

УДК 678.028

## ВЛИЯНИЕ ВУЛКАНИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНОЙ И РОМБИЧЕСКОЙ СЕРОЙ НА ФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА

© 2017 г. Н. Shahrampour\*, А. Motavalizadehkakhky\*\*

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Islamic Azad University, Neyshabur Branch, Neyshabur, Iran*

\*E-mail: Hediehshahrampoor@yahoo.com

\*\*E-mail: Amotavalizadeh@yahoo.com

Поступила в редакцию 08.09.2016 г.

В качестве агентов для вулканизации бутадиен-стирольного каучука (БСК) использованы полимерная сера (нерастворимая сера, НС) и ромбическая сера (РС), проведено сравнение этих двух аллотропных модификаций серы по вулканизирующей способности. По реологическим свойствам, а также по физическим и термическим характеристикам оба вулканизирующих агента имеют близкие результаты. Установлено, что измерения вязкости и тесты на старение показывают более высокие значения для НС-вулканизованного БСК, в то время как РС-вулканизованный БСК имеет большую твердость, прочность на растяжение, разрыв и сжатие. Несмотря на близкие результаты, нерастворимая сера не проявляет выцветания и может быть использована для замены ромбической серы как вулканизирующий агент в производстве резины.

**Ключевые слова:** сера, сшивка, физические свойства, бутадиен-стирольная резина.

**DOI:** 10.7868/S002824211704013X

Эластомеры исторически имеют множество коммерческих приложений благодаря их механическим свойствам, особенно их растяжимости и способности восстанавливаться после механической деформации. Для того чтобы увеличить прочность и улучшить другие свойства каучук подвергается вулканизации с использованием серы, ускорителей вулканизации и активаторов [1–5].

Элементарная сера существует в нескольких формах – в виде кристаллической и аморфной. Сера в кристаллической форме имеет различные модификации, наиболее распространенные из которых – ромбическая и моноклинная. Ромбическая сера стабильна при комнатной температуре. Если же ромбическую серу нагреть выше 95°C, она переходит в моноклинную кристаллическую модификацию. При температурах выше 95°C и ниже 115°C моноклинная модификация является преобладающей. Аморфная модификация образуется, когда жидкая сера, нагретая до повышенных температур, медленно охлаждается. Аморфная сера медленно переходит в кристаллическую модификацию при комнатной температуре [7–9].

Полимерная сера производится коммерчески в виде нерастворимой серы и используется в производстве резины для вулканизации природных и синтетических каучуков, поскольку позволяет избежать выцветания серы из каучуковой смеси,

как это происходит при использовании S<sub>8</sub>. Полимерная сера (Crystex™) производится путем взаимодействия горячего серного пара с жидким сероуглеродом под давлением, после чего производится стабилизация полимера (во избежание самопроизвольной деполимеризации), фильтрация и сушка в токе азота [10].

Целью работы было сравнение термических и физических свойств бутадиен-стирольного каучука, вулканизованного с использованием двух типов серы: нерастворимой и ромбической.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы.** Бутадиен-стирольный каучук (SBR 1502) был приобретен у BST Elastomers Co., Ltd. Ромбическая сера поставлялась компанией Chemmin Co. Ltd. Стеариновая кислота и оксид цинка (ZnO) были получены также в Chemmin Co. Ltd. N-трет-бутил-2-бензотриазол сульфенамид (Santocure-TBBS) был получен от Reliance Technochem Co. Нерастворимая сера была предоставлена Eastman Chemical Co. Ltd.

**Методика приготовления.** Тестовые материалы (вулканизованный каучук) были приготовлены в соответствии с пропорциями, приведенными в табл. 1.

**Таблица 1.** Относительные количества компонентов, использованные в работе

Компоненты	Количество (ЧСР <sup>а</sup> )	
	НС	РС
Бутадиен-стирольный каучук	100	100
Стеариновая кислота	1	1
ZnO	3	3
TBBS	1	1
Нерастворимая сера (НР)	2	–
Ромбическая сера (РС)	–	2

<sup>а</sup> ЧСР = частей на 100 частей каучука.

