解方程 (6) 结果为:

$$A = KNt \quad (7)$$

当 $N > A$, 即不能忽略老化部分面积, 方程为一阶动力学方程, 解方程 (6) 结果为:

$$A = N(1 - e^{-Kt}) \quad (8)$$

$$A = N - Ne^{-Kt} \quad (9)$$

式中: N 的物理含义为反应阈值, 解释为 EPDM 在环境作用下可能达到的最大老化程度; K 为材料受到环境影响的反应活性。

采用该指数方程, 拟合失光率的变化规律曲线, 如式(10)~(15)所示。

$$\text{拉萨: } Y = 87.568 - 87.568e^{-0.261 4t}, R^2 = 0.967 92 \quad (10)$$

$$\text{漠河: } Y = 12.626 - 12.626e^{-0.028 4t}, R^2 = 0.787 18 \quad (11)$$

$$\text{吐鲁: } Y = 80.684 - 80.684e^{-0.157 8t}, R^2 = 0.931 15 \quad (12)$$

$$\text{万宁: } Y = 37.343 - 37.343e^{-0.285 6t}, R^2 = 0.925 15 \quad (13)$$

$$\text{武汉: } Y = 61.450 - 61.450e^{-0.419 9t}, R^2 = 0.974 60 \quad (14)$$

$$\text{氙灯: } Y = 85.811 - 85.811e^{-0.435 4t}, R^2 = 0.990 78 \quad (15)$$

式中: Y 为失光率; t 为时间。

本文选择通过方程参数 K , 即材料老化速率, 按照式 (16) 计算氙灯加速老化试验相对于各典型地区自然大气暴露试验的加速比。

$$a = K_{\text{氙灯}} / K_{\text{户外}} \times 30 \quad (16)$$

式中: a 为基于失光率的加速比; 30 为室内取样周期与室外取样周期的时间倍率。

由于漠河地区失光率一阶动力学方程拟合效果并非显著, 表明其失光率变化规律与其他地方并不一致, 因此不参与加速比计算。相对于拉萨、吐鲁番、万宁、武汉地区的自然环境试验而言, 氙灯加速老化试验的加速比结果如图 6 所示, 分别约为 43、82、45、31。

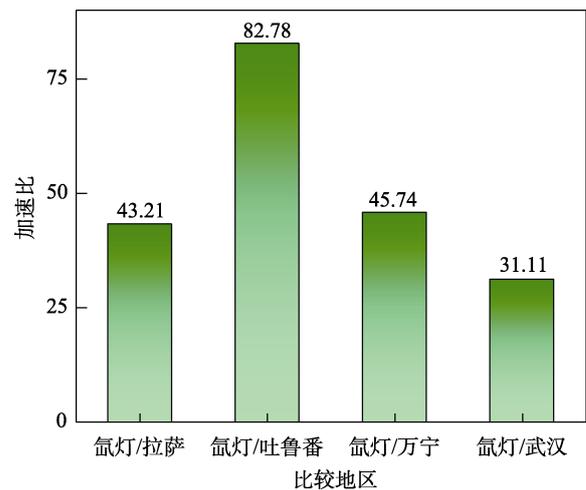


图 6 基于失光率变化后期的加速比
Fig.6 The acceleration factor based on the light loss

3 结论

本文通过开展氙灯加速老化试验及在户外拉萨、漠河、吐鲁番、万宁、武汉等站点进行自然大气暴露试验, 探究了 EPDM 室内外环境试验老化行为规律及相关性。

定性分析 EPDM 室内外老化过程性能变化规律为: 光泽度在初期迅速下降, 后期趋于稳定; 色差在老化初期上升, 后期逐渐下降; 撕裂与拉伸强度、交联密度变化规律在氙灯加速老化试验与拉萨、漠河地区大气暴露试验中相似, 波动性上升后总体表现出下降。老化产物分析进一步表明, EPDM 氙灯加速老化试验与拉萨地区户外大气暴露试验相关度最高, 都是光老化产生的羰基; 而 EPDM 在水较为丰富的万宁、武汉、漠河地区产生有羟基。

灰色关联模型定量计算表明,氙灯加速老化试验与拉萨大气暴露试验关联度最高。基于一阶动力学方程分析 EPDM 室内外老化过程得到指数方程。基于失光反应速率,得到了氙灯加速老化试验相对于拉萨、吐鲁番、万宁、武汉地区的加速比。

参考文献:

