

应用理论

酚醛树脂动态硫化三元乙丙橡胶/聚丙烯热塑性弹性体的动力学研究

王超

(中国石油化工股份有限公司北京化工研究院燕山分院/橡塑新型材料合成国家工程研究中心,北京 102500)

摘要:以二水合氯化亚锡为催化剂制备酚醛树脂动态硫化三元乙丙橡胶(EPDM)/聚丙烯(PP)热塑性弹性体(TPV),研究酚醛树脂和二水合氯化亚锡用量对EPDM/PP TPV硫化特性的影响以及助交联剂氧化锌和高乙烯基聚丁二烯(HVPBd)在硫化体系中的作用。结果表明:随着酚醛树脂用量的增大,EPDM/PP TPV的 t_{90} 略有延长;随着二水合氯化亚锡用量的增大和硫化温度的升高,EPDM/PP TPV的 t_{90} 明显缩短,硫化反应速率常数明显增大,硫化反应活化能先减小后增大;氧化锌和HVPBd可用于控制EPDM交联密度大小,提高EPDM/PP TPV的加工性能及抗压永久变形性能。

关键词:三元乙丙橡胶;聚丙烯;动态硫化;热塑性弹性体;酚醛树脂;二水合氯化亚锡;助交联剂;硫化动力学

中图分类号:TQ330.38⁺⁵;TQ333.4;TQ334

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2022)06-0416-06

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2022.06.0416



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

三元乙丙橡胶(EPDM)/聚丙烯(PP)动态硫化热塑性弹性体(TPV)是一种反应共混型热塑性弹性体^[1]。EPDM/PP TPV的硫化体系主要为过氧化物硫化体系和酚醛树脂硫化体系^[2-4],其中过氧化物硫化体系的EPDM/PP TPV由于较难达到完全硫化,因此其抗压永久变形性能较差,而酚醛树脂硫化体系可以为EPDM/PP TPV提供更好的熔体强度及抗压永久变形性能^[5]。

有关橡胶硫化动力学的研究已有很多报道,S. Q. LI等^[6-7]系统研究了交联动力学因素对EPDM纳米颗粒尺寸及其在EPDM/PP TPV中团聚的影响。张红梅等^[8]研究了不同助交联剂对过氧化物硫化EPDM/PP TPV动力学参数的影响。在EPDM/PP TPV动态硫化过程中,PP和石蜡油会对动态硫化产生极大干扰。

本工作采用无转子硫化仪研究EPDM/PP TPV的硫化特性,并探讨硫化体系对EPDM/PP

TPV动态硫化动力学的影响规律,从而为EPDM/PP TPV的工艺研究提供理论支持。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM,牌号5601,美国埃克森美孚化工产品;PP,牌号K4912,中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司产品;石蜡油,牌号25110,法国道达尔公司产品;高乙烯基聚丁二烯(HVPBd),自制;酚醛树脂,牌号RT4201HF,山东圣泉新材料股份有限公司产品;氧化锌和二水合氯化亚锡(分析纯),市售品。

1.2 基本配方

EPDM 100,PP 43,石蜡油 87,氧化锌 1,HVPBd 6,酚醛树脂、二水合氯化亚锡 变量。

1.3 主要设备和仪器

XSM-500型密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司

作者简介:王超(1976—),男,湖南邵阳人,中国石油化工股份有限公司北京化工研究院燕山分院高级工程师,博士,主要从事合成橡胶及弹性体技术开发工作。

E-mail:wangchao_bjhy@sinopec.com

引用本文:王超. 酚醛树脂动态硫化三元乙丙橡胶/聚丙烯热塑性弹性体的动力学研究[J]. 橡胶工业,2022,69(6):416-421.

Citation:WANG Chao. Study on kinetics of dynamic vulcanization of EPDM/PP TPV with phenolic resin[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(6):416-421.

