

天然橡胶/三元乙丙橡胶并用胶辐射交联制备及其耐热空气老化性能

石勇¹ 程安仁² 代培³ 矫阳² 陆永俊² 郭月莹²

¹(海军装备部驻北京地区第七军事代表室 北京 100071)

²(北京市射线应用研究中心有限公司/辐射新材料北京市重点实验室 北京 100015)

³(北京陕煤高新技术研究院有限公司 北京 100095)

摘要 针对天然橡胶(NR)/三元乙丙橡胶(EPDM)并用胶共混效果不佳和耐老化性能较差的问题,本研究采用辐射交联技术制备了天然橡胶/三元乙丙橡胶并用胶,通过与热交联制备的并用胶对比,明确了辐射交联工艺对共混效果的促进作用。重点分析了NR/EPDM共混胶中生胶并用比和辐射交联等因素对老化前后并用胶力学性能的影响规律。热空气老化前,随着EPDM占比的增大,热交联样品的初始拉伸强度和伸长率曲线呈先降低后上升趋势,而辐射交联样品初始拉伸强度和伸长率呈线性下降趋势,说明辐照处理改善了EPDM/NR并用胶初始力学性能,辐射交联提高了NR和EPDM分子之间交联结构的完善性。热空气老化后,辐射交联样品的性能下降幅度小于热交联的样品,说明在热交联基础上,引入辐射技术可以提升辐射交联样品热老化后的伸长率保持率,尤其是在NR占比较大的情况下,辐射样品性能下降幅度能减小约50%。由此说明,利用辐射交联技术制备天然橡胶/三元乙丙橡胶并用胶具有比传统热硫化交联具有更好的耐热空气老化性能。

关键词 辐射交联,天然橡胶,三元乙丙橡胶,热空气老化,硫化剂,辐射硫化

中图分类号 TL13, TL99, TQ333.3

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0109

引用该文:

石勇,程安仁,代培,等.天然橡胶/三元乙丙橡胶并用胶辐射交联制备及其耐热空气老化性能[J].辐射研究与辐射工艺学报,2024,42(3):030204. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0109.

SHI Yong, CHENG Anren, DAI Pei, *et al.* Preparation of natural rubber (NR)/ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM) blends by radiation crosslinking and its heat resistance to air aging[J].

Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2024, 42(3): 030204. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0109.



Preparation of natural rubber (NR)/ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM) blends by radiation crosslinking and its heat resistance to air aging

SHI Yong¹ CHENG Anren² DAI Pei³ JIAO Yang² LU Yongjun² GUO Yueying²

¹(7th Military Representative Office of Naval Armament Department in Beijing Region, Beijing 100071, China)

²(Beijing Key Laboratory of Radiation Advanced Materials, Beijing Research Center for Radiation Application, Beijing 100015, China)

³(Beijing Shaanxi Coal Hi-tech Research Institute Co., Ltd., Beijing 100095, China)

第一作者:石勇,男,1974年10月出生,2003年于海军工程大学获得工学博士学位,武器装备及舰船材料研究专业,从事武器装备及舰船材料研究。

通信作者:程安仁, E-mail: rubbertire@163.com; 代培, E-mail: daipei008@126.com

收稿日期:初稿 2023-11-30; 修回 2024-01-02

First author: SHI Yong (male) was born in October 1974, obtained his doctoral degree in engineering from Naval University of Engineering in 2003, majoring in weapons, equipment and ship materials research, engaged in weapons, equipment and ship materials research

Corresponding author: CHENG Anren, E-mail: rubbertire@163.com; DAI Pei, E-mail: daipei008@126.com

