

EPDM 复合材料二次硫化的性能研究

崔海波, 王林艳, 梁玉蓉, 林泽, 刘轩

(太原工业学院, 山西 太原 030008)

摘要: 采用机械共混法制备 EPDM 复合材料, 通过改变硫化工艺 (二次硫化: 利用 T_{90} 时间硫化定型, 再无压硫化) 对复合材料的力学性能等进行测试和表征。结果表明: EPDM 复合材料随硫化温度的提高力学性能先增后减, 并经二次硫化的材料性能都能有效提高; 当温度为 170 °C 时, 复合材料的力学性能在常规硫化和二次硫化的条件下都出现最佳值, 且二次硫化后的力学性能可提高 22% 左右; 在溶胀度和压缩永久变形测试中也表明, 二次硫化后可提高有效交联程度和降低压缩变形; 通过 DSC 测试表明二次硫化后的材料玻璃化转变温度也相对较大, 说明其对于高温下的形变减少, 稳定性较高。

关键词: EPDM 复合材料; 二次硫化; 力学性能; 硫化性能

引用论文: 崔海波, 王林艳, 梁玉蓉, 等. EPDM 复合材料二次硫化的性能研究 [J]. 橡塑技术与装备, 2026, 52(9):60-64.

中图分类号: TQ333.4

文章编号: 1009-797X(2026)09-0060-05

文献标识码: B

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2026.09.012

三元乙丙橡胶 (EPDM) ^[1-7] 因其主链的饱和结构而具有出色的耐化学性、耐热性和耐候性; 并且分子构筑缺乏极性官能团, 从而其分子间的结合作用力较弱, 使该材料能在较广泛的温度域内维持良好的柔韧性。这种具有优良性能的合成橡胶被应用于日常生活的诸多领域中。橡胶产品绝大部分要经过硫化工艺才可使用, 对于传统的硫化交联技术存在多种缺陷, 例如硫磺喷霜问题、硫化返原现象以及过氧化物导致 EPDM 材料降解等诸多挑战, 青岛科技大学史新妍教授领衔的研究团队在湿气交联 EPDM 技术领域取得显著成果 ^[8], 该项技术不仅展现出了环境友好和成本低廉的显著优势, 还适配于连续化生产流程, 预示着橡胶交联技术的一大飞跃。而橡胶制品加工中, 二次硫化作为重要的加工工艺方法不仅可使橡胶材料进一步交联提高性能外, 同样可去除一次硫化未反应的物质, 降低低分子量的物质产生, 除去异味气体, 提高生产效率等优点 ^[9-15]。所以本文采用 T50 时间去硫化使材料定型, 保持一定的弹性和形态稳定性之后, 再根据定量分析去延长无压硫化的时间让材料充分硫化交联, 重点研究 EPDM 复合材料经二次硫化后的性能变化。

1 实验方法

1.1 原材料及配方

EPDM, 吉化 4050; 白炭黑、氧化锌、硬脂酸, 均为市售; 促进剂 TMTD; 促进剂 M, 河南荣欣鑫科技有限公司产品; 升华硫磺, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司产品。

配方: EPDM 100; 白炭黑 40; 氧化锌 5; 硬脂酸 1; 促进剂 TMTD 1.5; 促进剂 M 0.5; 升华硫磺 1.5。

1.2 设备

双辊开炼机, 东莞宝品精密仪器有限公司, BP-8175-ALΦ150×L320; 无转子硫化仪, 高铁检测仪器有限公司, M-3000A; 平板硫化机, 东莞市宝品精密仪器有限公司, BP-8170-A-50T; 拉力试验机, 高铁检测仪器 (东莞) 有限公司, AI-7000M; 差示扫描量热仪, 北京恒久有限公司, HSC-2/3。

