

文章编号:1673-2812(2019)01-0096-07

三元乙丙橡胶的紫外光老化机理

李志辉, 杨 慧, 王相鹏, 丁 玲, 钟建永, 梁梨花, 邹友思
(厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005)

【摘要】 利用紫外老化箱对三元乙丙橡胶(EPDM)进行紫外光老化试验,采用核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)与傅里叶红外光谱(FT-IR)两种表征方法,追踪 EPDM 紫外光老化过程的化学结构变化,探讨了 EPDM 的老化机理。结果表明:EPDM 的紫外光老化始于第 3 单体中活泼氢的断裂,氧化生成含氧产物,进而影响整个分子链。EPDM 的抗紫外光老化性能较差,随着老化时间的延长,第 3 单体中的活泼氢的含量迅速减小,羰基含量呈现非线性增加。EPDM 在紫外光老化过程中发生 Norrish II 型光化学反应,生成了端烯烃结构。老化过程中生成了醇、酮、酯和烯烃等多种产物。以羰基相对亚甲基的吸光度 A_{1715}/A_{1464} 来表征老化程度,建立了本实验条件下的老化方程。

【关键词】 三元乙丙橡胶(EPDM); 紫外光老化; 老化机理; $^1\text{H-NMR}$; FT-IR
中图分类号:O 631 文献标识码:A DOI:10.14136/j.cnki.issn 1673-2812 2019 01 018

UV Aging Mechanism of Ethylene-Propylene-Diene Monomer

LI Zhihui, YANG Hui, WANG Xiangpeng, DING Ling, ZHONG Jianyong,
LIANG Lihua, ZOU Yousi
(College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

【Abstract】 Ultraviolet (UV) aging chamber was used to carry out the UV aging test for ethylene-propylene-diene monomer (EPDM). Chemical structure evolution of the EPDM in the UV aging process were studied by means of two characterizations: $^1\text{H-NMR}$ and FT-IR. Based on the above EPDM aging mechanism was discussed. The results showed that the UV aging of EPDM began with the breakage of the active hydrogen in the diene monomer, which was then oxidized to oxygen-containing products, and spread to the whole molecular chain. EPDM had poor anti-UV aging performance, the content of active hydrogen in the diene monomer decreased rapidly and the content of carbonyl increased nonlinearly, as the aging time extended. Norrish II type photochemical reaction was detected during the UV aging of EPDM, and the olefin was produced in that reaction. Alcohols, ketones, esters, carboxylic acids, anhydrides and olefins were produced during the UV aging of EPDM. The degree of aging was characterized by the ratio of the absorbance of the carbonyl group to that of the methylene group, A_{1715}/A_{1464} . The aging equation was established under the experimental conditions.

【Key words】 copolymer of ethylene-propylene-diene monomer(EPDM); UV aging; aging mechanism; $^1\text{H-NMR}$; FT-IR

1 前言

三元乙丙橡胶(ethylene-propylene-diene monomer, EPDM)是橡胶制品工业中重要的原材料,因其主链的饱和结构特征,而具有优异的耐天候、耐臭氧、耐热、耐水、耐酸碱老化以及优良的电绝缘性和弹

性等,其制品广泛应用于汽车领域、建筑领域、工业制品、塑料改性和电线电缆领域等^[1]。

高分子材料在生产加工、储存和使用过程中,受光、热、氧等外界因素的作用,化学结构会发生变化,致使材料的外观^[2]、力学性能^[3]、电性能等发生变化,EPDM 也不例外^[4]。因此,研究 EPDM 的老化行为,对开发防老化技术,提高其抗老化性能,延长使用寿命

收稿日期:2017-06-06;修订日期:2017-08-10

作者简介:李志辉(1992-),男,硕士研究生,主要从事乙丙橡胶老化方面的研究。E-mail:576253551@qq.com。

通讯作者:邹友思,教授,E-mail:yszou@xmu.edu.cn。

具有重要意义。目前,国内外对 EPDM 老化的研究主要集中在力学性能和表观老化行为^[5,6],对老化机理的研究较少。紫外光中部分波长的能量与 EPDM 中主要的化学键键能相近,所以 EPDM 吸收相应能量的紫外光会导致其化学键断裂,从而发生老化和降解,使其物理力学性能变差,最终失去使用价值^[7]。