Received 30 November 2023; accepted 02 January 2024

ABSTRACT To improve the compatibility of natural rubber (NR) and ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM) and enhance the resistance of NR/EPDM blends to hot air aging, radiation-vulcanized NR/EPDM blends were prepared by γ -ray radiation. The effects of blend ratio and radiation vulcanization on the mechanical properties of the blends were investigated by using a uniaxial tensile test. With increasing EPDM content, the tensile strength and elongation at break of the hot-vulcanized sample first decreased and then increased due to the poor compatibility between NR and EPDM. In addition, the mechanical properties of the radiation-vulcanized sample degraded with increasing blend ratio of EPDM. The irradiation treatment improved the initial mechanical properties of the NR/EPDM rubber, and radiation crosslinking enhanced the coupling structure between the NR and EPDM polymer. Following aging treatment in hot air, the mechanical properties of the radiation-vulcanized sample were found to be less degraded than those of the hot-vulcanized one. This proved that the introduction of radiation technology via thermal crosslinking improved the elongation retention rate of the radiative crosslinked sample after thermal aging. In particular, the change rate of elongation at break of the radiation sample was reduced by ~50% when the blend ratio of the NR was greater than that of EPDM. The results showed that the NR/EPDM blends prepared by radiation vulcanization had greater resistance to hot air aging than those prepared by hot vulcanization.

KEYWORDS Radiation crosslinking, Natural rubber, Ethylene-propylene diene monomer, Hot air ageing, Vulcanizing agent, Radiation vulcanization

CLC TL13, TL99, TQ333.3

天然橡胶(NR)和三元乙丙橡胶(EPDM)在性能上具有互补性,因此经常以NR/EPDM并用的形式应用于橡胶制品中^[1-3]。在NR中适当并用部分EPDM,能在一定程度上能提高其耐热氧化性能;而在EPDM中适当并用部分NR,主要目的是提高其生产工艺性能^[3-5]。有资料表明,NR由于双键含量较高,配方中硫化剂用量较大,硫化后硫化胶中残留有较多未反应的硫或硫载体,这些硫或硫载体在使用过程中经过热环境的诱导,游离硫继续与橡胶分子反应,继续形成三维交联网络,使交联密度增大,同时还会出现多硫键向单硫键和双硫键的转化^[6-7];由于制品表面暴露在空气中,其热氧化存在一个从外到内的过程,空气中的氧导致表面橡胶大分子先生成氢过氧化物ROOH,通过氢过氧化物自动催化作用分解生成R·、RO·和ROO·自由基,这些自由基会导致橡胶大分子出现氧化断链反应^[8],这导致NR耐热空气老化能较差。EPDM双键含量较少,耐老化性能好,能弥补NR耐热老化性能差的问题,但EPDM配方中硫化剂用量较少,硫化速度慢,不能与NR同步硫化^[9-10],导致NR/EPDM并用胶存在共硫化的问题,初始性能较差^[11]。此外,硫化胶中残余硫化剂在NR相和EPDM相中硫化交联效率的差异^[12-14],也是导致NR相和EPDM相性能差异进一步增大,综合性能下降的原因之一。这些因素导致NR/EPDM并用胶的应用并不能达到理想中的互补效果。

上述研究的关键因素主要涉及三个方面:(1)硫化剂残留的影响,这是制品设计和生产过程中存在的问题;(2)环境中热和氧的作用,这是使用过程的问题,但与制品设计有关;(3)材料并用比的影响,这也是制品设计中重点需要关注的问题。本文针对上述关键因素,主要从NR/EPDM并用量、硫化剂用量和在硫化工艺中引进辐射交联工艺角度进行配方设计和生产工艺设计,提高NR/EPDM并用胶的耐热氧化性能。

1 材料与方法

1.1 原材料

NR, 牌号SCR5#, 云南农垦集团有限责任公司产品; EPDM, 牌号J-4045, 中国石油吉林石化公司产品; 防老剂4020, 圣奥化学科技有限公司产品; 防老剂RD, 中国石化集团南京化学工业有限公司产品; 其他原材料均为常用橡胶工业市售品。

1.2 实验配方和交联工艺设计及试样制备

本研究在传统热硫化的基础上引进辐射交联技术,进行新的配方设计和生产工艺设计。首先,设计一组传统热硫化配方方案作为参照方案,然后,在传统热硫化配方方案(简称“参照方案”)的基础上将硫化体系用量均减半,增加辐射交联工艺,

作为新的引进辐射交联方案(简称“辐射交联”)。硫化体系用量均减半就是针对残余硫的问题, 减半后能有效减少残余硫, 减少材料内部在老化过程中的交联密度。引进辐射交联技术一方面补充由减半造成的交联密度下降, 另一方面辐射交联生成的-C-C-键的键能大于-S-、-S-S-和-S_x-等键的键能, 可提升其耐热老化性能。NR/EPDM并用比也是本研究重点讨论的问题。热氧问题是使用环境问题, 本研究暂不讨论, 只是按传统方案在配方中加入抗热氧老化的防老剂RD和防老剂4020来增强耐热氧老化问题。

