

УДК 541.64:546.22

СЕРНАЯ ВУЛКАНИЗАЦИЯ МАСЛОНАПЛНЕННЫХ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕН-ДИЕНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2003 г. Л. А. Жорина*, Л. В. Компаниец*, А. А. Канаузова**, Э. В. Прут*

* Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

** Открытое акционерное общество
“Научно-исследовательский институт эластомерных материалов и изделий”
119868 Москва, ул. М. Трубецкая, 28

Поступила в редакцию 27.08.2002 г.
Принята в печать 04.03.2003 г.

Исследована кинетика вулканизации этилен-пропилен-диеновых эластомеров в зависимости от содержания серы и масла в области 403–463 К. Кинетические кривые имеют S-образный характер. В процессе вулканизации при 463 К наблюдается реверсия независимо от содержания серы и масла; при этой температуре индукционный период $\tau_{\text{инд}}$ не зависит от содержания серы; с ростом содержания масла величина $\tau_{\text{инд}}$ возрастает. По уравнению Аррениуса вычислены температурные коэффициенты индукционного периода и максимальной скорости для маслонаполненного эластомера и эластомера, не содержащего масла. Порядок скорости реакции вулканизации по концентрации серы зависит от типа эластомера. Предельная плотность сшивок растет с повышением содержания серы и понижается с увеличением содержания масла. Для всех исследованных эластомеров из-за реверсии предельная плотность сшивок при 463 К меньше, чем при более низких температурах. Обсужден механизм вулканизации маслонаполненных эластомеров.

Термопластичные вулканизаты (ТПВ) являются одним из перспективных материалов, которые сочетают механические свойства вулканизированных эластомеров со способностью к переработке, характерной для линейных термопластов [1]. Такие материалы получают на основе смеси различных термопластичных полимеров и эластомеров. При этом вулканизация эластомеров происходит в процессе смешения компонентов в расплаве. Этот способ получения ТПВ получил название “динамическая вулканизация” [2]. Было установлено, что свойства ТПВ существенно зависят от степени сшивки эластомерной фазы [3]. Поскольку в качестве второго компонента для ТПВ преимущественно используют изотактический ПП с $T_{\text{пл}} = 438$ К, вулканизацию проводят при повышенных температурах 453–483 К [4]. В работе [5] было показано, что с увеличением температуры серной вулканизации натурального каучука плотность сшивок уменьшается и степень ревер-

сии возрастает. Механические свойства вулканизованного каучука при этом ухудшаются. В то же время кинетика вулканизации этилен-пропилен-диеновых эластомеров (СКЭПТ), которые являются одним из основных компонентов для ТПВ, при повышенных температурах не изучена [6]. Знание кинетики вулканизации СКЭПТ позволяет на основе температурно-временных критериев, предложенных в работе [7], выбрать оптимальные режимы динамической вулканизации и получить ТПВ с требуемыми характеристиками [8].

Другая проблема при разработке ТПВ – улучшение реологических свойств указанного класса материалов [1, 2, 4]. Эти свойства существенно зависят от присутствия пластификатора (масла) в эластомерной фазе [9]. Однако кинетика вулканизации маслонаполненных эластомеров практически не исследована [10]. Поэтому в настоящей работе изучена кинетика серной вулканизации маслонаполненных СКЭПТ в области 403–463 К.

E-mail: evprut@center.chph.ras.ru (Прут Эдуард Вениаминович).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали этилен-пропилен-диеновые каучуки марки Dutral TER со следующими характеристиками: Dutral TER 4044 (СКЭПТ-1) с $M_w = 1.1 \times 10^5$, $M_n = 2.2 \times 10^4$, содержание пропиленовых звеньев 35%, вязкость по Муни 44 (при 100°C); Dutral TER 4535 (СКЭПТ-2), содержащий 50% масла, введенного в каучук в процессе синтеза, $M_w = 2.7 \times 10^5$, $M_n = 4.3 \times 10^4$, содержание пропиленовых звеньев 32%, вязкость по Муни 32 (при 125°C); в составе СКЭПТ-1 и СКЭПТ-2 диеновым компонентом является этилиденорборнен (4–5%).

