



中华人民共和国石油化工有限公司标准

SH/T 1743—2004

标准分享网
www.bzfxw.com
免费 专业 丰富

乙烯 - 丙烯 - 二烯烃橡胶 (EPDM) 评价方法

Rubber, ethylene - propylene - diene (EPDM)—Evaluation procedure

(ISO 4097:2000, MOD)

2004-04-09 发布

2004-09-01 实施

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 取样和制样	1
4 生胶的物理和化学试验	1
5 评价用混炼胶试样的制备	2
6 用硫化仪评价硫化特性	5
7 硫化胶拉伸应力-应变性能的评价	6
8 精密度	6
9 试验报告	7
附录 A(资料性附录)非充油低门尼 EPDMs 的可选择配方	9
参考资料	9

前 言

本标准修改采用国际标准 ISO 4097:2000《橡胶，乙烯-丙烯-双烯（EPDM）—评价方法》（英文版）。

为便于使用，本标准做了下列编辑性修改：

- a) “本国际标准”一词改为“本标准”；
- b) 删除国际标准的前言；
- c) 引用的国际标准改为相应的国家标准；
- d) 挥发分测定部分增加了更加详细的说明；
- e) 删除了国际标准中的参考资料。

本标准由中国石油化工股份有限公司提出。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会合成橡胶分技术委员会归口（SAC/TC 35/SC 6）。

本标准起草单位：中国石油天然气股份有限公司兰州石化分公司石油化工研究院、中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司有机合成厂。

本标准主要起草人：吴毅、李莉、孙丽君、张惠春、赵承利。

乙烯-丙烯-二烯烃橡胶(EPDM)评价方法

警告：使用本标准的人员应熟悉正规实验室操作规程。本标准无意涉及因使用本标准可能出现的所有安全问题。制定相应的安全和健康规程并确保符号国家法规是使用者的责任。

1 范围

本标准规定了：

- 生胶的物理和化学试验；
- 评价乙烯-丙烯-二烯烃(EPDM)橡胶(即三元乙丙橡胶)及其充油橡胶的硫化物性所用的标准物质、标准试验配方、设备和操作步骤。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 528—1998 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定(eqv ISO DIS 37:1994)

GB/T 1231.2—2000 未硫化橡胶用圆盘剪切粘度计进行测定 第1部分：门尼粘度的测定(neq ISO 289—1:1994)

GB/T 2941—1991 橡胶试样环境调节和试验的标准温度、湿度及时间(eqv ISO 471:1983 和 ISO 1826:1981)

GB/T 4498—1997 橡胶—灰分的测定(eqv ISO 247:1990)

GB/T 6038—1993 橡胶试验胶料的配料、混炼和硫化设备及操作程序(eqv ISO/DIS 2393:1989)

GB/T 6737—1997 生橡胶 挥发分含量的测定(eqv ISO 248:1991)

GB/T 9869—1997 橡胶胶料硫化特性的测定(圆盘振荡硫化仪法)(idt ISO 3417:1991)

GB/T 15340—1994 天然、合成生胶取样及制样方法(idt ISO 1795:1992)

GB/T 16584—1996 橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性(eqv ISO 6502:1991)

ISO/TR 9272:1986 橡胶与橡胶制品——试验方法标准的精密度测定

3 取样和制样

3.1 按照 GB/T 15340—1994 的规定取样约 1.5kg。

3.2 按照 GB/T 15340—1994 的规定制备试样。

4 生胶的物理和化学试验

4.1 门尼粘度

按照 GB/T 1232.1—2000 测定门尼粘度；试样制备见 3.2(不过辊)。

如必须过辊，应在辊筒表面温度为 $50^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 的开炼机上过辊(如果是低门尼橡胶，辊筒温度应为 $35^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$)。如果过辊，应在试验报告中记录。

测定结果以 $ML(1+4)125^{\circ}\text{C}$ 表示。其他试验温度(100°C 或 150°C)和/或试验时间(1+8)minn，经同意后可采用。