NR基本配方(A1配方, 质量份): 标准胶SCR5#, 100; 氧化锌, 4; 硬脂酸, 1; 防护蜡, 1; 防老剂4020, 1.0; 防老剂RD, 1.5; 多功能分散剂ZD-6, 2; 炭黑, 45; 阻燃剂(氮磷复配1:2), 27; 硫化剂, 2.3; 促进剂CZ, 0.7。

EPDM基本配方(A11配方, 质量份): EPDM4045, 100; 氧化锌, 4; 硬脂酸, 1; 防护蜡, 1; 防老剂4020, 1.0; 防老剂RD, 1.5; 多功能分散剂ZD-6, 2; 炭黑, 45; 阻燃剂(氮磷复配1:2), 27; 硫化剂, 1.5; 促进剂CZ, 0.7; 促进剂TMTD, 0.3。

NR和EPDM进行变量实验, 实验点的设计见表1。

表1 共混胶NR和EPDM用量, 质量份
Table 1 The content of NR and EPDM in the blends, phr

配方代码 Formula code	NR	EPDM
A1orB1	100	0
A2orB2	90	10
A3orB3	80	20
A4orB4	70	30
A5orB5	60	40
A6orB6	50	50
A7orB7	40	60
A8orB8	30	70
A9orB9	20	80
A10orB10	10	90
A11orB11	0	100

参照方案: 先采用开炼机对SCR5#胶进行薄通处理, 使其门尼黏度ML100 °C 1+4达到60左右, 然后再用于混炼。混炼采用三段混炼工艺, 一段生产A1和A11炭黑母胶, 二段生产A1和A11加黄母胶, 三段将A1和A11加黄母胶按表1中的

比例进行配比, 然后混炼, 最终形成A1~A11终炼胶。三段混炼均在密炼机中进行混炼, 然后开炼机捣炼下片, 每段胶混炼后停放24 h, 制成A1~A11终炼胶备用。

辐射交联: 在传统热硫化方案的基础上, 将A1和A11硫化剂和促进剂用量减半, 形成新的B1和B11配方; 按B1~B11配方重复上述混炼步骤, 制成B1~B11终炼胶备用。采用硫化仪对A1~A11和B1~B11终炼胶进行硫变曲线试验, 从中得到每个配方终炼胶的 T_{90} , 再根据每个配方终炼胶的 T_{90} 确定该配方终炼胶在测试温度下的硫化时间为“ $T_{90}+5 \text{ min}$ ”, 采用平板硫化机进行热硫化, 制备热硫化样件, 将其中A1~A11热硫化样件直接作为参照方案的测试样件。采用 ^{60}Co 辐射源产生的 γ 射线对B1~B11热硫化样件进行辐照处理, 控制吸收剂量为200 kGy, 将制备的样件作为B1~B11辐射交联的测试样件。

1.3 主要试验设备及测试表征分析

主要试验设备: X(S)-1.5L型密炼机, 益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品; 开炼机, $\Phi 150 \text{ mm} \times 320 \text{ mm}$ 开炼机, 广东省湛江机械厂产品; RPA2000橡胶加工分析仪, 美国ALPHA公司产品; KY-3201-M50T型平板硫化机, 开研精密机械设备厂产品; GT-7017-ELU老化箱, 中国高铁科技股份有限公司产品; CMT4203型电子万能试验机, 美斯特工业系统(中国)有限公司产品。

辐照处理装置: 采用 $1.85 \times 10^{17} \text{ Bq}^{60}\text{Co}$ 装置产生的 γ 射线(剂量率约为5 kGy/h)对B1~B11热硫化样件进行辐照处理。

热空气老化: 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, 老化条件: 温度100 °C, 老化时间144 h。

力学性能测试: 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。

2 结果与讨论

2.1 老化前后应力-应变性能

传统热硫化得到的参照方案试样和引进辐射交联的辐射交联试样热空气老化前后应力-应变测试结果见图1~3。

图1为热空气老化前后两种材料的100%定伸应力图。老化前参照方案材料100%定伸应力随着

EPDM用量增大呈整体下降趋势，辐射交联材料100%定伸应力随着EPDM用量增大呈整体呈增大趋势。在NR用量大端，参照方案材料100%定伸应力略高；在EPDM用量大端，辐射交联材料