Маслонаполненные каучуки СКЭПТ-1-30М и СКЭПТ-1-50М получали смешением СКЭПТ-1 с парафиновым маслом (плотность 0.860–0.895 г/см³ при 15°C, показатель преломления 1.48–1.49 при 20°C, вязкость 80–95 сСт при 50°C и 9–17 сСт при 100°C) в количестве 30 и 50 мас.% соответственно в двухроторном смесителе типа “Брабендер” при 70°C в течение 20 мин.

В качестве вулканизующей системы использовали следующие ингредиенты (в мас. ч. на 100 мас. ч. каучука): сера x , окись цинка 2.5 x , стеариновая кислота x , альтакс 0.25 x , тиурам 0.7 x , где значения x варьировали от 0.5 до 1.5. При этом при изменении содержания серы в вулканизирующей системе отношение ее количества к количеству других компонентов оставалось постоянным. Вулканизующую систему вводили в каучук в смесительной камере пластикордера “Брабендер” при 50°C в течение 10 мин.

Кинетику вулканизации исследовали на реометре “Monsanto”. Степень превращения определяли как отношение крутящего момента в данный момент времени M к максимальной величине крутящего момента M_{\max} . Была получена линейная зависимость M/M_{\max} от степени сшивки.

Вулканизацию осуществляли также в прессе при давлении 10 МПа и температурах 403–463 К в течение различного времени. Образцы охлаждали под давлением.

Плотность сшивок γ определяли по набуханию и измерению модуля при растяжении.

Набухание вулканизатов проводили в циклогексане в течение 48 ч с последующим высушиванием на воздухе при комнатной температуре. Плотность сшивок γ_n вычисляли по формуле Флори–Ренера:

$$\gamma_n = -\frac{\ln(1 - V_k) + V_k + \chi V_k^2}{V_0(V_k^{1/3} v' - V_k/2)}$$

Здесь V_0 – мольный объем растворителя, V_k – объемная доля эластомера в набухшем образце, χ – параметр взаимодействия эластомера с растворителем (в нашем случае 0.315), v' – объемная доля каучука в исходном маслонаполненном образце. $V_k = 1/(1 + Q_\infty)$, где Q_∞ – равновесная степень набухания, вычисляемая следующим образом:

$$Q_\infty = \frac{P_{\text{наб}} - P_{\text{сух}} \rho_k f}{P_{\text{сух}} \rho_p f}$$

(ρ_k , ρ_p – плотности каучука и растворителя, $P_{\text{наб}}$ и $P_{\text{сух}}$ – масса набухшего и высшенного образца, f – массовая доля каучука в смеси).

Физико-механические характеристики определяли с помощью испытательной машины “Инстрон 1122”. Образцы для испытаний вырезали в виде лопаток размером 12 × 1.4 × 0.3 мм. Результаты усредняли по шести-восьми образцам. Образцы испытывали на растяжение со скоростью перемещения верхнего траверса 50 мм/мин. Модуль E_0 определяли из начального наклона диаграмм растяжения напряжение σ – удлинение ϵ . Плотность сшивок рассчитывали по формуле

$$\gamma_p = \frac{E_0}{3RT},$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для всех исследованных эластомеров были получены кинетические кривые вулканизации при разных температурах и различном содержании серы. На рис. 1 представлены кинетические кривые вулканизации в координатах относительное изменение крутящего момента M/M_{\max} – продол-

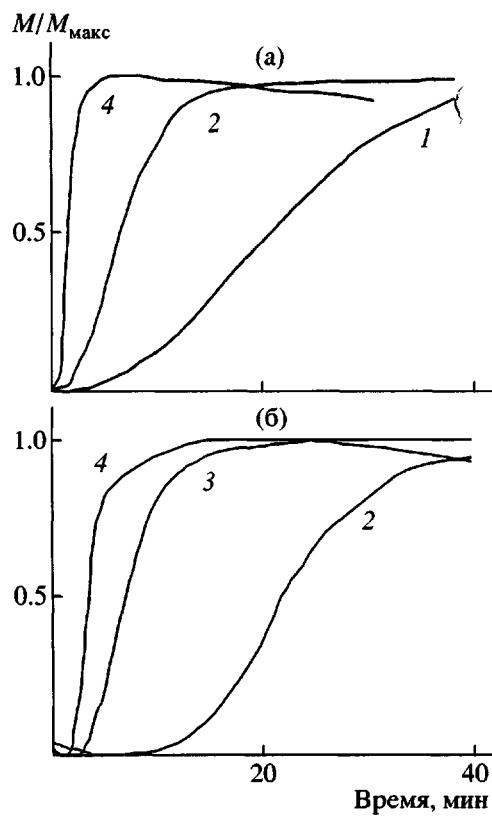


Рис. 1. Кинетические кривые вулканизации (относительное изменение крутящего момента M/M_{\max} от времени t) СКЭПТ-1 (а) и СКЭПТ-2 (б). Содержание серы 1.5 мас. ч. $T = 403$ (1), 423 (2), 443 (3) и 463 К (4).