有限公司产品; XK-450×800型开炼机, 无锡市江南橡塑机械有限公司产品; MDR3000型无转子硫化仪, 德国MonTech公司产品。

1.4 试样制备

将PP于180℃的密炼机中塑化后加入EPDM和石蜡油, 塑炼5 min, 将温度降至140℃时加入酚醛树脂、HVPBd和氧化锌, 混炼3 min后排胶; 胶料温度降至100℃以下时在开炼机上加入二水合氯化亚锡, 薄通6次后下片。

1.5 性能测试

采用无转子硫化仪测定EPDM/PP TPV的硫化曲线和硫化特性参数。

2 结果与讨论

2.1 EPDM/PP TPV的硫化特性

2.1.1 酚醛树脂用量的影响

酚醛树脂用量对EPDM/PP TPV硫化特性的影响如图1和表1所示(二水合氯化亚锡用量为0), $\Delta F = F_{\max} - F_L$ 。

从图1和表1可以看出, 随着酚醛树脂用量的

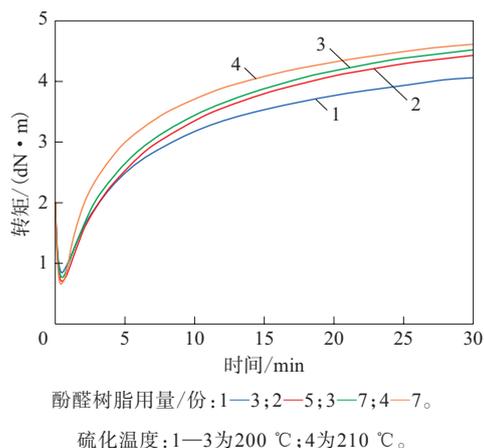


图1 不同酚醛树脂用量的EPDM/PP TPV的硫化曲线
Fig. 1 Vulcanization curves of EPDM/PP TPV with different phenolic resin dosages

表1 酚醛树脂用量对EPDM/PP TPV硫化特性参数的影响
Tab. 1 Effect of phenolic resin dosages on vulcanization characteristic parameters of EPDM/PP TPV

项 目	酚醛树脂用量/份			
	3 ¹⁾	5 ¹⁾	7 ¹⁾	7 ²⁾
$\Delta F / (\text{dN} \cdot \text{m})$	3.23	3.75	3.78	3.97
t_{s1} / min	2.67	2.41	2.30	1.63
t_{90} / min	19.25	19.50	19.61	17.73

注: 1) 硫化温度为200℃; 2) 硫化温度为210℃。

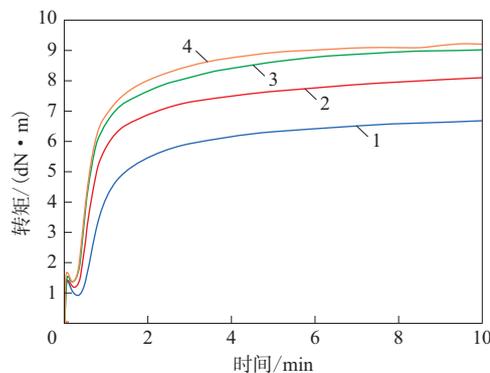
增大, EPDM/PP TPV的 t_{90} 略有延长, 这是因为酚醛树脂硫化EPDM反应主要分为两步: 第1步, 酚醛树脂在高温下脱水形成苯并醌亚甲基中间产物^[9]; 第2步, 苯并醌亚甲基与EPDM中第三单体上的双键发生Diels-Alder反应而产生交联, 酚醛树脂用量越大, 第1步分解反应所需的时间越长, 因此 t_{90} 越长。

从表1还可以看出: 在整个硫化过程中, EPDM/PP TPV的 ΔF 均较小, 且随着酚醛树脂用量的增大, ΔF 变化不大, 这是因为硫化时间过长, 第1步生成的苯并醌亚甲基中间产物会发生副反应并相互消耗, 即使进一步增大酚醛树脂用量也无法使其有效地应用于交联反应中; 提高硫化温度会在一定程度上加快EPDM/PP TPV的硫化速度。整体较长的 t_{90} 以及较小的 ΔF 表明该体系无法实现双螺杆挤出的动态硫化, 因此本工作选择强路易斯酸二水合氯化亚锡来作为硫化反应的催化剂, 以下试验的酚醛树脂用量为5份。