100%定伸应力略高，总体来说，两种材料的100%定伸应力总体水平相当。由于两种材料填充体系是一样的，说明总体交联密度相差不是太大^[15]。

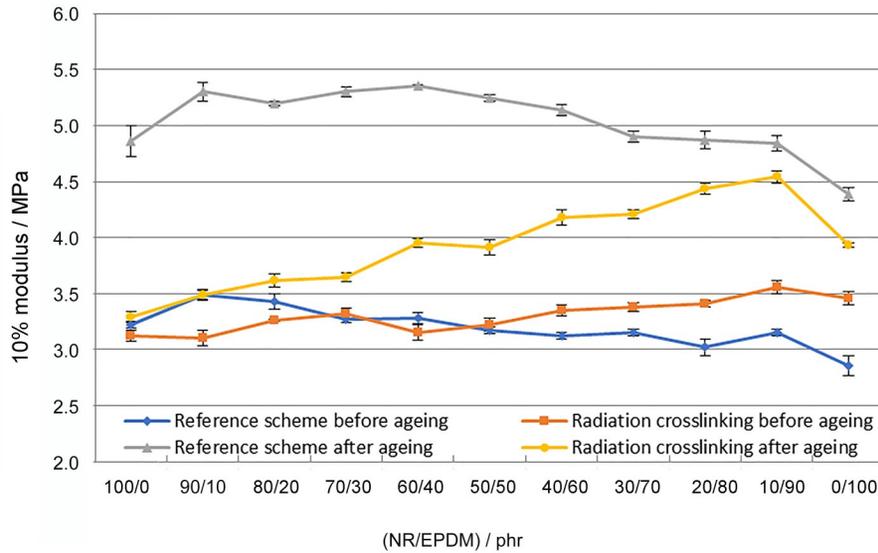


图1 两种样品老化前后100%定伸应力
Fig.1 Tress at 100% elongation of the two samples before and after aging

老化后两种材料的100%定伸应力随生胶并用比变化趋势与老化前相似，只是同种材料老化后100%定伸应力比老化前高；此外，辐射交联材料

老化后100%定伸应力上升幅度明显比参照方案材料老化后100%定伸应力上升幅度小。热空气老化前后两种材料拉伸强度对比见图2。

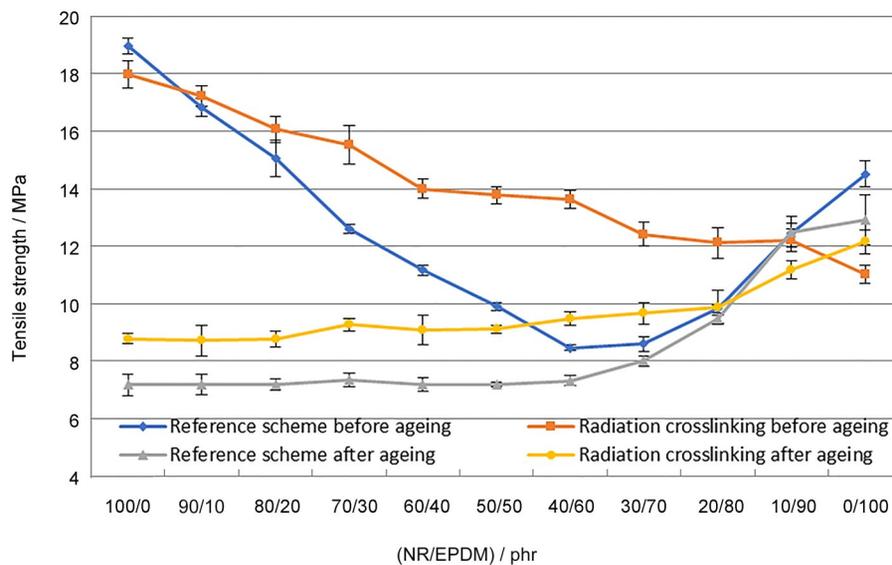


图2 两种样品老化前后拉伸强度
Fig. 2 Tensile strength of the two samples before and after aging

