

EPDM 橡胶热老化动力学性能研究

姜华波, 曹翠玲

(卓越泰精工有限公司, 山东 青岛 266000)

摘要: 热老化稳定性是 EPDM 橡胶的标志, 也是胶带胶管, 密封条, 屋面膜及其它橡胶制品应用的要求。本文通过测试 EPDM 硫化橡胶分别在 100 °C、120 °C、130 °C 和 150 °C 的温度下老化后的拉伸性能, 推导出了一种用于预测产品实际应用温度下的使用寿命模型。试验结果表明: 过氧化物硫化 EPDM 橡胶相对硫磺硫化试样强度较高, 断裂伸长率较低。老化后, 拉伸强度开始表现出急剧下降, 随着老化时间的延长, 降低程度逐渐平缓, 断裂伸长率表现出较高且持续的损失, 而且老化温度越高, 强度和断裂伸长率损失程度越严重, 两种硫化胶试样表现出相同的物理性能损失模式。根据建立的老化模型, 推断某产品如果采用硫磺硫化橡胶可以使用 17 年, 采用过氧化物硫化橡胶可以使用 44 年, 为产品的实际应用提供了有力的证据。

关键词: EPDM; 分数应变能; 橡胶老化速率常数

中图分类号: TQ333.4

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2026)01-0052-06

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2026.01.011

0 引言

乙丙橡胶本身具有极好的耐老化性能, 由于其稳定、饱和的聚合物骨架结构, EPDM 具有优异的耐热性、抗氧化性、耐臭氧性和耐气候老化性。三元乙丙 EPDM 在乙烯和丙烯共聚的基础上引入非共轭二烯烃作为第三单体, 其分子链仍然具有原来的饱和性, 侧链上则含有由于第三单体的加入而引入的少量双键, 因此 EPDM 既保持了原来的饱和橡胶优异的耐热性能, 又使得胶料能够采用硫磺-促进剂等多种普通硫化体系进行硫化, 因而获得更为广泛的应用。乙烯和丙烯单体结合形成这种化学饱和、稳定的聚合物骨架, 第三种二烯单体, 通常是乙基降冰片烯 (ENB), 双环戊二烯 (DCPD) 以及 1,4-己二烯 (HD) 以及其它单体, 以可控的方式共聚, 以保持饱和的主链, 并将反应不饱和的侧链置于可用于硫化或聚合物改性化学的侧链上。从 1960 年 EPDM 开始生产^[1], 至今已经过去 60 多年, 许多学者对其性能不断改进创新, 许多学者对 EPDM 橡胶配方进行了研究^[1-10], EPDM 硫化橡胶在汽车引擎盖下软管和垫片、门板密封条, 耐热胶管输送带, 屋面防水隔热层等广泛应用, 埃克森美孚 P.S.Ravishankar^[11] 对 EPDM 的发展历程进行了专门叙述, EPDM 硫化橡胶制品高性能和长期耐热和耐气候老化是许多橡胶应用的关键要求, 许多学者对其老化性能展开研究^[12-17,2], 橡胶工业严重依赖加速老化测量, 特别是热老化, 作为质量保证测试和规范, 其中沈阳工业大学高月^[2] 简单提到用压缩生热预测橡

胶的使用寿命, 但是压缩生热测试麻烦, 且周期长, 为了保证产品的性能, 指导产品的开发, 提出一种简单的老化模型来预测其寿命具有重要意义。

生胶和硫化橡胶以及橡胶制品在储存, 运输, 加工及使用过程中, 由于受到内外因素的综合作用和影响, 从而引起橡胶组成, 结构的破坏, 使其逐步丧失原来的优良性能, 甚至失去使用价值的过程叫作老化。老化过程根据反应和变化是否可逆分为物理老化和化学老化。通常, 橡胶的老化指不可逆的化学老化, 老化是橡胶材料的一种固有特性, 也是橡胶失效的重要原因之一。本文研究了两种通用型硫磺硫化和过氧化物硫化的 EPDM 橡胶在不同的老化温度下经过不同的老化时间后其拉伸性能的变化。推导分数应变能随着老化时间的变化的线性回归方程, 确定不同温度下的老化速率常数, 进一步推导计算出反应活化能, 建立一个简单的经验模型来预测产品在使用及存储环境下的寿命, 指导产品的实际应用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

