

助交联剂 TAC 和 TAIC 对 EPDM 过氧化物硫化的影响

苏志忠, 陈朝晖, 王迪珍

(华南理工大学 材料学院 广东 广州 510641)

摘要: 研究了三烯丙基氰脲酸酯(TAC)和三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)对 EPDM 过氧化物硫化特性参数的影响, 并以平衡溶胀和傅立叶转换红外光谱(FT-IR)分析对二者的硫化反应机理进行了探讨。试验结果表明, 助交联剂 TAC 和 TAIC 提高了 EPDM 的交联程度和硫化速率; 平衡溶胀及 FT-IR 分析表明, 助交联剂 TAC 和 TAIC 与 EPDM 可能发生接枝和共交联反应, 形成活性剂桥键, 从而提高了体系的交联密度。

关键词: 三烯丙基氰脲酸酯; 三烯丙基异氰脲酸酯; EPDM; 助交联剂; 硫化

中图分类号: T Q330. 38⁺5 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2000)10-0594-04

三烯丙基氰脲酸酯(TAC)和三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)是常用于弹性体/过氧化物硫化体系的助交联剂。在各种饱和主链聚合物(如 PE, EPM, EPDM 和 乙 烯-醋 酸 乙 烯 酯 共 聚 物 等)的过氧化物或辐射硫化过程中, 助交联剂能与弹性体发生共硫化, 从而提高硫化胶的物理性能、耐热性、耐候性等。

本试验研究了助交联剂 TAC 和 TAIC 对 EPDM 过氧化物硫化特性参数的影响, 并以平衡溶胀和傅立叶转换红外光谱(FT-IR)分析对二者的硫化反应机理进行了探讨。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM, 吉林化学工业公司产品; 过氧化二异丙苯(DCP), 茂名石油化工公司产品; 助交联剂 TAC 和 TAIC, 湖南浏阳有机化工总厂产品。

1.2 基本配方

EPDM 100; 硫化剂 DCP 2.0; 助交联剂 TAC 和 TAIC 变量(0.5, 1.0, 2.0, 3.0)。

1.3 试样制备

将生胶在 XK-160 型开炼机上薄通后顺

序加入硫化剂和助交联剂, 翻炼薄通后出片。在 25 t 电热平板硫化机上制备硫化胶试样, 硫化温度为 160 °C。

1.4 性能测试

1.4.1 硫化特性

采用 GLH-90D 硫化仪测定体系硫化曲线。根据公式:

$$-\ln[(M_H - M)/M_H] = k(t - t_0)$$

式中 M_H ——硫化反应的最大转矩;

M ——硫化时间 t 时的转矩;

k ——硫化反应速率常数;

t ——硫化时间;

t_0 ——硫化反应诱导期。

以 $-\ln[(M_H - M)/M_H]$ 对 $t - t_0$ 作图绘制硫化反应动力学曲线, 直线斜率为反应速率常数 k 。

1.4.2 平衡溶胀

将已知质量的试样在甲苯中溶胀至平衡, 称取溶胀后试样的质量, 按下式计算硫化胶的表观交联密度 V_r :

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

式中 V_r ——硫化胶的表观交联密度;

m_b ——溶胀后试样的质量;

m_a ——溶胀前试样的质量;
 ρ_r ——生胶密度;
 α ——配方中生胶的质量分数;
 ρ_s ——溶剂密度。

1.4.3 FT-IR 分析

将硫化胶试样用乙酸乙酯抽提 48 h 后,真空干燥。使用 Nicolet Magact IR760 型 FT-IR 仪进行测试。

2 结果与讨论

2.1 助交联剂 TAC 和 TAIC 对 EPDM 过氧化物硫化特性参数的影响

助交联剂 TAC 和 TAIC 对 EPDM 过氧化物硫化特性参数的影响见表 1。由表 1 可以看出,随着助交联剂 TAC 和 TAIC 用量的增大,硫化胶的 M_H 逐渐增大,说明交联程度提高;焦烧时间 t_{s1} 略有延迟,正硫化时间 t_{90} 缩短,硫化反应速率常数 k 增大,说明助交联剂有明显的促进交联作用。但助交联剂 TAC 与 TAIC 差别不大,表明二者对硫化胶的硫化促进作用没有明显区别。