1.3 试样制备

使用开炼机按配方依次加入得到混炼胶, 之后利用无转子硫化仪在 $T^{\circ}\text{C} \times 10 \text{ MPa} \times 1 \text{ h}$ 条件下测试硫化性能 (T 为 150、160、165、170、180), 并利用 T_{90} 时间制备常规硫化样品。

作者简介: 崔海波 (1996-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为橡胶复合材料。

资助项目: 基于氧化石墨烯 / 橡胶胶乳柔性应变传感器复合材料 (202307); 山西省玄武岩纤维及其复合材料技术创新中心, 山西省科学技术厅。

二次硫化样品：先利用 T_{50} 时间在平板硫化机上制样，之后在烘箱中对应温度保持 $(T_{90}-T_{50})\cdot N$ 倍的时长 (N 为倍率) 实现二次硫化制样。

1.4 性能测试

力学性能按照 GB/T 528—2009 进行测试；邵尔 A 型硬度按 GB/T 531.1—2008 进行测试；溶胀度按照 GB/T 1690—2010 进行测试，溶剂选用环己烷；压缩永久变形按 GB/T 1683—018，条件为 $23\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}\times 24\text{ h}$ 进行测试；DSC 采用从 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件进行测试。

2 结果与讨论

2.1 EPDM 复合材料的硫化性能测定

表 1 EPDM 复合材料的硫化性能

硫化温度 / $^{\circ}\text{C}$	$M_{\text{H}}/\text{dN}\cdot\text{m}$	$M_{\text{L}}/\text{dN}\cdot\text{m}$	$M_{\text{H}}-M_{\text{L}}/\text{dN}\cdot\text{m}$	T_{10}/min	T_{50}/min	T_{90}/min
150	20.6	8.23	12.37	0:17	5:07	55:53:00
160	35.47	17.86	17.61	0:13	2:04	10:18
165	34.33	16.53	17.8	0:19	1:11	2:38
170	35.96	17.87	18.09	0:17	1:01	2:17
180	31.79	14.86	16.93	0:25	0:58	1:52

2.2 EPDM 复合材料的力学性能

表 2 为不同温度下复合材料常规硫化的力学性能。据表可得，随硫化温度的升高，EPDM 橡胶的拉伸强度呈现先升后降的趋势，当温度至 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，力学性能最佳；在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时断裂伸长率增加较大，定伸应力减小，硬度呈温度正向关系递增。表明硫化温度为 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，橡胶交联密度达到最佳状态，而温度为

表 1 为不同温度下的硫化特性测试结果，可观察到随着硫化温度的升高，扭矩出现先升高后减小的现象，说明温度高低变化会影响橡胶材料中硫化剂活性程度的高低，从而使其不能均匀硫化。表中用扭矩差值 $(M_{\text{H}}-M_{\text{L}})$ 表示交程度的大小，其显示出 EPDM 复合材料的交联程度也是先增大后减小的现象，同时其随着温度的增加，正硫化时间快速降低，表明橡胶材料的硫化温度要有合适范围来实现理想化的硫化交联 (例如温度为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时交联程度相差较小)，从而不能追求时间成本来采用较高温度去实现硫化工艺。在表 1 和表 2 中 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 T_{90} 时间过长不符合生产要求，故后续测试集中在 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时复合材料二次硫化后的性能。

$180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，较高的硫化温度除使复合材料硫化程度出现不均匀性外^[16-18]，还存在硫化断裂的速度加快，使材料内部结构自由链增加，表现出断裂伸长率增大，定伸应力减小的现象。而硬度的增加，是因为材料中有白炭黑作为骨架材料，随温度的升高，会促使其与橡胶材料更紧密结合，相互作用增强，从而复合材料的硬度增加。

表 2 EPDM 复合材料不同硫化温度下的力学性能

硫化温度 / $^{\circ}\text{C}$	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	100% 定伸应力 /MPa	300% 定伸应力 /MPa	邵氏硬度 /A
160	5.3	326	2.70	4.75	50
165	5.4	328	2.75	4.62	52
170	5.9	328	2.88	5.62	53
180	3.8	368	1.92	3.33	55