EPDM3250, 德国朗盛公司。防老剂、硫化剂, 硫磺, DCP, 硬脂酸, 氧化锌, 助交联剂, 石蜡, 炭黑及其它助剂均为市售。

作者简介: 姜华波 (1981-), 男, 中级工程师, 主要从事传动输送带及其它橡胶制品的研发工作。

1.2 制品配方

1[#], 硫磺硫化 EPDM 橡胶; 2[#], 过氧化物硫化 EPDM 橡胶。

1.3 主要仪器和设备

XSM-1/IO-120 型密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; XK-160 型两辊开炼机, 上海双翼橡塑机械设备有限公司产品; MV2000 型门尼黏度仪和 MDR3000 型硫化仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; XLB-D 600×600 型平板硫化机, 浙江湖州东方机械有限公司产品; AI-3000 型橡胶拉伸试验机, 高铁检测仪器(东莞)有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料混炼分两段进行。一段混炼在密炼机中进行, 混炼工艺为: 生胶混炼 30 s, 加 2/3 炭黑, 混炼 40 s, 加剩余 1/3 炭黑和小料, 混炼 50 s, 清扫, 加油, 累计时间为 205 s 时排胶。二段混炼在开炼机上进行, 混炼工艺为: 一段混炼胶混炼 35 s, 加硫化促进剂, 混炼 45 s, 清扫, 累计时间为 90 s 时下片。室温停放 8 h 后制样硫化。

1.5 性能测试

胶料性能测试均按相应国家标准进行。参照 GB/T 42268-2022 乙 烯 - 丙 烯 - 二 烯 烃 橡 胶 (EPDM) 评价方法。门尼黏度测试按照 GB 1232 标准的规定, 门尼黏度以符号 $M_L(1+4)_{125\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 表示。拉伸强度、拉伸伸长率性能测试按照国标 GB/T 528-2009 中 I 型试样裁切, 使用万能材料试验机进行测试。

1.6 老化试验

将硫化胶片按照标准 GB/T528-2009 中 I 型哑铃型试样 (115 mm×6 mm×2 mm) 试样裁片后, 自由悬挂于热空气老化箱中, 按规定温度和时间老化后取出, 在标准试验温度 (23±1) °C 静置 24 h 后, 进行老化后的拉伸性能测试。

2 结果与讨论

2.1 胶料加工性能

胶料的门尼黏度及硫化特性如表 1 所示。

表 1 胶料的硫化特性

项目	配方编号	
	1 [#]	2 [#]
$M_L(1+4)_{125\text{ }^{\circ}\text{C}}$	56.2	60.6
t_{10}/min	3	2
t_{90}/min	21	18

2.2 胶料的老化性能标准

热氧老化是造成橡胶损坏的主要原因。橡胶在 200 °C 以下发生热氧老化, 氧是引起老化的主要因素, 热起到活化氧化加快速度的作用。老化是通过自由基的反应进行的, 聚合物的键断裂形成碳自由基, 可能导致形成新交联键, 新交联键的产生会引起聚合物硬化, 发脆, 对于 EPDM, 断裂伸长率变化就是一个敏感的老化表征。

输送带经常在化工、冶金等高温作业环境中使用, 因此输送带必须在高温环境中保持其优异的机械性能。根据 GB/T20021-2005 帆布芯耐热输送带规定, 耐热输送带根据耐热程度不同划分为 4 个等级, T₃ 级可在 150 °C 的高温环境中使用, T₄ 级可在 175 °C 的高温环境中使用。等级为 T₃ 和 T₄ 的耐热输送带一般采用 EPR 或 EPDM 与其他耐热材料并用并加以其他手段来提高其耐热性能。

