



中华人民共和国国家军用标准

FL 9390

GJB 5180—2003

ENB 型三元乙丙橡胶规范

Specification for ENB ethylene-propylene-diene rubber

2003—09—25 发布

2003—12—01 实施

国防科学技术工业委员会 发布

前 言

本规范的附录 A、附录 B、附录 C、附录 D、附录 E、附录 F 为规范性附录。

本规范由中国航天科技集团公司提出。

本规范由中国航天标准化研究所归口。

本规范起草单位：中国航天科技集团公司第四研究院四十二所、吉林化学工业股份有限公司有机合成厂。

本规范主要起草人：何永祝、徐胜良、李 莉、帅先华、朱学文、韦雪梅、王 玉、吕小勇。

ENB 型三元乙丙橡胶规范

1 范围

本规范规定了固体火箭发动机绝热层用 ENB 型三元乙丙橡胶(以下简称 EPDM 橡胶)的要求、质量保证规定和交货准备。

本规范适用于采用溶液法生产的 EPDM 橡胶的检验和验收。

2 引用文件

下列文件中的条款通过本规范的引用而成为本规范的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包含勘误的内容)或修订版均不适用于本规范,然而,鼓励根据本规范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规范。

GB/T 528 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定

GB/T 601 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 1232.1—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

3 要求

3.1 理化性能

EPDM 橡胶的理化性能应符合表 1 要求。

表 1 EPDM 橡胶的理化性能

项 目	指 标
挥发分	$\leq 0.75\%$
灰分	$\leq 0.10\%$
乙烯含量	53.0%~59.0%
碘值 g/100g	19~25
钒含量	$\leq 0.002\%$
门尼粘度 ML(1+4)100℃	38~52
断裂拉伸强度 MPa	≥ 5.0
扯断伸长率	$\geq 320\%$

3.2 外观质量

EPDM 橡胶为白色或淡黄色粒状或块状胶,无外来杂质。

4 质量保证规定

4.1 检验分类

本规范规定的检验分为:

- a) 鉴定检验;
- b) 质量一致性检验。

4.2 鉴定检验

4.2.1 鉴定检验的条件

有下列情况之一时,应按表 2 的规定进行鉴定检验:

- a) 转厂生产试制鉴定时;
- b) 正式生产后,工艺、原材料有重大改变时;
- c) 长期停产后,恢复生产时。

表 2 鉴定检验项目表

检验项目	要求的章条号	检验方法章条号
挥发分	3.1	4.4.2
灰分	3.1	4.4.3
乙烯含量	3.1	4.4.4
碘值	3.1	4.4.5
钒含量	3.1	4.4.6
门尼粘度	3.1	4.4.7
断裂拉伸强度	3.1	4.4.8
扯断伸长率	3.1	4.4.8
外观质量	3.2	4.4.9

4.2.2 判定规则

鉴定检验的全部项目合格,则判定鉴定检验合格。

4.3 质量一致性检验

4.3.1 检验项目

每个单批均应按表 3 的规定进行质量一致性检验。

表 3 质量一致性检验项目

检验项目	要求的章条号	检验方法章条号
挥发分	3.1	4.4.2
灰分	3.1	4.4.3
乙烯含量	3.1	4.4.4
碘值	3.1	4.4.5
门尼粘度	3.1	4.4.7
外观质量	3.2	4.4.9

4.3.2 试样

4.3.2.1 抽样方案

按表 4 规定的数量从待检批中随机抽取检验用 EPDM 橡胶包。

表 4 抽样数量

待检批 EPDM 橡胶包数	抽取的样本 EPDM 橡胶包数
<40	4
≥40~100	7
>100	10

对组成样本的每个橡胶包都要分别进行检验,并作出报告。

4.3.2.2 取样方法

取样时,用不带润滑剂的刀切割,切割方向垂直于橡胶块的最大表面。外包皮、聚乙烯包皮、包胶涂层或其它表面覆盖层都必须从试样上除去。试样的质量应为 600g~1500g。如果不立即进行试验,应把它放在体积不大于试样体积一倍的密闭容器内或包在两层铝箔中。

4.3.2.3 取样报告

取样报告应包括下列项目:

- a) 该批 EPDM 橡胶包的数量;
- b) 选取的样本 EPDM 橡胶包的数量;
- c) 试样检验的全部项目。

4.3.3 包装检验

应对所有包装进行目视检验,以确定标记有无差错,及是否符合 5.1 和 5.2 的要求。

4.3.4 合格判据

4.3.4.1 按 4.3.2 选取的每一试样应分别进行检验,并分别给出检验结果。

4.3.4.2 检验结果全部符合本规范要求,则该检验批合格。检验结果如有两项及两项以上不符合本规范要求,则判该检验批不合格;检验结果如仅有一项不符合本规范要求时,则允许取双倍样品对全部项目进行复检,复检结果全部符合本规范要求,则判该检验批合格,否则判该检验批不合格。

4.4 检验方法

4.4.1 通则

本规范所用试剂和水,在未注明其它要求时,均指分析纯试剂和蒸馏水。

试验中所用标准溶液、制剂及制品,在无其它规定时,均按 GB/T 601、GB/T 603 之规定制备。

4.4.2 挥发分的测定

按附录 A 的规定进行。

4.4.3 灰分的测定

按附录 B 的规定进行。

4.4.4 乙烯含量的测定

按附录 C 的规定进行。

4.4.5 碘值的测定

按附录 D 的规定进行。

4.4.6 钒含量的测定

按附录 E 的规定进行。

4.4.7 门尼粘度的测定

按 GB/T 1232.1-2000 的规定进行。

4.4.8 拉伸性能的测定

按附录 F 进行硫化试片的制备,按 GB/T 528 的规定测定断裂拉伸强度和扯断伸长率。

4.4.9 外观质量检验

采用目测法。

5 交货准备

5.1 包装

除合同中另有规定外,EPDM 橡胶用复合袋包装,衬有聚乙烯薄膜,每包净重 $25\text{kg} \pm 0.5\text{kg}$ 。

5.2 装箱

一定数量的包装袋应装在大小适宜的框架木箱内。

5.3 运输和贮存

EPDM 橡胶应按国家关于一般橡胶制品的运输规定运输。运输过程中应防止日光直接照射和雨淋,避免包装破损或杂物混入。

EPDM 橡胶应存放在常温、通风、清洁、干燥的仓库内,严禁露天堆放和日光直射,存放时,应成垛成行、堆放整齐,堆放高度不大于 10 块。库存的 EPDM 橡胶从生产之日起每 12 个月应按本规范规定的质量一致性检验项目进行检验,若符合本规范第 3 章要求,可继续使用。

5.4 标志

5.4.1 框架木箱应有防潮、防晒的标记。

5.4.2 每个包装均须有标签,内容包括:

- a) 产品名称或代号;
- b) 牌号;
- c) 批号;
- d) 净重;
- e) 检验日期;
- f) 生产日期;
- g) 生产厂名称。

5.5 产品质量证明文件

产品出厂应附有合格证或质量证明文件,内容包括:

- a) 产品名称或代号;
- b) 执行标准;
- c) 批号;
- d) 净重;
- e) 生产日期;
- f) 检验结果;
- g) 检验者;
- h) 检验部门盖章;
- i) 生产单位。

6 说明事项

6.1 预定用途

本规范所规定的 EPDM 橡胶预定用于固体火箭发动机壳体绝热层。

6.2 订购文件中应明确的内容

订购文件应规定下列内容:

- a) 本规范的名称和编号;
- b) 数量;
- c) 不同于第 3 章和第 5 章的要求。

附 录 A (规范性附录)

ENB 型三元乙丙橡胶挥发分的测定

A.1 原理

对试样恒温加热,使其中的易挥发性物质全部挥发,根据试样加热前后的质量差求得试样的挥发分。

A.2 仪器

试验用仪器包括:

- a) 恒温箱:控温范围 $0^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$,控温精度 $\pm 2^{\circ}\text{C}$;
- b) 分析天平:感量为 0.0001g ;
- c) 称量瓶: $\phi 50\text{mm} \times 30\text{mm}$ 。

A.3 测定步骤

A.3.1 将 EPDM 橡胶剪成 $10\text{mm} \times 2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 条状。

A.3.2 称取约 3g 细胶条试样(精确至 0.0001g),置于已在 $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 温度下恒重的称量瓶中,倾斜盖子,放入恒温箱,在 $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下加热 1h。

A.3.3 取出称量瓶,放入干燥器内,冷却至室温,称量。

A.4 结果计算

EPDM 橡胶的挥发分按公式(A.1)计算:

$$W_{\text{vol}} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

式中:

W_{vol} ——挥发分;

m_1 ——加热前试样的质量,单位为克(g);

m_2 ——加热后试样的质量,单位为克(g)。

两次平行测定结果的差值应不大于 0.10%,取其算术平均值为测定结果。

附 录 B
(规范性附录)
ENB 型三元乙丙橡胶灰分的测定

B.1 原理

试样经碳化后,在高温下灼烧至恒重。

B.2 仪器

试验用仪器包括:

- a) 马福炉:控温范围 0℃~1000℃,控温精度 ±25℃;
- b) 瓷坩埚;
- c) 分析天平:感量 0.0001g;
- d) 电炉。

B.3 试样的制备

将 EPDM 橡胶切成适当的尺寸,以便于放入瓷坩埚内。

B.4 测定步骤

B.4.1 将瓷坩埚放在 550℃ ± 25℃ 马福炉内灼烧至恒重。

B.4.2 称取约 5g 试样(精确至 0.0001g),置于瓷坩埚中。

B.4.3 将瓷坩埚放在电炉上,缓慢加热,使试样完全碳化。在加热期间不得有试样溅出。

B.4.4 将碳化后的试样移入马福炉,在 550℃ ± 25℃ 下灼烧 45min。取出瓷坩埚放入干燥器,冷却至室温,称量至恒重。

B.5 结果计算

EPDM 橡胶的灰分按公式(B.1)计算:

$$W_a = \frac{m_3 - m_0}{m_4 - m_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

- W_a ——灰分;
- m_3 ——瓷坩埚和试样残留物的质量,单位为克(g);
- m_0 ——瓷坩埚的质量,单位为克(g);
- m_4 ——瓷坩埚和试样的质量,单位为克(g)。

两次平行测定结果的差值应不大于 0.05%,取其算术平均值为测定结果。

附 录 C

(规范性附录)

ENB 型三元乙丙橡胶乙烯含量的测定

C.1 原理

用红外光谱仪测定试样的吸光度,根据试样中丙烯的甲基在 1155cm^{-1} 的吸光度和乙烯的亚甲基在 721cm^{-1} 的吸光度的比值计算乙烯含量。

C.2 仪器

试验用仪器包括:

- a) 红外光谱仪;
- b) 试样架及垫片;
- c) 烘箱;
- d) 油压机;
- e) 压片模具。

C.3 试样的制备

取适量试样放入压片模具,将模具放入 180°C 的烘箱中,加热 2min,立即置于油压机上,在 5MPa 压力下保持 30s 后卸压,待模具冷却至室温后取出,制得所需的试样薄膜。

C.4 测定步骤

将试样薄膜夹在垫片中,固定在试样架上,置于红外光谱仪试样室中,测量其在 $1250\text{cm}^{-1} \sim 650\text{cm}^{-1}$ 的吸光度。

C.5 结果计算

试样在 1155cm^{-1} 处的吸光度与 721cm^{-1} 处吸光度比值 A_{1155}/A_{721} 按公式(C.1)计算:

$$\frac{A_{1155}}{A_{721}} = \frac{A_e - A_d}{A_a - A_b} \dots\dots\dots (C.1)$$

式中:

A_{1155} ——试样在 1155cm^{-1} 处的吸光度;

A_{721} ——试样在 721cm^{-1} 处的吸光度;

A_e ——试样在 1155cm^{-1} 处最大吸光度;

A_d ——试样在 1155cm^{-1} 处基线吸光度;

A_a ——试样在 721cm^{-1} 处最大吸光度;

A_b ——试样在 721cm^{-1} 处基线吸光度。

根据 A_{1155}/A_{721} 的值从标准曲线上查出试样的乙烯含量。

C.6 标准曲线的绘制

用 ^{13}C —核磁共振法标定已知乙烯含量的标准试样,用红外光谱仪测定其 A_{1155}/A_{721} 值,根据标准试样的乙烯含量和对应的 A_{1155}/A_{721} 值绘制标准曲线。

附录 D

(规范性附录)

ENB 型三元乙丙橡胶碘值的测定

D.1 原理

试样用四氯化碳溶解后,用一氯化碘溶液与试样中不饱和键反应,过量的一氯化碘还原成单质碘后,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定。

D.2 试剂

试验用试剂包括:

- a) 四氯化碳;
- b) 一氯化碘—四氯化碳溶液:0.1mol/L;
- c) 碘化钾溶液:200g/L;
- d) 硫代硫酸钠标准滴定溶液: $c[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 0.1\text{mol/L}$;
- e) 淀粉指示液:10g/L。

D.3 仪器

试验用仪器包括:

- a) 分析天平:感量为0.0001g;
- b) 电热恒温水浴锅;
- c) 碘量瓶:250mL;
- d) 移液管:10mL;
- e) 量筒:100mL;
- f) 容量瓶:250mL、1000mL;
- g) 冷凝器。

D.4 测定步骤

D.4.1 称取0.2g试样(精确至0.0001g),置于250mL的碘量瓶中,加入60mL四氯化碳。

D.4.2 碘量瓶接上回流冷凝器,置于85℃水浴中加热,试样全部溶解后取出,冷却至室温。

D.4.3 加入10.00mL一氯化碘—四氯化碳溶液,立即盖上瓶口,在环状部加少许碘化钾溶液封口,放置暗处20min。

D.4.4 沿环状部加入20mL碘化钾溶液至瓶中,盖紧瓶口,摇动1min。

D.4.5 用少量水冲洗瓶塞和环状部后,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定,接近终点时,加入5mL淀粉指示液,继续滴定至溶液颜色由蓝色变为无色时为终点。

D.4.6 同时作空白试验。

D.5 结果计算

EPDM 橡胶的碘值按公式(D.1)计算:

$$X = \frac{0.1269 \times (V_0 - V) \times c}{m} \times 100 \dots\dots\dots (D.1)$$

式中:

0.1269——与 1.00mL 硫代硫酸钠($c[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 1.000\text{mol/L}$)相当的以克表示的碘的质量,单位为克升每毫升摩尔($\text{m}\cdot\text{l}/\text{mL}\cdot\text{mol}$);

X ——碘值,单位为克每百克($\text{g}/100\text{g}$);

V_0 ——空白试验消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V ——试样消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试样质量,单位为克(g)。

两次平行测定结果的差值应不大于 $1.0\text{g}/100\text{g}$,取其算术平均值为测定结果。

附录 E

(规范性附录)

ENB 型三元乙丙橡胶钒含量的测定

E.1 原理

试样经灰化、酸溶解处理成溶液后,其中的钒(五价钒)与 N-苯甲酰基-N-苯胍生成能被三氯甲烷萃取的紫红色络合物,用分光光度计进行测定。

E.2 试剂

试验用试剂包括:

- a) 硫酸;
- b) 磷酸;
- c) 硫酸溶液:(1+1);
- d) 过氧化氢溶液:(1+1000);
- e) 尿素溶液:200g/L;
- f) 亚硝酸钠溶液:3g/L;
- g) N-苯甲酰基-N-苯胍三氯甲烷-乙醇溶液:称取 2g N-苯甲酰基-N-苯胍溶于三氯甲烷-乙醇混合溶液(8+2)中,转移至 1000mL 的容量瓶中,用三氯甲烷-乙醇混合溶液稀释至刻度,置于棕色瓶中低温保存;
- h) 高锰酸钾溶液:0.02mol/L;
- i) 钒标准溶液按以下步骤配制:
 - 1) 钒初级标准溶液:准确称取 2.30g 偏钒酸铵,用 50mL 硫酸溶液溶解,转移至 1000mL 的容量瓶中,用水稀释至刻度,此溶液的浓度为 1g/L;
 - 2) 钒标准溶液:移取 1.00mL 钒初级标准溶液于 100mL 的容量瓶中,用水稀释至刻度。该溶液为钒的标准溶液,浓度为 10 μ g/mL。

E.3 仪器

试验用仪器包括:

- a) 石英坩埚:200mL;
- b) 电炉;
- c) 马福炉:控温范围 0℃~1000℃,控温精度 $\pm 25^{\circ}\text{C}$;
- d) 分光光度计;
- e) 容量瓶:100mL、1000mL;
- f) 分液漏斗:125mL;
- g) 移液管:1mL、10mL;
- h) 比色管:100mL;
- i) 比色皿:20mm。

E.4 测定步骤

E.4.1 称取 20g 试样(精确至 0.01g)放入石英坩埚中,在电炉上缓慢加热使其灰化成灰状(若试样着火应立即用表面皿盖上石英坩埚使火熄灭,当试样燃烧时不能继续加热)。