由图2可知，老化前参照方案材料拉伸强度随着EPDM用量增大，先是线性下降，在NR/EPDM

为40/60时达到最低，然后逐步上升，单用NR和EPDM时材料拉伸强度较高，形成一个U型的模

型。这验证了EPDM/NR并用胶共硫化困难的这一行业难题确实存在^[7]，说明采用传统的热硫化工艺很难解决EPDM/NR共硫化问题。辐射交联材料拉伸强度随着EPDM用量增大而下降，其拉伸强度曲线由参照方案材料的U型基本拉伸成了一条直线，说明辐照处理改善了EPDM/NR并用胶初始力学性能，使NR/EPDM并用比在90/10~10/90范围内的共混材料的拉伸强度得到明显提升，拉伸强度在40/60点最高提升达55.3%，这在一定程度上解决了EPDM/NR并用胶性能的共硫化问题。两种材料老化后拉伸强度均随着EPDM用量增大而增大。NR并用量在20~100份范围内时，辐射交联材料老化后拉伸强度均高于参照方案材料，只是在NR用量0~10范围内时，辐射交联材料拉伸强度略低于参照方案材料。

热空气老化前后两种材料断裂伸长率(简称“伸长率”)变化趋势见图3。老化前参照方案材料

伸长率随着EPDM用量增加的变化趋势也呈U型，与该方案的拉伸强度曲线变化情况类似，不同的是拉伸强度在NR用量大时较高，而伸长率是在EPDM用量大时较高。老化前辐射交联材料的伸长率则近似线性变化，随着EPDM用量增大呈下降趋势，在EPDM用量为100份时达到最低，但也能达到300%以上，完全能满足一般用途下的使用要求。这种辐射交联材料伸长率随着EPDM用量增大而下降的变化趋势说明EPDM相经过辐射交联处理后其伸长率较参照方案下降较多，也说明了EPDM相辐射交联效率比NR相高。这也可能与NR相在热硫化阶段产生了大量的交联键而EPDM相交联键较少有关。老化后两种材料伸长率变化趋势与老化前两种材料拉伸强度变化趋势相似，只是交叉值出现在NR用量70份左右。辐射交联材料老化后伸长率下降幅度明显比参照方案材料老化后伸长率下降幅度小。

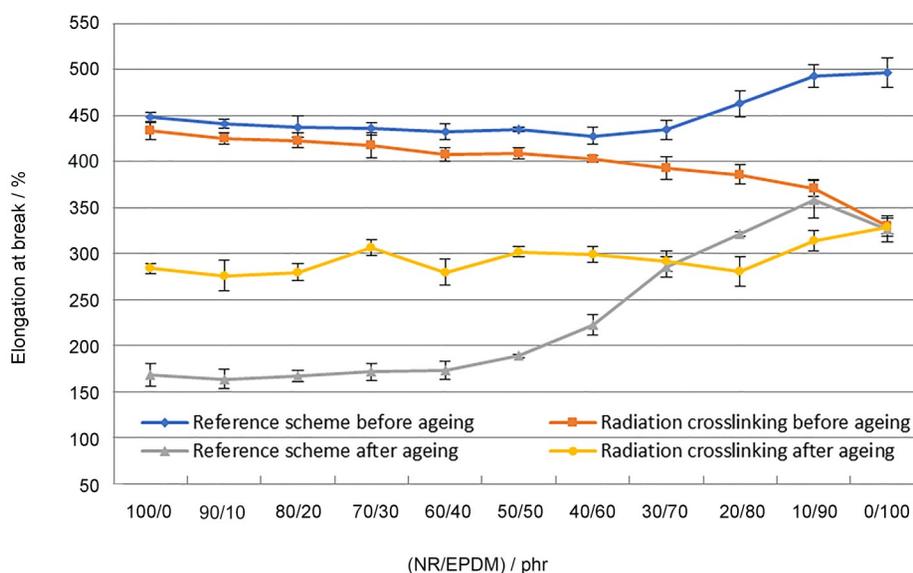


图3 两种样品老化前后断裂伸长率

Fig. 3 Elongation at break of the two samples before and after aging

综合图1、2和图3，说明辐射交联材料老化前综合性能更佳，体现在基本一致的交联密度、更好的拉伸强度和略低但能达到使用要求的伸长率。老化后辐射交联材料整体性能变化幅度小于参照方案材料。同时，辐射交联工艺的引入，在一定程度上解决了NR/EPDM共混胶的共硫化问题。