- [1] 梁星才. 材料和产品大气暴露与人工加速试验相关性的探讨意见[J]. 环境技术, 2001, 19(5): 19-23.
LIANG Xing-cai. Research on Correlation of the Artificially Accelerated Test of Material and Products with the Weathering Exposure Tests[J]. Environmental Technology, 2001, 19(5): 19-23.
- [2] 李务平, 穆永忻. 橡胶材料在湿热、亚湿热、高原地区的自然大气暴露及人工加速试验相关性初步探讨[C]//第二届中美材料环境腐蚀与老化试验学术研讨会论文集. 上海: [出版者不详], 2002.
LI Wu-ping, MU Yong-xin. Preliminary Discussion on the Correlation Between Natural Atmospheric Exposure and Artificial Accelerated Test of Rubber Materials in Humid Heat, Sub Humid Heat and Plateau Areas[C]//Proceedings of the 2nd Sino-American Academic Symposium on Environment Corrosion and Aging Test of Materials. Shanghai: [s. n.], 2002.
- [3] 吴德权, 高瑾, 卢琳, 等. 三元乙丙橡胶老化与气候关联性及其老化程度全国分布预测[J]. 工程科学学报, 2016, 38(10): 1438-1446.
WU De-quan, GAO Jin, LU Lin, et al. Correlation between EPDM Aging Properties and Climate as Well as Prediction of the Distribution of EPDM Aging Degree in China[J]. Chinese Journal of Engineering, 2016, 38(10): 1438-1446.
- [4] SAMESHIMA H, MITSUHASHI K, SUGA S. Correlation and Acceleration of a Geer Oven Test to Natural Exposure[J]. Polymer Testing, 2005, 24(3): 346-357.
- [5] 汪轩义, 王光雍, 屈祖玉, 等. 我国典型地区大气腐蚀性的综合评价[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1996, 8(1): 79-83.
WANG Xuan-yi, WANG Guang-yong, QU Zu-yu, et al. The Fuzzy Comprehensive Assessment of Atmospheric Corrosivity in some Typical Areas in China[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1996, 8(1): 79-83.
- [6] 黄庆东, 梁滔, 魏绪玲, 等. 国内外乙丙橡胶技术进展 II. 生产技术及应用进展[J]. 合成橡胶工业, 2014, 37(2): 154-158.
HUANG Qing-dong, LIANG Tao, WEI Xu-ling, et al. Technology Progress in Ethylene-Propylene Rubber at Home and Abroad II. Progress in Production Technology and Application[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2014, 37(2): 154-158.
- [7] CHAILAN J F, BOITEUX G, CHAUCHARD J, et al. Viscoelastic and Dielectric Study of Thermally Aged Ethylene-Propylene Diene Monomer (EPDM) Com- pounds[J]. Polymer Degradation and Stability, 1995, 47(3): 397-403.
- [8] ASSINK R A, GILLEN K T, SANDERSON B. Monitoring the Degradation of a Thermally Aged EPDM Terpolymer by ¹H NMR Relaxation Measurements of Solvent Swelled Samples[J]. Polymer, 2002, 43(4): 1349-1355.
- [9] TOMER N S, DELOR-JESTIN F, SINGH R P, et al. Cross-Linking Assessment after Accelerated Ageing of Ethylene Propylene Diene Monomer Rubber[J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92(3): 457-463.
- [10] CHOU H W, HUANG J S, LIN S T. Effects of Thermal Aging on Fatigue of Carbon Black-Reinforced EPDM Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 103(2): 1244-1251.
- [11] 杨璇, 高瑾, 李晓刚, 等. EPDM 橡胶海洋大气环境室内外表面老化性能的对比研究[J]. 北京科技大学学报, 2011, 33(10): 1270-1274.
YANG Xuan, GAO Jin, LI Xiao-gang, et al. Comparative Study on Indoor and Outdoor Apparent Aging Properties of EPDM in the Marine Atmospheric Environment[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2011, 33(10): 1270-1274.
- [12] 张法源. 16 种实用配方硫化胶长期室内自然老化压缩永久变形变化及预测[J]. 特种橡胶制品, 2002, 23(4): 56-60.
ZHANG Fa-yuan. Compression Set Change and Its Prediction of 16 Kinds of Practical Formulation Vulcanizates for Long-Term Indoor Natural Ageing[J]. Special Purpose Rubber Products, 2002, 23(4): 56-60.
- [13] AIMURA Y, WADA N. Reference Materials for Weathering Tests on Rubber Products[J]. Polymer Testing, 2006, 25(2): 166-175.
- [14] LARCHÉ J F, BUSSIÈRE P O, GARDETTE J L. Characterisation of Accelerated Ageing Devices for Prediction of the Service Life of Acrylic-Melamine/Urethane Thermosets[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(8): 1530-1536.
- [15] WU De-quan, ZHANG Da-wei, LIU Shao-peng, et al. Prediction of Polycarbonate Degradation in Natural Atmospheric Environment of China Based on BP-ANN Model with Screened Environmental Factors[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 399: 125878.
- [16] FRANÇOIS-HEUDE A, RICHAUD E, DESNOUX E, et al. Influence of Temperature, UV-Light Wavelength and Intensity on Polypropylene Photothermal Oxidation[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 100: 10-20.
- [17] MARIA R, RODE K, BRÜLL R, et al. Monitoring the Influence of Different Weathering Conditions on Polyethylene Pipes by IR-Microscopy[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(10): 1901-1910.
- [18] CALVINI P. The Influence of Levelling-off Degree of Polymerisation on the Kinetics of Cellulose Degradation[J]. Cellulose, 2005, 12(4): 445-447.

责任编辑: 刘世忠