硫化添加剂包的老化研究

章羽 编译
（全国橡塑机械信息中心，北京 100143）

摘要：本研究以两种 EPDM 胶料为对象，考察硫化添加剂包老化对硫磺硫化与过氧化物硫化体系的影响。结果表明，硫磺硫化体系随老化时间延长，门尼黏度升高、T_5 缩短、拉伸强度下降，压缩永久变形变化不大；过氧化物体系门尼黏度和 T_5 略降，拉伸强度基本稳定，压缩永久变形略增。总体而言，过氧化物硫化体系对添加剂包老化的耐受性更强。研究可为确定称重后添加剂包的最大闲置时间提供指导。

关键词：硫化添加剂包；老化；EPDM；硫磺硫化；过氧化物硫化
引用论文：章羽 译．硫化添加剂包的老化研究 [J]. 橡塑技术与装备，2026, 52(11):77-82.
中图分类号：TQ330.9　　**文章编号**：1009-797X(2026)11-0077-06
文献标识码：B　　DOI:10.13520/j.cnki.rpte.2026.11.016

在橡胶混炼过程中，通常会在混炼前预先称量硫化添加剂包的成分。硫化配方体系对最终混炼胶的交联密度、力学性能和热稳定性起着至关重要的作用。然而，硫化添加剂包的成分有时会被预先混炼或长时间搁置。这不仅增加了促进剂和硫化物等单个组分因接触水分和氧气而发生降解的风险，还增加了硫化添加剂包内各组分之间发生过早化学反应的风险。这些反应可能引发非预期的预反应，从而改变硫化动力学，导致焦烧、硫化时间波动，以及拉伸强度、伸长率和硬度等关键物理性能的变化。

为研究这一现象，选取了两种基于 EPDM 的配方。由于 EPDM 化合物具有优异的耐候性和耐臭氧性，因此被广泛应用于汽车和工业领域。本研究对比了使用新鲜配制的硫化添加剂包与老化、预称重的硫化添加剂包制备的橡胶配方在关键参数（流变行为、硫化特性及力学性能）方面的差异。通过量化偏差程度，本研究旨在明确硫化添加剂包老化带来的实际影响，并为橡胶配方加工过程中硫化剂体系的储存、处理及添加时机提供最佳实践指导。

1 实验

选取了两种含炭黑的 EPDM 胶料的硫化添加剂包，用于硫化添加剂包老化研究。胶料的硫化添加剂包含有噻唑、硫供体、秋兰姆（主要成分）和硫化物。EPDM-2 胶料的硫化添加剂包含有过氧化物、助剂、硫化物供体和微量硫成分。

硫化添加剂包被一次性称重后装入 6 个低熔点塑料袋中。塑料袋的开口端通过拧紧而非打结的方式松散地封闭。这些塑料袋被存放在生产车间，没有进行气候控制。每隔一天，使用一个塑料袋来混炼相应的胶料，最多持续 12 天。

混炼是在一个 1.6 L 的顶部装料、带有啮合转子的密炼机中进行的。采用单步倒序混炼方案，填充系数为 78%。使用带有钻孔冷却辊的双辊开炼机对橡胶原料进行混炼，以冷却并压片混炼物，从而制成测试片或测试块。

根据 ASTMD1646 标准，使用 AlphaTechnologies 黏度计在 280 °F（约 140 ℃）下，通过大转子测量门尼黏度。给出了门尼最小值 M_L（M_L 焦烧）和焦烧时间（T_5）。在本文中，这些测量值简称为门尼黏度的

编者简介：章羽（1991−），男，本科，主要从事橡塑技术装备方面的研究，已发表论文多篇。

原　文：*RUBBER WORLD* No.11/2025, *by Umar Farooq and Steven Yu,AirBoss of America.*