2.1.2 二水合氯化亚锡用量的影响

二水合氯化亚锡用量对EPDM/PP TPV硫化特性的影响如图2和表2所示, 硫化温度为200℃。

从图2和表2可以看出, 加入二水合氯化亚锡后, EPDM/PP TPV的 t_{90} 大幅缩短, 这是因为二水合氯化亚锡在TPV中生成酸性络合物 $\text{H}^+[\text{SnCl}_2\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-$, 而酚醛树脂在酸性环境下更易脱水形成苯并醌亚甲基中间产物, 且EPDM分子在酸性络合物的诱导下被极化, 从而催化该反应^[10]。随着二水合氯化亚锡用量的增大, ΔF 增



二水合氯化亚锡用量/份: 1—0.3; 2—0.5; 3—0.7; 4—0.9。

图2 不同二水合氯化亚锡用量的EPDM/PP TPV的硫化曲线

Fig. 2 Vulcanization curves of EPDM/PP TPV with different stannous chloride dihydrate dosages

表2 二水合氯化亚锡用量对EPDM/PP TPV硫化特性参数的影响

项 目	二水合氯化亚锡用量/份				
	0	0.3	0.5	0.7	0.9
$\Delta F / (\text{dN} \cdot \text{m})$	3.75	5.76	6.91	7.66	7.81
t_{s1} / min	2.41	0.58	0.44	0.38	0.38
t_{90} / min	19.50	3.76	3.49	3.43	2.82

大,这是因为随着硫化速度的加快,苯并酞亚甲基中间产物相互间的副作用减小,更多的酚醛树脂与EPDM第三单体上的双键发生交联反应。

2.2 EPDM/PP TPV的动态硫化动力学研究

2.2.1 硫化动力学参数

在EPDM/PP TPV动态硫化过程中,转矩变化可以有效地衡量EPDM的交联程度,EPDM的硫化程度(α)可以按式(1)计算^[11-14]:

$$\alpha = (F - F_L) / \Delta F \quad (1)$$

式中, F 为即时转矩。

硫化反应速率常数(K)可以按式(2)计算:

$$-\frac{d\alpha}{dt} = K(1 - \alpha)^n \quad (2)$$

式中, t 为硫化时间, n 为反应级数。

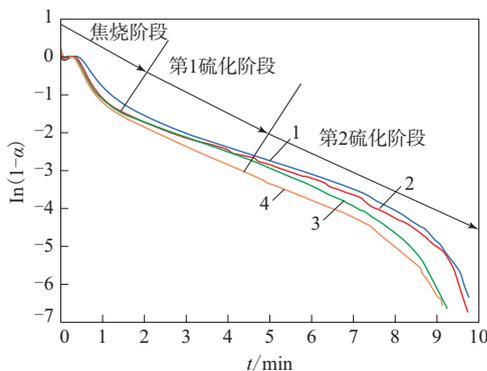
对于1级反应,式(2)积分得到:

$$\ln(1 - \alpha) = \ln A - Kt \quad (3)$$

式中, A 为积分常数。

不同二水合氯化亚锡用量的EPDM/PP TPV的 $\ln(1 - \alpha) - t$ 关系曲线如图3所示(硫化温度为200 °C)。

根据图3大致可以将EPDM/PP TPV的硫化



二水合氯化亚锡用量/份: 1—0.2; 2—0.3; 3—0.4; 4—0.5。

图3 不同二水合氯化亚锡用量的EPDM/PP TPV的

$\ln(1 - \alpha) - t$ 关系曲线

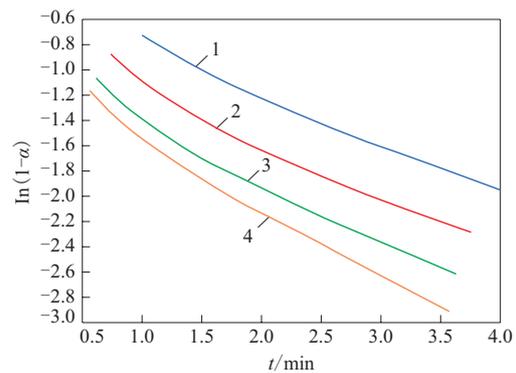
Fig. 3 The $\ln(1 - \alpha) - t$ relation curves of EPDM/PP TPV with different stannous chloride dihydrate dosages