本研究以目前工业上使用最多的第 3 单体为 5-亚乙基-2-降冰片烯(5-ethylidene-2-norbornene, ENB)的 E 型 EPDM 为原料,对其进行紫外光老化研究,通过¹H-NMR 与 FT-IR 两种表征方法,追踪 EPDM 在老化过程中的化学结构变化,探讨 EPDM 生胶的紫外光老化机理。

2 实验部分

2.1 实验材料

EPDM 生胶(3110M, 门尼粘度 78, 乙烯含量 56%, ENB 含量 5.0%);环己烷、甲醇,分析纯;氘代三氯甲烷(CDCl₃)(D>99.8%, TMS:0.03%);氘代二甲亚砜(DMSO)(D>99.8%, TMS:0.03%)。

2.2 实验设备及仪器

ZWLH-5 型紫外老化箱(照射功率 500 W, 光照强度(3.0±0.4) mW/cm²);DZF-6020 型真空干燥箱;Nicolet Avatar iS10 型 FT-IR 红外光谱仪;Bruker Avance 400MHz 型核磁共振波谱仪。

2.3 试样制备与老化实验

将 EPDM 生胶溶于环己烷溶液中,再用甲醇溶液沉淀,过滤干燥后得到纯 EPDM。将提纯后的 EPDM 用环己烷配成 0.04g/ml 的溶液,将溶液滴到干净的玻璃片上,60℃下真空干燥 24h 得到厚度约为 100~150μm 的试样。

根据 GB/T 14522-2008^[8],将试样置于紫外老化箱中进行老化实验,试样与紫外灯管的距离为 25cm。

2.4 测试与表征

采用衰减全反射技术(Attenuated Total Reflection, ATR)对不同紫外光老化时间的试样表面进行红外光谱测试,扫描范围为 525~4000cm⁻¹。

采用¹H-NMR 仪,对不同紫外老化时间的试样进行测试,共振频率为 400 MHz,溶剂为氘代三氯甲烷,内标为四甲基硅烷(tetramethylsilane, TMS)。

3 结果与讨论

3.1 ¹H-NMR 表征

图 1 为 EPDM 的化学结构及¹H-NMR 谱图,从

图可见,EPDM 由乙烯、丙烯和少量第 3 单体共聚而成。从化学结构分析,EPDM 侧链上含有不饱和碳碳双键,其 α-H 易受光、热、氧等条件的影响而发生老化。此外,主链中叔碳上的碳氢键也易在紫外光的作用下断裂。图中,δ=0.02 处为内标 TMS 的特征峰,δ=7.28 处为溶剂 CDCl₃ 的特征峰,δ=0.85 处为甲基的特征峰,δ=1.27 处为亚甲基的特征峰,δ=1.56 处为次甲基的特征峰,δ=5.25 处为 ENB 单元中烯氢的特征峰,δ=2.13~2.05、2.15 和 2.40 处分别归属为 ENB 单元中 H_d、H_e 和 H_f 的特征峰^[9]。

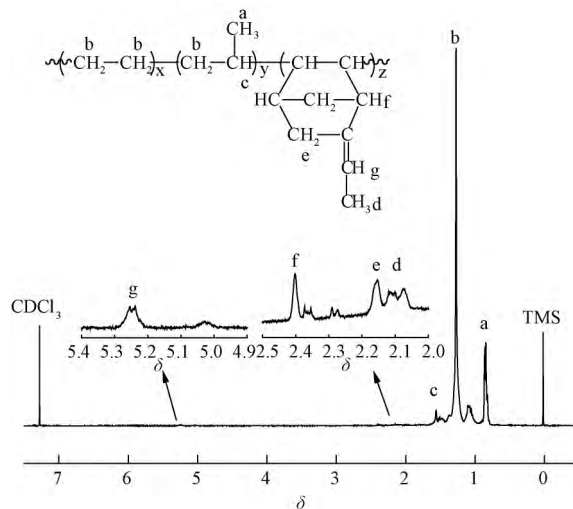


图 1 EPDM 的化学结构及¹H-NMR 谱图
Fig.1 Chemical structure and ¹H-NMR spectrum of EPDM (without aging)