ML 焦烧值，或简称为门尼值。

胶料的硫化特性，如 M_L、M_H、T_{s2} 和 T_{90}，是按照 ASTMD6240 标准，使用 AlphaTechnologies 的移动模头流变仪（MDR）在 350 °F 下测量 6 min 得出的。

从在 350 °F 下硫化成型 15 min 的板材上切下试品，用于测试抗拉强度、断裂伸长率和撕裂强度。抗拉强度和断裂伸长率根据 ASTMD412 标准进行测量。撕裂强度根据 ASTMD624（模具 C）标准进行测量。压缩永久变形是根据 ASTMD395 标准，在 350 °F 下硫化成型 25 min 的按钮状试品，在 302 °F 下以 25% 的压缩率压缩 22 h 后进行测量。

2 结果与讨论

EPDM－1 和 EPDM－2 的所有流变特性和物理特性均与硫化添加剂包老化时间进行了相关性分析并绘图。每张图都给出了一条线性趋势线，并附有线性回归方程和 R^2，以显示特性变化的方向。这仅仅是为了讨论的简便性。这绝非暗示或表明特性与老化时间之间存在线性关系。

2.1 案例 1：硫磺硫化体系

图 1 显示，EPDM－1 的门尼黏度随硫化添加剂包老化时间的增加而增加。这表明，胶料随老化时间的延长而变得更易焦烧，这一点从图 2 中 T_5 随老化时间的下降得到了证实。胶料在使用老化硫化添加剂包时变得更易焦烧的机理十分复杂。人们普遍认为，这可能是由于硫化添加剂包袋内滞留的水分造成的。在本研究中，为了模拟生产实践，称重的硫化添加剂包的开口并未密封，而是拧紧。这些袋子存放在生产车间地板上。由于厂房内的温度波动，袋子内部很容易积聚水分。Akahori 和 Kawa－hara 曾报道过水分在促进剂和活化剂形成低分子量产物中的作用，这些产物对于引发天然橡胶的交联至关重要，他们的发现有助于解释本研究中的一些观察结果。

图 3 展示了 MDR 的 M_L 值随硫化添加剂包老化时间的变化情况。与 EPDM－1 的门尼值情况类似，ML 值随硫化添加剂包老化呈轻微上升趋势，表明该胶料的焦烧性随硫化添加剂包老化而增加。然而，如图 4 所示，M_H 值随老化时间增加而减小。这表明硫化胶料的交联密度随硫化添加剂包老化而降低。这些结果暗示硫化添加剂包在老化过程中其效能已受到削弱。需要进一步研究以阐明其机理。