表 1 助交联剂 TAC 和 TAIC 对 EPDM 过氧化物硫化特性参数的影响

助交联剂 用量/份	$M_L/$ (N°m)	$M_H/$ (N°m)	$t_{s1}/$ min	$t_{90}/$ min	$k/$ min^{-1}
0	0.370	2.359	1.9	14.5	0.210
TAC					
0.5	0.420	2.369	1.9	12.7	0.218
1.0	0.500	2.430	2.0	12.5	0.247
2.0	0.410	2.510	2.1	12.3	0.250
3.0	0.470	2.530	2.0	12.1	0.252
TAIC					
0.5	0.410	2.330	2.0	12.8	0.225
1.0	0.630	2.400	2.1	12.7	0.237
2.0	0.600	2.490	2.1	12.6	0.247
3.0	0.490	3.000	2.0	12.2	0.250

2.2 助交联剂 TAC 和 TAIC 对 EPDM 硫化胶 V_r 的影响

助交联剂 TAC 和 TAIC 对 EPDM 硫化胶 V_r 的影响见图 1。由图 1 可以看出,随着助交联剂 TAC 和 TAIC 用量的增大,EPDM 硫化胶的 V_r 增大,这与硫化仪测试结果一致,说明助交联剂提高了硫化胶的交联密度。

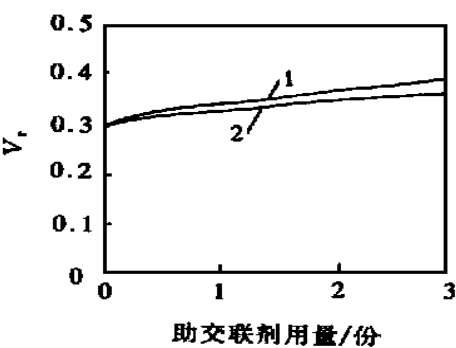


图 1 助交联剂 TAC 和 TAIC 对 EPDM 硫化胶 V_r 的影响
1—助交联剂 TAC; 2—助交联剂 TAIC

2.3 FT-IR 分析

图 2~4 分别为 EPDM、EPDM/助交联剂 TAC (3.0 份) 和 EPDM/助交联剂 TAIC (3.0 份) 过氧化物硫化胶经乙酸乙酯抽提后的 FT-IR 谱图。表 2 列出的是 FT-IR 中各主要吸收