图 2(a)为紫外光老化过程¹H-NMR 谱图的整体变化情况图,图 2(b)~(d)为图 2(a)的局部放大图。从图 2(b)中可见,EDPM 在紫外光下老化 1h 后 δ 在 2.13~2.05、2.15 和 2.40 处的特征峰基本消失,说明碳碳双键的 α-H 已经发生反应,紫外光对第 3 单体的影响较明显。老化 0.5h 后 δ=2.37 处的特征峰增强,这说明 EPDM 发生氧化,生成了羰基产物^[10]。老化 4h 后在 δ=2.15 处出现了新的特征峰,且 δ=2.15 为单峰,δ=2.37 为三重峰,分析谱峰的特征可知,老化过程中生成了甲基酮结构。随着老化过程的进行,特征峰的强度增强,羰基含量增加。老化 6h 后在 δ=2.06 处出现新的质子峰,但不明显,老化 8h 后较明显。结合图 2(c)中 δ=5.0 处双键形成的时间可知该质子峰为老化过程中生成的碳碳双键 α-H 的特征峰。老化 36h 后在 δ=2.40 附近出现不对称的多重峰,这说明老化过程生成了多种羰基产物,可能包含:酮类、醛类、酯类、羧酸类和酸酐类产物等。

从图 2(c)中可见,ENB 中烯氢(δ=5.25)的特征峰在老化 1h 后消失,消失时间与碳碳双键 α-H(δ=2.13~2.05、2.15 和 2.40)的特征峰的消失时间基本

相同。老化 6h 后在 $\delta=5.0$ 和 5.83 处出现新的烯氢特征峰,并随着老化时间的延长逐渐增强。老化 36h 后可以明显地看到 $\delta=5.0$ 处的烯氢信号,根据峰的特征分析,老化过程生成了端烯烃结构。图 2(d)中,未老化试样在 $\delta=1.56$ 处的特征峰为 EPDM 主链上叔氢的特征峰,老化 0.5h 后特征峰位移至 $\delta=1.58$ 处,

这是因为老化生成的酮的 $\beta\text{-H}(\delta=1.60)$ 使特征峰峰形变宽,导致特征峰的左移。老化 6h 后 $\delta=1.58$ 处的特征峰开始减弱,与其对应的图 2(c)中 6h 开始出现烯氢($\delta=5.0$)的信号,说明老化 6h 后可能发生了新的老化反应,这与 Delprat 等^[11]研究乙丙共聚物光氧老化的结果相似。

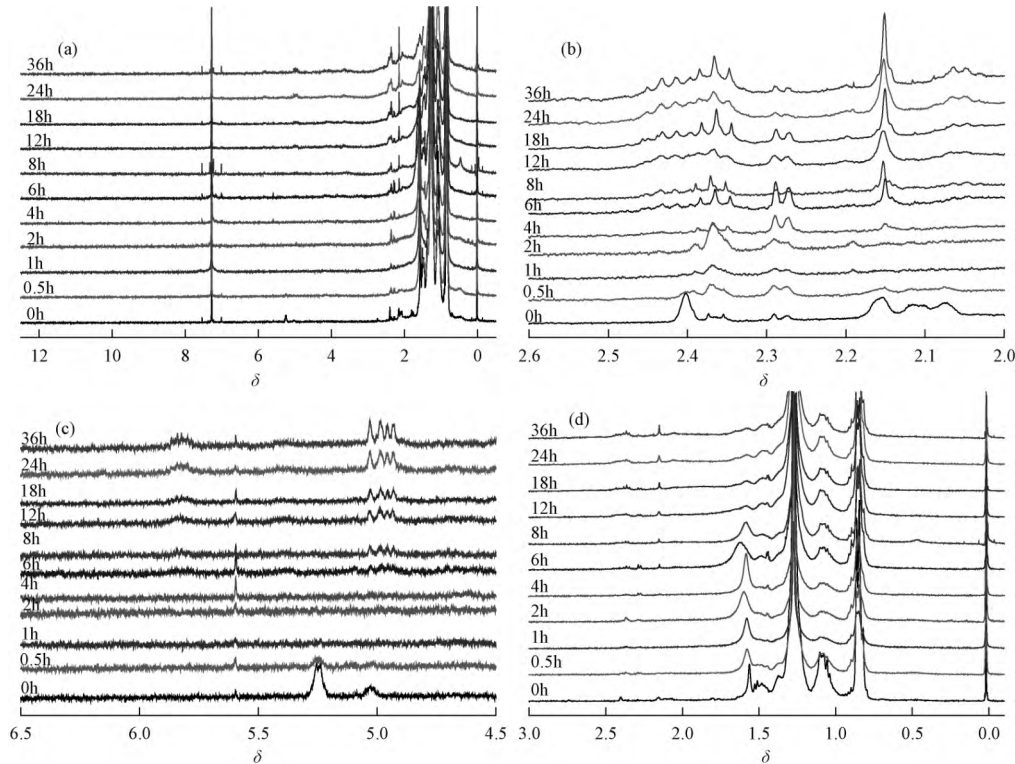


图 2 老化过程 EPDM 的 ¹H-NMR 谱图变化 (a)整体图;(b)–(d)局部放大图

Fig.2 Changes in ¹H-NMR spectra for EPDM during aging (a)plates; (b)–(d) drawing of partial enlargement

