

# 用 TMPTA 改善过氧化物硫化 EPDM 性能的研究

谭湘 王迪珍 何山

(华南理工大学材料学院, 广州 510641)

**摘要** 在 EPDM/白炭黑胶料的过氧化物硫化体系中, 加入三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)能够迅速提高硫化胶的交联效率, 增大网络密度, 缩短硫化时间; 当 TMPTA 用量为 0.5 份时, EPDM 硫化胶的拉伸强度保持率和扯断伸长率保持率达到最大值; 在 2.0 份过氧化二异丙苯(DCP)中加入 0.5 份 TMPTA, 胶料的硫化时间比单独使用 3.0 份 DCP 缩短 40%, 且硫化胶的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均明显提高。

**关键词** EPDM, 白炭黑, 过氧化二异丙苯, 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯

用过氧化二异丙苯(DCP)作交联剂时, 因释放出具有恶臭味的二枯宁, 使橡胶加工操作人员 and 用户都难以接受, 再加上硫化时间长及正硫化时间难以确定等因素, 促使橡胶工业界寻求一种能克服上述弊病的加工助剂。本研究采用三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)部分替代过氧化物进行硫化胶各项物理性能试验。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

EPDM, 牌号 Mitsui EPT4045, 第三组分为亚乙基降冰片烯(ENB), 日本三井石油化学公司产品; 沉淀法白炭黑, 牌号 Hi-Sil 255, 江西南吉化学工业有限公司产品; TMPTA, 比利时 UCB 公司上海代表处提供; 其它均为橡胶工业常用工业品。

### 1.2 基本配方

EPDM 100; 沉淀法白炭黑 40; 羟基硅油 4.0; 防老剂 MB 0.4; 防老剂 RD 3.0; 氧化锌 5.0; 硫化剂 DCP 2.0~4.0; TMPTA 0~2.0。

### 1.3 试样制备与性能测试

胶料的混炼按 ASTM D 3184 进行; 物理性能按 GB/T 528—92 进行测试; 热氧老化性能按 GB 3512—83(89)进行测试, 老化条件为 150 °C × 120 h。由溶胀试验的数据计算硫化胶的表观交联密度( $V_r$ )。

$$V_r = \frac{1}{1 + \left(\frac{m_b}{m_a} - 1\right) \frac{\rho_r}{\alpha \rho_s}}$$

式中  $\rho_r$ ——生胶密度;  
 $\rho_s$ ——溶剂密度;  
 $\alpha$ ——配方胶料中生胶质量分数;  
 $m_a$ ——溶胀前试样质量;  
 $m_b$ ——溶胀后试样质量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TMPTA 对白炭黑填充的 EPDM 胶料硫化性能的影响

TMPTA 对白炭黑填充的 EPDM 胶料硫化性能的影响见表 1。由表 1 可见, 加入 0.5 份 TMPTA 可有效地缩短  $t_{90}$ 。在硫化过程中, 最小转矩( $M_L$ )变化不大, 而最大转矩( $M_H$ )显著提高。 $M_H$  与  $M_L$  的差距常用来表征硫化胶相对交联密度的变化。表 1 中的数据证明了在用白炭黑填充的 EPDM 体系中, TMPTA 不仅使混炼胶保持了良好的流动性, 且有效地提高了交联密度。TMPTA 作为一种具有三官能度

表 1 TMPTA 用量对白炭黑填充的 EPDM 胶料硫化性能的影响

项 目	TMPTA 用量/份				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
硫化仪数据(170 °C)					
$t_{10}/\text{min}$	4.0	3.5	3.5	3.5	3.0
$t_{90}/\text{min}$	23	18	17	17	16
$M_L/(\text{N} \cdot \text{m})$	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4
$M_H/(\text{N} \cdot \text{m})$	4.4	5.4	5.8	6.2	6.6

的活性助剂,在橡胶中的作用是减少自由基断链和歧化反应的发生<sup>[1]</sup>。另外,加成于聚合物分子上的 TMPTA 自由基还可以不损耗地再引发 TMPTA 分子,使分子间自聚,形成“额外交联”的桥键结构,在此过程中,不消耗过氧化物引发的聚合物大自由基或降低聚合物大自由基的活性<sup>2,3</sup>,故交联效率显著提高。

## 2.2 TMPTA 对白炭黑填充的 EPDM 硫化胶物理性能的影响

TMPTA 对白炭黑填充的 EPDM 硫化胶物理性能的影响见表 2。由表 2 可见,当 DCP 用量为 2.0 份时,随 TMPTA 用量的增大,硫化胶的定伸应力和硬度逐渐增大,扯断伸长率逐渐降低。在 TMPTA 用量为 0.5 和 1.0 份时,胶料的拉伸强度分别增加 12.8% 和 20.6%,撕裂强度增加 10% 和 19.3%。表中各项性能的变化表明, TMPTA 有助于硫化胶网络密度的有效增加及完善。这种变化与表 1 中  $M_H$  与  $M_L$  的差值变化相一致。

