

# 1, 2-PBR 和 BR 对 EPDM 硫化 和力学性能的影响

杨 军, 陈朝晖, 吕晓静, 王迪珍

(华南理工大学 材料学院 广东 广州 510640)

**摘要:** 考察了过氧化物硫化体系和硫黄硫化体系 EPDM/1, 2-聚丁二烯橡胶(1, 2-PBR)和 EPDM/BR 并用胶的硫化特性、交联密度和物理性能。结果表明: 采用过氧化物硫化体系时, EPDM 与 1, 2-PBR 和 BR 并用后, 硫化胶的交联密度、100%定伸应力、邵尔 A 型硬度和撕裂强度增大, 且前者的增幅较大; 采用硫黄硫化体系时, 1, 2-PBR 和 BR 均可提高 EPDM 的硫化速率, 且随着 1, 2-PBR 用量的增大, 硫化胶的交联密度、100%定伸应力和邵尔 A 型硬度略有减小, 拉伸强度和撕裂强度增大, 而随着 BR 用量的增大, 硫化胶的 100%定伸应力和拉伸强度明显减小。通过差示扫描量热分析发现: 过氧化物硫化体系中, EPDM/1, 2-PBR 并用胶中 EPDM 和 1, 2-PBR 的共硫化程度较大。

**关键词:** EPDM; BR; 1, 2-聚丁二烯橡胶; 并用

**中图分类号:** TQ333.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2000)12-0707-05

EPDM 具有卓越的耐候性和耐臭氧性, 合成工艺简单, 综合性能良好, 在汽车、电线电缆、建材以及轮胎制造等行业中都有广泛的应用<sup>[1]</sup>。但 EPDM 也有不足之处, 如粘合性和气密性差、冷流动性较大等, 特别是硫化速率慢(约比普通橡胶慢 3/4 ~ 4/5), 限制了 EPDM 在许多领域中的进一步发展。1, 2-聚丁二烯橡胶(1, 2-PBR)是由丁二烯经 1, 2-聚合而得, 乙烯基质量分数约为 0.70。与 BR 相比, 1, 2-PBR 具有优异的抗湿滑性、突出的低生热性和气密性、良好的耐热老化性和抗冷流性, 性能上既可弥补 EPDM 某些方面的不足, 又不明显地损害其优点, 且其硫化曲线平坦, 是一种十分理想的并用材料。已有研究表明: 1, 2-PBR 与多种橡胶并用后均能较好地表现出上述其优良性能<sup>[2~4]</sup>; 在 EPDM/EPDM 体系中, 加入 1, 2-PBR 可以改善胶料的耐热性和耐油性, 提高力学性能等<sup>[5]</sup>。从结构上看, 1, 2-PBR 由于双键也在侧链上, 活性与 EPDM 相近, 并用时有利于提高 EPDM 硫化性能和力学性能。本研究在

前人研究的基础上, 系统讨论了采用硫黄硫化体系和过氧化物硫化体系时, 1, 2-PBR 和 BR 对 EPDM 硫化特性、交联密度和物理性能的影响规律。

## 1 实验

### 1.1 原材料

EPDM, 牌号 4045, 吉林化学工业公司产品; BR, 牌号 9001, 北京燕山石油化学工业公司产品; 1, 2-PBR, 乙烯基质量分数为 0.70, 青岛化工学院提供; 高耐磨炭黑(HAF), 牌号 N330, 广东茂名石油化学公司产品; N, N-间苯基双马来酰亚胺(MPBM), 武汉有机化工厂产品; 过氧化二异丙苯(DCP), 广东茂名石油化学公司产品; 其它助剂为橡胶工业常用品。

### 1.2 基本配方

过氧化物硫化体系: EPDM + BR(或 1, 2-PBR) 100; HAF 50; 氧化锌 5; DCP 2; MPBM 2; 防老剂 MB 0.5; 防老剂 RD 3。