将 EPDM 在紫外光下分别老化 2,5,10,15,20 和 30min,对老化后的试样进行 ¹H-NMR 表征,结果见图 3。图中可见,随着老化时间的延长,烯氢和碳碳双键 $\alpha\text{-H}$ 的特征峰强度逐渐减弱,说明 ENB 中烯氢和碳碳双键 $\alpha\text{-H}$ 的含量在老化过程中逐渐减少。

ENB 中烯氢的相对含量由 $\delta=5.25$ 的峰面积除以 $\delta=0.85$ (以含量稳定的甲基为内标)的峰面积得到,以烯氢的相对含量 $[\delta 5.25]/[\delta 0.85]$ 对老化时间 t 作图并进行线性拟合得到拟合曲线,如图 4 所示。从图可见,烯氢的相对含量随老化时间的延长而降低,拟合曲线的相关系数 $R^2=0.9612$,可见烯氢的相对含量与老化时间具有较好的线性相关性。将 $Y=0$ 代入图 4 中拟合的方程得到 $t=90.9\text{min}$,可推算出老化 90.9min 后烯氢完全反应,从图 2(c)可以看到老化 2h 的 ¹H-NMR 谱图上已经没有烯氢的信号。EPDM 中含有 0.5%~9.0%的不饱和度,而来自第 3 单体 ENB 的不饱和度是形成硫化网络的重要来源^[12]。所以生胶在储存和生产使用过程中均需防紫外光。

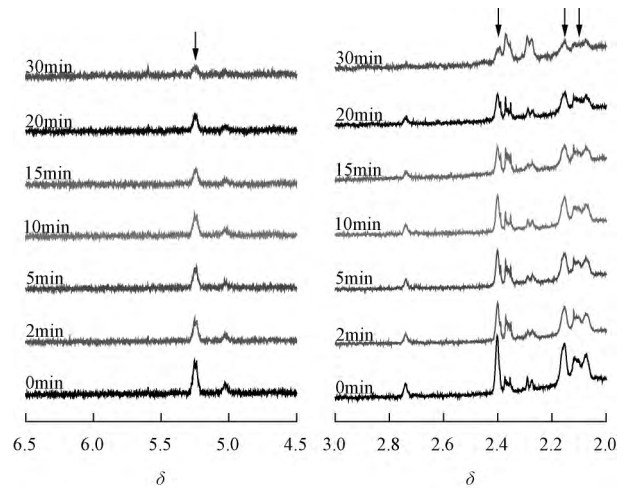


图 3 短时间紫外光老化 EPDM 的 ¹H-NMR 谱图变化图

Fig.3 Changes in ¹H-NMR spectra of short time UV aged EPDM

图 5 为紫外光老化 36 h 后 EPDM 的 ¹H-NMR 谱图,图中 $\delta=2.51$ 和 3.35 处为溶剂 DMSO 的特征峰。 $\delta=12.0$ 处为羧基 H 的特征峰,这说明 EPDM 在紫外光老化过程中生成了羧酸。

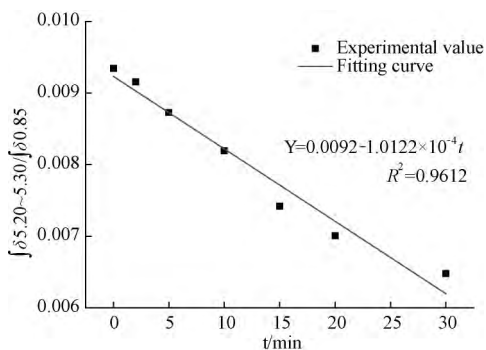


图4 ENB中烯氢相对含量随老化时间的变化曲线图
Fig.4 Changes in relative content of alkene-hydrogen for ENB with time of aging