4.2 挥发分

按照 GB/T 6737—1997 的规定测定挥发分含量。对于不宜过辊的橡胶，可以按照 GB/T 6737—

1997 中 5.2.2.4~5.2.3 的规定,采用直接烘箱法进行测定。

4.3 灰分

按照 GB/T 4498—1997 规定的 A 法或 B 法测定灰分含量。

5 评价用混炼胶试样的制备

5.1 标准试验配方

标准试验配方见表 1。

- 配方 1 适用于额定乙烯质量百分含量不大于 67% 的非充油 EPDM;
- 配方 2 适用于额定乙烯质量百分含量大于或等于 67% 的非充油 EPDM;
- 配方 3 适用于在 100 份橡胶中含油量小于 80 份的充油 EPDM;
- 配方 4 适用于在 100 份橡胶中含油量大于或等于 80 份的充油 EPDM。

应使用国家或国际标准参比材料。如果无法获得标准参比材料,可使用有关团体双方认可的材料。

附录 A 列出了另一个可选择的非充油低门尼 EPDM 的配方。

5.2 操作程序

5.2.1 设备和程序

试样制备、混炼和硫化所用的设备及程序应与 GB/T 6038—1993 相一致。

5.2.2 混炼程序

5.2.2.1 总则

本标准规定了 3 种可供选择的混炼操作程序。

方法 A——密炼机混炼;

方法 B——开炼机混炼;

方法 C——密炼机初混炼和开炼机终混炼。

注:按标准试验配方用开炼机混炼乙烯-丙烯-二烯烃(EPDM)橡胶比混炼其他橡胶更困难,用密炼机进行混炼时可取得较好的效果。由于开炼机混炼乙烯-丙烯-二烯烃(EPDM)橡胶较为困难,所以,只有在没有密炼机的时候才推荐使用方法 B。

表 1 评价 EPDM 橡胶用标准试验配方

材 料	试 验 配 方			
	1	2	3	4
	质 量 份			
EPDM	100.00	100.00	100.00 + y ^a	100.00 + z ^b
硬脂酸	1.00	1.00	1.00	1.00
工业参比炭黑 ^c	80.00	100.00	80.00	150.00
ASTM 103* 油 ^d	50.00	75.00	55.00 - y ^a	—
氧化锌	5.00	5.00	5.00	5.00
硫磺	1.50	1.50	1.50	1.50
二硫化四甲基秋兰姆(TMID) ^e	1.00	1.00	1.00	1.00
巯基苯并噻唑(MBT)	0.50	0.50	0.50	0.50
总计	239.00	284.00	239.00 + (y - 50) 如果 y > 50	259.00 + z

^a “y”是充油胶中,每 100 份基本胶料中油的质量份数。如 y 大于 50 但小于 80,在配方 3 中就不必加油,这时,该配方的总质量份数要高于 239。

表 1(续)

材 料	试 验 配 方			
	1	2	3	4
	质 量 份			
<p>^b “z”是最低油含量为 80 份的充油胶，每 100 份基本胶料中油的质量份数。</p> <p>^c 应使用工业参比炭黑(IRB)。</p> <p>^d 这种密度为 0.92g/cm³ 的油，由 Sun Refining and Marketing 公司生产，由 R.E.Carroll 股份有限公司(P.O.Box 139, Trenton, NJ08601, 美国)经销。国外用户可直接与 Sunoco Overseas 股份有限公司(1801 Market Street, Philadelphia PA 19103, 美国)接洽。其他可选用的油，例如 Shellflex 724 也是适用的，但结果稍有不同。ASTM 103 油有如下特性： ——动力粘度(100℃)：16.8mm²/s±1.2mm²/s； ——粘度相对密度(比重)常数：0.889±0.002。 根据 37.8℃时 Saybolt 普通粘度和在 15.5℃/15.5℃时的相对密度(比重)计算粘度相对密度常数。根据测定的性能按下式计算粘度相对密度常数(VGC)：</p> $VGC = \frac{10d - 10752lg(\nu - 38)}{10 - lg(\nu - 38)}$ <p>式中： d——15.5℃/15.5℃的相对密度(比重)； ν——37.8℃的 Saybolt 普通粘度(ASTM D 88/ASTM D2161)。</p> <p>^e 标准参比材料 TMTD 可以由 Forcoven Products 有限公司(P.O.Box 1556, Humble Texas 77338, 美国)提供，代号为 IRM1。</p>				