В соответствии с ASTM Д 3182-89, все типы резины были приготовлены с использованием одностадийной процедуры смешивания в шаровой мельнице (LabTech, Model LRM 150, Таиланд) в течение 10 мин при 50°C. Система обработки состояла из TBBS и оксида цинка, которые добавляли для получения полного сшивания каучука. И, наконец, по окончании смешивания каучук извлекали и размалывали на гранулы не более 2 мм для дальнейших исследований. Компоненты хранили при комнатной температуре в течение не менее 24 ч, перед тем, как исследовать их физические и термические параметры.

**Тестирование.** Параметры отверждения смесей определяли при 180°C с использованием вискозиметра с пуансоном (MDR) (модель SRT-200B) в соответствии с ASTM Д 5289, ISO–6502. К ним относятся оптимальное время отверждения ( $t_{90}$ ), время полувулканизации ( $t_{52}$ ), минимальный крутящий момент ( $M_H$ ), максимальный крутящий момент ( $M_L$ ). Индекс скорости отверждения (CRI) рассчитывали в соответствии с уравнением (1) [11]:

$$CRI = 100 / (T_{90} - T_{52}). \quad (1)$$

Вязкость компонентов каучука была измерена при 121°C в вискозиметре Муни (модель ML (1 + 4) SMV–200) в соответствии с DIN–53525, ISO–289 и ASTM Д 1646. Результаты выражены в условных единицах Муни (МУ). Предел прочности, модуль Юнга и относительное удлинение при разрыве были определены в соответствии с

ASTM Д 412. Продукты вулканизации каучука были проанализированы с использованием универсальной машины H10KS с использованием брусков 20 мм × 4 мм × 2 мм. Для каждого типа каучука были приготовлены три тестовых бруска, и в итоге взято среднее из трех значений.

Устойчивость к старению определяли при 70°C в течение 7 дней в соответствии с ASTM Д 573. Были определены значения механических свойств при растяжении, относительное удлинение при разрыве и твердость до и после процедуры старения. Доля сохранения свойств после старения была рассчитана в соответствии с уравнением (2) [12]:

$$\% \text{сохранения} = \frac{\text{величина после состаривания}}{\text{величина до состаривания}} \times 100. \quad (2)$$

Определение остаточных деформаций при сжатии резиновых брусков определяли в соответствии с ASTM Д 395. Образцы сжимали до определенной толщины и нагревали в воздушном термостате до 70°C в течение 22 ч.

Твердость вулканизированного материала измеряли по методу ASTM Д 2240-97 с использованием твердомера по Шору А производства Yingkou Testing Machine Co. Полученные значения твердости представляют собой средние величины, измеренные в трех различных точках каждого образца при комнатной температуре.

Прочность на разрыв для всех материалов измеряли с использованием универсального аппарата Instron при скорости ползуна 500 мм/мин в соответствии с ASTM Д 624.

Стойкость к озону для частиц вулканизированной резины определяли в тестовой камере компании Dongguan Yuanhao Electronics Technology Co., Ltd. в соответствии с ASTM Д 1149.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Параметры отверждения.** Параметры, характеризующие отверждение частиц вулканизированного каучука, приведены в табл. 2. Времена отверждения ( $t_{90}$ ) характеризуют скорость процесса, то есть дают оценку времени отверждения при те-

**Таблица 2.** Параметры отверждения образцов вулканизированного каучука

Образец	Параметры отверждения						
	$t_{90}$ (ММ:СС <sup>а</sup> )	$t_{52}$ (ММ:СС)	$t_{10}$ (ММ:СС)	$t_{50}$ (ММ:СС)	ML (дН м <sup>б</sup> )	MH (дН м)	CRI (мин <sup>-1</sup> )
НС-БСК	1:43	00:45	00:49	1:07	3.02	29.69	102
РС-БСК	1:37	00:43	00:46	1:00	2.57	30.57	106.3

<sup>а</sup> ММ:СС = минуты:секунды; <sup>б</sup> дН/м = деци Ньютон на метр.