过程分为3个阶段:第1阶段为焦烧期反应,可以用A. Y. CORAN等^[15]提出的焦烧期反应模型来描述;第2阶段为正硫化阶段, t_{90} 完全包含在此阶段,且具有明显的1级反应特征;第3阶段为后硫化阶段,反应级数 n 小于1,对动态硫化工艺影响不大,因此本工作重点讨论正硫化阶段。

2.2.2 动态硫化反应速率常数

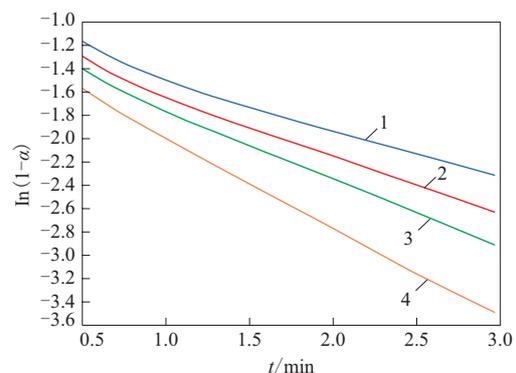
在EPDM/PP TPV动态硫化体系中,正硫化阶段属于1级反应($n=1$),因此可以按式(3)将正硫化阶段的 $\ln(1 - \alpha)$ 与 t 作图,从而拟合出 K ,正硫化阶段起始时间稍长于焦烧时间。

不同二水合氯化亚锡用量和硫化温度下,EPDM/PP TPV的 $\ln(1 - \alpha) - t$ 关系曲线如图4所示, K 如表3所示(r^2 为相关因数)。



注同图3。

(a) 二水合氯化亚锡用量(硫化温度为180 °C)



温度/°C: 1—180; 2—190; 3—200; 4—210。

(b) 硫化温度(二水合氯化亚锡用量为0.5份)

图4 不同二水合氯化亚锡用量和硫化温度下EPDM/PP TPV的 $\ln(1 - \alpha) - t$ 关系曲线

Fig. 4 The $\ln(1 - \alpha) - t$ relation curves of EPDM/PP TPV with different stannous chloride dihydrate dosages and vulcanization temperatures

表3 不同二水合氯化亚锡用量和硫化温度下EPDM/PP TPV的 K
 Tab. 3 K of EPDM/PP TPV with different stannous chloride dihydrate dosages and vulcanization temperatures

项 目	二水合氯化亚锡用量/份				硫化温度/℃			
	0.2	0.3	0.4	0.5	180	190	200	210
K	0.397 6	0.442 4	0.483 7	0.549 5	0.438 9	0.513 6	0.590 9	0.773 5
r^2	0.994 1	0.984 8	0.988 2	0.992 9	0.991 2	0.996 5	0.998 6	0.999 6

从图4和表3可以看出,随着二水合氯化亚锡用量的增大以及硫化温度的升高,EPDM/PP TPV的 K 明显增大,即增大二水合氯化亚锡用量和升高硫化温度均能有效提高EPDM/PP TPV的硫化效率,这为EPDM/PP TPV在双螺杆挤出机中进行动态硫化提供了可靠的数据。

2.2.3 动态硫化反应活化能

根据阿累尼乌斯公式, K 与硫化温度的关系可表示为:

$$K = Ae^{-E_a/RT} \quad (4)$$

式中, R 为理想气体常数, T 为硫化温度, E_a 为动态硫化反应活化能。

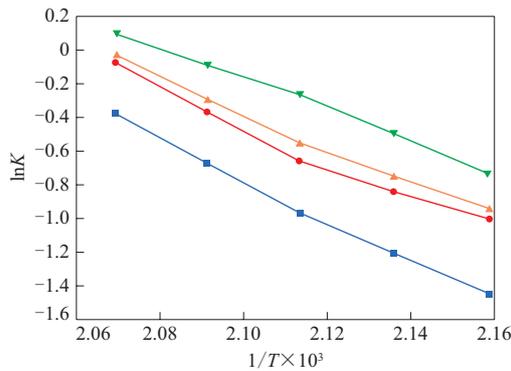
将式(4)两端取对数,可以得到:

$$\ln K = (-E_a/RT) + \ln A \quad (5)$$

将 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图,可以拟合求出 E_a 。

不同用量二水合氯化亚锡的EPDM/PP TPV的 $\ln K - (1/T)$ 关系曲线如图5所示(T 的单位为K), E_a 如表4所示。

从表4可以看出,随着催化剂二水合氯化亚锡用量的增大,EPDM/PP TPV的 E_a 先减小后增大,说明二水合氯化亚锡用量存在一定上限,当 E_a 减小至



二水合氯化亚锡用量/份: ■—0.2; ●—0.3; ▼—0.4; ▲—0.5。

图5 不同二水合氯化亚锡用量的EPDM/PP TPV的 $\ln K - (1/T)$ 关系曲线

Fig. 5 The $\ln K - (1/T)$ relation curves of EPDM/PP TPV with different stannous chloride dihydrate dosages