汽车和屋面行业广泛使用加速热老化法对弹性体硫化橡胶进行质量保证测试, 一般规定老化后的最小值。标准 ASTM D 2000 和 SAE J200 规定了许多汽车应用的测试条件。典型的 EPDM 老化温度包括 70 °C, 100 °C, 125 °C, 150 °C 和 175 °C。ASTM D 4637 规定了黑色 EPDM 屋面膜的要求, 在 116 °C 温度下进行 28 天或 7 天的烘箱老化, 老化后拉伸强度不小于 8.3 MPa, 断裂伸长率不小于 200%。

本研究测试两个配方的三元乙丙硫化橡胶在 100 °C、120 °C、130 °C 和 150 °C 的温度下老化后的拉伸性能, 建立了一种预测三元乙丙橡胶在不同温度和时间下热老化性能的简单模型。

2.3 老化后拉伸性能变化

表 2~5 和图 1 是 1[#] 和 2[#] 三元乙丙硫化橡胶试样分别在 100 °C, 120 °C, 130 °C, 150 °C 下, 经历不同老化时间后的拉伸强度变化。从图和表中可以看出, 过氧化物硫化的 2[#] 硫化胶相对硫磺硫化 1[#] 硫化胶强度较高, 断裂伸长率较低。老化后, 两种硫化胶试样表现出相同的物理性能损失模式, 拉伸强度先开始表现出急剧下降, 随着老化时间的延长, 降低程度逐渐平缓, 断裂伸长率表现出较高且持续的损失, 而且老化温度越高, 强度和断裂延伸率损失程度越严重。从图还可以估算, 假定老化后一定强度和断裂延伸率的情况下, 各种老化温度下相对应的时间。这些结果说明, 可以采用高温短时间老化等效推断低温下的应用。

表 2 试样老化前后性能, 老化温度 100 °C

老化 时间/h	1 [#]		2 [#]	
	拉伸强度 T_b	断裂延伸率 E_b	拉伸强度 T_b	断裂延伸率 E_b
0	12	532	14.4	472
168	12.1	301	14.9	321
336	12	266	14.9	296
672	11.9	254	14.6	243
1 008	11.2	216	13.8	230
1 680	10.7	160	13	196
4 224	8.8	92	11.8	118
8 760	8.4	73	11.7	35

表 4 试样老化前后性能, 老化温度 130 °C

老化 时间/h	1 [#]		2 [#]	
	拉伸强度 T_b	断裂延伸率 E_b	拉伸强度 T_b	断裂延伸率 E_b
0	12	532	14.4	472
24	12.4	326	14.3	336
72	11.4	271	14.4	303
168	11	232	13.9	257
336	10.1	191	12.7	214
672	9.6	141	11.7	152
1 008	8.8	112	10.4	123
1 680	7	62	9.6	36

表 3 试样老化前后性能, 老化温度 120 °C

老化 时间/h	1 [#]		2 [#]	
	拉伸强度 T_b	断裂延伸率 E_b	拉伸强度 T_b	断裂延伸率 E_b
0	12	532	14.4	472
168	11.8	276	14	283
336	12.1	253	14.4	276
672	10.8	196	13.3	206
1 008	10	162	13.1	192
2 520	8.7	103	10.9	110
4 032	8.4	23	9.4	63

表 5 试样老化前后性能, 老化温度 150 °C

老化 时间/h	1 [#]		2 [#]	
	拉伸强度 T_b	断裂延伸率 E_b	拉伸强度 T_b	断裂延伸率 E_b
0	12	532	14.4	472
8	11.7	366	14.4	352
24	11.3	327	14.3	311
48	11.1	276	13.6	292
72	10.8	246	13.3	246
168	9.6	142	13.3	138