2.2 老化前后应力-应变性能变化率

为了进一步说明出两种材料的耐热老化趋势，

下面采用热空气老化后两种材料性能变化率来进行评价。老化后材料性能变化率越低，说明其耐热空气老化性能越好。老化后两种材料应力-应变性能变化率见图4~5和图6。

图4为老化后两种材料100%定伸应力变化率对比图。由图4可知，两种材料老化后100%定伸应力变化率均增大(变化率为正值)，且参照方案材料老化后100%定伸应力变化率增加幅度明显高于辐射交联材料。这说明在相同老化条件下，辐

射交联更有利于材料性能的保持。同时, 随着 EPDM 并用量增大, 两种材料的 100% 定伸应力变化率均略有增大的趋势, 但这种趋势并不明显。

老化后两种材料的拉伸强度变化率对比见图 5。从图 5 可知, 两种材料拉伸强度变化率总的变化趋势是性能下降(变化率为负值), 且拉伸强度变化率随着 EPDM 用量增大而呈上升趋势, 也就

是说, 其拉伸强度性能下降的幅度随着 EPDM 用量增大而减小, 说明增加 EPDM 相用量, 有利于提高材料的耐热空气老化性能。在 EPDM 并用量低于 40 份和 EPDM 并用量 100 份时, 辐射交联材料的拉伸强度性能下降幅度较小, 而在 EPDM 并用时为 50~90 份时, 参照方案材料的拉伸强度性能下降幅度较小。

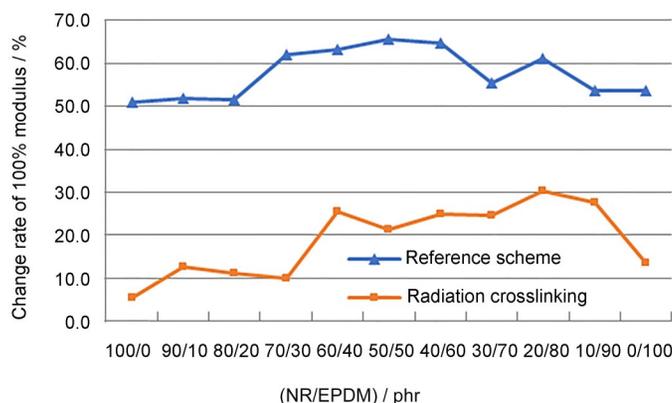


图 4 老化后两种材料的 100% 定伸应力变化率; 性能变化率 = [(老化后性能 - 老化前性能) / 老化前性能] × 100

Fig. 4 Change rate of 100% modulus of the two materials after aging
 Performance change rate = [(post-aging performance - pre-aging performance) / pre-aging performance] × 100

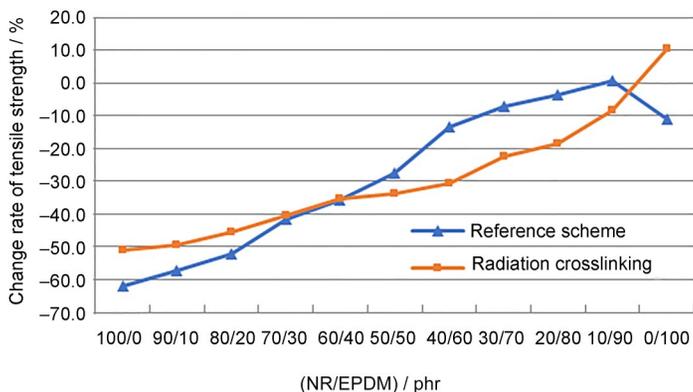


图 5 老化后两种材料拉伸强度变化率; 性能变化率 = [(老化后性能 - 老化前性能) / 老化前性能] × 100

Fig. 5 Change rate of tensile strength of the two materials after aging
 Performance change rate = [(post-aging performance - pre-aging performance) / pre-aging performance] × 100