硫黄硫化体系: EPDM + BR(或 1, 2-PBR) 100; HAF 50; 氧化锌 5; 硬脂酸 1; 硫黄 1.5; 促进剂 TMTD 1; 促进剂 M 0.5; 防老剂 MB 0.5; 防老剂 RD 3。

### 1.3 混炼与硫化工艺

混炼过程分2步进行。对于过氧化物硫化体系,按基本配方配比,分别将EPDM, BR和1,2-PBR与防老剂和HAF混炼制成母炼胶,在开炼机上把MPBM加入EPDM母炼胶中,经热处理(在辊温为100℃的开炼机上混炼1~2min)后在常温下加入氧化锌、DCP和BR或1,2-PBR母炼胶,薄通6次下片。对于硫黄硫化体系,先将BR或1,2-PBR与防老剂和适量配比硫黄、促进剂进行混炼制成母炼胶,将EPDM制成炭黑母炼胶并在开炼机上加硫黄和促进剂,再与BR或1,2-PBR硫黄母炼胶共混,最后加入氧化锌和硬脂酸,薄通6次下片。

在25t电热平板硫化机上硫化试样。硫化温度为160℃。

### 1.4 性能测定

正硫化时间 $t_{90}$ :采用MDR-2000硫化仪进行测定;

交联密度:胶料在甲苯溶液中溶胀平衡后,通过下式计算硫化胶的表观交联密度 $V_r$ :

$$V_r = 1/[1 + (M_b/M_a - 1)\rho_r/\rho_s a]$$

式中  $M_a$ ——溶胀前试样的质量;

$M_b$ ——溶胀后试样的质量;

$\rho_r$ ——生胶密度;

$\rho_s$ ——溶剂密度;

$a$ ——配方中生胶的质量分数。

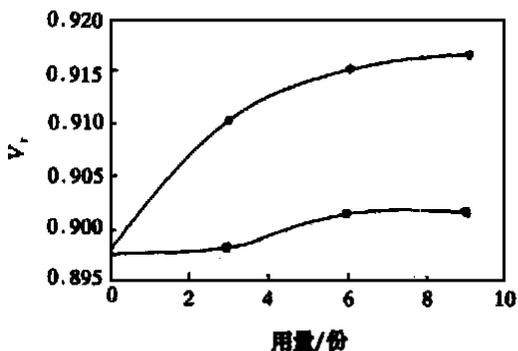
差示扫描量热分析(DSC):采用美国杜邦公司的Du Pont 1090热分析仪,温度范围:室温~300℃;升温速率:5℃·min<sup>-1</sup>,保护气氛:氮气。

## 2 结果与讨论

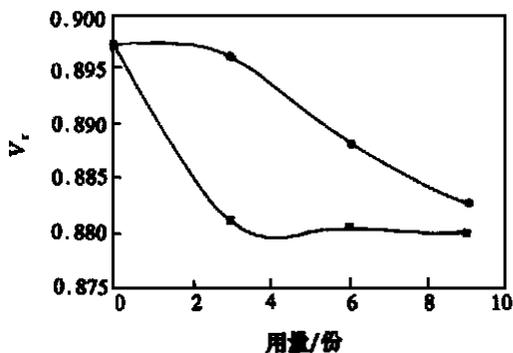
### 2.1 交联密度

采用2种硫化体系,1,2-PBR和BR对硫化胶 $V_r$ 的影响见图1。由图1可见,在过氧化物硫化体系中,随着1,2-PBR和BR用量增大,硫化胶的 $V_r$ 均增大,且前者更加显著;在硫黄硫化体系中,随着1,2-PBR和BR用量的增大,硫化胶的 $V_r$ 均下降,后者更为显著。