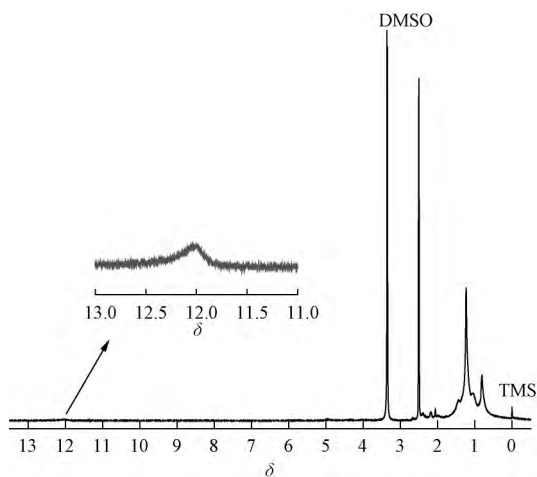


图5 老化36h后EPDM的¹H-NMR谱图
Fig.5 ¹H-NMR spectrum of EPDM after 36 hours aging

3.2 FT-IR 表征

图6为紫外光老化过程中EPDM的FTIR谱图，从图中可以观察到未老化的EPDM(0h)有5个特征

峰，其中2919和2850cm⁻¹处分别对应于EPDM主链上亚甲基中C-H的不对称伸缩振动和对称伸缩振动；1464cm⁻¹处对应于亚甲基的弯曲振动和甲基的不对称弯曲振动；1376cm⁻¹处为甲基的对称弯曲振动；720cm⁻¹处为EPDM主链上(CH₂)_n(n>4)的面内摇摆振动^[13]。老化0.5h后在1715cm⁻¹处出现了羰基的特征吸收峰^[14]，可见EPDM发生了氧化反应，且吸收峰的强度随老化时间的延长而增强，说明EPDM在老化过程中其表面的羰基含量随老化的进行而不断增加，FT-IR结果与¹H-NMR一致。老化后期吸收峰向低波数位移至1712cm⁻¹处，说明老化过程可能生成了共轭结构，导致吸收峰的右移。

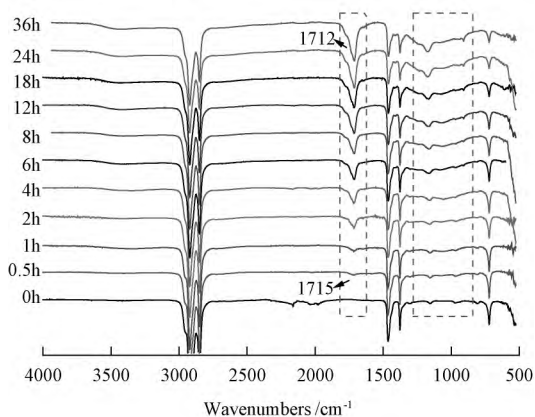


图6 紫外光老化过程EPDM的红外谱图
Fig.6 Changes in FT-IR spectra of EPDM during UV aging

图7为紫外光老化过程中EPDM的红外光谱局部放大图。由图可知，老化1h后在1646和909cm⁻¹处出现新的吸收峰，1646cm⁻¹处为C=C的伸缩振动

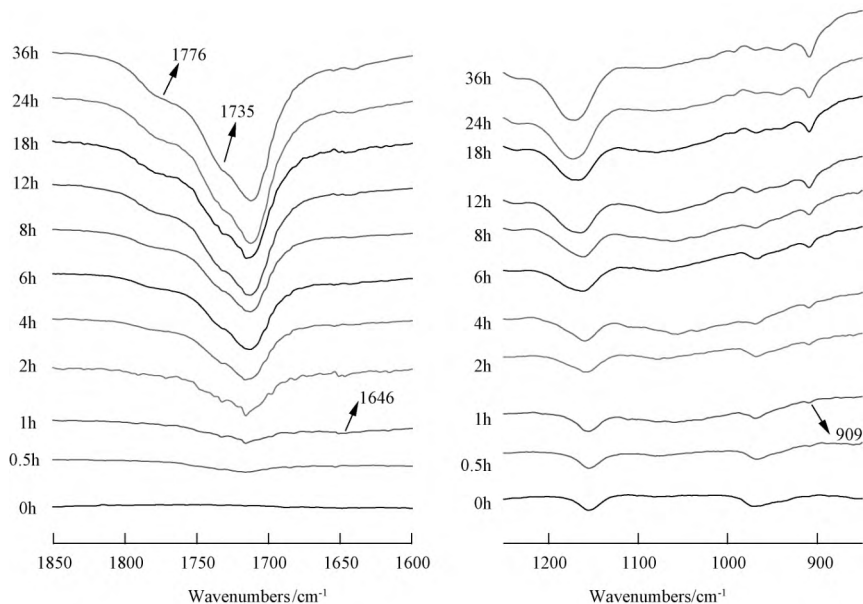


图7 紫外光老化过程EPDM的红外光谱局部放大图
Fig.7 Magnified FT-IR spectra of EPDM with time of aging (in detail)

