

# 硫化体系对三元乙丙橡胶/氯化丁基橡胶并用胶性能的影响

张瑞造<sup>1</sup>, 谢 晴<sup>2</sup>, 陈巧娜<sup>1</sup>

(1. 天津中和胶业股份有限公司, 天津 301721; 2. 沈阳化工大学, 辽宁 沈阳 110142)

**摘要:** 研究硫磺硫化体系、溴化辛基酚醛树脂(以下简称酚醛树脂)硫化体系和过氧化物硫化体系对三元乙丙橡胶(EPDM)/氯化丁基橡胶(CIIR)并用胶性能的影响。结果表明: 3种硫化体系均能有效硫化并用胶; 硫磺硫化体系硫化的并用胶物理性能较好; 酚醛树脂硫化体系硫化的并用胶耐热老化性能较好; 过氧化物硫化体系硫化的并用胶综合性能较好, 尤其是压缩永久变形较小。

**关键词:** 硫化体系; 三元乙丙橡胶; 氯化丁基橡胶; 并用胶; 压缩永久变形; 耐热老化性能

**中图分类号:** TQ330.38<sup>+</sup>5; TQ333.4/6 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-5448(2017)09-38-05

不同橡胶并用可改善胶料的性能。三元乙丙橡胶(EPDM)具有较高的弹性和耐热老化性能, 但热老化后逐渐变硬而失去弹性, 而丁基橡胶(IIR)具有优良的气密性能和耐候性能, 热老化后逐渐变软而失去弹性; 同时, EPDM与IIR的结构和溶解度参数相近, 具有较好的相容性和共硫化性, EPDM与IIR并用并调整硫化体系, 并用胶的抗解聚和抗交联网络破坏能力较高, 尤其是EPDM与少量IIR并用的并用胶具有较好的抗高温压缩永久变形性能。因此, 研究EPDM与IIR并用具有实用意义。本工作探讨硫化体系对EPDM/氯化丁基橡胶(CIIR)并用胶性能的影响, 现将研究情况介绍如下。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

EPDM, 牌号S537-3, 韩国SK集团产品。CIIR, 牌号1240, 德国朗盛化学工业有限公司产品。炭黑N330, 卡博特化工(天津)有限公司产品。石蜡油, 北京艾迪尔复合材料有限公司产品。硫黄(S-80), 质量分数为0.80的母胶粒; 促进剂TMTD-80, 质量分数为0.80的母胶粒; 促进剂

MBTS-75, 质量分数为0.75的母胶粒; 硫化剂BIPB-40, 质量分数为0.40的母胶粒, 宁波硫华聚合物有限公司产品。溴化辛基酚醛树脂(以下简称酚醛树脂), 山西省化工研究院产品。

### 1.2 主要设备和仪器

KL-6型开炼机, 佰弘机械(上海)有限公司产品; XLB350×350×3型平板硫化机, 青岛海能机械制造有限公司产品; M-2000FA型无转子硫化仪和A1-7000S型电子拉力试验机, 高铁检测仪器有限公司产品; LX-A型橡胶硬度计, 上海六菱仪器厂产品; H-RUL-45型精密高温试验机, 昆山九丰精密机械有限公司产品。

### 1.3 配方

EPDM/CIIR 100, 炭黑N330 60, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 石蜡油 5, 硫化体系(变品种) 变量, 其他 8。

### 1.4 试样制备

胶料混炼在开炼机上进行。将EPDM和CIIR在开炼机上塑炼并包辊后先加入氧化锌和硬脂酸, 然后加入炭黑N330和石蜡油等配合剂, 最后加入硫化剂和促进剂, 胶料混炼均匀后薄通6次, 放大辊距下片。混炼胶停放24 h后再返炼、出片, 在平板硫化机上硫化。

### 1.5 性能测试

邵尔A型硬度按GB/T 531.1—2008《硫化橡

**作者简介:** 张瑞造(1964—), 男, 河北石家庄人, 天津中和胶业股份有限公司高级工程师和沈阳化工大学兼职教授, 学士, 主要从事特种橡胶胶料配方设计及混炼工艺技术研究。

胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》测试,拉伸强度和拉伸伸长率按GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》测试,高温压缩永久变形按GB/T 7759—2015《硫化橡胶或热塑性橡胶 压缩永久变形的测定 第1部分:在常温及高温条件下》测试,耐热空气老化性能按GB/T 3512—2014《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 EPDM/CIIR并用比

EPDM与CIIR可以以任意比例并用,但EPDM与CIIR分子链的饱和度和极性仍有差异,CIIR用量较大时,并用胶的抗焦烧性能下降,因此本研究对EPDM/CIIR并用比不超过50/50。