5.2.2.2 方法 A——密炼

5.2.2.2.1 初混炼程序

	保持时间	累积时间
	min	min
a) 调节密炼机的初始温度，使终混炼温度在大约 5min 之内能达到 150℃，关闭卸料口，设定转子速度为 8rad/s(77r/min)时，开启电机，升起上顶栓。	0	0
b) 装入橡胶、氧化锌、炭黑、油和硬脂酸。放下上顶栓。	0.5	0.5
c) 混炼胶料。	2.5	3.0
d) 升起上顶栓，清扫密炼机加料颈部和上顶栓顶部，放下上顶栓。	0.5	3.5
e) 当胶料温度达 150℃或在 5min 后，满足其中一个条件即可卸 下胶料。	1.5(最多)	5.0

总时间 5.0

f) 立即将胶料在辊距为 2.5mm，辊温为 50℃±5℃的实验室开炼机上薄通 3 次。检查胶料质量(见 GB/T 6038—1993)，如果胶料质量与理论值之差超过 +0.5% 或 -1.5%，废弃此胶料，重新混炼。

g) 将混炼后胶料停放 30min~24h，如有可能，应在 GB/T 2941—1991 规定的标准温度和湿度下进行调节。

5.2.2.2.2 终混炼程序

	保持时间	累积时间
	min	min
a) 将密炼室温度和转子温度调节至 40℃±5℃，并闭卸料口，开启电机，以 8rad/s(77r/min)的速度启动转子，升起上顶栓。	0	0
b) 装入按 5.2.2.2.1 制备好的一半胶料、促进剂、硫磺和剩余的胶料。放下上顶栓。	0.5	0.5

	保持时间 min	累积时间 min
c) 混炼胶料直到温度达到 110℃或总混炼时间达到 2min, 满足其中一个条件即可卸料。	1.5(最多)	2.0
	总时间	2.0
d) 立即将胶料在辊距为 0.8mm, 辊温为 50℃ ± 5℃ 的实验室开炼机上薄通。		
e) 纵向薄通 6 次。		
f) 将胶料压成约 6mm 的厚度, 检查胶料质量(见 GB/T 6038—1993)。如果胶料质量与理论值之差超过 +0.5% 或 -1.5%, 废弃此胶料, 重新混炼。		
g) 切取足够的胶料供硫化仪试验用。		
h) 按照 GB/T 528—1998 的要求, 将胶料压成约 2.2mm 的厚度, 用于制备硫化试片; 或者压成适当厚度, 用于制备环形试样。		
i) 将混炼后胶料停放 30min ~ 24h, 如有可能, 应在 GB/T 2941—1991 规定的标准温度或湿度下进行调节。		

5.2.2.3 方法 B——开炼

标准实验室开炼机胶料质量(以 g 计)应为配方量的 2 倍。混炼过程中辊筒的表面温度应保持在 50℃ ± 5℃。在开始混炼前, 将氧化锌、硬脂酸、油和炭黑放在合适的容器中混合。