过氧化物硫化时,交联效率主要取决于橡胶分子脱氢的难易程度。由于脱氢的难易程度



(1)过氧化物硫化体系



(2)硫黄硫化体系

图1 1,2-PBR和BR用量对硫化胶 $V_r$ 的影响

●—1,2-PBR; ■—BR

为:1,2-PBR>BR>>EPDM,因此并用1,2-PBR和BR均会引起EPDM交联密度上升,且EPDM/1,2-PBR并用胶的上升幅度大于EPDM/BR并用胶。

在硫黄硫化体系中,由于BR和EPDM不饱和度差异大,后者的硫化速率低于前者,且二者极性不同,硫化时硫化剂从EPDM相向BR相迁移,引起了交联密度的显著降低;1,2-PBR和EPDM双键活性差异较小且极性较为相近,硫黄的迁移速率较慢,故并用胶交联密度下降也较慢。

### 2.2 硫化速率

采用2种硫化体系,1,2-PBR和BR对EPDM的 $t_{90}$ 影响规律见表1和2。由表1和2可见,在过氧化物硫化体系中,随着1,2-PBR用量增大, $t_{90}$ 变化不大,而随着BR用量的增大, $t_{90}$ 略有减小。在硫黄硫化体系中,随着1,2-PBR和BR用量的增大, $t_{90}$ 均缩短,BR则更为显著。并用后,EPDM的交联速率加快,源

于双键密度的增大, 由于主链双键比侧链活泼, 因此 1, 2-PBR 效果不如 BR 明显。

### 2.3 力学性能

采用 2 种硫化体系, 1, 2-PBR 和 BR 对硫化胶力学性能的影响见表 1 和 2。由表 1 可见, 在过氧化物硫化体系中, 随着 1, 2-PBR 和 BR 用量的增大, 1, 2-PBR/EPDM 和 BR/EPDM 硫化胶的邵尔 A 型硬度、100%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均增大, 而扯断伸长率和扯断永久变形减小。由表 2 可见, 在硫黄硫化体系中, 随着 1, 2-PBR 和 BR 用量增大, 1, 2-PBR/EPDM 和 BR/EPDM 硫化胶的 100%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度减小, 扯断伸长率和扯断永久变形增大, 邵尔 A 型硬度变化较

小, 且撕裂强度比纯 EPDM 有明显提高。综合两种硫化体系, 并用 1, 2-PBR 在提高或保持 EPDM 力学性能方面相较于 BR 有明显地优势, 这一规律与交联密度的变化是一致的。

采用不同的硫化体系所导致的硫化胶力学性能的差异, 与其交联机理特别是生成的交联键的类型有关。过氧化物硫化体系生成的是碳-碳交联键, 而硫黄硫化体系生成的是双硫键和多硫键。多硫键使分子易于定向, 并有较大变形, 因此采用硫黄硫化体系可获得相对较高的拉伸强度、撕裂强度和扯断伸长率。

### 2.4 热分析

各并用胶的硫化反应热和反应峰值温度见表 3。在混炼胶升温过程中有 2 种化学反应:

表 1 过氧化物硫化并用胶的力学性能

项 目	配 方 编 号						
	1	2	3	4	5	6	7
生胶用量/份							
EPDM	100	97	94	91	97	94	91
1, 2-PBR	0	3	6	9	0	0	0
BR	0	0	0	0	3	6	9
硫化仪数据(160 °C)							
$t_{90}/\text{min}$	21.77	21.70	21.72	21.52	20.90	20.73	19.65
硫化胶性能(160 °C×25 min)							
邵尔 A 型硬度/度	75	75	77	82	75	75	78
拉伸强度/MPa	11.1	13.9	14.0	14.3	12.7	12.7	12.7
100%定伸应力/MPa	7.4	8.4	9.3	10.3	7.9	8.2	8.7
扯断伸长率/%	126	138	125	116	140	133	120
扯断永久变形/%	8	8	8	4	10	8	4
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	19.8	20.9	21.4	24.3	20.1	20.5	21.6

