

过氧化物 / 硫载体复合硫化体系对 SBR/POE 共混硫化胶性能研究

刘长顺, 郝良赐, 代欣, 邓涛*

(青岛科技大学高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 本文采用不同过氧化物 / 硫载体并用硫化体系, 对 SBR/POE 共混硫化胶进行硫化特性和力学性能测试, 探究硫载体的应用对共混胶硫化过程和性能的影响。研究表明, BIPB/DTDM、BIPB/TMTD/DTDM 硫化体系可提高共混胶的硫化反应速度; BIPB/TMTD、BIPB/DTDM、BIPB/TMTD/DTDM 并用体系拉伸强度、定伸应力、硬度、耐磨性均大于 BIPB/S, 但扯断伸长率低, 老化性能均较差。

关键词: 过氧化物; 硫载体; 硫化特性; 力学性能

引用论文: 刘长顺, 郝良赐, 代欣, 等. 过氧化物 / 硫载体复合硫化体系对 SBR/POE 共混硫化胶性能研究 [J]. 橡塑技术与装备, 2026, 52(4):48-51.

中图分类号: TQ330.7

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2026)04-0048-04

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2026.04.010

丁苯橡胶 (SBR) 是以丁二烯和苯乙烯为单体共聚所得, 按聚合方法分类, 可以分为乳聚丁苯橡胶 (ESBR) 和溶聚丁苯橡胶 (SSBR)^[1], 丁苯橡胶的加工性能良好, 耐磨、抗湿滑性优异, 常用于轮胎胎面胶, 但其弹性较差, 生热高。POE 一般指的是乙烯-辛烯共聚物等聚烯烃类弹性体, 聚乙烯链节的存在可使得 POE 具有一定的结晶能力可提高其负荷能力, 而柔顺性好的辛烯和乙烯长链提供了弹性, 具有突出的弹性、机械性能、耐老化性^[2]。SBR 并用 POE 后, 可改善 SBR 弹性, 降低生热, 提高耐老化性能, 提高了 SBR 的应用范围, 因此, 探究 SBR/POE 并用胶的性能及调整具有一定的研究意义。

过氧化物并用硫载体复合硫化体系对橡胶性能影响的研究已经取得了一定的成果, 如虎伟伟^[3]等人, 探究 BIPB/S/DTDM/CZ 复合硫化体系在 EPDM 橡胶软管胶料中的应用, 得出复合硫化体系的 EPDM 橡胶软管胶料与硫磺硫化体系和过氧化物硫化体系相比, 其物理机械性能和硫化速度明显提高。吴丽娟, 罗权焜^[4]等人, 通过过氧化物 / 给硫体 / 复合硫化体系对无卤阻燃型三元乙丙橡胶性能的影响, 得出过氧化物 / 给硫体复合硫化体系能赋予 EPDM 优异的物理机械性能, 且能够延长三元乙丙橡胶焦烧时间, 缩短正硫化时间, 提高硫化速率。由此可见过氧化物并用硫载体

复合硫化体系能够提高橡胶的力学性能和硫化效率。

本文采用 BIPB 并用不同硫载体复合硫化体系, 来探究硫化胶在不同硫化体系下性能的变化, 以得到最佳复合硫化体系, 这对于 SBR/POE 共混胶硫化体系的选择和探究过氧化物与硫载体间的作用情况具有一定的借鉴意义。

1 实验部分

1.1 原材料

SBR 1502, 中国石化; POE 8150, 美国杜邦陶氏化学; SG-6, 中国建材-南方石墨研究院; N330, 天津卡博特公司; 其他配合剂均为常见工业品。

1.2 实验仪器及设备

实验用仪器和设备如表 1 所示。

1.3 实验配方

以 BIPB 并用不同硫载体为变量, 实验配方如表 2 所示。

其余组分均相同 (单位: 份): SBR 1502 70, POE 8150 30, 再生胶 30, N330 30, N220 20, SG-6 20, 氢钙 25, C5 树脂 12, 硬脂酸 2, 氧化锌 5,

作者简介: 刘长顺 (1999-), 男, 在读硕士研究生, 主要从事橡胶共混与改性方面的研究。

表 1 实验仪器与设备

仪器名称	型号	生产厂商
开炼机	X(S)K-160	上海双翼橡塑机械有限公司
密炼机	XSM-1/20-80	上海科创橡塑机械设备有限公司
平板硫化机	LCM-3C2-G03-LM	深圳佳鑫电子设备科技有限公司
无转子硫化仪	GT-M2000-A	台湾高铁有限公司
电子拉力机	I-7000S	台湾高铁有限公司
硬度计	邵尔氏 LX-A 型	上海险峰电影机械厂
DIN 磨耗机	GM-1	扬州市天发试验机械有限公司