жительность вулканизации t . Видно, что S-образный характер кинетических кривых не зависит ни от содержания серы, ни от температуры при $T < 463$ К. При вулканизации при 463 К после достижения M_{\max} уменьшается M/M_{\max} во времени,

причем с увеличением содержания серы время, при котором наблюдается M_{\max} , снижается. Подобный характер кривых обусловлен реверсией [5, 6, 10–12]. Как показано в работах [11, 12], явление реверсии обусловлено двумя параллельными реакциями, протекающими при высокой температуре: сшиванием и десульфурацией. Таким образом, на кинетических кривых имеются три типичные области – индукционный период, сшивание и реверсия.

Из полученных кинетических кривых были вычислены зависимости периода индукции $\tau_{\text{инд}}$ и максимальной скорости вулканизации w_{\max} от концентрации серы и температуры. Индукционный период определяли двумя способами. Из кинетической кривой находили максимальную скорость и ее положение, а затем через эту точку проводили касательную к кривой $M/M_{\max} - t$. Точка пересечения касательной с осью времени давала $\tau'_{\text{инд}}$. Другой способ вычисления индукционного периода $\tau''_{\text{инд}}$ – продолжительность вулканизации до некоторой малой величины, например, $M/M_{\max} = 0.05$. Оказалось, что эти два способа дают одинаковые зависимости $\tau'_{\text{инд}}$ и $\tau''_{\text{инд}}$ от содержания серы, масла и температуры, поэтому далее будет приводиться одно значение периода индукции $\tau_{\text{инд}}$, определяемое первым способом.

Было найдено, что $\tau_{\text{инд}}$ сложным образом зависит от содержания серы, масла и температуры вулканизации (табл. 1). Так, с увеличением содержания серы индукционный период $\tau_{\text{инд}}$ в зависимости от присутствия масла в эластомере и тем-

Таблица 1. Влияние условий вулканизации на величину индукционного периода $\tau_{\text{инд}}$ для различных эластомеров

Эластомер	$T, \text{ К}$	Величина индукционного периода $\tau_{\text{инд}}$ (мин) при содержании серы, мас. ч.		
		0.5	1.0	1.5
СКЭПТ-1	423	2.7	3.1	1.5
СКЭПТ-1-30М	423	7.8	5.5	4.8
СКЭПТ-1-50М	423	13.0	8.5	8.0
СКЭПТ-2	423	22.5	20.0	14.0
СКЭПТ-1	463	1.2	1.2	1.5
СКЭПТ-1-30М	463	1.3	1.2	1.3
СКЭПТ-1-50М	463	2.4	2.5	2.5
СКЭПТ-2	463	2.6	2.4	2.5

пературы вулканизации либо не изменяется, либо уменьшается. Если положить, что $\tau_{\text{инд}} \sim [S]^{-n}$, то показатель степени при концентрации серы n оказывается равным либо 0, либо 0.4.

В случае вулканизации при 463 К индукционный период не зависит от содержания серы для всех эластомеров (табл. 1), т.е. $n = 0$. При изменении содержания масла в каучуке от 0 до 30 мас.% величина $\tau_{\text{инд}}$ практически не меняется, а с увеличением количества масла от 30 до 50 мас.% $\tau_{\text{инд}}$ возрастает в 2 раза независимо от способа введения масла.