表 2 硫黄硫化并用胶的力学性能

项 目	配 方 编 号						
	8	9	10	11	12	13	14
生胶用量/份							
EPDM	100	97	94	91	97	94	91
1, 2-PBR	0	3	6	9	0	0	0
BR	0	0	0	0	3	6	9
硫化仪数据(160 °C)							
$t_{90}/\text{min}$	8.67	6.93	6.10	5.93	5.90	4.18	3.68
硫化胶性能(160 °C×10 min)							
邵尔 A 型硬度/度	75	75	76	75	75	74	73
拉伸强度/MPa	15.4	16.5	16.3	14.4	15.4	10.4	7.0
100%定伸应力/MPa	6.6	5.9	5.4	5.3	4.1	3.6	2.7
扯断伸长率/%	198	245	258	261	340	353	358
扯断永久变形/%	8	10	12	12	20	32	32
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	33.6	45.8	40.6	40.9	48.0	40.5	33.4

表3 EPDM各并用体系的硫化反应热及峰值温度

项目	EPDM	1, 2-PBR	BR	EPDM/1, 2-PBR(并用比 91/9)	EPDM/BR(并用比 91/9)
过氧化物硫化体系					
硫化反应热/(kJ·kg <sup>-1</sup> )	-16.53	-376.10	-49.41	-45.56	-25.94
峰值温度/K	425.41	445.99	453.33	430.00, 445.46	421.00, 451.12
硫黄硫化体系					
硫化反应热/(kJ·kg <sup>-1</sup> )	-8.03	-4.10	-6.40	-6.69	-4.017
峰值温度/K	432.37	430.81	427.03	435.89	424.43

硫化剂的分解放热反应和混炼胶生成交联键的吸热反应。表3中的硫化反应热为2种化学反应的叠加。由于同种硫化体系中硫化剂的用量相同,因此,反应热基本上反映了交联键的数量,将此数据与前面交联密度相比较,发现二者变化规律是吻合的。

DSC曲线中峰值所对应的是交联键生成速率最快时的温度。由表3可见,EPDM/1,2-PBR混炼胶两相的最大交联速率对应温度与两胶单独使用时相比,发生了向对方靠近的变化,这与EPDM/BR的变化完全相反,说明EPDM/1,2-PBR硫化过程中EPDM与1,2-PBR有较大程度的共交联,这是其并用胶力学性能提高的一个重要原因。硫黄硫化体系中,EPDM/1,2-PBR的峰值温度比二者都高,而EPDM/BR则比二者都低,其原因尚有待于进一步探讨。

### 3 结论

(1)在过氧化物硫化体系中,随着1,2-PBR用量的增大, $t_{90}$ 基本不变,硫化胶的交联密度、拉伸强度、100%定伸应力、邵尔A型硬度和撕裂强度增大;随着BR用量的增大, $t_{90}$ 略有减小,硫化胶的交联密度、100%定伸应力、邵尔A型硬度和撕裂强度增大,但幅度明显小于

EPDM/1,2-PBR并用胶。

(2)在硫黄硫化体系中,随着1,2-PBR用量的增大,硫化反应速率提高,硫化胶的交联密度和100%定伸应力略有下降,拉伸强度和撕裂强度呈下降趋势但较纯EPDM高,扯断伸长率和扯断永久变形增大;随着BR用量的增大,硫化胶的交联密度、100%定伸应力和拉伸强度明显减小,撕裂强度呈下降趋势但较纯EPDM高,扯断伸长率和扯断永久变形增大。

(3)过氧化物硫化体系中,EPDM/1,2-PBR并用胶中EPDM与1,2-PBR的共硫化程度较高。

### 参考文献:

- [1] 张威. 乙丙橡胶的开发与应用[J]. 特种橡胶制品, 1993, 14(3): 18.
- [2] 金淑芳. 中乙烯基聚丁二烯橡胶在载重轮胎胎冠中的应用实验[J]. 轮胎工业, 1991, 11(3): 30.
- [3] 杨淑欣, 黄宝琛, 金守钢, 等. 高乙烯基聚丁二烯与顺丁橡胶共混胶的形态分析[J]. 合成橡胶工业, 1991, 14(5): 357.
- [4] Keller R C. Peroxide curing of ethylene-propylene elastomers [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1988, 61(2): 238.
- [5] 曹勇, 金关泰. 1, 2-聚丁二烯橡胶的结构与性能[J]. 橡胶工业, 1996, 43(12): 744.

