

用 TMPTA 加速 EPDM 的交联反应过程

王仕峰 王迪珍 陈善感

(华南理工大学材料学院, 广州 510641)

摘要 采用三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)作共交联剂, 研究其对 EPDM 的过氧化物硫化行为、力学性能及老化性能的影响。结果表明, TMPTA 可降低混炼胶料的粘度, 缩短正硫化时间, 提高交联效率, 改善力学性能, 提高耐老化性能等。

关键词 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, EPDM, 过氧化物, 共交联剂

对于用过氧化物硫化的胶料, 可采用增大过氧化物用量的办法来提高硫化速率和硫化胶的交联程度。但过氧化物的用量总是有限度的, 用量过多不但会破坏硫化胶的某些性能, 而且对于一般的过氧化物硫化来说, 还会逸出有恶臭的气体, 不仅使操作人员难以忍受, 也受到用户的排斥。为了达到一定的交联程度, 同时限制臭味气体的排放, 可采用添加活性剂等办法^[1]。在过氧化物交联体系中, 活性剂又称作共交联剂。加入少量的活性剂, 可达到既不增大过氧化物用量, 又能提高硫化反应速率, 加大交联密度的作用^[2], 还可以提高硫化胶耐老化性, 减少胶边发粘等现象。实际应用的活性剂大都属于甲基丙烯酸酯类或含有烯丙基的多官能团化合物, 乙烯基质量分数较大的聚合物材料也能起类似的作用, 还有硫及硫给予体也可作此种助剂^[3]。三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)的每个分子中含有 3 个双键, 可进行辐射硫化、电子束 γ 射线硫化等。TMP-
TA 曾用作 EPDM 的光交联剂, 发生自聚后可与 EPDM 形成部分互穿网络, 增强与水泥的粘合, 作为优良的防水材料使用^[4]。本试验主要研究 TMPTA 对 EPDM 的过氧化物硫化行为、力学性能及耐老化性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

EPDM, 牌号为 Mitsui EPT4045, 日本三井石油化学公司产品; 炭黑 N330, 茂名石油化学公司产品; TMPTA, 分子式为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OOCCHCH}_2)_3$, 比利时 UCB 公司上海办事处提供; 其它原材料为一般工业产品。

1.2 性能测试及数据处理

采用过氧化二异丙苯(DCP)对 EPDM 进行硫化, 硫化温度为 160°C 。采用 LH-II 型圆盘转子硫化仪确定最大扭矩和正硫化时间(t_{90})。由于过氧化物体系的硫化曲线有时不易出现硫化平坦区, 故本试验在硫化曲线上任取 4 点, 通过各点作切线, 由切线斜率求出交联速率, 然后以交联速率对转矩作图, 通过 4 点引直线, 外推得到最大扭矩 M_H , 以此确定 t_{90} 。

力学性能测试按有关国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 TMPTA 用量对 DCP 硫化 EPDM 的影响

采用试验配方: EPDM 100; 炭黑 N330 50; 氧化锌 5; 硫化剂 DCP 2, 在 160°C 条件下, TMPTA 用量对 EPDM 硫化的影响见图 1。

由图1可见, 最初阶段, 仅加入2份DCP

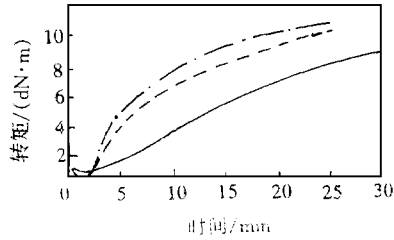


图 1 不同 TMPTA 用量的硫化仪曲线
TMPTA 用量: —0 份; --0.5 份; -°—2.0 份

时,硫化动力曲线上转矩增大较慢,而在 2 份 DCP 基础上加入 0.5 份 TMPTA 后,转矩迅速增大,随着 TMPTA 用量的增大,转矩增大的速率更快。加入 TMPTA 后的硫化动力曲线上,在一定程度上显示硫化平坦区。

由硫化动力曲线上得出的 M_L 及 M_H 如表 1 所示。

表 1 TMPTA 用量对 DCP 硫化 EPDM 的影响

项 目	TMPTA 用量/份				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
硫化仪数据(160℃)					
$M_L/(dN\cdot m)$	7.5	6.5	6.0	5.0	4.5
$M_H/(dN\cdot m)$	87	93	99	96	100
t_{90}/min	24.5	22.0	19.5	18.0	17.5
溶胀比	1.15	1.13	1.10	1.06	1.03

由表 1 可见,随着 TMPTA 用量的增大, M_L 减小,表明胶料的流动性增大; M_H 增大, t_{90} 缩短,说明 TMPTA 在 EPDM 混炼胶硫化前起着软化剂的作用,降低了胶料的粘度,但在交联反应过程中,减少了 EPDM 分子链的断裂与歧化,提高了交联效率,增大了硫化胶的交联程度^[5]。溶胀比减小,说明 TMPTA 用量增大,会使 EPDM 的炭黑混炼胶硫化胶的交联密度增大。

2.2 TMPTA 的用量对硫化胶力学性能的影响

TMPTA 用量对 EPDM 纯胶及 EPDM 的炭黑混炼胶硫化胶力学性能的影响见表 2 和 3。

表 2 TMPTA 用量对 EPDM 硫化胶力学性能的影响

项 目	TMPTA 用量/份				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
邵尔 A 型硬度/度	43	44	44	45	46
100%定伸应力/MPa	0.80	0.83	0.91	0.95	1.00
拉伸强度/MPa	1.8	1.8	1.9	2.0	2.1
扯断伸长率/%	280	260	240	220	220