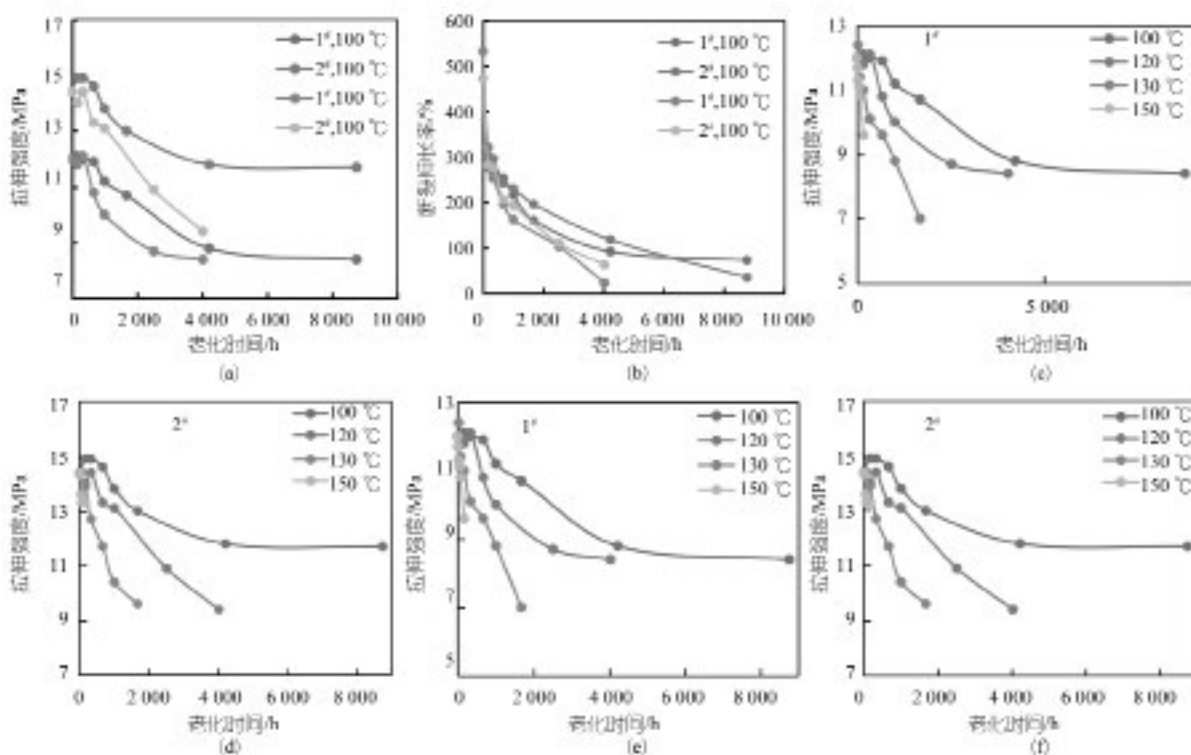


图 1 不同温度下拉伸强度和断裂伸长率随老化时间的变化情况

2.4 老化后分数应变能变化

拉伸和伸长率的损失可以用断裂时分数应变能因子来描述, 如 Bergstrom 表述 $(TE)_t$ 。 $(TE)_t$ 定义为老化后的拉伸强度与断裂伸长率乘积与未老化时的比值。如方程 (1) 所示

$$(TE)_t = \frac{(T_b \times E_b)_{\text{老化}}}{(T_b \times E_b)_{\text{未老化}}} \quad (1)$$

式中, T_b 和 E_b 分别为拉伸强度和断裂伸长率。断裂时分数应变能因子是一个无量纲参数, 可以比较具有不同性能的材料。在其它研究中, 断裂时分数应变能因子已被不同地用于表征性能降低。