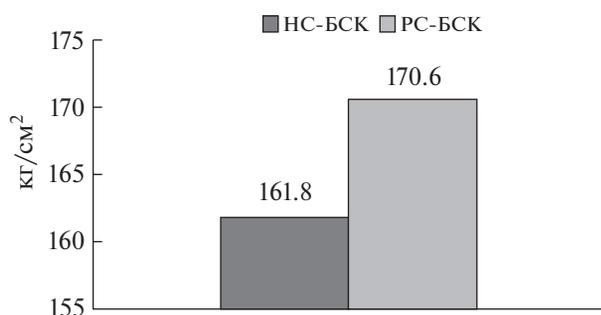


Рис. 1. Предел прочности образцов вулканизированного каучука.

стовой температуре; индекс скорости отверждения (CRI) вырос по сравнению с HC-вулканизированным БСК. Время полувулканизации ( $t_{52}$ ), представляющее собой время перед началом вулканизации, подтверждает факт, что образование поперечных связей занимает большее время при создании PC-вулканизированного БСК. Минимальный крутящий момент (ML), напрямую связанный с легкостью обработки каучука, у PC-BCK был ниже, чем у HC-вулканизированного БСК. С другой стороны, максимальный крутящий момент (MH), характеризующий конечную степень сшивки, возникающую в результате процесса вулканизации, у PC-BCK был выше, чем у HC-вулканизированного БСК.

*Реологические характеристики образцов вулканизированного каучука* показаны в табл. 3. Величины минимальной вязкости по Муни (MV) были выше для HC-вулканизированного БСК, а его сопротивление течению — ниже. Причина этого заключается в длинных полимерных цепях HC-вулканизированного БСК, которые приобретают подвижность при нагревании.

**Предел прочности** образцов вулканизированных каучуков приведены в табл. 4, а на рис. 1–3 показаны пределы прочности, модули упругости и величины относительного удлинения при разрыве соответственно.

Предел прочности характеризует собственно прочность образца. Из результатов видно, что PC-вулканизированный БСК обладает большей прочностью, чем HC-вулканизированный. Модуль упругости (модуль Юнга) — мера жесткости материала. В этом случае для HC-вулканизированного каучука были получены более низкие значения при относительном удлинении 150%. Удлинение показывает, насколько образец может растянуться прежде, чем разорвется. Большого удлинения удалось достичь для HC-вулканизированного БСК.

**Твердость.** Результаты определения твердости исследуемых образцов показаны на рис. 4. Твердость образцов вулканизированной резины изме-

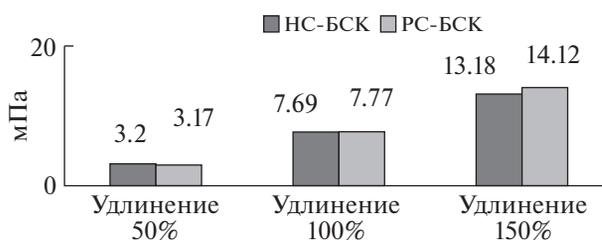


Рис. 2. Модуль упругости образцов вулканизированного каучука.

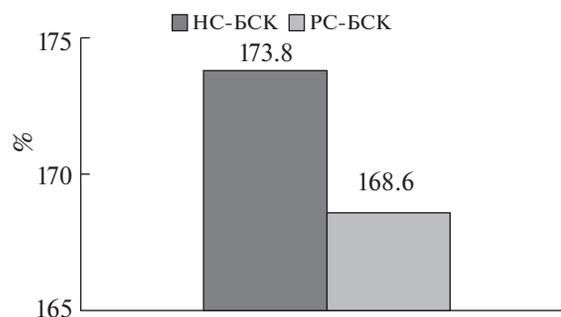


Рис. 3. Относительное удлинение при разрыве образцов вулканизированного каучука.

ряли по проникновению специального индентора. Твердость обоих образцов оказалась близкой по величине.