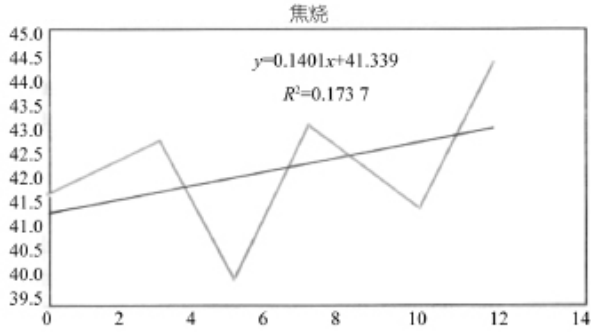


图 1 EPDM-1 的门尼值随硫化添加剂包老化时间的变化

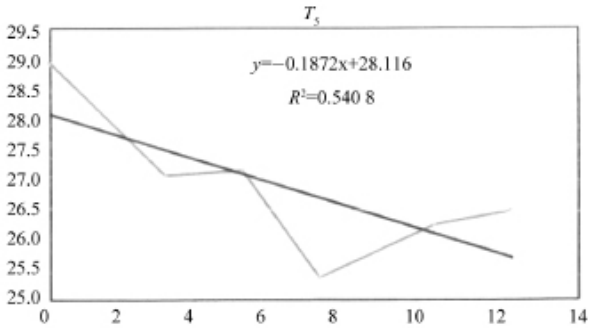


图 2 EPDM-1 的 T_5 值与硫化添加剂包老化时间的关系

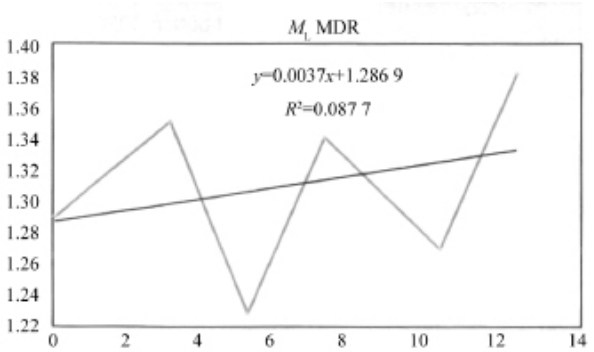


图 3 EPDM-1 中 MDR 的 M_L 值随硫化添加剂包老化时间的变化

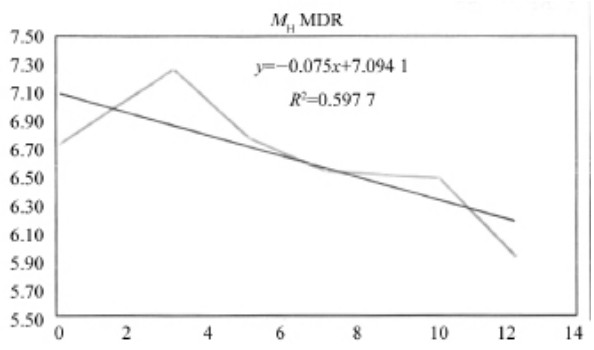


图 4 EPDM-1 的 M_H 随硫化添加剂包老化时间的变化

图 5 展示了 T_{s2} 随硫化添加剂包老化时间的变化情况。结果表明，随着老化时间的延长，硫化起始速度变慢。这可能是由于水分延迟了硫化起始。然而，这一现象似乎与图 2 所示的 T_5 结果相矛盾如图 2 显示，随着老化时间的延长，T_5 反而变短。这可能与系统中水分在引发反应完成后产生的加速效应有关。

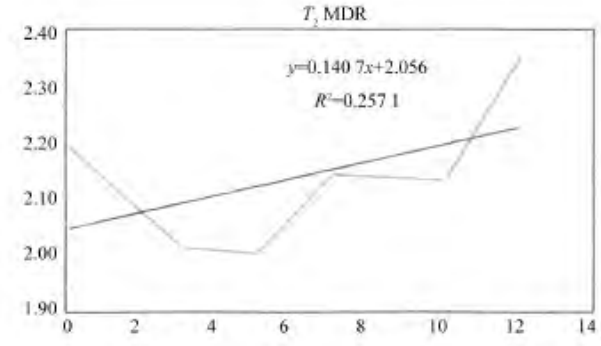


图 5　EPDM-1 的 T_{s2} 随硫化添加剂包老化时间的变化

图 6 显示了 T90 随硫化添加剂包老化时间的变化。可以看出，T90 随老化时间的增加而降低。这与 T_5 的情况一致。似乎一旦反应开始，水分或氧化就会加速硫化过程。图 7 显示了抗拉强度随硫化添加剂包老化时间的降低情况。据推测，硫代氨基甲酸酯的活性受到湿气影响，从而失去了效力。这可能减少了较长的 S—C 键的数量，从而导致拉伸强度下降。这一观察结果也可能解释了 M_H 值随老化而降低的现象。