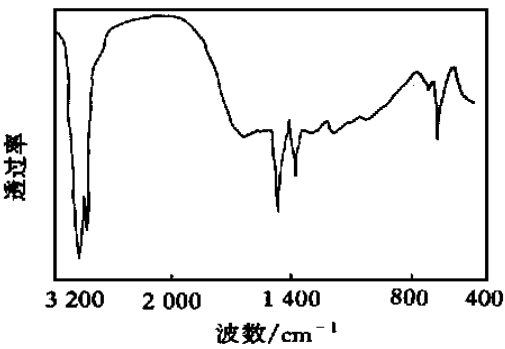


图 2 EPDM 过氧化物硫化胶抽提后的 FT-IR 谱图

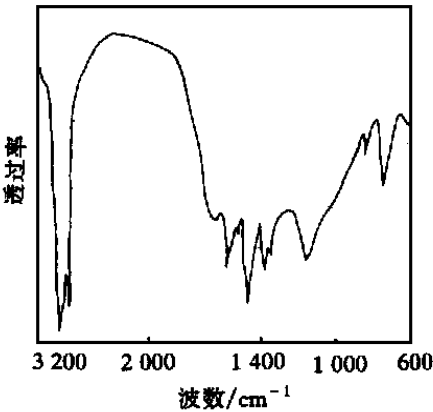


图 3 加入 3.0 份助交联剂 TAC 的 EPDM 过氧化物硫化胶抽提后的 FT-IR 谱图

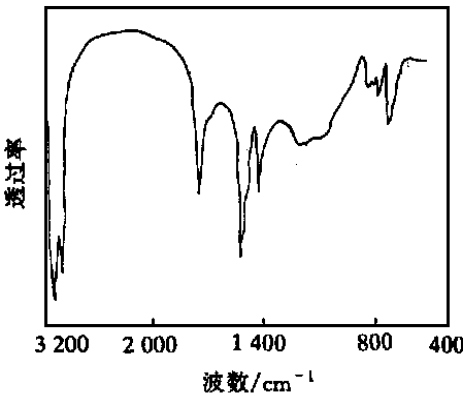


图 4 加入 3.0 份助交联剂 TAIC 的 EPDM 过氧化物硫化胶抽提后的 FT-IR 谱图

表 2 FT-IR 中各主要吸收峰的基团归属

波数/cm ⁻¹	可能的基团
2 960	—CH ₂ — 伸缩振动
2 890	—CH ₃ 伸缩振动
1 700	异氰酸酯环羰基 C=O 伸缩振动
1 566	氰酸酯环平面变形振动
1 470	—CH ₂ — 变形振动
1 370	—CH ₃ 变形振动
1 340	C—N 伸缩振动
1 150	C—O 伸缩振动
830~800	—CH ₂ — 和 —CH ₃ 变形振动

峰的基团归属情况。

与图 2 相比,图 3 中出现了 1 566 cm⁻¹ 助交联剂 TAC 氰酸酯环平面变形振动吸收峰和 1 340 cm⁻¹ 均三嗪环中 C—N 伸缩振动吸收峰。图 4 中出现了 1 700 cm⁻¹ 助交联剂 TAIC 异氰酸酯环特征吸收峰。图 3 和 4 中均未发现烯丙基中 C=C 的 C—H 振动吸收峰(935 和 955 cm⁻¹),说明助交联剂 TAC 和 TAIC 在硫化过程中烯丙基的双键被打开,通过单体或均聚物的形式与 EPDM 发生接枝和共交联,形成活性剂桥键,提高了体系的交联密度。

2.4 反应机理推测

Oikland H G^[1] 认为,邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)、间苯二甲酸二烯丙酯(DAIP)和对苯二甲酸二烯丙酯(DATP)等活性助剂与橡胶的共硫化是通过过氧化物(DCP)分解产生的自由基引发橡胶大分子与助交联剂 TAC 的烯丙基双键发生反应形成的,即形成活性剂桥键,并抑制了大分子断链和歧化终止等不利于交联的副反

应发生。所产生的活性剂桥键被认为是额外交联,这就解释了有活性助剂存在时过氧化物硫化效率提高的原因。基于助交联剂 TAC 和 TAIC 与芳酸双(烯丙基)酯的类似特性,Oikland H G 等^[3] 认为活性剂在硫化过程中不仅可接枝到弹性体上,并可通过均聚形成活性剂微区与弹性体共交联,形成复杂的交联网络。与芳酸双(烯丙基)酯不同的是,助交联剂 TAC 均相聚合方式为环化反应,但烯丙基的环化不能阻止活性剂桥键的形成,因为第三个烯丙基仍可与橡胶进行共交联。

助交联剂 TAC 和 TAIC 使硫化焦烧时间略为延迟(见表 1),随着硫化时间的延长,活性剂出现明显的促进交联效应。这可能因为在硫化反应初期阶段,活性剂分子自身发生环化聚合并与橡胶分子发生接枝反应而消耗部分橡胶分子自由基,而这些橡胶分子自由基在无活性剂硫化时本应产生正常的化学交联。随着硫化时间的延长,烯丙基的双键与橡胶发生交联反应占主导地位,形成活性剂桥键,从而提高了交联效率。至于助交联剂 TAC 和 TAIC 硫化效果的差别可能在于分子反应活性有所不同,但由于分子结构相似,因此两者对硫化影响差别并不明显。

助交联剂 TAC 和 TAIC 发生环化均相聚合,由于环化低聚物与橡胶相容性存在差异,因而体系可能出现相分离。Ahne 等^[3] 用透射电子显微镜研究了 PE/助交联剂 TAC 硫化体系,发现该体系为相分离。DSC 分析表明 EPDM/助交联剂 TAC 过氧化物硫化胶呈现多相性,为此制备了助交联剂 TAC 不同用量的混炼胶,当加入超过 2 份的助交联剂 TAC 时,DSC 谱图呈现出助交联剂 TAC 的熔融吸热峰(24 ℃),表明相分离存在。用原子扫描电镜也可观察到含 2 份助交联剂 TAC 的硫化和未硫化 EPDM 胶料均存在相分离^[4]。这些研究和测试结果表明助交联剂 TAC 和 TAIC 环化聚合的存在。