**Старение.** Результаты проверки на старение образцов вулканизированной резины, а также доли сохранившихся характеристик приведены в табл. 5 и 6 соответственно, а также показаны на рис. 5. Скорость старения представляет собой важную характеристику, связанную со сроком службы резины. В соответствии с результатами тестов, изменения в HC-вулканизированном БСК были больше, чем в PC-вулканизированном.

Таблица 3. Реологические свойства образцов вулканизированного каучука

Образец	Реологические характеристики		
	Mi <sup>a</sup> (MU)	MV <sup>b</sup> (MU <sup>†</sup> )	ML <sup>b</sup> (MU)
IS-SBR	101.4	63.98	64.01
RS-SBR	83.4	63.11	63.20

<sup>a</sup> Mi = исходный индекс Муни; <sup>b</sup> MV = вязкость по Муни;

<sup>b</sup> ML = минимальная вязкость;

<sup>†</sup> MU = условные единицы Муни.

**Таблица 4.** Результаты определения предела прочности для НС-вулканизированного (1) и РС-вулканизированного (2) БСК

Величина	Сила, кгс		Уширение, мм		Давление, кг/мм <sup>2</sup>		Удлинение, %	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Максимум	14.68	15.28	34.76	33.72	1.62	1.70	173.82	168.6
Удлинение 50%	3.02	2.9	10	10	1.33	0.32	50	50
Удлинение 100%	7.12	7.10	20	20	0.78	0.79	100	100
Удлинение 150%	12.19	12.97	30	30	1.34	1.44	150	150

**Таблица 5.** Результаты состаривания образцов

Образец	Сила, кгс	Уширение, мм	Давление, кг/мм <sup>2</sup>	Удлинение, %	Твердость, Шор А
НС-БСК	11.31	24.63	1.25	123.1	79.25
РС-БСК	13.30	28.18	1.47	140.9	78.6

**Таблица 6.** Доля сохранения свойств

Образец	Удлинение, %	Предел прочности (%)
НС-БСК	71	77
РС-БСК	83	86

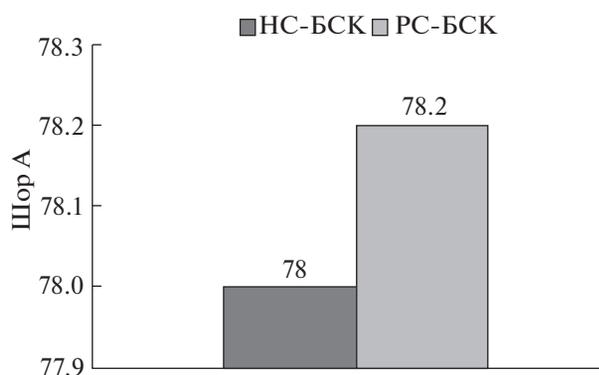
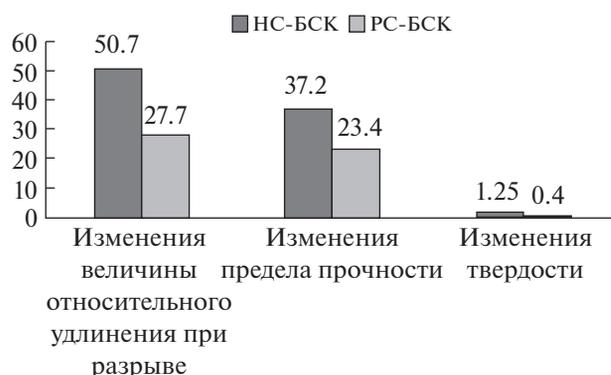
**Разрыв.** Результаты определения прочности на разрыв показаны на рис. 6. Разрыв резины представляет собой механический процесс, который начинается в области приложения силы – например, при деформации, наличии дефекта структуры, разрезе. С точки зрения прочности на разрыв не наблюдалось существенной разницы между двумя образцами.