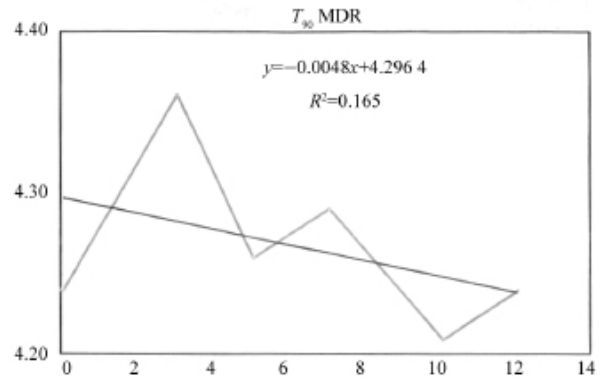


图 6　EPDM-1 的 T_{90} 随硫化添加剂包老化时间的变化

图 8 显示了 EPDM—1 的断裂伸长率随硫化添加剂包老化时间的变化情况。根据观察，随着老化，伸长率会增加。参考图 7 可以理解这一点：图 7 显示，由于硫供体（硫代氨基甲酸酯）在湿气的加速作用下过早分解（图 2），导致 C—S 键减少，从而使抗拉强度在老化过程中降低。

图 9 展示了胶料的抗撕裂强度随硫化添加剂包老化时间的变化情况。可以看出，抗撕裂强度随老化时间略有增加。通过参考拉伸强度（图 7）和伸长率（图 8）的情况可以理解这一现象：较刚性的 C—S 键 的减少，使得聚合物链中更柔韧的多硫化物 S—Sx—C 键能够吸收更多的局部应力，从而提高了抗撕裂强度。

