

Uporaba koagentov pri peroksidnem premreževanju etilen-propilen-dienskega kavčuka

Application of Co-Agents for EPDM Peroxide Crosslinking

Tatjana Marinović, SAVA Kranj, Razvojno-tehnološki inštitut, Škofjeloška cesta 6, 64000 Kranj

Preučevali smo vpliv koagentov za pospeševanje peroksidnega premreževanja EPDM. Poleg premreževanja potekajo tudi druge reakcije, npr. cepljenje verig. Posledica so slabše fizikalne lastnosti. Uporabili smo različne komercialne koagente, da bi izboljšali premreževanje.

Ključne besede: etilen-propilen-dienski kavčuk, peroksidno premreževanje, koagent, kinetika, učinkovitost premreževanja

The influence of coagent on EPDM peroxide curing has been studied. Apart from crosslinking, other reactions, such as chain scission occur, accounting for poorer physical properties. Some selected commercial coagents have been used to increase the crosslinking efficiency.

Key words: ethylene propylene diene rubber, peroxide cure, coagent, crosslinking kinetics, efficiency

1 Uvod

Med procesom peroksidnega premreževanja etilen-propilen-dienskega kavčuka (EPDM) po mehanizmu prostih radikalov¹ potekajo poleg reakcij premreževanja tudi reakcije cepljenja verig oziroma depolimerizacije^{2,3}. Učinkovitost procesa je za uporabljeni peroksid odvisna od doseženega razmerja reakcij in je pogojena s strukturo polimera⁴.

Za doseganje večje gostote premreženja se kot pomoč uporabljajo različni koagenti, ki se lahko hitro adirajo na polimerne radikale⁵⁻⁷. To so, razen žvepla, nizko- in visokomolekularne nenasičene spojine, ki reakcijo usmerjajo v potek za premreženje koristnih reakcij. Večina koagentov spada v skupino metakrilatov, cianuratov in polimerov z visoko vsebnostjo vinilnih skupin. Uporabili smo več koagentov, spremljali potek in kinetiko reakcij premreževanja ter poskušali opredeliti reakcijski mehanizem.

2 Eksperimentalni del

Za pripravo kavčukovih zmesi smo uporabili EPDM s 55% propilena, 4% etilidennorbornena, z Mooneyjevo viskoznostjo 67 (ISO 289), proizvajalca DSM. Kot iniciator smo izbrali 1,1-bis(t-butilperoksi)-3,3,5-trimetilcikloheksan, komercialni izdelek firme Akzo, s 40% aktivne snovi. Uporabljeni koagenti in ustrezne oznake zmesi so navedene v tabeli 1. Zmesi brez polnila in z dodatki za izboljšanje predelave in disperzije kemikalij smo pripravili v mešalni glavi plastikorderja firme Brabender pri temperaturi 60°C in hitrosti vrtenja 60 min⁻¹. Reakcijo premreževanja smo spremljali z vulkametrom z

oscilirajočim rotorjem, Monsanto Rheometer 100S (ISO 3417). Zmesi smo vulkanizirali v stiskalnici pri temperaturi 150°C in optimalnih časih, dobljenih iz vulkametske krivulje. Doseženo gostoto premreženja smo ocenili po kriterijih, ki temeljijo na elastičnem odzivu elastomerne mreže, in sicer:

- kot razliko med maksimalno in minimalno vrednostjo navora vulkanizacijske krivulje ($M_{max} - M_{min}$),
- z Youngovim modulom elastičnosti
- s faktorjem ravnotežnega breknjenja v n-heptanu

3 Rezultati in razprava

Z uporabo izbranih koagentov, razen žvepla, narašča gostota premreženja EPDM (tabela 1), in sicer kot posledica njihovega sodelovanja v procesu peroksidnega premreževanja. Po razpadu organskih peroksidov nastali radikali sprožijo odvzem vodika z različnih mest na polimerni verigi. Šele potem lahko nastali polimerni radikali premrežujejo^{2,4}. Z energijskega vidika je najpomembnejša prva stopnja reakcije, to je termični razpad peroksida⁵, pri čemer čisti peroksidi razpadejo hitreje kot raztopljeni⁸.

Vpliv koagenta na kinetiko, verjetno tudi na mehanizem reakcije premreževanja, ponazarjajo vulkametske krivulje. Navor, ki ga merimo, je sorazmeren stopnji premreženja oziroma številu nastalih vezi C-C, naklon tangente v vsaki točki krivulje pa predstavlja hitrost reakcije. Porazdelitev hitrosti premreževanja (slika 1) in naklon Arrheniusove premice sta različna za različne koagente. Izračuni aktivacijske energije kažejo, da se ta zniža v prisotnosti koagentov.