基于断裂时分数应变能因子, 建立一个经验表达式来定量描述观察到的老化性能, 如式 (2) 所示:

$$[1/(TE)_t - 1/a] = kt \quad (2)$$

式中 $(TE)_t$ 为 t 时刻的分数应变能； k' 是温度为 T 温度下的有效速率系数； a' 是截距因子。这个速率 k' 指特定硫化橡胶试样的整体性能劣化率。 k' 的值可以通过在特定温度下使用随时间的斜率对实验数据进行回归分析来确定。如前表 3~6 所示 1[#] 和 2[#] EPDM 硫化胶在四种老化温度下的拉伸性能。根据表 3~6 测试结果计算其分数应变能，回归分析结果如图 2(g)~(n) 所示。从图 2 和表 7 可以看出，1[#] 试样和 2[#] 试样不同温度下的回归方程相关性系数在 0.986 以上，具有良好的相关性，特别是在初始阶段，这表明大多数测试时间的响应大致一致。在同样的老化温度下，1[#] 试样

比 2[#] 试样的速率常数高，说明硫磺硫化的试样不如过氧化物硫化试样的耐热性好。同一种试样，老化温度越高，速率常数越大，每增加 10 °C，反应速率增加 2~3 倍。在本研究中，速率的经验法则并不是一个简单的恒定值。老化温度升高 10 °C，1[#] 试样速率常数提高 1.5~2 倍，2[#] 试样速率常数提高约 2 倍，老化程度加剧。由式 (2) 所表达的关系可以方便地描述本研究中 EPDM 化合物在线性时间内的老化行为。作为需要耐热老化部件，使用低硫和过氧化物固化体系以及复合成分的选择可以提高三元乙丙橡胶化合物的热老化性能。

表 7 试样不同老化温度下应变能倒数与老化时间的关系方程

温度 / °C	1 [#]			2 [#]		
	趋向方程	速率常数 k'	R2	趋向方程	速率常数 k'	R2
100	$y=0.001\ 564x+1.210$	0.001 564	0.992	$y=0.000\ 875x+1.213$	0.000 875	0.993
120	$y=0.002\ 338x+1.354$	0.002 338	0.989	$y=0.001\ 770x+1.158$	0.001 770	0.987
130	$y=0.005\ 007x+1.462$	0.005 007	0.989	$y=0.004\ 045x+1.184$	0.004 045	0.994
150	$y=0.020\ 697x+1.128$	0.020 697	0.986	$y=0.015\ 3x+1.077$	0.015 30	0.988