图 8　硫化添加剂包老化时间对 EPDM—1 断裂伸长率的影响。

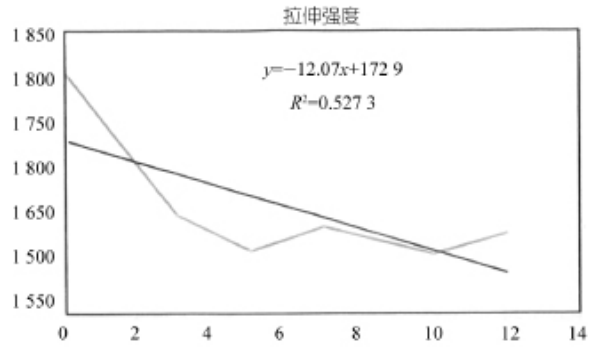


图 7　硫化添加剂包老化时间对 EPDM-1 拉伸强度的影响

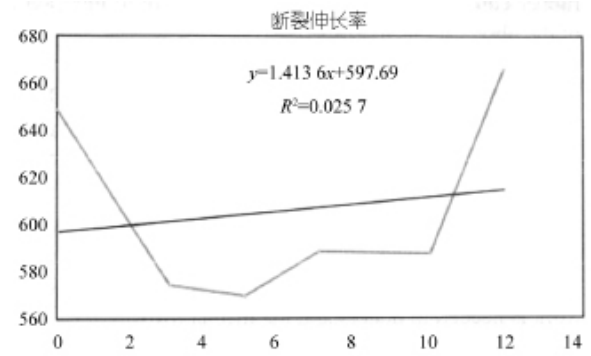


图 8　硫化添加剂包老化时间对 EPDM-1 断裂伸长率的影响

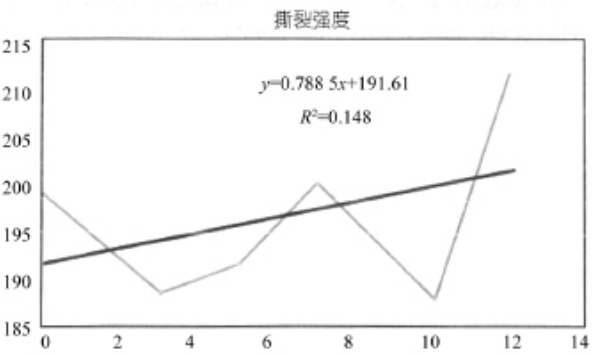


图 9　硫化添加剂包老化时间对 EPDM-1 撕裂强度的影响

图 10 显示了压缩永久变形随硫化添加剂包老化时间的变化情况。图中可见，总体而言，压缩永久变形数据随老化几乎没有变化。这与 M_H、拉伸强度、伸长

率和撕裂强度的状况略有矛盾。在这些情况下，预计压缩永久变形会增加。需要进一步研究以阐明这一现象。

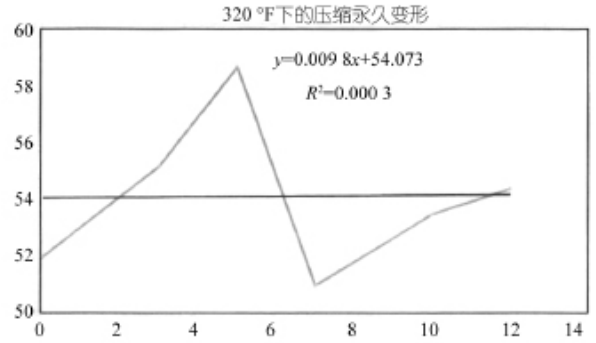


图 10　硫化添加剂包老化时间对 EPDM-1 压缩永久变形的影响

2.2　案例 2：过氧化物硫化体系

可以看出，与 EPDM—1 的情况相反，EPDM—2（图 11）的门尼黏度似乎保持稳定，或者随老化时间的推移略有下降。这表明过氧化物硫化体系比硫硫化体系更不易受水分影响。通常认为，水分会加速过氧化物的分解。然而，湿气的存在也可能终止过氧化物分解产生的自由基。根据湿气含量的不同，这种协同作用可能会延迟反应的开始。

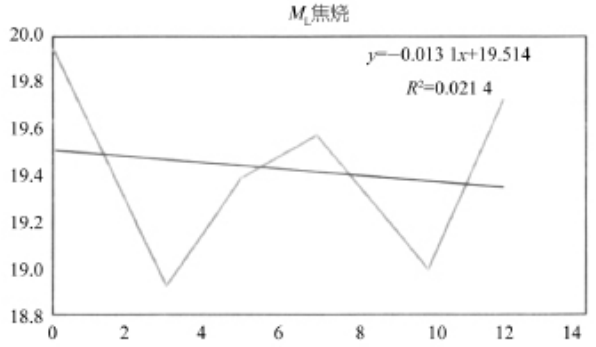


图 11　EPDM-2 的门尼黏度随硫化添加剂包老化时间的变化

图 12 显示了 EPDM—2 随老化时间推移 T_5 值的下降情况。与 EPDM—1 相比，通过趋势线的斜率可以观察到变化幅度的差异：EPDM—2 的斜率为 −0.13，而 EPDM—1 为 −0.18。这再次表明，过氧化物体系在老化过程中受湿气的影响比硫化体系更小。

与门尼黏度的情况类似，EPDM—2 的 M_L 值也随老化时间的增加而略有下降（图 13）。原因可能如前所述，水分降低了过氧化物产生的自由基的活性，从而延缓了交联反应。