2.3 EPDM 复合材料二次硫化的力学性能

表 3 为不同温度不同二次硫化时长 (不同倍率) 下复合材料的拉伸强度，通过表可得，随着二次硫化时间的增加，EPDM 复合材料拉伸强度在每一种硫化温度下都出现先增后减的现象，这是因为二次硫化过程中，之前未完全反应的硫化剂能进一步与 EPDM 分子链发生反应，增加了交联点的数量，从而形成更加密集的三维网络结构，从而提高材料的拉伸强度。而时间较长使材料形成过度交联，在受到外力作用时交联网络结构容易受到应力集中而断裂，致使材料拉伸

表 3 EPDM 复合材料二次硫化的拉伸强度

倍率	拉伸强度 /MPa			
	160 $^{\circ}\text{C}$	165 $^{\circ}\text{C}$	170 $^{\circ}\text{C}$	180 $^{\circ}\text{C}$
N1	5.5	2.8	5.2	3.4
N2	3.2	3.5	5.7	3.9
N3	6.6	3.8	5.9	5.0
N4	3.8	4.3	6.6	5.1
N5	3.6	5.2	6.7	5.6
N6	3.2	6.7	7.2	6.8
N7	3.2	5.6	6.4	6.1

强度有所下降。二次硫化提供了额外的能量和时间，使得这些残余的硫化剂能够与橡胶分子链发生反应，从而提高了整体的硫化效率。通过促进残余硫化剂的

反应,二次硫化不仅提高了交联密度,还可能改善了交联键的类型和分布,这直接影响了 EPDM 橡胶的力学性能。

同时结合表 1、表 2 和表 3 相比,高温下的二次硫化可快速实现较低温下常规硫化的所需性能要求,例如 160 °C 常规硫化时拉伸强度为 5.3 MPa,而 165 °C N6, 170 °C N6, 180 °C N6 时拉伸强度为 6.7 MPa、5.7 MPa、5.6 MPa,都达到了其拉伸强度要求,而硫化总用时却缩减 4%、65%、47%,达到节约成本,提高生产效率的效果。

表 4 为常规硫化和二次硫化最佳性能的比较,可以得出,不同硫化温度下,经二次硫化得材料性能要

较高,同时 170 °C 时出现最佳值,表明该实验配方下的 EPDM 复合材料最佳硫化温度为 170 °C。二次硫化还提升了复合材料的拉伸强度和断裂伸长率,这是因为交联密度的增加和分子结构的变化:二次硫化过程中,可以修复初次硫化过程中可能产生的微小缺陷或不完善之处。通过高温下的再处理,材料内部的微观缺陷得到修复,有助于形成更加均匀的聚合物网络结构,使材料在受到外力作用时能够更均匀地承受应力。在二次硫化中提高温度的同时适当延长硫化时间的工艺方法,可以达到与常规下低温长时间硫化的性能效果,这意味着在更短的时间内可以实现相同甚至更佳硫化程度,且基本满足遵循范特霍夫定律。

表 4 EPDM 复合材料不同硫化工艺下的力学性能

硫化温度 / °C	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	100% 定伸应力 / MPa	300% 定伸应力 / MPa	邵氏硬度 / A
160	5.3	326	2.70	4.75	50
165	5.4	328	2.75	4.62	52
170	5.9	328	2.88	5.62	53
180	3.8	368	1.92	3.33	55
160N3	6.6	495	2.65	4.71	63
165N6	6.7	521	2.68	4.45	67
170N6	7.2	631	3.52	5.82	71
180N6	6.8	543	3.24	4.75	72