3 结论

(1)在 EPDM 过氧化物硫化体系中,助交联剂 TAC 和 TAIC 提高了硫化反应速率和交

联程度,起到明显地促进交联的作用。

(2)助交联剂 TAC 和 TAIC 在硫化过程中不仅可与 EPDM 发生接枝和共交联,提高体系的交联密度,同时还发生自身环化均相聚合反应。

参考文献:

[1] Oikland H G. FT-IR spectroscopy, a major tool for the analysis of peroxide vulcanization process in the presence of coagents I mechanism of EPM peroxide vulcanization with aromatic bis(allyl) esters as coagent[J]. Rubber Chemistry and

Technology, 1993, 66(2): 196-212.

- [2] Oikland H G, Hulskotte R J M. The mechanism of EPDM peroxide vulcanizations in the presence of thiallycyanurate as a coagent[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1993, 46(8): 608-673.
- [3] Ahne H, Wiedenmann R, Kleeberg W. Crosslinking of polyolefins in the presence of new s-triazines[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1975, 48(5): 878-888.
- [4] Oikland H G, Sheiko S S, Möller M. A scanning force microscopy study on the morphology of elastomer-coagent blends[J]. Polymer, 1993, 34(8): 1773-1775.

收稿日期: 2000-05-14

橡胶小辞典 7 条

炭黑粒子 carbon black particle 炭黑聚集体中可分辨的最小球状或近球状(准晶体的、非离散的)的组分单元。炭黑粒子间以化学键结合,只有断裂才能将其从炭黑聚集体中分开。炭黑粒子越小,黑度越高,分散性越差。可以用炭黑粒子的粒径分布表征炭黑的性质。

炭黑粒径 particle size of carbon black 炭黑基本性能之一。炭黑粒子的大小是决定炭黑特性的重要因素。粒子愈小,补强性愈好。炭黑粒子大小通常以算术平均粒径表示。炭黑粒径范围为 8~500 nm,橡胶用炭黑粒径为 18~500 nm。测定炭黑粒径的最直接方法是电子显微镜法,先将炭黑按一定方式制样,再直接用电子显微镜拍照测定粒径;也可根据氮吸附法及碘吸附法等测定比表面积计算出炭黑粒径。

炭黑原生粒径 primary particle size of carbon black 一般指单颗炭黑或聚集体中原生粒子粒径的算术平均值。其值约 8~500,属胶体粒子范畴。炭黑粒子呈球状或近似球状。炭黑原生粒径是确定炭黑类型及其应用性质的重要指标。

炭黑粒径分布 particle size distribution of carbon black 指炭黑粒径大小的分布。以炭黑粒径为横坐标,以各种粒径之粒子所占粒子数的百分数为纵坐标得到粒径分布曲线。炭黑粒径多数不呈正态分布,而是偏向较大粒径,即

粒子大者分布较宽,粒子小者分布较窄。炭黑粒径分布表征炭黑的补强性能。

炭黑结构 carbon black structure 炭黑在生产过程中,由炭黑粒子聚熔而形成的一种状态谓之炭黑结构。即以聚集体的大小、形状、聚集体中粒子个数及粒子间连结紧密程度的总和来表征炭黑聚集体的性质或特征。炭黑一次结构和炭黑二次结构通称炭黑结构。炭黑同时具备这两种结构的特性即为炭黑结构的两重性。炭黑的结构依炭黑生产方法和品种不同差别很大。一般分为低结构、正常结构和高结构三种类型。

炭黑一次结构 primary structure of carbon black 也称炭黑永久性结构(permanent structure of carbon black)。是炭黑粒子在生成过程中熔成聚集体,许多聚熔的粒子连结起来所形成的三度空间的链枝结构。在粒子间熔合的地方是以化学链结合的。这种结构比较牢固,在炼胶时不易破坏,甚至经研磨也难以破坏。但遭到破坏后,就不会再恢复到原来的状态。

炭黑二次结构 secondary structure of carbon black 也称炭黑暂时性结构(temporary structure of carbon black)。炭黑链枝结构(一次结构)形成后,彼此间或炭黑粒子与粒子、粒子与结构间以范德华力相互吸引所形成的结构。这种结构比较脆弱,极易被剪切力破坏,而且也易于重新形成,是可逆的。