EPDM/CIIR并用比对并用胶性能的影响如表1所示(硫化体系为硫黄 0.75,促进剂TMTD-80 1.5,促进剂MBTS-75 1.5)。

从表1可以看出,EPDM/CIIR并用比为80/20~70/30时并用胶的高温压缩永久变形较小,综合性能较好。

### 2.2 硫化体系

#### 2.2.1 硫黄硫化体系

##### 2.2.1.1 硫黄用量

采用硫黄硫化体系,在EPDM/CIIR并用比为

70/30、促进剂TMTD-80和MBTS-75用量分别为1.5和2份的条件下,硫黄用量对并用胶性能的影响如表2所示。

从表2可以看出:随着硫黄用量增大,并用胶的焦烧时间和正硫化时间略有延长,硬度和高温压缩永久变形变化不大,拉伸强度先增大后减小,拉伸伸长率减小;硫黄用量为0.75份时,并用胶的综合性能较好。

##### 2.2.1.2 促进剂TMTD-80用量

在EPDM/CIIR并用比为70/30、硫黄用量为0.75份和促进剂MBTS-75用量为2份的条件下,促进剂TMTD-80用量对并用胶性能的影响如表3所示。

从表3可以看出:随着促进剂TMTD-80用量增大,并用胶的焦烧时间和正硫化时间呈缩短趋势,硬度、拉伸强度、拉伸伸长率和耐老化性能变化影响不大;促进剂TMTD-80用量为1.5份时,并用胶的高温压缩永久变形较小,综合性能较好。

##### 2.2.1.3 促进剂MBTS-75用量

在EPDM/CIIR并用比为70/30、硫黄用量为0.75份和促进剂TMTD-80用量为1.5份的条件下,促进剂MBTS-75用量对并用胶性能的影响如表4所示。

从表4可以看出:随着促进剂MBTS-75用量增大,并用胶的高温压缩永久变形增大;当促进

表1 EPDM/CIIR并用比对EPDM/CIIR并用胶性能的影响

项 目	EPDM/CIIR并用比				
	100/0	80/20	70/30	60/40	50/50
硫化仪数据(160 °C)					
$F_L/(dN \cdot m)$	2.58	2.49	2.58	2.51	2.64
$F_{max}/(dN \cdot m)$	19.08	16.51	15.62	14.87	13.3
$t_{10}/min$	2.03	2.05	1.93	1.68	1.73
$t_{90}/min$	10.53	12.05	12.58	12.42	11.92
硫化胶性能(160 °C×20 min)					
邵尔A型硬度/度	69	69	68	66	65
拉伸强度/MPa	16.7	16.2	15.1	16.4	15.2
拉伸伸长率/%	763	671	673	683	658
压缩永久变形(150 °C×22 h, 压缩率25%)/%					
	81	73	72	76	77
175 °C×70 h热空气老化后					
邵尔A型硬度变化/度	+5	+8	+8	+9	+9
拉伸强度变化率/%	-11	-31	-25	-49	-50
拉伸伸长率变化率/%	-64	-58	-57	-62	-61

表2 硫黄用量对EPDM/CIIR并用胶性能的影响

项 目	硫黄用量/份				
	0.5	0.75	1	1.25	1.5
硫化仪数据(160℃)					
$F_L/(dN \cdot m)$	2.52	2.40	2.51	2.26	2.41
$F_{max}/(dN \cdot m)$	13.52	15.56	17.67	17.45	17.11
$t_{10}/min$	1.72	1.75	1.83	1.80	1.90
$t_{90}/min$	11.67	12.02	12.85	12.88	12.90
硫化胶性能(160℃×20 min)					
邵尔A型硬度/度	68	70	70	71	69
拉伸强度/MPa	13.1	15.4	16.8	18.0	16.4
拉伸伸长率/%	750	689	645	611	540
压缩永久变形(150℃×22 h, 压缩率25%)/%	79	76	78	76	77
175℃×70 h热空气老化后					
邵尔A型硬度变化/度	+9	+8	+9	+8	+9
拉伸强度变化率/%	-16	-21	-29	-31	-31
拉伸伸长率变化率/%	-53	-54	-58	-57	-60

表3 促进剂TMTD-80用量对EPDM/CIIR并用胶性能的影响

项 目	促进剂TMTD-80用量/份				
	0.75	1	1.25	1.5	1.75
硫化仪数据(160℃)					
$F_L/(dN \cdot m)$	1.94	2.27	2.17	2.34	2.23
$F_{max}/(dN \cdot m)$	15.13	16.15	16.50	17.26	17.55
$t_{10}/min$	1.90	1.82	1.73	1.73	1.68
$t_{90}/min$	13.78	13.45	12.82	12.60	12.20
硫化胶性能(160℃×20 min)					
邵尔A型硬度/度	68	69	68	68	69
拉伸强度/MPa	16.8	16.2	16.7	16.5	16.2
拉伸伸长率/%	665	619	673	618	632
压缩永久变形(150℃×22 h, 压缩率25%)/%	77	78	74	72	75
175℃×70 h热空气老化后					
邵尔A型硬度变化/度	+12	+10	+12	+12	+10
拉伸强度变化率/%	-30	-22	-29	-25	-26
拉伸伸长率变化率/%	-60	-55	-61	-55	-57