表4 不同二水合氯化亚锡用量的EPDM/PP TPV的 E_a
 Tab. 4 E_a of EPDM/PP TPV with different stannous chloride dihydrate dosages

项 目	二水合氯化亚锡用量/份			
	0.2	0.3	0.4	0.5
$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	98.83	86.55	77.94	84.36
r^2	0.990 61	0.980 36	0.990 13	0.982 08

一定值后,继续增大二水合氯化亚锡的用量, E_a 反而增大。以下试验的二水合氯化亚锡用量为0.4份。

2.2.4 助交联剂对EPDM/PP TPV动态硫化动力学的影响

在过氧化物硫化体系和硫黄硫化体系中经常采用活性助交联剂来提高交联效率,以加快硫化速度及改善硫化胶性能^[16-17]。本工作研究氧化锌和HVPBd在EPDM/PP TPV硫化体系中的作用。

不同助交联剂和硫化温度下EPDM/PP TPV的硫化特性参数如表5所示。

表5 不同助交联剂和硫化温度下EPDM/PP TPV的硫化特性参数

Tab. 5 Vulcanization characteristic parameters of EPDM/PP TPV under different co-crosslinking agents and vulcanization temperatures

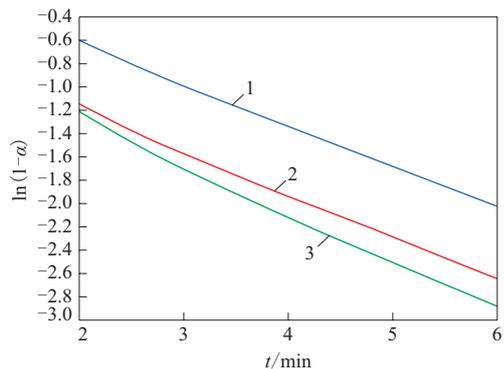
项 目	空白 ¹⁾	氧化锌 ²⁾	HVPBd ³⁾
190 °C 硫化仪数据			
$\Delta F / (\text{dN} \cdot \text{m})$	6.97	6.48	4.76
t_{90} / min	4.46	5.05	6.67
200 °C 硫化仪数据			
$\Delta F / (\text{dN} \cdot \text{m})$	7.42	6.58	5.18
t_{90} / min	3.64	3.75	5.59
210 °C 硫化仪数据			
$\Delta F / (\text{dN} \cdot \text{m})$	7.56	6.63	5.53
t_{90} / min	3.11	3.26	4.85

注:1)未加氧化锌和HVPBd;2)氧化锌用量为1份,未加HVPBd;3)HVPBd用量为6份,未加氧化锌。

从表5可以看出,采用氧化锌作为硫化促进剂,EPDM/PP TPV的 t_{90} 略有延长, ΔF 略有减小,这是因为当二水合氯化亚锡与氧化锌并用时,其生成了酸性络合物 $\text{H}^+[\text{ZnCl}_2\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-$,碱性氧

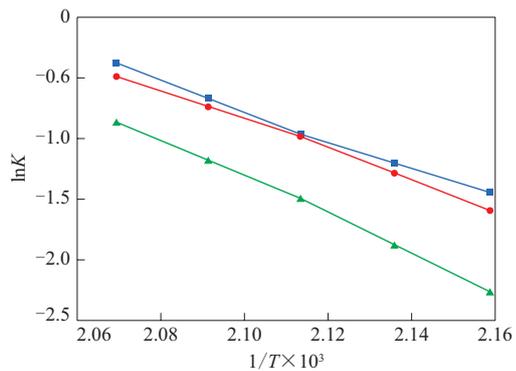
化锌的存在降低了酸性络合物的催化效果,但从 ΔF 来看,与其他硫化促进剂不同的是,氧化锌和HVPBd的存在会使EPDM的交联密度减小,有利于硫化EPDM颗粒在PP基体中的分散,可改善TPV的加工性能和抗压缩永久变形性能。