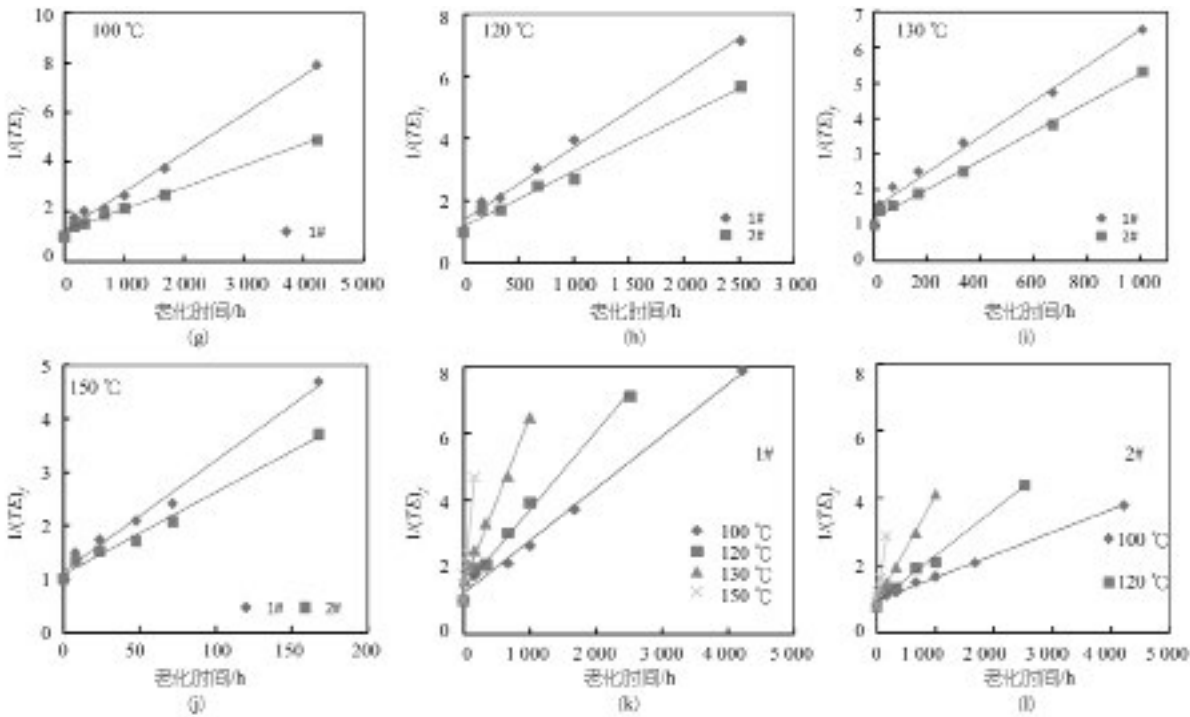


图 2 试样应变能倒数随老化时间的变化

2.5 温度对降解速率的影响

阿伦尼乌斯关系式在弹性体和塑料材料中的应用已经有先例。根据阿伦尼乌斯方程，如式 (3) 所示：

$$\ln k = -\left(\frac{E_a}{RT}\right) + \ln A \quad (3)$$

式中 k 为反应速率， E_a 为活化能，受温度影响，但是影响不大，一般忽略温度的影响， R 是气体常数，

T 是绝对温度。已知不同温度下的反应速率 k ，则活化能 E_a 可由 $\ln k$ 对 $1/T$ 的斜率确定。

EPDM 硫化橡胶经过老化后，应力应变性能降低，则可以使用阿伦尼乌斯关系来预测不同温度和时间下的变化。活化能 E_a 值由 k 对 $1/T$ 的对数线性回归确定。相关系数 R^2 为 0.911~0.911。 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系如

图3和表6所示。EPDM膜1[#]和2[#]热老化引起的性能变化的表观活化能 E_a 在100~150℃范围内为68.7

~75.8 kJ/mol。

表6 试样在不同老化温度下应变能倒数与老化时间的关系方程

配方	趋向方程	R_2	斜率 $-E_a/R$	活化能 E_a (kJ/mol)	$\ln A'$
1 [#]	$Y = -8\ 263.6x + 15.398$	0.911	-8 263.6	68.7	15.398
2 [#]	$Y = -9\ 120.8x + 17.188$	0.958	-9 120.8	75.8	17.188

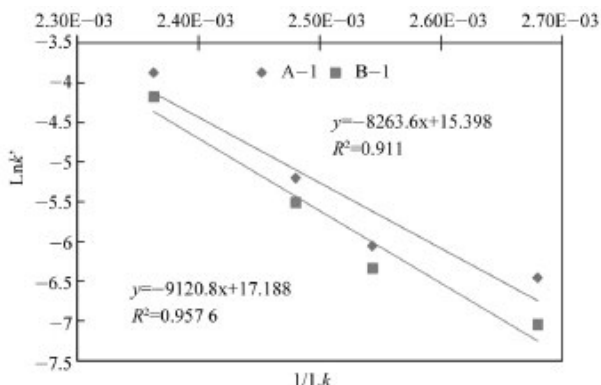


图3 速率常数的对数与老化温度的倒数之间关系图

2.6 使用寿命推断

如前所述,在100~150℃范围内,EPDM硫化橡胶 $1/(TE)_t$ 与老化时间呈线性关系,老化速率常数遵循阿伦尼乌斯定律,因此可推断橡胶在不同使用温度下的使用寿命。在设定温度下达到某一特定比较值或基准值 $(TE)'_t$ 的时间 t' 可由式(2)和式(5)估算,其可表示为:

$$\left[\frac{1}{(TE)_t} - \frac{1}{a} \right] = -kt \quad (4)$$

$$\ln k' = -\left(\frac{E_a}{RT} \right) + \ln A' \quad (5)$$

$$t' = \left[\frac{1}{(TE)'_t} - \frac{1}{a} \right] \div k' \exp\left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (6)$$