表4 促进剂MBTS-75用量对EPDM/CIIR并用胶性能的影响

项 目	促进剂MBTS-75用量/份				
	1	1.5	2	2.5	3
硫化仪数据(160℃)					
$F_L/(dN \cdot m)$	2.73	2.67	2.75	2.79	2.57
$F_{max}/(dN \cdot m)$	16.72	16.36	16.79	16.95	16.54
$t_{10}/min$	1.73	1.75	1.75	1.72	1.83
$t_{90}/min$	12.87	12.32	12.28	12.25	12.45
硫化胶性能(160℃×20 min)					
邵尔A型硬度/度	68	69	68	68	69
拉伸强度/MPa	15.0	15.0	16.7	14.9	15.5
拉伸伸长率/%	610	695	617	647	727
压缩永久变形(150℃×22 h, 压缩率25%)/%	71	71	75	76	77
175℃×70 h热空气老化后					
邵尔A型硬度变化/度	+6	+8	+8	+9	+9
拉伸强度变化率/%	-35	-24	-33	-25	-26
拉伸伸长率变化率/%	-50	-55	-50	-57	-60

剂MBTS-75用量为1.5份时,并用胶的综合性能较好。

综合以上试验得出,尽管硫黄硫化体系能使以EPDM为主的EPDM/CIIR并用胶实现共硫化,但并用胶的耐热老化性能不理想。

### 2.2.2 酚醛树脂硫化体系

EPDM和CIIR均可用酚醛树脂硫化,酚醛树脂硫化体系的优点是耐热老化性能较好。在EPDM/CIIR并用比为70/30的条件下采用酚醛树脂作硫化剂,酚醛树脂用量对并用胶性能的影响如表5所示。

表5 酚醛树脂用量对EPDM/CIIR并用胶性能的影响

项 目	酚醛树脂用量/份			
	8	10	12	14
硫化仪数据(160℃)				
$F_L$ /(dN·m)	1.91	1.77	1.98	1.77
$F_{max}$ /(dN·m)	9.29	10.5	10.22	9.95
$t_{10}$ /min	1.27	1.16	1.75	1.72
$t_{90}$ /min	27.88	27.90	30.38	31.23
硫化胶性能(160℃×40 min)				
邵尔A型硬度/度	75	76	78	78
拉伸强度/MPa	3.3	3.7	4.7	5.3
拉断伸长率/%	215	221	174	233
压缩永久变形(150℃×22 h,压缩率25%)/%				
	77	75	76	81
175℃×70 h热空气老化后				
邵尔A型硬度变化量/度	+4	+4	+3	+5
拉伸强度变化率/%	0	+1	+2	+3
拉断伸长率变化率/%	-39	-27	-1	-28

表5与4对比可以看出,与采用硫黄硫化体系的并用胶相比,采用酚醛树脂的并用胶硫化时间较长,高温压缩永久变形略大,耐热老化性能大幅提高,但拉伸强度和拉断伸长率大幅减小。因此,为获得物理性能和耐热老化性能优异的并用胶,可考虑将酚醛树脂与硫黄硫化体系并用,这需要进一步验证。

### 2.2.3 过氧化物硫化体系

在EPDM/CIIR并用比为70/30的条件下采用过氧化物硫化体系和过氧化物/硫黄硫化体系硫化的并用胶性能如表6所示。H1硫化体系为7份硫化剂BIPB-40,H2硫化体系为在H1硫化体系的基础上添加1份助交联剂TAIC,H3

表6 过氧化物硫化体系和过氧化物/硫黄硫化体系EPDM/CIIR并用胶性能

项 目	硫化体系		
	H1	H2	H3
硫化仪数据(160℃)			
$F_L$ /(dN·m)	2.27	2.38	2.53
$F_{max}$ /(dN·m)	10.59	11.69	16.07
$t_{10}$ /min	1.808	2.03	1.93
$t_{90}$ /min	16.93	16.58	16.40
硫化胶性能(160℃×20 min)			
邵尔A型硬度/度	67	66	67
拉伸强度/MPa	14.9	15.8	17.3
拉断伸长率/%	330	348	374
压缩永久变形(150℃×22 h,175℃×70 h热空气老化后)			
邵尔A型硬度变化/度	+8	+9	+9
拉伸强度变化率/%	-28	-40	-40
拉断伸长率变化率/%	-19	-44	-46