**Остаточная деформация при сжатии.** Результаты определения остаточной деформации при

сжатии образцов вулканизированной резины показаны на рис. 7. Цель тестирования заключалась в определении способности образцов резины сохранять эластичность после сжатия в течение длительного времени при повышенных температурах. В соответствии с полученными результатами, РС-вулканизированный БСК менее сжимаем, чем НС-вулканизированный, что указывает на высокую сопротивляемость деформации; это свойство весьма полезно при использовании резины в качестве уплотнения.

**Стойкость к озону.** Стойкость к озону (O<sub>3</sub>) используется для проверки износостойкости резины при работе на открытом воздухе с использованием озонной камеры. В настоящей работе оба образца разрушились при 200 ррhm в течение 24 ч, что не дает возможности их сравнить.

Таким образом, было обнаружено, что нерастворимая сера, которая имеет менее текучий характер по сравнению с ромбической серой, позволяет получить более гибкий продукт, больше

**Рис. 4.** Твердость образцов вулканизированного каучука.**Рис. 5.** Изменения свойств резин после состаривания.

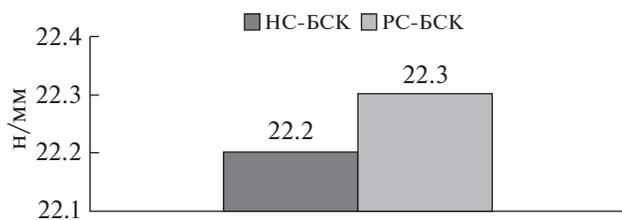


Рис. 6. Результаты определения прочности на разрыв.

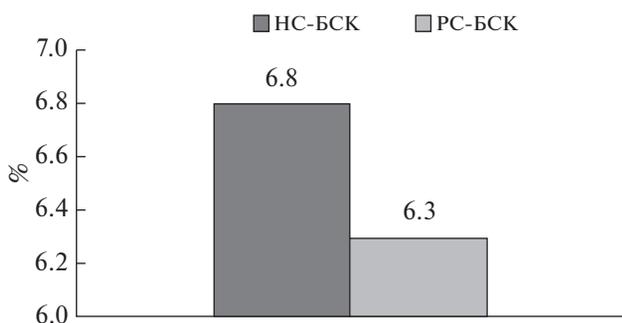


Рис. 7. Результаты определения остаточной деформации при сжатии.

подходящий для формования, чем резина, полученная при вулканизации ромбической серой, поскольку более короткие цепи серы создают более жесткую структуру полимера. Предполагает-

ся, что нерастворимая сера может быть полезным вулканизатором в производстве резины.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Coran A.V., Patel R.P.* // Am. Chem. Soc. 1983. V. 56. P. 210.
2. *Susamma A.P., Mini V.T.E., Kuriakose A.P.* // J. Appl. Polymer Sci. 2001. V. 79. P. 1.
3. *Debnath S.C., Basu D.K.* // Kautschuk und Gummi: Kunststoffe. 1992. Bd. 45. P. 934.
4. *Debnath S.C., Mandal S.K., Basu D.K.* // J. Appl. Polymer Sci. 1995. V. 57. P. 555.
5. *Chakraborty S.K., Bhowmick A.K., De S.K.* // Taylor & Francis. 2007. V. 21. P. 313.
6. *Vulcanization* / Ed. by *J. E. Mark, B. Erman* (San Diego, Academic Press, 1994).
7. *Meyer B.* // Chem. Rev. 1976. V. 76. № 3. P. 367.
8. *Chao J.* // Hydrocarbon Processing. 1980. V. 59. № 11. P. 217.
9. *Shuai X., Meisen A.* // Oil & Gas Journal. 1995. V. 93. № 42. P. 50.
10. *Steudel R.* Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds I (Springer Heidelberg Publishing, Germany, 1965).
11. *Dick J.S.* Basic Rubber Testing: Selecting Methods for a Rubber Test Programme (ASTM International Publishing, USA, 2003).
12. *Hollaway L.C., Chryssanthopoulos M.K., Moy S.S.J.* Advanced Polymer Composites for Structural Applications in Construction (Woodhead Publishing Ltd, England, 2004).