При уменьшении температуры вулканизации СКЭПТ-1 до 423 К значение $\tau_{\text{инд}}$ возрастает в ~2 раза с увеличением содержания масла. Необходимо отметить, что для эластомера без масла (СКЭПТ-1) $\tau_{\text{инд}}$ не зависит от содержания серы, т.е. $n = 0$, а для маслосодержащих эластомеров СКЭПТ-1-30М и СКЭПТ-1-50М при температуре вулканизации 423 К наблюдается зависимость $\tau_{\text{инд}}$ от $[S]$ со значением $n = 0.4$. По всей вероятности, такой характер зависимости $\tau_{\text{инд}}$ от количества масла в эластомере связан с двухфазностью системы СКЭПТ + масло.

Для СКЭПТ-1 величина температурного коэффициента индукционного периода E_u , определяемая из уравнения Аррениуса $\tau_{\text{инд}}^0 = \tau_{\text{инд}}^0 \exp\left(\frac{E_u}{RT}\right)$,

приблизительно равна 70 кДж/моль. Для СКЭПТ-2 температурный коэффициент индукционного периода возрастает до $E_u \sim 90$ кДж/моль (табл. 2). Оценить величину E_u для СКЭПТ-1-30М и СКЭПТ-1-50М достаточно затруднительно, так как значение n уменьшается с ростом температуры вулканизации. По-видимому, как уже отмечено, это обусловлено изменением распределения масла в эластомере с повышением температуры вулканизации. В пользу такого предполо-

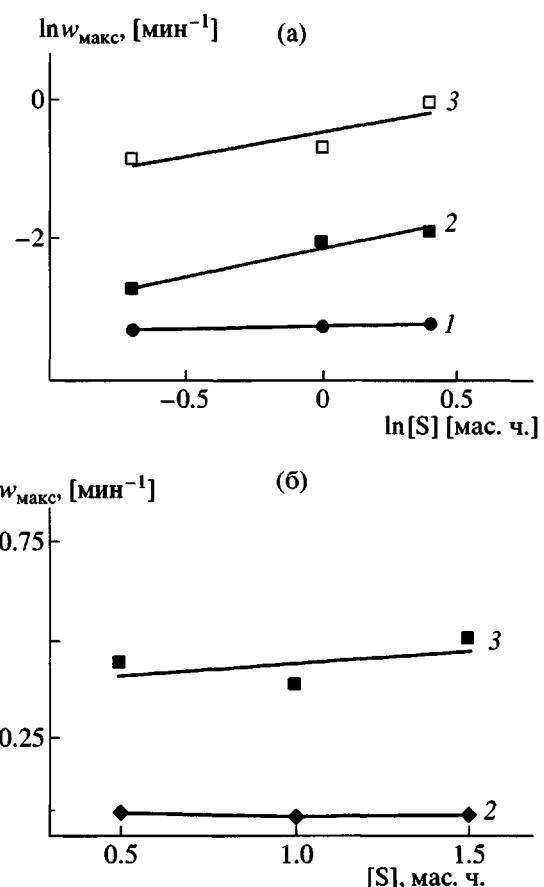


Рис. 2. Зависимость максимальной скорости вулканизации $w_{\text{макс}}$ от количества серы $[S]$ для СКЭПТ-1 в логарифмических координатах (а) и для СКЭПТ-2 в обычных координатах (б). Температура вулканизации 403 (1), 423 (2) и 463 К (3).

жения свидетельствует сравнение величин $\tau_{\text{инд}}$ для СКЭПТ-2 и СКЭПТ-1-50М: при $T = 463$ К они одинаковы, а при $T = 423$ К и $[S] = 0.5$ мас.ч. отличаются в ~1.7–2 раза (табл. 1). Данный результат требует дальнейших исследований.

Анализ максимальной скорости вулканизации $w_{\text{макс}}$, как функции содержания серы и температуры вулканизации, показал, что для СКЭПТ-1 по-

Таблица 2. Параметры периода индукции $\tau_{\text{инд}}^0 = \tau_{\text{инд}}^0 \exp\left(\frac{E_u}{RT}\right)$ и максимальной скорости вулканизации $w_p = w_p^0 \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right)$

Эластомер	$\tau_{\text{инд}}^0$, с	E_u , кДж/моль	w_p^0 , с ⁻¹	E_p , кДж/моль
СКЭПТ-1	9×10^{-7}	70	3.5×10^6	75
СКЭПТ-2	1×10^{-8}	90	2.2×10^8	92

Таблица 3. Зависимость максимальной скорости вулканизации w_{\max} от содержания масла в эластомере ($T = 423$ К)