老化后两种材料的伸长率变化率见图 6。两种材料的伸长率变化率总的变化趋势与拉伸强度变化率的变化趋势相似, 总的变化趋势是性能下降(变化率为负值), 且其伸长率变化率随着 EPDM 用量增大而呈上升趋势, 其伸长率性能下降的幅度随着 EPDM 用量增大而减小。同样说明了增加 EPDM 相用量, 有利于提高耐热空气老化性能。此

外, 辐射交联材料的伸长率变化率绝对值明显小于参照方案材料的, 说明辐射交联材料伸长率性能下降幅度较参照方案材料小, 也就是说, 辐射交联材料的耐热空气老化性能优于参照方案材料。尤其是在 NR 并用量大的配方中, 辐射交联材料的性能下降幅度能减小约 50%, 说明辐射交联材料的耐热空气老化性能提升的效果是显著的。

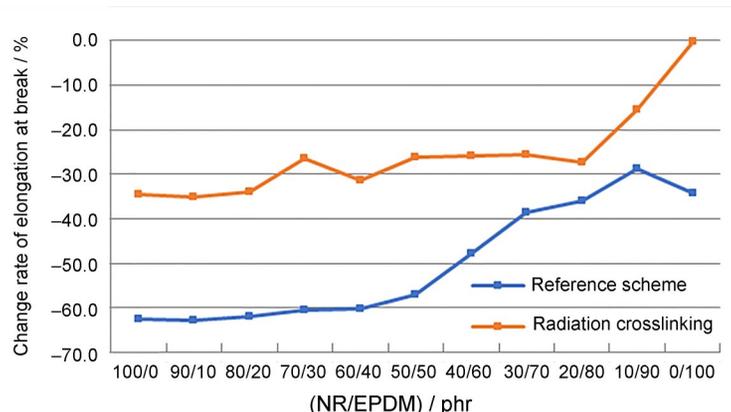


图6 老化后两种材料伸长率变化率;性能变化率=[(老化后性能-老化前性能)/老化前性能]×100

Fig. 6 Change rate of elongation at break of the two materials after aging

$$\text{Performance change rate} = \frac{(\text{post-aging performance} - \text{pre-aging performance})}{\text{pre-aging performance}} \times 100$$

3 结语

综合上述实验和分析结果,可以得到以下结论:(1)随着EPDM并用量的增大,参照方案材料的初始拉伸强度和伸长率曲线呈U型,而辐射交联材料的初始拉伸强度和伸长率呈线性下降,引进辐射交联技术的辐射交联材料综合初始力学性能更佳;(2)两种材料的100%定伸应力在热空气老化后均增大,且参照方案材料老化后100%定伸应力增加幅度明显高于辐射交联,说明辐射交联更有利于材料100%定伸应力性能保持;(3)热空气老化后,随着EPDM并用量的增大,两种材料的拉伸强度变化率和伸长率变化率均呈上升趋势,说明其性能下降幅度逐步减小。增加EPDM相用量,有利于提高耐热空气老化性能;(4)参照方案材料在热空气老化后伸长率下降幅度明显大于辐射交联材料,尤其是在NR并用量大的材料中,说明辐射交联材料耐老化性能显著优于参照方案材料;(5)在橡胶交联中引进辐射交联技术,有利于提高共混胶的共硫化性和材料的耐热空气老化性能,为橡胶材料性能调控提供了一种有效手段。

作者贡献声明 石勇完成研究课题市场应用和立项信息,石勇和程安仁完成论文的研究思路和实验设计;程安仁完成数据分析,论文的撰写;代培完成论文润色和摘要翻译,矫阳和陆永俊完成论文修改;郭月莹完成了样品的辐照处理和性能测试;所有作者均已阅读并认可该论文最终版的所有内容。