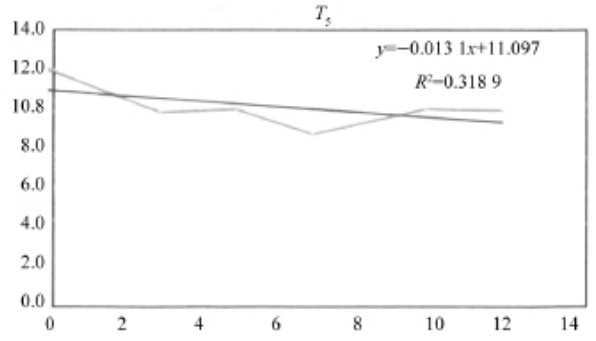


图 12　EPDM-2 材料中 T_5 随硫化添加剂包老化时间的变化

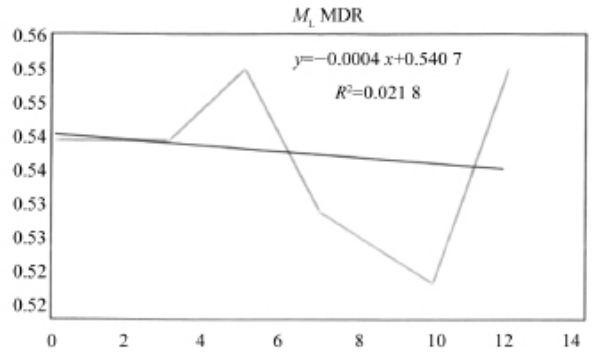


图 13　EPDM-2 材料中 MDR 的 M_L 值随硫化添加剂包老化时间的变化

图 14 显示，M_H 值随老化时间的增加而略有上升。与 EPDM—1 中 M_H 值随老化时间而下降的情况相反，过氧化物交联在 EPDM—2 中形成了短而刚性的 C—C 键，而 EPDM—1 中则形成了长而柔韧的 S—S 键。刚性的 C—C 键提高了化合物的抗变形能力，从而提高了其 M_H 值。

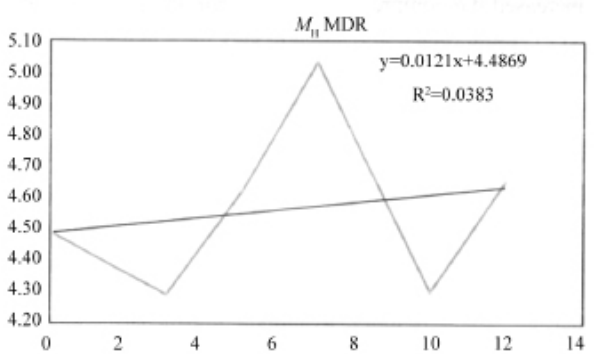


图 14　硫化添加剂包老化时间对 EPDM-2 用 MDR 的 M_H 值的影响

与 EPDM—1 的情况类似，根据关于 EPDM—2 门尼（Mooney）曲线的讨论，同样认为水分会延迟过氧化物体系中交联反应的开始（图 15）。水会引发副反应，并通过

提供氢原子来终止自由基，从而降低过氧化物的效率。

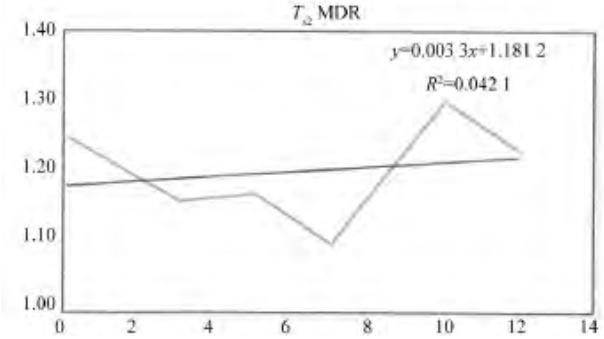


图 15　硫化添加剂包老化时间对 EPDM-2 的 Ts2 值的影响

与 EPDM－1 的 T_{90} 情况相反，EPDM－2 的 T_{90} 随老化时间会略微延长，尽管幅度不大（图 16）。水分可能只是降低了自由基的效率，因此硫化速度受到轻微影响。

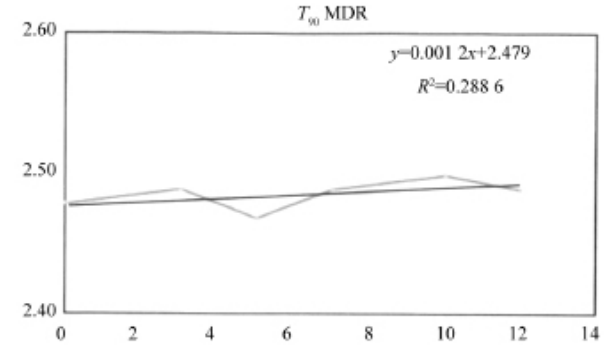


图 16　硫化添加剂包老化对 EPDM-2 的 T_{90} 值的影响

如图 17 所示，观察到过氧化物硫化的 EPDM－2 的拉伸强度在不同硫化添加剂包老化时间下保持相对稳定。预计水分会通过早期自由基终止作用减少可用的自由基，从而导致交联密度略有降低。然而，在本研究中并未观察到这一现象。需要进一步研究以阐明这一现象。