Эластомер	Максимальная скорость (мин ⁻¹) при содержании серы, мас. ч.	
	1.0	1.5
СКЭПТ-1	0.14	0.16
СКЭПТ-1-30М	0.06	0.075
СКЭПТ-1-50М	0.045	0.05

Таблица 4. Сравнение максимальных скоростей вулканизации w_{\max} каучуков, содержащих одинаковое количество масла, введенного различными способами

Эластомер	Температура вулканизации, К	Максимальная скорость (мин ⁻¹) при содержании серы, мас. ч.		
		0.5	1.0	1.5
СКЭПТ-2	423	0.052	0.050	0.054
СКЭПТ-1-50М	423	0.048	0.045	0.050
СКЭПТ-2	463	0.48	—	0.50
СКЭПТ-1-50М	463	0.51	—	0.50

Таблица 5. Предельные плотности сшивок γ_∞ эластомеров при различных условиях вулканизации

T, К	Содержание серы, мас. ч.	$\gamma_\infty \times 10^5$, моль/см ³	
		СКЭПТ-1	СКЭПТ-2
403	0.5	4.5	—
	1.0	10.0	—
	1.5	11.4	—
423	0.5	12.0	2.7
	1.0	21.5	6.0
	1.5	21.8	7.1
443	0.5	—	3.5
	1.0	—	3.8
	1.5	—	6.5
463	0.5	5.5	4.4
	1.0	12.8	4.5
	1.5	15.7	5.5

рядок реакции m по сере $w \sim [S]^m$ увеличивается от $m = 0$ при 403 К до $m = 0.8$ при 463 К (рис. 2а). При этом $\tau_{\text{инд}}$ не зависит от концентрации серы при всех температурах. Вероятно, данный результат обусловлен изменением скорости взаимодействия сульфирующего комплекса с каучуком в зависимости от температуры [13].

Для маслонаполненного эластомера СКЭПТ-2 при всех температурах вулканизации $m = 0$ (рис. 2б). При этом необходимо отметить, что при содержании серы $[S] = 0.5$ мас.ч. максимальные скорости вулканизации СКЭПТ-1 и СКЭПТ-2 одинаковы при всех T , а при большем содержании серы w_{\max} для СКЭПТ-1 выше, чем w_{\max} для СКЭПТ-2.

С ростом содержания масла в эластомере СКЭПТ-1 максимальная скорость вулканизации уменьшается (табл. 3).

Для маслосодержащих эластомеров на основе СКЭПТ-1 порядок реакции m уменьшается: $m = 0.3$ для СКЭПТ-1-30М, и 0 для СКЭПТ-1-50М. В последнем случае значение $m = 0$ совпадает с аналогичной величиной для СКЭПТ-2.

Температурный коэффициент максимальной скорости $E_p \sim 92$ кДж/моль для СКЭПТ-2 и ~ 75 кДж/моль для СКЭПТ-1 (табл. 2). Эти значения совпадают с приведенными в литературе величинами E_p для других эластомеров [13].

В табл. 4 для сравнения даны значения w_{\max} для СКЭПТ-2 и СКЭПТ-1-50М при различных температурах. Видно, что w_{\max} имеют одинаковые значения при всех исследованных температурах и содержании серы.

Предельная плотность сшивок γ_∞ , соответствующая максимальной величине крутящего момента M_{\max} и определяемая по уравнению Флори-Ренера из экспериментов по равновесному набуханию, растет с увеличением содержания серы (табл. 5). С повышением $[S]$ от 0.5 до 1.0 мас.ч. γ_∞ возрастает для СКЭПТ-1 и почти не изменяется для СКЭПТ-2, за исключением температуры вулканизации 423 К. Для всех исследованных эластомеров из-за реверсии предельная плотность сшивок при 463 К ниже, чем при низких температурах. Как и следовало ожидать, γ_∞ понижается с увеличением содержания масла. Необходимо отметить, что максимальное значение γ_∞ для СКЭПТ-1 в ~3 раза больше, чем для СКЭПТ-2.