不同助交联剂的EPDM/PP TPV的动力学拟合曲线如图6所示(T 的单位为K)。



1—空白;2—氧化锌用量为1份,未加HVPBd;3—HVPBd用量为6份,未加氧化锌。

(a) $\ln(1-\alpha)-t$ 关系曲线



■—空白;●—氧化锌用量为1份,未加HVPBd;▲—HVPBd用量为6份,未加氧化锌。

(b) $\ln K-(1/T)$ 关系曲线

图6 不同助交联剂的EPDM/PP TPV的动力学拟合曲线

Fig. 6 Kinetic fitting curves of EPDM/PP TPV with different co-crosslinking agents

从图6可以看出,氧化锌对EPDM/PP TPV的硫化行为影响不大,而HVPBd的加入使TPV的 K 大幅减小, E_a 增大(见表6)。

3 结论

(1) 无催化剂的酚醛树脂硫化体系的EPDM/

表6 不同助交联剂下EPDM/PP TPV的 K 和 E_a
Tab. 6 K and E_a of EPDM/PP TPV under different co-crosslinking agents

项目	空白 ¹⁾	氧化锌 ²⁾	HVPBd ³⁾
K	0.383 84	0.375 89	0.225 89
$E_a/(kJ \cdot mol^{-1})$	98.83	103.95	130.25

注:同表5。

PP TPV的动态硫化速度慢、硫化效率低,无法实现双螺杆挤出的动态硫化,因此选择强路易斯酸二水合氯化亚锡作为硫化体系的催化剂。

(2) EPDM/PP TPV的硫化过程可以分为3个阶段:第1阶段为焦烧期反应;第2阶段为正硫化阶段,这个阶段具有明显的1级反应特征;第3阶段为后硫化阶段,反应级数 n 小于1。

(3) 根据动态硫化特性参数拟合计算了1级反应阶段不同二水合氯化亚锡用量的EPDM/PP TPV的 E_a ,拟合过程可较好地描述EPDM/PP TPV的动态硫化行为。

(4) 氧化锌和HVPBd作为助交联剂可用于控制EPDM的交联密度大小,改善硫化EPDM颗粒在PP基体中的分散性,进而提高EPDM/PP TPV的加工性能和抗压缩永久变形性能。

参考文献:

- [1] SHI M, ZHANG D H, ZHU J H, et al. Morphology, crystallization, and thermal and mechanical properties of dynamic vulcanization EPDM/PP thermoplastic elastomer[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2019, 32(4): 922-935.
- [2] MAITI M, PATEL J, NASKAR K, et al. Influence of various crosslinking systems on the mechanical properties of gas phase EPDM/PP thermoplastic vulcanizates[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(6): 5463-5471.
- [3] NADERI G, LAFLEUR P G, DUBOIS C. Microstructure-properties correlations in dynamically vulcanized nanocomposite thermoplastic elastomers based on PP/EPDM[J]. Polymer Engineering & Science, 2007, 47(3): 207-217.
- [4] ANTUNES C F, van DUIN M, MACHADO A V. Effect of crosslinking on morphology and phase inversion of EPDM/PP blends[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 133(1): 410-418.
- [5] 杨军, 张保生, 李斌, 等. 酚醛树脂种类及用量对天然橡胶/溴化丁基橡胶高阻尼胶料性能影响[J]. 橡胶工业, 2019, 66(11): 839-842. YANG J, ZHANG B S, LI B, et al. Effect of phenolic resin types and addition levels on properties of NR/BIIR high damping rubber compound[J]. China Rubber Industry, 2019, 66(11): 839-842.
- [6] LI S Q, TIAN H C, WU H G, et al. Coupling effect of molecular