注:试验配方为:EPDM 100 氧化锌 5; DCP 2; 防老剂 MB 0.4。

表 3 TMPTA 用量对 EPDM 的炭黑混炼胶硫化胶力学性能的影响

项 目	TMPTA 用量/份				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
邵尔 A 型硬度/度	74	75	75	76	77
100%定伸应力/MPa	6.0	6.5	8.0	8.0	8.5
拉伸强度/MPa	18.0	17.0	16.5	16.0	15.0
扯断伸长率/%	200	180	160	145	140

注:试验配方为:EPDM 100; 炭黑 N330 50; 氧化锌 5; DCP 2; 防老剂 MB 0.4。

由表 2 和 3 可见,随 TMPTA 用量增大,硫化胶的硬度和 100%定伸应力提高,扯断伸长率减小,纯胶硫化胶的拉伸强度略有增大,而 EPDM 的炭黑混炼胶硫化胶的拉伸强度降低。这可能是因为纯胶硫化胶的交联密度对应的拉伸强度还未达到极值,而微碱性的炉法炭黑适宜于 DCP 过氧化物自由基的生存,使 EPDM 的炭黑混炼胶硫化胶已超过这一交联密度的最佳值。以上结果表明,加入 TMPTA 起到了提高交联密度的作用,力学性能的变化在炭黑混炼胶中较明显。

分别采用 DCP 和 DCP/TMPTA 硫化体系进行硫化,其硫化胶的性能对比见表 4。

由表 4 可见,1 号胶样与 4 号胶样的力学性能相差不大。若在力学性能接近的情况下,加入一定量的 TMPTA 替代部分 DCP,硫化后的臭味减轻,这在工业上将有一定的实际意义。

2.3 TMPTA 对 EPDM 耐热老化性的影响

EPDM 主链上没有不饱和键,具有较好的耐老化性能,为进一步提高其耐热性,须选

表 4 不同硫化体系对 EPDM 硫化胶性能影响

项 目	胶样编号			
	1	2	3	4
DCP 用量/份	3	2	2	2
TMPTA 用量/份	0	0	1	2
硫化仪数据(160 ℃)				
t_{90}/min	20.0	24.5	19.5	17.5
硫化胶性能				
邵尔 A 型硬度/度	77	74	75	75
100%定伸应力/MPa	10.0	5.5	7.0	8.0
拉伸强度/MPa	14.0	17.5	16.5	15.0
扯断伸长率/%	130	195	160	140

注: 试验配方为: EPDM 100; 50; 炭黑 N330 50; 氧化锌 5; 防老剂 MB 0.4.

择合适的交联体系和防老体系。TMPTA 加速了 EPDM 的硫化, 因此需考察其在老化过程中是否会加速 EPDM 的结构化, 如果会加速结构化, 则将限制 TMPTA 在过氧化物硫化 EPDM 中的应用。本试验在配方中加入了对热氧老化有较好防护效果而对过氧化物硫化反应影响较小的防老剂 RD, 选用 3 份防老剂 RD 与 0.4 份防老剂 MB 并用的防老化体系, 研究 TMPTA 对老化性能的影响。

TMTPA 对 EPDM 的炭黑混炼胶硫化胶耐老化性能的影响见表 5。由表 5 可见, 用 DCP 硫化的 EPDM 有较好的耐热空气老化性能。加入 1 份 TMPTA 后, 使耐老化性能进一步提高, 估计是因为加入 TMPTA 后, 减少了 EPDM 的断链、歧化反应, 使 EPDM 硫化胶具有较完善的网络结构^[5]。

3 结论

(1)TMPTA 在加工过程中对 EPDM 具

表 5 TMPTA 对硫化胶耐老化性能的影响

项 目	胶样编号					
	a	b	a	b	a	b
TMPTA 用量/份	0	1	0	1	0	1
老化时间(150 ℃)/d	2	2	3	3	5	5
邵尔 A 型硬度变化/度	+4	+4	+5	+5	+7	+5
拉伸强度保持率/%	96	97	88	95	84	92
扯断伸长率保持率/%	94	94	86	88	76	84

注: 试验配方为: EPDM 100; 炭黑 N330 50; 氧化锌 5; DCP 2; 防老剂 RD 3; 防老剂 MB 0.4.

有软化作用, 在硫化过程中能缩短硫化时间, 提高硫化程度。

(2)用 DCP 硫化 EPDM, 加入 TMPTA 使硫化胶 100%定伸应力和硬度增大, 扯断伸长率减小。

(3)EPDM 的炭黑混炼胶用 DCP 硫化时, 添加 1 份 TMPTA, 采用防老剂 RD 与 MB 并用防老体系, 硫化胶具有优异的耐老化性能。

参考文献

1 山下晋三, 金子东助. 交联剂手册. 纪奎江译. 北京: 化学工业出版社, 1990 111

2 Tuccio A. Is peroxide/coagent curing for you. Rubber World, 1994, 209(5): 34

3 Endstra W C . Application of coagents for peroxide crosslinking. Kautschuk Gummi Kunststoff, 1990, 43(9): 790

4 Hilborn J., Ranby B. Photocrosslinking of EPDM elastomers. Rubber Chem. and Technol., 1988, 61(4): 572

5 Akiba M, Hashim A S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. Prog. Polym. Sci., 1997, 22(3): 495

收稿日期 1998-06-15

Acceleration of EPDM Crosslinking with TMPTA

Wang Shifeng, Wang Dizhen and Chen Shangan
(South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Abstract The influence of TMPTA co-curing agent on the curing behavior, the physical properties and the aging properties of the peroxide-cured EPDM was investigated. The results showed that the viscosity of mix decreased, the optimum cure time shortened, and the physical properties and aging properties improved by adding TMPTA.

Keywords TMPTA, EPDM, peroxide co-curing agent