硫化体系是在H2硫化体系的基础上添加0.5份硫黄。

从表6可以看出:硫化体系单为过氧化物的并用胶高温压缩永久变形较小,耐热老化性能较好;添加助交联剂TAIC和硫黄后,并用胶的拉伸强度和拉断伸长率增大,抗高温压缩永久变形性能和耐热老化性能降低。

对比表1—6可以得出,采用过氧化物硫化体系的并用胶高温压缩永久变形比采用硫黄硫化体系和酚醛树脂硫化体系的并用胶减小约50%。

## 3 结论

(1) 硫黄硫化体系、酚醛树脂硫化体系和过氧化物硫化体系均能有效硫化EPDM/CIIR并用胶。

(2) 硫黄硫化体系硫化的EPDM/CIIR并用胶物理性能较好,酚醛树脂硫化体系硫化的并用胶耐热老化后性能较好,过氧化物硫化体系硫化的EPDM/CIIR并用胶耐高温压缩永久变形性能较好。

(3) 过氧化物硫化体系硫化的EPDM/CIIR并用胶综合性能较好,尤其是压缩永久变形较小。

收稿日期:2017-05-18

## Effect of Vulcanization System on Properties of EPDM/CIIR Blend

ZHANG Ruizao<sup>1</sup>, XIE Qing<sup>2</sup>, CHEN Qiaona<sup>1</sup>

(1. Tianjin Chunghe Rubber Compounding Co., Ltd, Tianjin 301721, China; 2. Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

**Abstract:** The effects of sulfur vulcanization system, brominated octyl phenolic resin (hereinafter referred to as phenolic resin) vulcanization system and peroxide vulcanization system on the properties of ethylene propylene diene rubber (EPDM) /chlorinated butyl rubber (CIIR) blend were investigated. The results showed that all three kinds of vulcanization systems could effectively cure the blend. The physical properties of the compound with the sulfur vulcanization system were better. The heat aging resistance of the compound with the phenolic resin vulcanization system was better. The compound with the peroxide vulcanization system showed the best overall performance and small compression set.

**Key words:** vulcanization system; ethylene propylene diene rubber; chlorinated butyl rubber; blend; compression set; heat aging resistance

### 北美橡胶制造业50强出炉

中图分类号:TQ336 文献标志码:D

美国《橡胶与塑料新闻》日前公布2016年度北美橡胶制造业50强排行榜,排名前6位的企业名次保持不变,但前10强中有7家企业2016年在北美的轮胎和非轮胎橡胶制品销售额(以下简称销售额)下降。

普利司通(美洲)公司、米其林(北美)公司、固特异公司排名前3强,销售额分别为87.8亿美元、77.8亿美元和72.0亿美元,分别同比下降13.2%、12.0%和7.4%。

德国大陆集团排名第4位,其北美业务(包括轮胎业务和康迪泰克非轮胎橡胶业务)的销售额为42.2亿美元,同比增长5.3%。固铂轮胎橡胶公司和库珀标准汽车公司再度分列第5位和第6位,其销售额分别为25亿美元和17.3亿美元。

韩泰轮胎(美国)公司因在北美的第一家轮胎厂开始运营而首次获得排名资格,并且是唯一新入围前10强的企业,以15.6亿美元的销售额排名第7位。东洋轮胎(美国)公司排名第8位,销售额为15.1亿美元。横滨轮胎公司和盖茨公司以13亿美元的销售额并列第9名。

从该榜单来看,前10强企业的总销售额约为380亿美元,低于上年前10强企业的总销售额(410亿美元),但排行榜上仍有14家公司销售额增长,这与2015年排行榜的情况差不多。“特洛伊”牌安全套生产商切迟-杜威公司排名大幅上升,升至第17位,销售额为8.9亿美元。

还有5家企业新入围50强:锦湖轮胎(美国)公司因其在美国佐治亚州的新工厂开始运营而首次上榜,以5.281亿美元的销售额名列第27位;生产Titleist品牌高尔夫球的Acushnet控股公司以2.866亿美元的销售额名列第37位;软管、皮带等橡胶制品制造商HBD/Thermoid公司以2.125亿美元的销售额名列第40位;特瑞科汽车用品公司和威尔逊体育用品公司因销售数据不全而退出排行榜,特瑞堡威巴克公司(由科德宝与特瑞堡组建的合资企业)和美国列车制动系统制造商Wabtec公司进入前50强。

住友理工(美国)公司(日本东海橡胶在美子公司,原名为DTR工业公司),排名第20位,销售收入为8亿美元。阿文汽车公司排名第50位,销售额为1.337亿美元。

(安琪)