- weight and crosslinking kinetics on the formation of rubber nanoparticles and their agglomerates in EPDM/PP TPVs during dynamic vulcanization[J]. *Soft Matter*, 2019, 16(9): 2185–2198.
- [7] ILISCH S, ANDROSCH R, RADUSCH H J, et al. Influence of the sulfur–accelerator–system on the properties of elastomer–modified polyolefins[J]. *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 2002, 55(1): 48–52.
- [8] 张红梅, DE RISI F R, NOORDERMEER J W M. 交联剂1,2-聚丁二烯在三元乙丙橡胶/聚丙烯热塑性硫化胶中的作用[J]. *合成橡胶工业*, 2005, 28(3): 228–232.
- ZHANG H M, DE RISI F R, NOORDERMEER J W M. Effects of 1, 2-polybutadiene as crosslinking agent in ethylene propylene diene monomer/polypropylene thermoplastic vulcanizate[J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 2005, 28(3): 228–232.
- [9] LIANG J Y, CHANG S Q, FENG N. Effect of C₅ petroleum resin content on damping behavior, morphology, and mechanical properties of BIIR/BR vulcanizates[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130(1): 510–515.
- [10] PECHURAI W, SAHAKARO K, NAKASON C. Influence of phenolic curative on crosslink density and other related properties of dynamically cured NR/HDPE blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 113(2): 1232–1240.
- [11] KADER M A, NAH C. Influence of clay on the vulcanization kinetics of fluoroelastomer nanocomposites[J]. *Polymer*, 2004, 45(7): 2237–2247.
- [12] HONG I K, LEE S M. Cure kinetics and modeling the reaction of silicone rubber[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, 19(1): 42–47.
- [13] ALLAHBAKHS H A, MAZINANI S, KALAEI M R, et al. Cure kinetics and chemorheology of EPDM/graphene oxide nanocomposites[J]. *Thermochimica Acta*, 2013, 563: 22–32.
- [14] JIMENEZ S G, BECERRA-FERREIRO A M, JARENO E, et al. Phenomenological analysis of the cured kinetics in the order n of the reaction as a function of the temperature of an EPDM polymer[J]. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 2021, 143: 1–12.
- [15] CORAN A Y, PATEL R. Rubber–thermoplastic compositions. Part I. EPDM–polypropylene thermoplastic vulcanizates[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1980, 53(1): 141–150.
- [16] 郭坤荣, 王明超, 鲁国林, 等. 助交联剂对EPDM过氧化物硫化体系硫化性能影响[J]. *固体火箭技术*, 2021(6): 818–824.
- GUO S R, WANG M C, LU G L, et al. Vulcanization performance of EPDM peroxides vulcanization system with cross-linking agent[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2021(6): 818–824.
- [17] 雷彩红. 不同助交联剂在动态硫化PP/EPDM弹性体中的作用[J]. *中国塑料*, 2007(7): 70–73.
- LEI C H. Effect of co-agent on properties of dynamically vulcanized PP/EPDM thermoplastic elastomers[J]. *China Plastics*, 2007, 21(7): 70–73.

收稿日期: 2021-12-16

Study on Kinetics of Dynamic Vulcanization of EPDM/PP TPV with Phenolic Resin

WANG Chao

(SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry Yanshan Branch/National Engineering Research Center for Synthesis of Novel Rubber and Plastic Materials, Beijing 102500, China)

Abstract: Using stannous chloride dihydrate as catalyst, ethylene–propylene diene rubber (EPDM) / polypropylene (PP) thermoplastic vulcanized (TPV) which was dynamically vulcanized by phenolic resin was prepared, the effects of phenolic resin and stannous chloride dihydrate dosage on the vulcanization characteristics of EPDM/PP TPV and the role of co-crosslinking agents zinc oxide and high vinyl polybutadiene (HVPBd) in the vulcanization system were studied. The results showed that as phenolic resin dosage increased, the t_{90} of EPDM/PP TPV was slightly prolonged, and as stannous chloride dihydrate dosage and vulcanization temperature increased, the t_{90} of EPDM/PP TPV was significantly shortened, the vulcanization reaction rate constant increased obviously, and the activation energy of the vulcanization reaction decreased at first and then increased. Zinc oxide and HVPBd could be used to control the crosslinking density of EPDM and improve the processability and compression set resistance of EPDM/PP TPV.

Key words: EPDM; PP; TPV; phenolic resin; stannous chloride dihydrate; co-crosslinking agent; dynamic vulcanization; vulcanization dynamics