Таблица 6. Сравнение плотности сшивок, определяемой по набуханию γ_n и из измерения модуля упругости при растяжении γ_p (температура вулканизации 423 К)

Эластомер	Время, мин	[S], мас. ч.	$\gamma_n \times 10^5$	$\gamma_p \times 10^5$	γ_p/γ_n
			моль/см ³		
СКЭПТ-1	10	0.5	12.7	27.0	2.1
		1.0	17.1	27.0	1.6
		1.5	36.1	39.6	1.1
СКЭПТ-1-30М	40	0.5	4.5	9.2	2.0
		1.0	8.9	11.2	1.3
		1.5	9.2	11.4	1.2
СКЭПТ-1-50М	10	1.0	3.5	3.8	1.1
		1.5	4.4	5.4	1.2
		0.5	2.8	12.1	4.3
СКЭПТ-2	40	1.0	2.6	8.4	3.2
		1.5	3.6	14.8	4.1

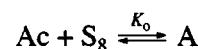
Таким образом, с ростом содержания масла в эластомере индукционный период $\tau_{инд}$ увеличивается, а максимальная скорость вулканизации w_{\max} и предельная плотность сшивок γ_∞ уменьшаются. При этом данные параметры вулканизации в зависимости от температуры либо зависят от количества серы, либо нет.

Рассмотрим теперь механизм серной вулканизации эластомеров. Он достаточно хорошо исследован при умеренных температурах [5, 10–15] и является сложным процессом, представляющим собой совокупность параллельных и последовательных химических реакций.

На первой стадии ускоритель и активатор образуют систему Ac , которая реагирует с серой с образованием сульфицирующего комплекса A . На следующей стадии комплексы A взаимодействуют с каучуком, давая активные продукты присоединения. Взаимодействие этих продуктов между собой приводит к образованию сшивки. Кинетические схемы для описания ускоренной серной вулканизации были предложены в работах [15, 16].

Однако предложенные схемы не могут описать экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе. Это обусловлено тем, что вулканизация протекает в двухфазной системе эластомер–масло. В данном случае исходные соединения вулканизующей системы распределяются в соответствии с термодинамическими соот-

ношениями, и содержание комплекса A в каучуковой фазе меньше, чем при вулканизации каучука без масла. Рассмотрим кинетическую схему образования комплекса A в двухфазной системе:



Данная реакция является обратимой. Пусть V_1 и V_2 – объемы каучуковой фазы и масла соответственно ($V_1 + V_2 = V_0$); k'_o , k''_o – константы скорости прямых и k'_{-o} , k''_{-o} – обратных реакций в этих фазах.

Тогда константы равновесия $K'_o = \frac{k'_o}{k'_{-o}}$; $K''_o = \frac{k''_o}{k''_{-o}}$.

Скорости реакции образования комплекса A запишутся в виде

$$\frac{d[A_1]}{dt} = k'_o [Ac_1][S_1] - k'_{-o}[A_1]$$

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k''_o [Ac_2][S_2] - k''_{-o}[A_2]$$

Здесь $[A_1]$, $[Ac_1]$, $[S_1]$, $[A_2]$, $[Ac_2]$, $[S_2]$ – концентрации реагентов в фазах 1 и 2 (отнесенные к объемам V_1 и V_2). Введем концентрацию A , отнесенную ко всему объему

$$[A] = \frac{[A_1]V_1 + [A_2]V_2}{V_0}$$

В предположении квазистационарности для $\frac{d[A_i]}{dt} \sim 0$ ($i = 1, 2$) получим

$$[A] = K'_o [Ac_1] [S_1] \left\{ 1 + \left(\frac{K'_o [Ac_2] [S_2]}{K''_o [Ac_1] [S_1]} - 1 \right) \eta \right\},$$

где $\eta = \frac{V_2}{V_0}$. Если $\frac{K''_o [Ac_2] [S_2]}{K'_o [Ac_1] [S_1]} < 1$, то при определенных условиях выражение в фигурных скобках может быть меньше единицы, и концентрация $[A]$ в двухфазной системе будет меньше, чем в однофазной. Отсюда скорость вулканизации в двухфазной системе будет ниже, чем в однофазной, и с ростом η она будет уменьшаться. Конечно, это качественный анализ. Для количественного анализа требуются дополнительные исследования.