参考文献

- Garing C L, Pajarito B B. Mechanical properties of ternary-filled natural rubber composites[J]. *Key Engineering Materials*, 2019, **821**: 111-117. DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.821.111.
- Zheng X L, Jin Y Z, Chen J, *et al.* Mechanical properties and microstructure characterization of natural rubber reinforced by helical carbon nanofibers[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, **54**(19): 12962-12971. DOI: 10.1007/s10853-019-03771-7.
- 黄必弟, 林升博, 钟帅, 等. 汽车用NR/EPDM雨刮胶料的研究[J]. *广东化工*, 2020, **47**(7): 50-51. DOI: 10.3969/j.issn.1007-1865.2020.07.021.
- HUANG Bidi, LIN Shengbo, ZHONG Shuai, *et al.* Study on NR/EPDM wiper rubber for automobile[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2020, **47**(7): 50-51. DOI: 10.3969/j.issn.1007-1865.2020.07.021.
- Peterm V, 周碧蓉. 为轮胎胎侧设计三元乙丙橡胶与天然橡胶/丁二烯橡胶并用胶[J]. *轮胎研究与开发*, 2002, **28**(2): 16-22.
- Peterm V, ZHOU Birong. A combination of EPDM and natural rubber/butadiene rubber was designed for the tire side[J]. *Tire Research and Development*, 2002, **28**(2): 16-22.
- 钱坤. NR/EPDM合金弹性体的制备及其耐热老化性能研究[D]. 合肥: 安徽大学, 2020. DOI: 10.26917/d.cnki.ganhu.2020.000883.
- QIAN Kun. The preparation of NR/EPDM elastomer and its heat aging resistance[D]. Hefei: Anhui University,

- 2020.
- 6 国钦瑞. NR/BR/TBIR 硫化胶的老化行为及性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2021.
GUO Qinrui. Study of aging behavior and properties of NR/BR/TBIR vulcanizates[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2021.
- 7 肖琰, 魏伯荣. 天然橡胶硫化胶的热氧老化性研究[J]. 合成材料老化与应用, 2006, 35(2): 21-23. DOI: 10.16584/j.cnki.issn1671-5381.2006.02.007.
XIAO Yan, WEI Borong. Analyzing thermo-oxidation aging of NR vulcanizate by using thermal analysis and PGC-MS[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2006, 35(2): 21-23. DOI: 10.16584/j.cnki.issn1671-5381.2006.02.007.
- 8 李昂. 橡胶的老化现象及其老化机理[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30(5): 56-67. DOI: 10.16574/j.cnki.issn1005-4030.2009.05.012.
LI Ang. Aging phenomenon and aging mechanism of rubber[J]. Special Purpose Rubber Products, 2009, 30(5): 56-67. DOI: 10.16574/j.cnki.issn1005-4030.2009.05.012.
- 9 Gögelein C, Beelen H J H, van Duin M. Morphological explanation of high tear resistance of EPDM/NR rubber blends[J]. Soft Matter, 2017, 13(23): 4241-4251. DOI: 10.1039/C7SM00264E.
- 10 Athawale A A, Joshi A M. Electronic applications of ethylene propylene diene monomer rubber and its composites[M]. Flexible and Stretchable Electronic Composites. Cham: Springer, 2016: 305-333. DOI: 10.1007/978-3-319-23663-6_11.
- 11 程安仁, 矫阳, 陆永俊, 等. 天然橡胶/三元乙丙橡胶并用胶共混改性研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2022, 45(3): 259-267. DOI: 10.19908/j.cnki.issn1000-1255.2022.03.0259.
CHENG Anren, JIAO Yang, LU Yongjun, *et al.* Research progress in modification of natural rubber/ethylene-propylene diene monomer blending rubber[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2022, 45(3): 259-267. DOI: 10.19908/j.cnki.issn1000-1255.2022.03.0259.
- 12 唐斌, 李晓强, 王进文. 乙丙橡胶应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
TANG Bin, LI Xiaoqiang, WANG Jinwen. Ethylene propylene rubber application technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- 13 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京: 中国石化出版社, 2005.
YANG Qingzhi. Practical rubber technology[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2005.
- 14 Sukhareva K, Mastalygina E, Mikhailov I, *et al.* Novel technology of butyl rubber chlorination and investigation of chlorinated modifier content influence on vulcanizing characteristics of pure-gum compound[C]//AIP Conference Proceedings. Makassar, Indonesia. Author(s), 2017. DOI: 10.1063/1.4973031.
- 15 张殿荣, 辛振祥. 现代橡胶配方设计[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2001: 57-67.
ZHANG Dianrong, XIN Zhenxiang. Modern rubber formulation design[M]. 2nd Edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 57-67.