吸收峰, 909cm^{-1} 处对应于 $=\text{CH}_2$ 中 C-H 的面外弯曲振动。这证明老化过程有 $=\text{CH}_2$ (端烯烃) 结构生成, 且随老化的进行其含量逐渐增加, 这结果与 $^1\text{H-NMR}$ 相似。然而在 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中端烯烃的信号在老化 6 h 后才被观测到, 这可能是因为老化使试样在氘代三氯甲烷中的溶解度降低, 从而影响 $^1\text{H-NMR}$ 的出峰。而红外光谱中 909cm^{-1} 处的端烯烃 $=\text{CH}_2$ 的面外弯曲吸收峰为强吸收峰, 含量较少时也能观测到。这可能是老化生成的醇类产物脱去一分子水形成碳碳双键。老化后期, 羰基吸收峰出现 1735cm^{-1} 处和 1776cm^{-1} 处两个肩峰, 证明了酯类及酸酐老化产物的生成。

图 8 为紫外光老化前期羟基振动区的 FTIR 图, 由图可知老化 5min 后在 $3648, 3612$ 和 3565cm^{-1} 处出现 3 个游离的羟基伸缩振动吸收峰, 证明羟基老化产物的生成。老化 10min 后 3550cm^{-1} 处出现了氢过氧化物中羟基的吸收峰^[15], 证明老化初期生成了氢过氧化物。

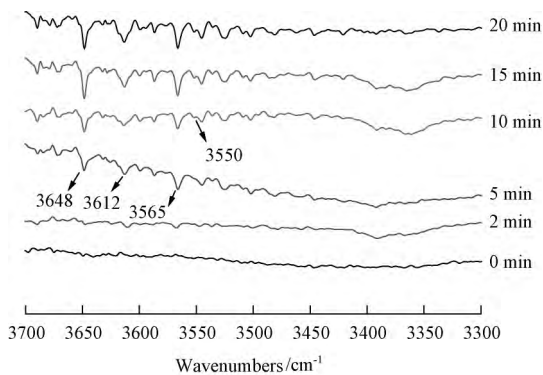


图 8 紫外光老化前期羟基振动区的红外光谱图

Fig.8 FT-IR spectra of hydroxyl region in the early stage of UV aging

以羰基相对亚甲基的吸光度 A_{1715}/A_{1464} 来表征 EPDM 的老化程度, 其中 A_{1715} 和 A_{1464} 分别表示波数在 1715 和 1464cm^{-1} 处的吸光度。以 A_{1715}/A_{1464} 对老化时间作图, 得到图 9。由图可知, 老化前期 $A_{1715}/$

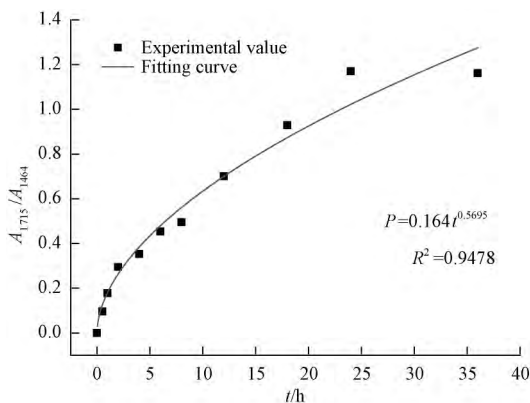


图 9 老化过程中吸光度 A_{1715}/A_{1464} 的变化

Fig.9 Changes in absorbance for A_{1715}/A_{1464} in the process of aging

A_{1464} 急剧增大, 老化后期变化则较为平缓。可知, 老化前期主要发生氧化反应, 因此羰基含量在此阶段增加较快, 后期酮发生降解反应, 羰基含量的变化趋于平缓。 A_{1715}/A_{1464} 随老化时间呈非线性变化, 对其进行非线性拟合得到拟合曲线, 相关系数 $R^2 = 0.9478$ 。由此得到本实验条件下 EPDM 在紫外光老化过程中羰基相对亚甲基的吸光度 A_{1715}/A_{1464} 随老化时间变化的老化方程:

$$P = 0.164 \cdot t^{0.5695} \quad (1)$$

式中, P 为羰基相对亚甲基的吸光度 A_{1715}/A_{1464} ; t 为老化时间。 P 值越大, 羰基相对含量越高, 老化越严重。

3.3 老化机理

根据上述 $^1\text{H-NMR}$ 与 FT-IR 的表征结果, 得到 EPDM 主链可能的紫外光老化机理如图 10 所示。EPDM 主链的老化从丙烯单元的叔氢开始, 首先生成氢过氧化物, 然后分解生成烷氧自由基, 再发生 β -断裂生成酮, 酮在紫外光的照射下重排生成新的酮和烯烃, 新生成的酮又可以发生重排反应。从开始老化到老化 8 h, 试样在氘代三氯甲烷中的溶解度逐渐减小, 说明 EPDM 发生了交联反应。老化 8 h 后试样开始变软发黏, 说明 EPDM 主链开始发生降解反应, 分子量降低。老化过程生成了醇、酮、酯、羧酸和酸酐等含氧老化产物。图 11 中反应式(1)~(5)分别表示老化过程中生成酯、醇、烯烃、羧酸、酸酐的可能反应。

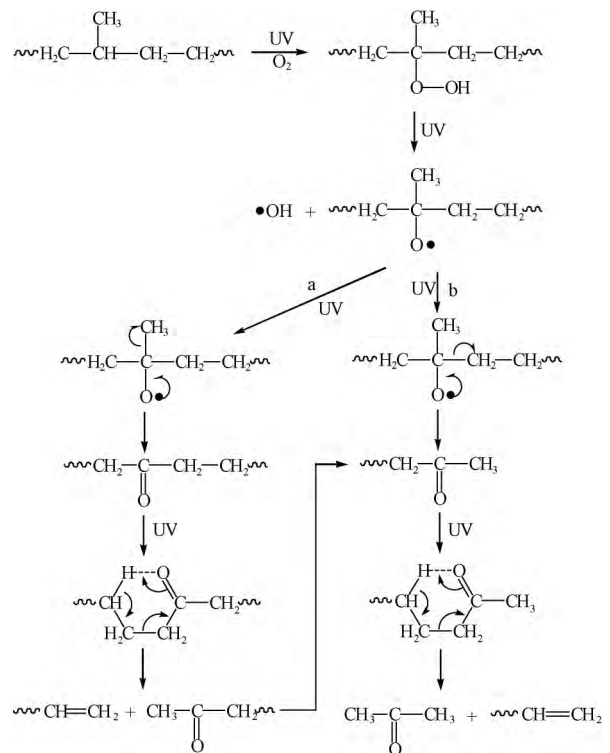


图 10 EPDM 主链的紫外光老化机理示意图

Fig.10 UV aging mechanism for EPDM backbone

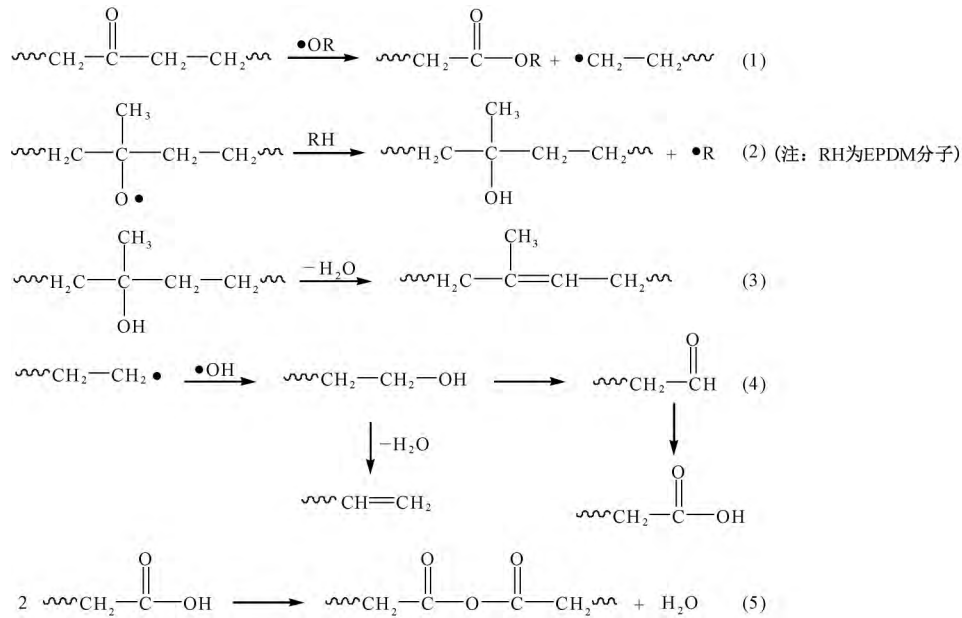


图 11 老化过程中生成酯、醇、烯烃、羧酸和酸酐的反应式

Fig.11 Formation reactions for ester, alcohol, olefin, carboxylic acid and anhydride in the process of aging

4 结 论

1. EPDM 在紫外光老化过程中首先生成氢过氧化物,再进一步老化生成其他含氧产物进而影响整个分子链。随着老化时间的延长,碳碳双键迅速反应,甲基酮含量逐渐增加,分子链先发生交联而后降解,试样变软发粘,老化 6h 生成烯烃,含量逐渐增加。老化过程还生成了醇、酯和酸酐类产品。EPDDM 的抗紫外光老化性能较差,其生胶在储存和生产使用过程中均需防紫外光。

2. 以羰基相对亚甲基的吸光度 A_{1715}/A_{1464} 来表征 EPDM 的老化程度,建立了本实验条件下的紫外光老化方程: $P=0.164 \cdot t^{0.5695} (R^2=0.9478)$ 。

参 考 文 献

[1] 黄庆东,梁滔,魏绪玲,等.国内外乙丙橡胶技术进展 II.生产技术与应用进展[J].合成橡胶工业,2014,37(2):154~158.
 [2] 曹开江,吴广宁,张依强,等.纳米颗粒对聚酰亚胺膜老化特性的影响[J].材料科学与工程学报,2013,31(1):74~77.
 [3] 池冰,宁莉萍,周亚巍,等.彩色木塑复合材料的老化性能[J].材料科学与工程学报,2016,34(1):150~155.
 [4] 陈红婷,高瑾,卢琳,等.三元乙丙橡胶紫外老化表现行为及纳米防老化剂作用机制[J].工程科学学报,2015(6):771~776.
 [5] 杨璇,高瑾,等. EPDM 橡胶海洋大气环境室内外表现老化性能的对比研究[J].工程科学学报,2011,33(10):1270~1274.