Na potek in rezultat premreževanja vplivajo lastnosti

Tabela 1. Primerjava učinkov različnih koagentov na peroksidno premreževanja EPDM-a**Table 1.** Comparison of different coagents' effects in peroxide-cured EPDM

Oznaka zmesi	A	B	C	D	E	F
Koagent*	-	S	maleimid	cianurat	metakrilat	1,2 BR
Delež /phr	-	0,4	0,8	2	2	4,8
Aktivacijska energija /kJmol ⁻¹	114	104	56	102	98	118
(M _{max} -M _{min}) /dNm (160oC)	26,0	15,7	30,5	33,4	30,1	30,6
	(180oC)	21,1	15,3	29,9	29,3	29,2
Faktor breknjenja	3,361	5,443	2,707	2,020	3,038	3,175
Youngov modul /Nmm ⁻²	2,45	1,91	2,70	3,04	2,66	2,63
Modul 100 /Nmm ⁻²	1,3	0,9	1,7	1,7	1,5	1,6
Natezna trdnost /Nmm ⁻²	2,6	2,9	2,3	2,8	2,7	3,3
Raztezek /%	260	450	140	160	190	200
Trdota /ShxA	49	44	54	55	53	52
Zaostala tlačna deformacija /% sobna temperatura	5,2	9,0	3,2	2,8	4,2	5,2
	70°C	19,0	40,4	14,1	14,8	13,8

* A: -, brez koagenta

B: S, žveplo, Kali Chemie

C: maleimid (n,n,-m-fenil bismaleimid), HVA-2, DuPont

D: cianurat (trialcilcianurat na 50% silike), Perkalink 300, Akzo

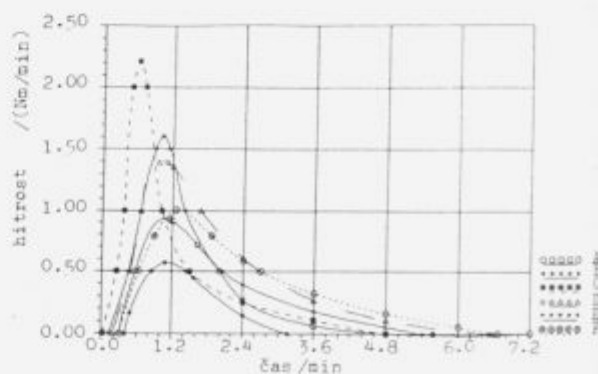
E: metakrilat (etilenglikoldimetakrilat na 50% silike), Perkalink 401, Akzo

F: 1,2 BR (vinilbutadien na 60% silike), Pertac GR, Kettlitz

intermediatov, in sicer njihova stabilnost in reaktivnost, ki sta močno povezani s steričnimi vplivi velikih molekul²⁻⁴. Včasih povzročijo vzporedne reakcije cepljenja verig in izomerizacijo, ki ne sprožijo premreževanja, kar pa znižuje gostoto premreženja. Uporabljeni koagenti, ki vsebujejo več kot eno dvojno vez, stabilizirajo radikale, ki sodelujejo v reakciji premreževanja⁵.

V prisotnosti koagentov je padec maksimalnega navora vulkamske krivulje pri povišanju temperature manjši, in sicer do 5% v primerjavi z 20% brez koagenta. To pomeni, da so termično pospešene cepitvene reakcije pri temperaturi 180°C močno zastopane v premreževalnem procesu brez koagenta. Rezultati utemeljujejo vlogo koagenta pri stabilizaciji radikalov in preusmeritvi v premreževanje. Mehaničen sodelovanje koagenta je odvisen od kemične sestave in strukture^{5,9}.

Koagenti so lahko radicalska past in se skupaj z radikalom vgradijo v mrežo, ali samo posredujejo v prenosu

**Slika 1.** Porazdelitev hitrosti premreževanja za različne koagente**Figure 1.** Crosslinking rates-time distribution for different coagents

elektronov. Hipotezo o morebitni vgrajenosti nekaterih koagentov v mrežo potrjujejo le razlike v termični stabilnosti premreženih vzorcev, in sicer pri preizkusu tlačne deformacije pri povišani temperaturi. Posebno stabilen se je pokazal vzorec 1,2 BR, kar je možno pripisati prisotnosti dvojnih vezi le v stranski verigi.

4 Zaključek

Rezultati kažejo vpliv koagentov na premreževanje EPDM s peroksidom. Potrjujejo tudi, da koagenti ne vplivajo na razpad peroksida, temveč pomagajo pri stabilizaciji polimernih radikalov in preusmeritvi v reakcije medse-bojnega povezovanja v mrežo.

Lastnosti nastalih premreženih produktov so lahko posledica različnih mehanizmov sodelovanja koagentov v reakciji.

5 Literatura

- ¹ J. A. Brydson, Rubber Chemistry, Applied Science Publishers LTD, London (1987), pogl. 8, 247.
- ² W. Hofmann, Vernetzungsmittel in Ethylen-Propylenkautschuk, Kautschuk Gummi Kunstst. 40, 308, 1987.
- ³ L. G. Hernandez, A. R. Diaz and J. L. Gonzalez, Different curing systems for ethylene-propylene elastomers, Rubber Chem. Technol. 65, 869, 1992.
- ⁴ F. P. Baldwin and G. Ver Strate, Polyolefin elastomers based on ethylene and propylene, Rubber Chem. Technol. 45, 709, 1972.
- ⁵ R. C. Keller, Peroxide curing of EP elastomers, Rubber Chem. Technol. 61, 238, 1988.
- ⁶ W. C. Endstra, Application of co-agents for peroxide crosslinking, Kautschuk Gummi Kunstst. 43, 790, 1990.
- ⁷ R. E. Drake, Property modifications of EPDM rubber with liquid 1,2-polybutadiene resins, Elastomerics, 114, 28, 1982.
- ⁸ F. Severini and R. Gallo, Differential scanning calorimetry study of the thermal decomposition of peroxides in the absence of a solvent, J. Ther. Anal., 30, 841, 1985.
- ⁹ H. G. Dikland, L. van der Does and A. Bantjes, FT-IR Spectroscopy, a mayor 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 coagents, Rubber Chem. Technol. 66, 196, 1993.