表 2 TMPTA 用量对白炭黑填充的 EPDM 硫化胶物理性能的影响

项 目	TMPTA 用量/份				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
邵尔 A 型硬度/度	60	61	63	63	65
拉伸强度/MPa	15.35	17.32	18.52	18.23	17.47
100%定伸应力/MPa	1.10	1.38	1.53	1.66	1.72
300%定伸应力/MPa	1.83	2.81	3.62	3.91	4.37
扯断伸长率/%	795	672	618	582	555
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	29.22	32.14	34.86	34.22	33.02

由溶胀试验得到的硫化胶表观交联密度的变化表明:当 TMPTA 用量分别为 0, 0.5, 1.0, 1.5 和 2.0 份时,表观交联密度为 0.173, 0.200, 0.216, 0.227 和 0.233。由以上数据可知,随 TMPTA 用量的增大,硫化胶的  $V_r$  值上升。这与硫化胶定伸应力和硬度随 TMPTA 用量增大而增大的结果相一致。

## 2.3 TMPTA 对白炭黑填充的 EPDM 硫化胶老化性能的影响

在白炭黑填充的 EPDM 胶料中,加入一定量的 TMPTA 可以提高硫化胶的耐热氧化性能。但若 TMPTA 用量过大,则可能因老化过程中橡胶继续交联而对老化性能有所损害。TMPTA 对白炭黑填充的 EPDM 硫化胶老化性能的影响见表 3。由表 3 可以看出,加入

表 3 TMPTA 用量对白炭黑填充的 EPDM 硫化胶热氧老化性能的影响

项 目	TMPTA 用量/份				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
拉伸强度保持率/%	83.2	85.6	83.5	81.4	79.6
扯断伸长率保持率/%	77.2	83.3	78.6	75.5	73.2
邵尔 A 型硬度变化/度	+6	+3	+3	+3	+3

注:硫化条件为 150 °C × 120 h。

TMPTA 经过 150 °C × 120 h 热氧老化后,当 TMPTA 用量为 0.5 份时,EPDM 硫化胶的拉伸强度保持率和扯断伸长率保持率达到最大值。

## 2.4 TMPTA 对白炭黑填充的 EPDM 胶料过氧化物交联剂用量的影响

增大过氧化物用量,可有效提高饱和橡胶的交联密度。在 2.0 份 DCP 中加入 0.5 份 TMPTA,与单独使用 3.0 和 4.0 份 DCP 胶料物理性能进行对比,结果见表 4。由表 4 可以看出,2.0 份 DCP 中加入 0.5 份 TMPTA,胶料的硫化时间比单独使用 3.0 份 DCP 缩短 40%,硫化胶的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均明显提高,扯断伸长率变化不大。由此可见,少量加入 TMPTA 可以减小 DCP 用量,相应改善硫化时的操作环境。

表 4 TMPTA/过氧化物体系与单独使用过氧化物体系胶料物理性能对比

项 目	试 样 编 号		
	1	2	3
DCP 用量/份	2.0	3.0	4.0
TMPTA 用量/份	0.5	0	0
焦烧时间/min	3.5	4.0	4.0
硫化时间(170 °C)/min	18	30	29
邵尔 A 型硬度/度	62	63	64
拉伸强度/MPa	17.32	15.23	13.36
扯断伸长率/%	672	676	510
100%定伸应力/MPa	1.38	1.22	1.43
300%定伸应力/MPa	2.81	1.98	2.95
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	32.14	26.34	23.76

## 3 结 论

在 EPDM/白炭黑胶料的过氧化物硫化体系中,加入 TMPTA 能够迅速提高硫化胶的交联效率,增大网络密度,缩短硫化时间;当 TMPTA 用量为 0.5 份时,有助于提高硫化胶的耐热氧化性能;在 2.0 份 DCP 中加入 0.5 份 TMPTA 可使硫化胶获得最佳的物理性能。

## 参考文献

- 1 Baldwin F B, Strate G V. Polyolefin elastomers based on ethylene and propylene. *Rubber Chem. and Technol.*, 1972, 45(5): 709
- 2 Keller R C. Peroxide curing of ethylene-propylene elastomers. *Rubber Chem. and Technol.*, 1988, 61(2): 238
- 3 Dikhand H G, Hulskotte R J M, Does L V D, *et al.* The mechanism of EPDM peroxide vulcanisations in the presence of triallyl cyanurate as a coagent. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 1993, 46(8): 608

收稿日期 1998-11-05

## Improvement of Peroxide-crosslinked EPDM Properties with TMPTA

*Tan Xiang, Wang Dizhen and He Shan*

(South China University of Technology, Guangzhou 510641)

**Abstract** The improvement of peroxide-crosslinked EPDM properties with trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) was studied. It was found that the crosslinking rate and crosslinking density increased and the curing cycle time reduced with the addition of TMPTA in the peroxide crosslinking system for EPDM/silica compound; the maximum tensile strength retention and elongation ultimate retention of EPDM vulcanizate after aging were obtained by adding 0.5 phr of TMPTA; the curing cycle time of EPDM compound with the addition of TMPTA (0.5 phr) in DCP (2.0 phr) reduced by 40% when compared to that with no TMPTA in DCP (3.0 phr), and the modulus, tensile strength and tear strength of the former vulcanizate improved remarkably.

**Keywords** EPDM, silica, DCP, TMPTA