微晶蜡 1, RD 2, TAIC 1。合计: 248 份。

表 2 BIPB 并用不同硫载体试验配方

编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
BIPB/份	2	2	2	2
TMTD/份	2	0	0	0.5
S/份	0	0.5	0	0
DTDM/份	0	0	2	0.8

1.4 试样制备

试样制备流程如下: 首先按照配方中规定的原材料品种和用量进行称量, 然后在密炼机中将除硫化体系之外的其他配合体系加入到各配方对应橡胶中, 混合均匀后, 取出胶料; 将开炼机的辊距调到 1 mm, 加入混炼胶, 薄通 5 次; 加入硫化剂, 混炼约 5 min, 均匀后打三角包 5 次, 下片, 停放 16 h, 使用无转子硫化仪测试硫化特性, 将平板硫化机模压温度调整为 170 °C, 压力为 10 MPa, 时间为 t_{90} , 进行硫化。

1.5 分析与测试

(1) 硫化特性测试: 按 GB/T 16584—1996 标准测试, 用硫化仪进行测试。测试温度 170 °C, 转动角度均为 $\pm 1^\circ$ 。

(2) 拉断性能测试: 按 GB/T 528—2008 标准测试, 用电子实验机进行测试, 速度为 500 mm/min, 测试温度为室温。

(3) 邵尔 A 硬度测试: 按 GB/T 531.1—2008 标准测试, 用硬度计进行测试, 测试温度为室温。

(4) 扯断永久变形: 按 GB/T 528—2009, 试样在拉断后停放 3 min, 测量两标记点之间的距离, 记为 L_1 , 扯断永久变形使用 (1) 进行计算:

$$H=(L_1-L_0)/L_0 \times 100\% \quad (1)$$

其中, L_0 为试样初始标距 (mm)。

(5) 撕裂强度测试: 按 GB 529 标准测试, 测试温度为室温。

(6) 耐磨性测试: 磨耗形式采用 DIN 辊筒磨耗, 负荷为 10 N。

(7) 热空气老化: 老化条件 120 °C \times 72 h。

(8) 交联密度测定: 以环己烷为溶剂, 使用平衡溶胀法测得硫化胶 V_r (橡胶中凝胶的体积分数), 使用 V_r 来表征橡胶的交联密度, V_r 与橡胶交联密度呈正相关关系。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

BIPB 并用不同硫载体硫化体系对 SBR/POE 共混胶的硫化特性如图 1 所示。

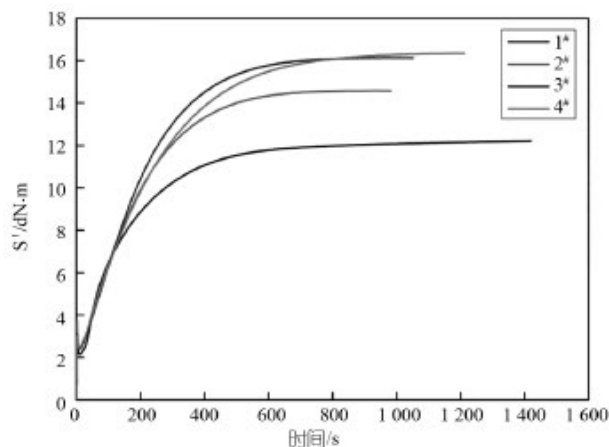


图 1 BIPB 并用不同硫载体硫化特性曲线

由图 1 可知, BIPB/TMTD 硫化体系下共混胶硫化速度最慢, 最高转矩 M_H 最小, BIPB/DTDM、BIPB/DTDM/TMTD 硫化体系与 BIPB/TMTD 硫化体系相比可明显提高共混胶反应速度, 提高了共混胶的 M_H 和转矩差值 $M_H - M_L$, BIPB/S 硫化体系产生的硫化效果居于两者之间。由于 TMTD 呈酸性, 且为叔胺类化合物, 当与过氧化物并用时, 可消耗 BIPB 产生的烧氧基自由基, 生成低活性的胺自由基, 从而降低橡胶大分子的交联^[5], 使共混胶表现出低的扭矩值; 在硫化体系中加入硫磺, 由于硫化温度为 170 °C, 硫化温度过高, 使得硫磺和 BIPB 一起裂解分别生成硫自由基和烷氧基自由基, 两种自由基很容易发生偶合终止反应, 使硫化胶的交联密度下降; DTDM 与 TMTD