[6] Planes E, Chazeau L, Vigier G, et al. Influence of Fillers on Mechanical properties of ATH Filled EPDM During Ageing by Gamma Irradiation [J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(6): 1029~1038.
 [7] 解昊.聚丙烯无纺布的光老化与降解[D].广州:华南理工大学,2012.
 [8] 机械工业产品用塑料、涂料、橡胶材料人工气候老化试验方法 荧光紫外灯[S]. GB/T 14522~2008.
 [9] Botros S H, Moustafa A F, Essa M M. Properties and Morphologies of Elastomer Blends Modified with EPDM-g-poly [2-dimethylamino Ethylmethacrylate] [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(4): 2547~2554.
 [10] 宁永成.有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M].北京:科学出版社,2000:29~31.
 [11] Delprat P, Duteurtre X, et al. Photooxidation of Unstabilized and HALS-stabilized Polyphasic Ethylene-propylene Polymers [J]. Polymer Degradation and Stability, 1995, 50(1):1~12.
 [12] 杨清芝.实用橡胶工艺学[M].北京:化学工业出版社材料科学与工程出版中心,2005:29.
 [13] 皮红,何利万,杨懿.应力-热氧作用下三元乙丙橡胶的老化行为[J].合成材料老化与应用,2015,44(5):1~4.
 [14] Delor-Jestin F, Lacoste J, et al. Photo-, Thermal and Natural Ageing of Ethylene-propylene-diene Monomer (EPDM) Rubber Used in Automotive Applications. Influence of Carbon Black, Crosslinking and Stabilizing Agents [J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 67(3): 469~477.
 [15] Delor F, Teissedre G, Baba M, et al. Ageing of EPDM-2. Role of hydroperoxides in Photo- and Thermo-oxidation [J]. Polymer Degradation and Stability, 1998, 60(2): 321~331.