或者,可以简单地根据 $1/(TE)_t$ 与时间的关系图进行估计。

加速热老化的外推到实际使用条件和寿命是大多数应用感兴趣的。例如某产品实际应用中拉伸强度应不小于13 MPa,断裂伸长率不小于200%,假设实际平均使用温度约50℃,产品分别采用1[#]和2[#]配方硫化胶,根据100℃老化模型,计算得出采用1[#]配方硫化胶片可以使用17年,采用2[#]配方时可以使用44年,根据客户产品设计要求,可针对性的选择相应的配方或调整配方。然而,这种预测可能会有问题,产品实际使用过程中,可能发生动态的拉伸疲劳,湿热变化,紫外线辐射,臭氧,雨水和其他环境条件。这些因素都会影响其性能和老化,而这些因素无法在实验室中轻易模拟和预测。但如果热老化是实际使用中恶化的

主要机制,则可以从实验室加速热老化结果中估计性能保持率。

3 结论

根据阿伦尼乌斯方程,建立了一个简单的基于分数应变能的经验热老化模型来预测EPDM硫化橡胶的使用寿命。通过测试试样经过不同温度和时间老化后的拉伸性能,计算分数应变能,推导分数应变能和老化时间的线性回归方程,确定老化反应的有效速率常数和表观活化能。结果证实,硫黄和过氧化物硫化三元乙丙橡胶作为需要热老化的胶带胶管,汽车配件及建筑屋面膜应用的常用材料,应力-应变性能试验证明是表征热老化行为的一种可预测的方法。根据此模型,可以预测配方在实际应用环境温度下的使用寿命,为产品的设计提供参考。

参考文献:

- [1] 丁永国,高文起.150℃无卤低烟阻燃无铅可硫化型乙丙橡胶配方[J].电线电缆,2020(3):29-34.
- [2] 高月,EPDM橡胶制备工艺及性能研究[D],沈阳,沈阳工业大学,2020.
- [3] 郑华,李培祥,段有顺.NR/EPDM/CR共混物制作高强度胶管配方研制[J].橡塑技术与装备,2001(27):22-24.
- [4] 汤琦,孙豪,宗成中.动态硫化三元乙丙橡胶/聚丙烯热塑性弹性体的研究进展[J].橡胶科技,2021,19(1):5-10.
- [5] 赵婧.动态硫化法三元乙丙橡胶密封条配方研究[J].橡塑技术与装备,2020,46(5):15-20.
- [6] 姬春梅.汽车用三元乙丙橡胶密封条配方优化设计[J].橡塑技术与装备,2019,45(22):29-37.
- [7] 陈龙,耐高温老化EPDM胶料的开发[J].弹性体,2020,30(6):7-11.
- [8] 凌晓,汪艳,贺俊堃,等.三元乙丙橡胶耐热多楔带楔胶配方的研究[J].武汉工程大学学报,2020,42(2):192-197.
- [9] 赵欣欣,赵博,三元乙丙橡胶耐热配方的优选研究[J].特种橡胶制品,2021,42(1):41-43.
- [10] He Wang, Ying Ding, Shugao Zhao, Claus Wrana. peroxide cross-linking of EPDM using Moving Die Rheometer measurements.i: Effects of the third monomer concentration and peroxide content, Rubber Chemistry and Technology[J], 2015,88(1):40-52.
- [11] P.S.Ravishankar, Treatise on EPDM, Rubber Chemistry And Technology, 2012,85(13):327-349.