注: 采用配方 2 和 3 时, 留一部分油在步骤 C 中添加。

混炼期间, 应保持辊筒间隙有适量的滚动堆积胶, 如果按下面规定的辊距达不到这种要求, 应对辊距稍作调整。

	保持时间 min	累积时间 min
a) 设定辊温为 50℃, 辊距为 0.7mm, 将橡胶在快速辊上包辊。	1.0	1.0
b) 沿辊筒用刮刀均匀地加入油、炭黑、氧化锌和硬脂酸的混合物。	13.0	14.0
[步骤 b) + c)]		
c) 当加入约一半混合物时, 将辊距调至 1.3mm, 从每边作 3/4 割刀一次, 然后加入剩余的混合物, 再将辊距调节到 1.8mm。当全部混合物加完后, 从每边作 3/4 割刀两次。务必将掉入接料盘中的所有物料加入混炼胶中。		
d) 沿辊筒均匀地加入促进剂和硫磺, 辊距保持在 1.8mm。	3.0	17.0
e) 从每边作 3/4 割刀三次, 每次间隔为 15s。	2.0	19.0
f) 下片。辊距调节至 0.8mm, 将胶料打卷, 从两端交替加入纵向薄通 6 次。	2.0	21.0
	总时间	21.0
g) 将胶料压成约 6mm 的厚度, 检查胶料质量(见 GB/T 6038—1993), 如果胶料质量与理论值之差, 超过 +0.5% 或 -1.5%, 废弃此胶料, 重新混炼。		
h) 切取足够的胶料供硫化仪试验用。		
i) 将胶料压成约 2.2mm 的厚度, 用于制备硫化试片; 或者压成适当的厚度, 用于制备环形试样。		
j) 将混炼后胶料停放 2 ~ 24h, 如有可能, 应在 GB/T 2941—1991 规定的标准温度和湿度下进行调节。		

5.2.2.4 方法 C——密炼机初混炼开炼机终混炼

5.2.2.4.1 步骤 1——初混炼程序

	保持时间	累积时间
	min	min
a) 调节密炼机的温度,使终混炼温度在大约 5min 之内能达到 150℃,关闭卸料口,设定转子速度为 8rad/s(77r/min),开启电机,升起上顶栓。	0	0
b) 装入橡胶、氧化锌、炭黑、油和硬脂酸。放下上顶栓。	0.5	0.5
c) 混炼胶料。	2.5	3.0
d) 升起上顶栓,清扫密炼机加料颈部和上顶栓顶部,放下上顶栓。	0.5	3.5
e) 当温度达 150℃或在 5min 后,满足其中一个条件即可卸下胶料。	1.5(最多)	5.0
总时间	5.0	

f) 立即将胶料在辊距为 2.5mm, 辊温为 50℃ ± 5℃ 的实验室开炼机上薄通三次。检查胶料质量(见 GB/T 6038—1993), 如果胶料质量与理论值之差超过 +0.5% 或 -1.5%, 废弃此胶料。重新混炼。

g) 将混炼后胶料停放 30min ~ 24h, 如有可能, 应在 GB/T 2941—1991 规定的标准温度和湿度下进行调节。

5.2.2.4.2 步骤 2——开炼机终混炼程序

在混炼期间, 应保持辊筒间隙有适量的滚动堆积胶, 如果按下面规定的辊距达不到这种要求, 应对辊距稍作调整。

标准实验室开炼机胶料质量(以 g 计)应为配方量的 2 倍。

	保持时间	累积时间
	min	min
a) 设定辊温为 50℃ ± 5℃, 辊距为 1.5mm, 将母炼胶在快速辊上包辊并加入硫磺和促进剂, 待其完全分散后, 再割刀。务必将掉入接料盘中的所有物料加入混炼胶中。	1.0	1.0
b) 每边作 3/4 割刀 3 次, 每次间隔 15s。	2.0	3.0
c) 下片。辊距调节至 0.8mm, 将胶料打卷, 从两端交替加入纵向薄通 6 次。	2.0	5.0
总时间	5.0	

d) 将胶料压成约 6mm 的厚度, 检查胶料质量(见 GB/T 6038—1993)。如果胶料质量与理论值之差超过 +0.5% 或 -1.5%, 废弃此胶料, 重新混炼。

e) 切取足够的胶料供硫化仪试验用。

f) 将胶料压成约 2.2mm 的厚度, 用于制备硫化试片; 或者压成适当的厚度, 用于制备环形试样。

g) 将混炼后胶料停放 2 ~ 24h, 如有可能, 应在 GB/T 2941—1991 规定的标准温度和湿度下进行调节。

6 用硫化仪评价硫化特性

警告: 硫化过程中, 可能产生亚硝酸胺。

6.1 用圆盘振荡硫化仪测试

测定下列标准试验参数:

M_L , 规定时间的 M_H , t_d , $t'_c(50)$ 和 $t'_c(90)$ 。

按 GB/T 9869—1997, 采用以下试验条件:

振荡频率 1.7Hz(100 周/min)

振幅 1°

选择性 至少选择满量程的 75%。

注：对某些橡胶 75%可能不合适。

模腔温度 160℃ ± 0.3℃

预热时间 无

6.2 用无转子硫化仪测试

测定下列标准试验参数：

F_L ，规定时间的 F_{max} ， t_{sl} ， $t'_c(50)$ 和 $t'_c(90)$ 。

按 GB/T 16584—1996，采用以下试验条件：

振荡频率 1.7Hz(100 周/min)

振幅 0.5°

选择性 至少选择 F_{max} 满量程的 75%

注：对某些橡胶 75%可能不合适。

模腔温度 160℃ ± 0.3℃

预热时间 无

7 硫化胶拉伸应力-应变性能的评价

警告：硫化过程中，可能产生亚硝酸胺。

试片在 160℃ 下硫化，从 10min、20min、30min、40min 和 50min 的硫化点中选择 3 个硫化点，中间的硫化点应选择上述几点中离 $t'_c(90)$ 最近的点。这 3 个硫化点应包括该实验条件下的欠硫、正硫和过硫。

硫化试片在标准温度下停放 16~96h，如有可能，应在 GB/T 2941—1991 规定的标准湿度下停放。

按 GB/T 528—1998 规定测定应力-应变性能。

8 精密度

8.1 总则

密炼机方法的精密度结果以 ASTM D 3568—90 的数据为基础，按 ISO/TR 9272 计算出重复性和再现性。

8.2 精密度细节

8.2.1 密炼

本标准规定了使用圆盘振荡硫化仪测定硫化特性的 2 型(在实验室间)精密度。该精密度是用三种不同的 EPDM 橡胶，由八个实验室各自在两天内使用国际参比炭黑 NO.6(IRB NO.6)，按照密炼法(方法 A)混炼，精密度结果见表 2。

8.2.2 开炼

本标准规定了使用圆盘振荡硫化仪测定硫化特性的 2 型(在实验室间)精密度。该精密度是用一种 EPDM 橡胶，由八个实验室在各自三天内按照开炼法(方法 B)混炼，精密度结果见表 3。

8.3 精密度结果

表 2 和表 3 给出了重复性和再现性的数值。

在表 2 和表 3 中使用的符号定义如下：

r = 重复性，用测量单位表示。这是一个数值，在指定的概率下，实验室内两个实验结果的绝对差应低于此值。

(r) = 相对重复性，用百分比表示。

两个试验结果是在相同的试验条件下(同一实验室，同一操作者和同一仪器)，在规定的周期

内,采用同一实验方法和相同试验材料所得到的。除非另有说明,概率为95%。

R = 再现性,用测量单位表示。这是一个数值,在指定的概率下,实验室之间的两个试验结果之差的绝对值应低于此值。

(R) = 相对再现性,用百分比表示。

两个试验结果的相对再现性是在不同的条件下(不同的实验室,不同的操作者和不同的仪器),在规定的周期内,采用同一试验方法和相同的试验材料得到的。除非另有说明,概率为95%。

表2 各种试验参数的2型精密度(密炼法)