2.4 溶胀度和压缩永久变形分析

通过图 1 可得,EPDM 溶胀度和压缩永久变形都表现为随交联密度的增加而减小,与上述力学性能的变化一致,但二次硫化的溶胀度与常规硫化相比相差较小甚至变大,且压缩永久变形相比整体降低。这是因为二次硫化的核心为优化交联网络结构,从低温的网络逐渐修复到高温的交联重建,使有效交联密度发生改变,网络缺陷也有所不同(如 C—C 强键的占比)。同时经二次硫化也充在低分子物的减少或迁出,材料内部出现孔隙,分子间结合更紧密,从而使两种性能发生不同变化。

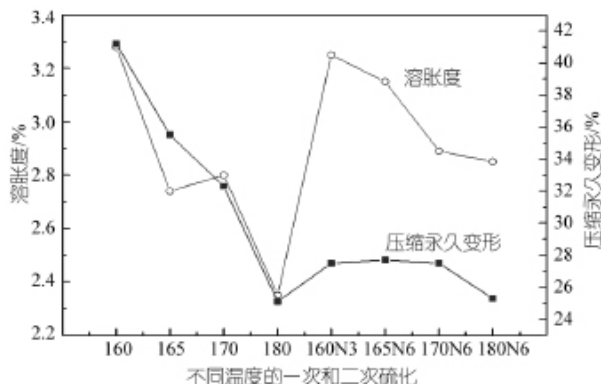


图 1 EPDM 复合材料不同硫化工艺条件下溶胀度和压缩永久变形的比较

2.5 DSC 分析

通过图 2 EPDM 复合材料的 DSC 分析可得,二次硫化后的复合材料玻璃化转变温度相对较高且 170 °C 时要更好。这是因为在二次硫化过程中,高温可能促使 EPDM 分子链发生重排,使得分子结构更为规整。这种结构的规整化有助于提高分子间的相互作用力,使材料的内部结构更加稳定和均匀,提高材料的热变形稳定性和物理强度。

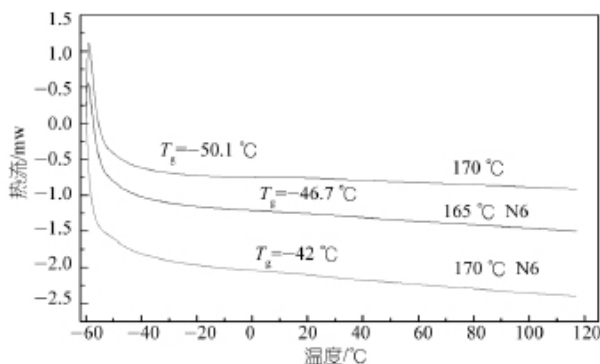


图 2 不同硫化工艺的 EPDM 复合材料 DSC 测试

3 结论

(1) EPDM 复合材料通过不同温度常规硫化时,硫化速率快速增加并且交联程度和力学性能都先增后

减,在 170 ℃ 时有最佳值,但相差较小。而采用二次硫化后的材料力学性能,在不同的温度下也都出现最佳值,且 170 ℃ 时最大,但相比常规硫化都可提高 20% 以上。

(2) 二次硫化后的复合材料可增加有效交联程度,还能改善交联网络的均匀性,促进残余硫化剂的进一步反应,以及实现材料内部结构的重组和缺陷的修复,从而使材料的压缩永久变形减小,最佳值相比可降低 22%;玻璃化转变温度有所提高,使材料的耐高温形变减小,提高稳定性。

(3) 该二次硫化的工艺是一种可量化的工艺,可避免一次硫化的易过硫风险问题,还可实现二次硫化效率与性能之间的平衡,对实际生产也可做一个量化工艺的参考。

参考文献:

- [1] 冯威,罗欣,杨金才等. 硫酸钙晶须 /PP/EPDM 复合材料的流变行为 [J]. 工程塑料应用, 1998,(07):21-24.
- [2] 赵红冉,徐建双,苏胜培. 黑液-蒙脱土在丁基橡胶-三元乙丙橡胶并用体系中的应用研究 [J]. 精细化工中间体, 2013,43(06):48-55.
- [3] 张治焄,王明超,何永祝等. EPDM 绝热层用过氧化物和硫磺硫化体系可挥发逸出物研究 [J]. 宇航材料工艺, 2022,52(5):74-81.
- [4] 宋春雷,那天海,于力等. PP/EPDM 共混体系的辐射效应 [J]. 功能高分子学报, 2004,(04):557-560.
- [5] 葛宇静,白春玉,惠旭龙等. 聚丙烯复合材料动态力学性能及本构表征 [J]. 科学技术与工程, 2024,24(23):9 701-9 709.
- [6] Bhowmick A K, Konar J, Kole S et al. Surface Properties of EPDM Silicone Rubber and Their Blend During Aging [J]. Journal of Applied Polymer Science 1995, 57(5):631-637.
- [7] Chou H W, Huang J S, Lin S T. Effects of Thermal Aging on Fatigue of Carbon Black-reinforced EPDM Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science 2007,103(2):1 244-1 251.
- [8] Lin Z, Zhao H, Chen Y, et al. Effects of grafted vinyl triethoxy silane on moisture crosslinked epdm[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2021.
- [9] KOLE S, ROY S, BHOWMICK A K. Influence of chemical interaction on the properties of silicone-EPDM rubber blend[J]. Polymer, 1995, 36(17):3 273.
- [10] 陆宪良,李群杰,苏宗贤等. PVC/EPDM 共混体辐射交联研究 [J]. 功能高分子学报, 1993,(04):303-308.
- [11] 蒋涛,江学良,程时远. 动态硫化 EPDM/PP 共混体系中 PP 相的结晶度及晶体结构的研究 [J]. 功能高分子学报, 1999,(04):371-375.
- [12] Yuan Z, Li W, Li C, et al. Construction of multiple crosslinking networks in EPDM rubber: Synergistic reinforcing effect of graphene-zinc dimethacrylate on EPDM and improvement mechanism of sealing resilience[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 121:254-264.
- [13] 曹艳霞,郑强,杜焱. EPDM 受热氧化与动态流变行为 [J]. 高分子学报, 2005,3:408-412.
- [14] 刘慧,陆永中,史东建等. 橡胶硫化工艺条件的优化选择 II. 最佳硫化程度范围的确定 [J]. 1993,43:48-56
- [15] 刘冉. 三元乙丙橡胶复合硫化体系硫化机理的研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2015.
- [16] 王晓强,陈春花,辛振祥. 炭黑品种对三元乙丙橡胶 / 氯化聚乙烯橡胶并用胶性能的影响 [J]. 橡胶工业, 2013,60(05):284-288.
- [17] 姜广照,刘大晨,徐琳钊. 不同硫化体系对三元乙丙橡胶物理机械性能和电绝缘性的影响 [J]. 合成橡胶工业, 2022,45(02):122-125.
- [18] 王惠玲,闫岩,朱春雨. 合成二氧化硅对硅橡胶性能的影响 [J]. 无机盐工业, 2007,39(2):55-58.

Study on the properties of EPDM composite materials after secondary vulcanization

Cui Haibo, Wang Linyan, Liang Yurong, Lin Ze, Liu Xuan

(Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, Shanxi, China)

Abstract: EPDM composites were prepared using mechanical blending, and the mechanical properties of the composites were tested and characterized by varying the vulcanization process (secondary vulcanization: using T_{50} time for vulcanization and setting, followed by pressureless vulcanization). The results showed that the mechanical properties of EPDM composites first increased and then decreased with increasing vulcanization temperature, and the properties of the materials after secondary vulcanization were effectively improved. When the temperature was 170℃, the mechanical properties of the composites

(R-03)

摘编自“中国轮胎商务网”

摘编自“中国轮胎商务网”

(R-03)