- [12] 陶平, 康鑫, 符寿康等. VNB 型 EPDM 耐热性能的研究 [J]. 特种橡胶制品, 2020, 41(5): 31–33.
- [13] 张作鑫, 于祥, 邓涛. 不同防老剂并用种类对 EPDM 共混胶耐老化性能的影响 [J]. 橡塑技术与装备 (橡胶), 2020(46): 12–14.
- [14] 李咏今. 硫化胶烘箱加速老化与室内自然老化相关性的研究 [J]. 合成橡胶业, 1985, 8(6): 423–428.
- [15] 李咏今. 硫化橡胶热氧老化时物理机械性能变质规律的研究 [J]. 特种橡胶制品, 1997, 18(1): 42–50.
- [16] 王思静, 熊金平, 左禹. 橡胶老化机理与研究方法进展 [J]. 合成材料老化与应用, 2009, 38(2): 23–33.
- [17] 张作鑫, 林尧, 邓涛. 445/DDA 防老体系对三元乙丙橡胶共混胶耐老化性能的影响 [J]. 橡塑技术与装备 (橡胶), 2020(46): 47–50.

Study on the thermal aging kinetics of EPDM rubber

Jiang Huabo, Cao Cuiling

(Zhuoyetai Seiko Co. LTD., Qingdao 266199, Shandong, China)

Abstract: Heat aging stability is a hallmark of EPDM rubber and a requirement for the application of rubber hoses, sealing strips, roofing membranes, and other rubber products. This paper derives a model for predicting the service life of products at actual application temperatures by testing the tensile properties of EPDM vulcanized rubber after aging at temperatures of 100°C, 120°C, 130°C, and 150°C. The test results indicate that peroxide-vulcanized EPDM rubber exhibits higher strength and lower elongation at break compared to sulfur-vulcanized samples. After aging, the tensile strength initially shows a sharp decrease, and as the aging time increases, the decrease gradually flattens out. The elongation at break shows a higher and continuous loss, and the higher the aging temperature, the more severe the loss of strength and elongation at break. Both vulcanized rubber samples exhibit the same pattern of physical property loss. Based on the established aging model, it is inferred that a product using sulfur-vulcanized rubber can last for 17 years, while one using peroxide-vulcanized rubber can last for 44 years, providing strong evidence for the practical application of the product.

Key words: EPDM; fractional strain energy; rubber aging rate constant

(R-03)

大橡塑数字化采购赋能供应链

DXS digital procurement empowers the supply chain

近日, 大橡塑采购数字化转型工作迎来关键突破——采购平台与大重商城完成系统集成, 正式上线运行。这是大橡塑深入贯彻落实重工装备集团供应链变革部署, 以商城化采购与电子合同应用双轮驱动, 在数字化转型方面取得最新成果。

该系统通过针对性优化开发, 实现了商城平台与 U9 系统数据的全面贯通, 进一步拓展了集采资源覆盖范围, 增强了采购业务与集团资源的协同管理能力, 为全面落实集团供应链集约化管控要求提供了有力支撑。在电子采购合同推广应用方面, 自 10 月份全面推行电子采购合同以来, 新增电子合同占比达 94%, 普及速度与应用效果均超预期。相较于传统线下纸质合同模式, 电子合同凭借便捷高效、成本节约、安全防篡改、可电子化存档等多重优势, 推动采购合同管理实现了 7 倍以上的效率提升, 采购合同业务综合成本降低约 95%, 彻底打破了传统模式下的效率瓶颈与成本壁垒。

随着商城化采购、电子合同等数字化采购模式的全面落地应用, 大橡塑正以数字化转型为抓手, 持续将采购数字化转型向更深层次、更广领域推进, 重塑采购流程, 以平台化运营优化资源配置, 扎实推进采购业务的数字化、集约化和规范化建设, 不断提升供应链体系的整体运营效率与管控水平。

摘编自“大橡塑”

(R-03)