参数	单位	数值范围 ^a	实验室内			实验室间		
			S_r	r	(r)	S_R	R	(R)
M_L	dN·M	6.7~12.4	0.50	1.42	14.8	1.24	3.51	36.6
M_H	dN·M	32.7~46.9	1.29	3.65	9.2	3.66	10.4	26.1
t_d	min	2.2~2.7	0.11	0.31	12.4	0.38	1.08	43.2
$t'_c(90)$	min	12.6~15.6	0.64	1.81	12.8	1.20	3.40	24.1
注: S_r = 重复性的标准偏差,以测量单位计。								
S_R = 再现性的标准偏差,以测量单位计。								
^a 在温度为160℃,频率为1.7Hz,振幅为1°时测量。用该范围的中值计算(r)和(R)。								

表3 各种试验参数的2型精密度(开炼法)

参数	单位	均值水平 ^a	实验室内			实验室间		
			S_r	r	(r)	S_R	R	(R)
M_L	dN·M	7.00	0.54	1.51	21.57	1.49	4.19	59.86
M_H	dN·M	46.09	1.06	2.96	6.42	2.41	6.74	14.62
t_d	min	2.23	0.05	0.14	6.72	0.25	0.69	30.94
$t'_c(50)$	min	4.43	0.18	0.49	11.06	0.27	0.75	16.93
$t'_c(90)$	min	13.47	0.45	1.25	9.28	0.95	2.67	19.82
注: S_r = 重复性的标准偏差,以测量单位计。								
S_R = 再现性的标准偏差,以测量单位计。								
^a 在温度为160℃,频率为1.7Hz,振幅为1°时测量。用该范围的中值计算(r)和(R)。								

9 试验报告

试验报告包括以下内容:

- 本标准的引用文件;
- 关于样品的详细说明;
- 测定门尼粘度的时间和温度,是否使用制样程序(如果有,注明参数);
- 测定灰分使用的方法(GB/T 4498—1997中A法或B法);
- 使用的标准试验配方;
- 使用的参比材料;
- 5.2.2中使用混炼方法;
- 5.2.2.2.1g)或5.2.2.2.2i)或5.2.2.3.j)或5.2.2.4.1g)和5.2.2.4.2g)中使用的调节时间;
- 第6章中:
 - 使用的硫化仪类型;
 - 引用标准;

- M_H 或 F_{max} 的时间；
- 硫化试验使用的振幅；
- j) 第 7 章中使用的硫化时间；
- k) 测定过程中观察到的任何异常现象；
- l) 本标准或引用标准中未包括的任何自选操作；
- m) 分析结果和单位的表述；
- h) 试验日期。

附 录 A
(资料性附录)

非充油低门尼 EPDMs 的可选择配方

对于非充油低门尼 EPDM, 经有关团体双方认可, 可以使用表 A.1 配方。

表 A.1 评价非充油低门尼 EPDMs 用标准试验配方

材 料	质 量 份
EPDM	100.00
硬脂酸	1.00
工业参比炭黑 ^a	40.00
氧化锌	5.00
硫磺	1.50
二硫化四甲基秋兰姆(TMTD) ^b	1.00
巯基苯并噻唑(MBT)	0.50
总 计	149.00
^a 使用通用工业参比炭黑。 ^b TMTD 标准参比材料可以由 Forcoven Products 有限公司(P.O.Box 1556, Texas 77338, 美国)提供, 代号为 IRM 1。	

参 考 文 献

- [1] ISO 1382:1996, 橡胶——词汇;
 [2] ISO 6472:1994, 橡胶配合剂——缩写;
 [3] ASTM D 88 - 94(1999), 赛波特粘度的标准试验方法;
 [4] ASTM D2161 - 93(1999), 动力学粘度换算成赛波特通用粘度或者赛波特重油粘度的标准规范;
 [5] ASTM D3568 - 90, 橡胶标准试验方法——EPDM(乙烯-丙烯-双烯聚合物)包括充油胶评价方法。