由良好的相互促进作用^[6],在一定程度上可避免对过氧化物的消耗,从而可提高过氧化物的硫化效率,因此 BIPB/DTDM/TMTD 硫化体系可起到一种协同作用,提高共混胶的硫化速率和交联密度。

2.2 表观交联密度

通过平衡溶胀法,得到不同 BIPB/ 硫载体复合硫化体系下 SBR/POE 硫化胶的老化前后表观交联密度 V_r 如表 3 所示。

表 3 BIPB 并用不同硫载体硫化胶交联密度

序号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
老化前 V_r /%	32.43	35.60	39.82	40.71
老化后 V_r /%	44.93	50.71	42.51	47.71

实验采用 V_r 来表征 SBR/POE 硫化胶的交联密度, V_r 越大表明硫化胶的交联程度越大。由表 3 可得,老化前 BIPB/DTDM/TMTD 硫化体系下 SBR/POE 硫化胶的 V_r 最大,硫化胶交联密度最大,其次是 BIPB/DTDM 和 BIPB/S 硫化体系, BIPB/TMTD 硫化体系下硫化胶 V_r 最小,交联密度最小。

老化后硫化胶的 V_r 与老化前相比均增大,这是因为硫化胶在老化过程中进一步交联,使得 SBR/POE 硫化胶的交联网络密度增大。

2.3 物理机械性能

BIPB 并用不同硫载体对 SBR/POE 硫化胶老化前后物理机械性能的影响实验结果如表 4 所示。

表 4 BIPB 并用不同硫载体对 SBR/POE 硫化胶物理机械性能的影响

配方编号		1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
硬度 /Shore A	老化前	76	75	78	77
	老化后	87	89	90	91
拉伸强度 /MPa	老化前	13.0	10.4	14.3	14.7
	老化后	10.7	9.1	—	9.4
拉断伸长率 /%	老化前	542	630	474	459
	老化后	190	112	—	57
50% 定伸应力 /MPa	老化前	2.1	2.0	2.4	2.4
	老化后	5.2	6.2	—	9.1
100% 定伸应力 /MPa	老化前	3.0	2.6	3.5	3.6
	老化后	7.5	8.6	—	—
200% 定伸应力 /MPa	老化前	5.5	4.0	6.4	6.7
	老化后	—	—	—	—
300% 定伸应力 /MPa	老化前	7.9	5.5	9.6	10.0
	老化后	—	—	—	—
拉断永久变形 /%	老化前	48	75	43	40
	老化后	25	20	—	5
撕裂强度 /($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	老化前	45.7	46.4	48.0	47.6
	老化后	30.00	28.5	25.2	31.2

由表 4 可得,在 BIPB/DTDM 和 BIPB/DTDM/TMTD 硫化体系下, SBR/POE 硫化胶的拉断强度、硬度、撕裂强度、定伸应力均比 BIPB/TMTD 和 BIPB/S

硫化体系的高,但扯断伸长率较低,这是因为 BIPB/DTDM 和 BIPB/DTDM/TMTD 硫化体系下硫化胶的交联网络更加密集,分子链间作用力强,刚性大,拉断强度大,扯断伸长率小。

由表 4 可知, SBR/POE 硫化胶经热空气老化后,与老化前相比,硬度虽有所增加,但力学性能均下降,其中 BIPB/TMTD 和 BIPB/S 硫化体系下硫化胶老化后性能保持率均优于 BIPB/DTDM 硫化体系。

2.4 DIN 磨耗

由图 2 所得, BIPB/TMTD、BIPB/TMTD、BIPB/TMTD/DTDM 体系 SBR/POE 硫化胶耐磨性较 BIPB/S 体系高,但三者耐磨性相差不大。

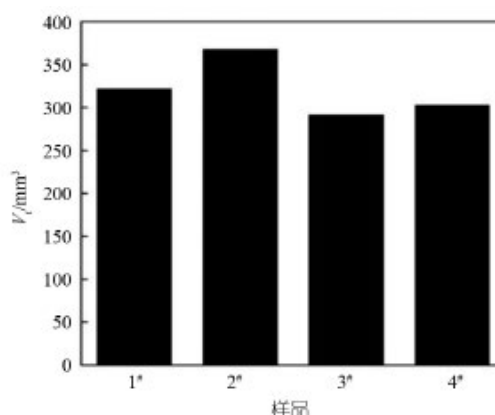


图 2 BIPB 并用不同硫载体对 SBR/POE 硫化胶耐磨性能的影响

3 结论

(1) BIPB/DTDM、BIPB/TMTD/DTDM 硫化体系与 BIPB/TMTD、BIPB/S 硫化体系相比,可明显提高共混胶的硫化反应速度和交联程度。

(2) BIPB/DTDM、BIPB/TMTD/DTDM 硫化体系相比于 BIPB/TMTD、BIPB/S 硫化体系硫化胶的拉断强度、定伸应力、硬度、耐磨性均较大,但扯断伸长率低,老化性能均较差。