- E.4.2 石英坩埚冷却后,沿石英坩埚内壁缓慢加入 5mL 硫酸,继续加热至无烟雾冒出。
- E.4.3 将石英坩埚转入 $750^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$ 的马福炉中灼烧 1h。
- E.4.4 取出石英坩埚放入干燥器,冷却至室温。
- E.4.5 沿石英坩埚内壁加 10mL 硫酸水溶液,将石英坩埚放在电炉上加热。
- E.4.6 待灰分溶解后将溶液冷却,转移至 100mL 的容量瓶,用水稀释至刻度。
- E.4.7 移取 10.00mL 上述溶液于 100mL 的比色管中,分别加入 1mL 过氧化氢溶液、5mL 硫酸水溶液和 5mL 磷酸,加水至约 50mL。
- E.4.8 缓慢滴加高锰酸钾溶液至微红色,然后加入 5mL 尿素溶液,滴加亚硝酸钠溶液至无色,加水至约 100mL。加入 10.00mL N—苯甲酰基—N—苯胍三氯甲烷—乙醇溶液,振荡 2min,转移至 125mL 分液漏斗中萃取 1h,过滤三氯甲烷层为测试液。
- E.4.9 同时作一空白试验。
- E.4.10 在 440nm 波长下,以空白溶液作参比,用分光光度计测量其吸光度。根据吸光度从标准曲线上查得钒的量。

E.5 结果计算

EPDM 橡胶的钒含量按公式(E.1)进行计算:

$$W_v = \frac{m_5}{m_6} \times 10^{-4} \% \dots\dots\dots (E.1)$$

式中:

W_v ——钒含量;

m_5 ——从标准曲线上查到的钒量,单位为微克(μg);

m_6 ——试样的质量,单位为克(g)。

两次平行测定结果的差值应不大于 0.0002%,取其算术平均值为测定结果。

E.6 标准曲线的绘制

- E.6.1 用移液管移取 1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL 钒标准溶液,分别置于 100mL 的比色管中,加入 1mL 过氧化氢溶液、5mL 硫酸水溶液和 5mL 磷酸,加水至约 50mL。然后按 E.4.8、E.4.9、和 E.4.10 步骤进行测定。
- E.6.2 根据吸光度和钒含量之间的关系绘制标准曲线。

附 录 F (规范性附录)

拉伸性能试验硫化试片的制备

F.1 混炼

F.1.1 仪器和材料

混炼用仪器和材料包括:

- a) 开炼机;
- b) 天平:感量为 0.1g;
- c) 炭黑(C):HAF N330;
- d) 过氧化二异丙苯(DCP):工业品;
- e) 氧化锌(ZnO):工业一级品;
- f) 环烷烃油:工业品;
- g) 硬脂酸:工业品;
- h) 促进剂 TS:工业品。

F.1.2 混炼配方

EPDM 橡胶混炼配方见表 F.1。

表 F.1 EPDM 橡胶混炼配方

组分	EPDM	ZnO	环烷烃油	C	DCP	TS	硬脂酸
配比,份	100	5	10	55	3.5	1	1

F.1.3 操作步骤

操作步骤如下:

- a) 按表 F.1 配方称取各组分(称量精度为 0.1g),接通开炼机的电源,打开冷却水,混炼过程辊温应不高于 60℃;
- b) 设定辊距为 0.1mm,将生胶薄通 5 次;
- c) 设定辊距为 0.6mm,将生胶包前辊,塑炼 1min;
- d) 调至合适辊距,包辊后加入氧化锌,混炼 5min;
- e) 慢慢加入环烷烃油,同时逐渐加入 1/2 炭黑,混炼 10min;
- f) 均匀加入硬脂酸、DCP、TS 和剩余炭黑,混炼 10min;
- g) 调整辊距至 0.1mm,薄通 8 次;
- h) 调整辊距至 2.3mm~2.5mm,出片打卷放置 22h;
- i) 薄通 5 遍,出片 2.3mm~2.5mm,标明出片方向,备制作硫化试片用。

F.2 硫化试片的制备

F.2.1 仪器

硫化试片制备所用仪器包括:

- a) 平板硫化机:控温范围 0℃~200℃,控温精度 $\pm 2^\circ\text{C}$;
- b) 模具:尺寸为 100mm×150mm×2mm。

F.2.2 操作步骤

操作步骤如下：

- a) 接通平板硫化机电源,将硫化机调整至工作状态并使热板温度控制在 $160^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$;
 - b) 将模具放入两热板之间的中心位置,合上热板预热 20min;
 - c) 预热结束后降下热板,将胶片放入模具并调整样片的压延方向与模具的纵向保持一致;
 - d) 升起热板,加压至 5MPa~10MPa 开始计时,30min 后,降下热板,从模具中取出硫化试片放在不锈钢板上冷却;
 - e) 冷却后标明试样名称和压延方向;
 - f) 将硫化试片于室温下存放 22h 后备用。
-