收稿日期: 2000-06-18

## Influence of 1, 2-PBR and BR on curing behavior and physical properties of EPDM

YANG Jun, CHEN Zhao-hui, LU Xiao-jing, WANG Di-zhen

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** The curing behavior, the crosslinking density and the physical properties of EPDM/1,2-PBR and EPDM/BR blends cured with the peroxide curing system and the sulfur curing system respec-

tively were investigated. The results showed that the crosslinking density, the modulus at 100% elongation, the Shore A hardness and the tear strength of EPDM/1, 2-PBR and EPDM/BR cured with the peroxide curing system increased, and those of EPDM/1, 2-PBR increased more significantly; the cure rate of EPDM was increased by blending with 1, 2-PBR or BR when cured with the sulfur curing system, and the crosslinking density, the modulus at 100% elongation and the Shore A hardness of the vulcanizate decreased slightly as the proportion of 1, 2-PBR increased, the modulus at 100% elongation and the tensile strength of the vulcanizate decreased significantly as the proportion of BR increased. It was found by DSC that the better covulcanization of EPDM/1, 2-PBR blend was obtained with the peroxide curing system.

**Keywords:** EPDM; BR; 1, 2-PBR; blend

## 2000 年全国橡胶制品技术研讨会延期举办通知

中国化工学会橡胶专业委员会、特种橡胶制品分委会及中国橡胶工业协会橡胶制品分会联合召开的 2000 年全国橡胶制品技术研讨会原订 2000 年 10 月在西安召开, 经协商延期到 2001 年 4 月在西安召开。研讨会仍以汽车配套橡胶制品(除轮胎外)为中心议题, 分析橡胶制品的国内外现状, 交流引进消化吸收国外技术装备情况, 介绍新材料、新设备、新测试仪器开发和应用成果, 展示新产品开发的现状, 研讨未来发展的动向。这次研讨会的主题是: 开阔思路, 加大技术创新力度, 迎接新世纪挑战。

### 一、征文内容

1. 汽车配套橡胶制品(油封密封制品、制动软管、减震橡胶制品、密封条、制动系统密封件、传动带及其它特种橡胶制品)的现状、发展趋势及新产品开发、制品生产新技术、新装备应用。
2. 橡胶制品配套的各种特种合成橡胶、新型橡胶助剂现状及趋势, 开发及应用研究成果。
3. 橡胶制品检测技术与装备。
4. 其它特种橡胶制品的开发。
5. 橡胶制品生产设备。
6. 对国内开发汽车橡胶制品的建议、意见及策略讨论。

### 二、征文要求

1. 内容充实可靠, 文字力求简练, 未在刊物上发表过, 不超过 8 000 字。
2. 征文最好能录在一张计算机 3.5 寸盘中寄来, 同时打印一份文字稿, A4 版面小 4 号宋体, 排版软件建议采用 Word。
3. 征文稿一律不退, 请自留底稿。
4. 征文日期延期到 2001 年 2 月底。

### 三、联系办法

来稿请寄: 北京西郊半壁店, 中国化工学会橡胶专业委员会秘书处。

邮编: 100039

电话: (010)68182211-2014 或 2337

传真: (010)68187428。

### 四、其它说明

已寄来的论文, 仍作为本次技术研讨会应征论文, 论文作者如另有安排, 请通知学会秘书处。

中国化工学会橡胶专业委员会

2000 年 9 月 14 日