(3) 对于 SBR/POE 共混胶来说, BIPB/TMTD/DTDM 复合硫化体系下所得硫化胶综合性能更好。

参考文献:

- [1] Wang L,Zhao S,Li A,et al.Study on the structure and properties of SSBR with large-volume functional groups at the end of chains[J]. Polymer, 2010, 51(9):2 084–2 090.
- [2] 王诗凝. PP/POE/MVQ 三元共混热塑性弹性体的制备及其性能研究 [D]. 青岛科技大学, 2016,14–15.
- [3] 虎伟伟. BIPB/S/DTDM/CZ 复合硫化体系在 EPDM 橡胶软管胶料中的应用 [J]. 橡塑技术与装备, 2022,48(12):42–45.

- [4] 吴丽娟, 罗权焜. 过氧化物 / 给硫体 / 复合硫化体系对无卤阻燃型三元乙丙橡胶性能的影响 [J]. 特种橡胶制品, 2010,31(02):7-10
- [5] 贾新江, 杜爱华. TMTD/DTDM 对废旧轮胎胶粉再生效果的影响 [J]. 特种橡胶制品, 2014,35(02):29-32.
- [6] 刘冉. 三元乙丙橡胶复合硫化体系硫化机理的研究 [D]. 青岛科技大学, 2015,35-37.

Study on the properties of SBR/POE blended rubber with peroxide/sulfur carrier composite vulcanization system

Liu Changshun, Hao Liangci, Dai Xin, Deng Tao*

(Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, Shandong, China)

Abstract: This paper employs different peroxide/sulfur carrier combinations and vulcanization systems to test the vulcanization characteristics and mechanical properties of SBR/POE blended rubber, exploring the impact of sulfur carriers on the vulcanization process and properties of the blend. The study shows that the BIPB/DTDM and BIPB/TMTD/DTDM vulcanization systems can enhance the vulcanization reaction rate of the blended rubber; the tensile strength, modulus at a given extension, hardness, and wear resistance of the BIPB/TMTD, BIPB/DTDM, and BIPB/TMTD/DTDM combination systems are all higher than those of BIPB/S, but the elongation at break is lower, and the aging properties are poorer.

Key words: peroxide; sulfur carrier; sulfurization characteristics; mechanical properties

(R-03)

Xenia 于 JEC 国际复材展推出全新 XELAMID™ 抗冲改性聚酰胺系列

Xenia launched its new XELAMID™ impact-resistant modified polyamide series at the JEC World Composites Exhibition

全球工程热塑性增强复合材料研发与制造企业 —— Xenia Materials 正式宣布, 推出 XELAMID™ 全新产品系列, 这是一类基于 PA11 与 PA12 的抗冲改性聚酰胺材料。

XELAMID™ 系列将在 2026 年 JEC World 国际复合材料展上正式首发亮相, 进一步拓展 Xenia 在纤维增强复合材料之外的材料产品矩阵。

XELAMID™ 专为力学性能与低密度兼顾而设计, 采用非填充、抗冲改性配方, 实现了刚性、抗冲击性能与能量吸收能力的优化平衡。该系列覆盖多个性能等级, 部分牌号的断裂伸长率较标准聚酰胺最高提升 30%, 抗冲击强度最高提升 10 倍; 精选配方的弯曲模量可达 600 MPa, 拉伸模量可达 700 MPa, 在高要求应用场景中兼具结构刚性与稳定性。

公司关键客户经理阿尔菲奥·阿戈斯蒂尼 (Alfio Agostini) 表示: “与基于 PA6 等短链聚酰胺的弹性体改性材料不同, XELAMID™ 采用长链聚酰胺 PA11 与 PA12 打造, 具备极低吸水率、更低密度、高抗冲击性三大优势, 即使在低温环境下仍能保持稳定可靠的性能。”

凭借优异的综合力学性能、轻量化优势与设计灵活性, XELAMID™ 非常适用于运动器材、消费品及工业领域。该产品系列采用模块化设计, 可提供丰富选择, 帮助设计师与制造商根据具体功能与加工需求定制材料方案。

摘编自 “Xenia”

(R-03)