При анализе кинетических результатов использовали предельные значения плотности сшивок γ_{∞} , вычисленные по уравнению Флори–Ренера из экспериментов по равновесному набуханию. Сравним теперь значения плотности сшивок, полученные по уравнению Флори–Ренера из экспериментов по равновесному набуханию и измерения модуля упругости при растяжении. В табл. 6 приведены эти результаты. Видно, что значения γ , вычисленные различными методами, не совпадают. Для эластомеров на основе СКЭПТ-1 разница невелика (отношение $\gamma_p/\gamma_v \sim 1.1\text{--}2.1$), а для СКЭПТ-2 отличаются в 3–4 раза. По всей видимости, данное различие обусловлено длиной межузельной цепи. При низких значениях плотностей сшивок (для СКЭПТ-2) длина межузельной цепи больше, чем при высоких значениях γ . Понятно, при расчете γ из данных по набуханию и измерения модуля упругости необходимо учитывать модели, которые были положены в основу вывода формул.

Таким образом, приведенные кинетические результаты позволяют на основе температурно-временных критериев, предложенных в работе [7], выбрать при повышенных температурах оптимальные условия и составы получения термопластичных вулканизатов с требуемыми характеристиками.

Авторы благодарят фирму “Enichem Elastomeri” за предоставленные для исследований этилен-пропилен-диеновые эластомеры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karger-Kocsis J. // Polymer Blends and Alloys / Ed. by Shonaike G.O., Simon G.P. New York: Marcel Dekker, 1999. P. 125.
2. Coran A.Y. // Thermoplastic Elastomers: A Comprehensive Review / Ed. by Legge N.R., Holden G, Schroeder H.G. Munich; Vienna; New York: Hauser Publ., 1987. P. 133.
3. Coran A.Y., Patel R. // Rubber Chem. Technol. 1980. V. 53. № 1. P. 141.
4. Прут Э.В., Зеленецкий А.Н. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 1. С. 72.
5. Loo C.T. // Polymer. 1974. V. 15. № 6. P. 357.
6. Akiba M., Hashim A.S. // Progress Polym. Sci. 1997. V. 22. P. 475.
7. Прут Э.В. // Хим.физика. 1998. Т. 17. № 9. С. 67.
8. Пат. 2069217 Россия. 1966.
9. Прут Э.В. // IV Сессия Междунар. школы повышения квалификации “Инженерно-химическая наука для передовых технологий”. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1998. С. 94.
10. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнев В.А. Химия эластомеров. М.: Химия, 1981.
11. Chen C.H., Koenig J.L., Shelton J.R., Collins E.A. // Rubber Chem. Technol. 1981. V. 54. № 4. P. 734.
12. Morrison N.J., Porter M. // Rubber Chem. Technol. 1984. V. 57. № 1. P. 63.
13. Вулканизация эластомеров / Под ред. Аллигера Г., Сьютина И. М.: Химия, 1967.
14. Scheele W. // Rubber Chem. Technol. 1961. V. 34. № 4. P. 1306.
15. Ding R., Leonov A.I., Coran A.Y. // Rubber Chem. Technol. 1996. V. 69. № 1. P. 81.
16. Coran A.Y. // Rubber Chem. Technol. 1964. V. 37. № 2. P. 689.

Sulfur Vulcanization of Oil-Extended Ethylene–Propylene–Diene Elastomers at Elevated Temperatures

L. A. Zhorina*, L. V. Kompaniets*, A. A. Kanauzova**, and E. V. Prut*

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosyginia 4, Moscow, 119991 Russia

**Research Institute of Elastomer Materials and Goods,
ul. Malaya Trubetskaya 28, Moscow, 119868 Russia

Abstract—The kinetics of vulcanization of ethylene–propylene–diene elastomers at 403–463 K depending on the sulfur and oil contents were studied. The kinetic curves had the S-shaped pattern. During vulcanization at 463 K, the reversion was observed regardless of the sulfur and oil contents, the induction period τ_{ind} at this temperature was independent on the sulfur content, and τ_{ind} increased with an increase in the amount of oil. The temperature coefficients of the induction period and maximum rate for the oil-extended and the oil-free elastomer were calculated using the Arrhenius equation. The vulcanization reaction rate order in sulfur depends on the elastomer type. The limiting crosslink density increased with an increase in the sulfur content and decreased with an increase in the oil content. Due to reversion, the limiting crosslink density at 463 K for all elastomers examined was lower than that at lower temperatures. The mechanism of vulcanization of oil-extended elastomers is discussed.