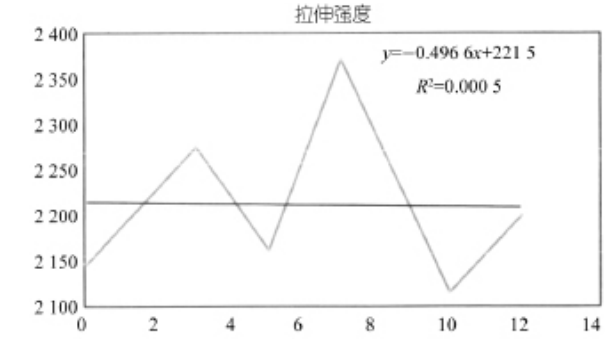


图 17　硫化添加剂包老化时间对 EPDM-2 拉伸强度的影响

图 18 显示，硫化添加剂包老化会降低胶料的伸长率。水分会降低自由基的活性，导致硫化网络中的交联位点减少，从而导致伸长率降低，这符合预期。

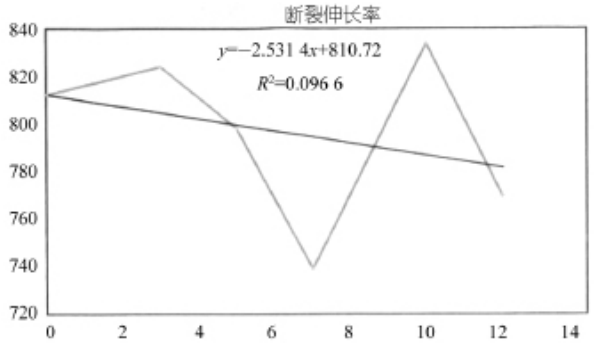


图 18　硫化添加剂包老化时间对 EPDM-2 断裂伸长率的影响

与 EPDM－1 的情况不同 —— 其抗撕裂强度随硫化添加剂包老化而增加 —— 对于过氧化物硫化的 EPDM－2，抗撕裂强度实际上随硫化添加剂包老化时间而降低（图 19）。这可以从前文关于水分降低过氧化物分解效率的讨论中得到解释：水分导致交联密度降低，从而降低了抗撕裂强度。

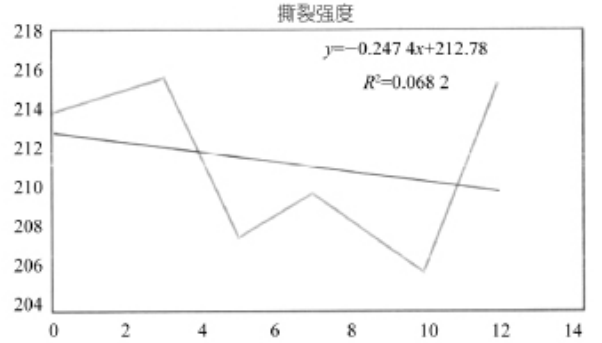


图 19　硫化添加剂包老化对 EPDM-2 抗撕裂强度的影响

压缩永久变形率随硫化添加剂包的老化时间而略有增加（图 20）。这可通过前文关于抗撕裂强度的相同解释来理解。

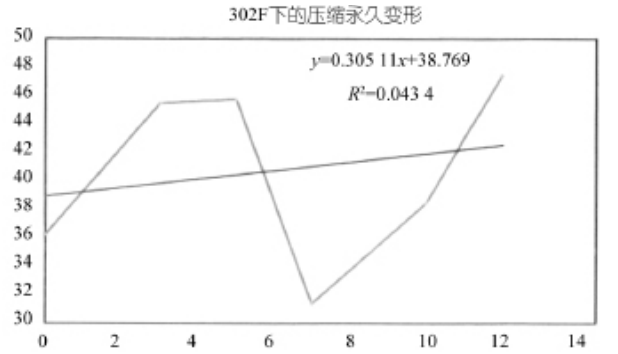


图 20　硫化添加剂包老化时间对 EPDM-2 压缩永久变形的影响

3 结论

在本研究中，对于硫化体系，硫化添加剂包的老化时间越长，胶料的门尼黏度越高，T_5 值越短，拉伸强度越低；但对压缩永久变形的影响不大。对于过氧化物硫化体系，硫化添加剂包的老化时间越长，门尼黏度和 T_5 值略有降低；但几乎不影响胶料的拉伸强度，尽管压缩永久变形略有增加。总体而言，过氧化物硫化体系对硫化添加剂包老化的耐受性更强。本研究的结果有助于在生产混炼过程中确定称重后硫化添加剂包的最大闲置时间。

Cure pack aging study

Zhang Yu, Compiler

(National Machinery Information Center of Rubber &Plastics,Beijing 100143, China)

Abstract: This study focuses on two types of EPDM rubber compounds to investigate the impact of aging of the cure pack on sulfur cure and peroxide cure systems. The results indicate that with prolonged aging, the sulfur cure system exhibits an increase in Mooney viscosity, a decrease in T_5, and a reduction in tensile strength, while the compression set remains relatively unchanged. For the peroxide system, Mooney viscosity and T_5 slightly decrease, tensile strength remains stable, and compression set slightly increases. Overall, the peroxide cure system demonstrates stronger resistance to the aging of the additive package. This study provides guidance for determining the maximum idle time of the additive package after weighing.

Key words: cure pack; aging; EPDM; sulfur cure; peroxide cure

(R-03)

老牌轮胎债权挂牌转让，曾入全球轮胎 75 强

Credit assets of a time-honored tire enterprise are listed for transfer, once ranked among the top 75 global tire makers

近日，山东泰山轮胎有限公司一笔债权资产在天津产权交易中心挂牌转让，转让底价 200 万元，项目报名期限为 9 月 16~21 日。这笔债权处置项目，再次将这家国内老牌农用、工程轮胎企业的债务困境推向行业视野。

山东泰山轮胎始建于 1970 年，是国内农业轮胎领域知名厂商，产品涵盖农用子午胎、巨型工程胎、轻卡轮胎等，曾入选全球轮胎 75 强，“泰山”商标为中国驰名商标，年产能可达 260 万套。

据公开司法信息显示，泰山轮胎的债务问题源于早年互联互保。企业曾为关联企业提供 2 400 万元担保，受担保方违约拖累，公司被法院追究连带清偿责任。案件自 2017 年进入执行阶段，因暂无足额可执行财产一度终结执行，后续恢复执行时仍有超 2 272 万元款项未能履行。

2025 年 7 月，企业相关责任人被法院下达限制消费令。资料显示，早在 2019 年，该户债权本息合计约 1.07 亿元，本次仅以 200 万元底价挂牌，资产折价幅度较大。

近年来国内轮胎行业持续分化，叠加担保连锁风险，不少区域老牌轮胎企业承压。本次债权公开挂牌，属于金融不良资产市场化处置方式，受让方取得债权后，可依法向债务人追偿。行业人士分析，该债权能否最终回款，取决于泰山轮胎名下抵押物处置、企业资产盘活情况。

虽然背负历史债务，泰山轮胎目前仍维持存续状态，仍有相关业务招标信息出现。这笔债权的处置进展，也将持续受到橡胶轮胎行业关注。

摘编自“聚胶”

(R-03)