

УДК: 678.028

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМЫ СЕРЫ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ ВУЛКАНИЗИРУЮЩЕГО АГЕНТА НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА ПУТЕМ СРАВНЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ И ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННОЙ РЕЗИНЫ

© 2018 г. Alireza Motavalizadehkakhky*, Hedieh Shahrampour**

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

*E-mail: Amotavalizadeh@yahoo.com, **Hediehshahrampour@yahoo.com

Поступила в редакцию 30.01.2017 г.

Вулканизация за счет создания трехмерной сшитой полимерной сетки улучшает физико-механические и термические свойства эластомеров. Обычным агентом для обработки натурального каучука (НК) является сера. Нерастворимая сера (НС) и ромбическая сера (РС) представляют собой наиболее обычные аллотропные модификации элементной серы. Показано, что использование таких различных типов серы приводит к различным результатам: износостойкость и твердость выше у РС-вулканизированного НК, в то время как вязкость, предел прочности, старение и сжимаемость лучше для НС-вулканизированного каучука. За счет снижения т.н. “выцветания” серы, то есть частичной диффузии ее к поверхности расплавленного каучука с последующей кристаллизацией на поверхности при снижении температуры, НС может заменить РС в роли вулканизирующего агента в некоторых областях применения.

Ключевые слова: поперечная сшивка, сера, вулканизация, термические свойства, резина.

DOI: 10.7868/S0028242118010136

Натуральный каучук, получаемый из сока дерева гевеи бразильской (*Hevea brasiliensis*), в настоящее время является единственным доступным натуральным каучуком. В своем природном виде НК является непрочным, очень клейким и начинает терять свои свойства в течение нескольких дней. Резиновая промышленность началась, по сути, в 1839 г., когда американский изобретатель Чарльз Гудбир открыл процесс вулканизации (отверждения) каучука в резину. Она представляет собой важный материал резиновой промышленности, особенно при производстве шин [1–3]. Резина – неотъемлемая часть современной индустриальной экономики.

Вулканизация каучука представляет собой химический процесс, в ходе которого молекулы полимера сшиваются друг с другом атомарными мостиками. В общем случае процесс проводится нагреванием каучука в присутствии серосодержащих агентов, которые используются для сшивания цепей полимера, что приводит к формированию трехмерной сетки взаимосвязанных молекул. Степень сшивки может оказывать значительное влияние на характеристики набухания полученной системы [4].

Вулканизирующий агент, реагируя с ненасыщенными полиизопреновыми цепями НК формирует сшивки, которые обеспечивают высокую эластичность материала и его способность к восстановлению

формы после значительных деформаций. Для всех каучуков общего назначения в качестве сшивающего агента наиболее часто используется сера ввиду ее невысокой стоимости и доступности, а также хороших механических свойств итогового продукта. При вулканизации НК серой сшивки могут состоять из одного, двух или нескольких атомов серы в зависимости от условий проведения процесса и наличия других агентов. Не вулканизированный сырой каучук, хотя и весьма мягок, проявляет определенные свойства эластомеров, несмотря на отсутствие химических сшивок [5].

НС представляет собой аморфную форму элементной серы, она нерастворима в сероуглероде CS_2 и является полимером с молекулярной массой от 100 000 до 300 000 Да. Эта форма серы нерастворима в большинстве органических растворителей и каучуков, за что и получила свое название. За счет своей стойкости, она не мигрирует в поверхности смеси до начала процесса вулканизации, и выцветание серы отсутствует, что, в свою очередь, позволяет сохранить клейкость резиновых смесей [6]. Выцветание серы может быть предотвращено при использовании нерастворимой серы и при контроле температуры смешивания, поскольку при 90 °С нерастворимая сера преобразуется в растворимую форму [7].

Единственной стабильной формой серы при нормальных условиях является хорошо известная орторомбическая α -модификация S_8 , известная даже в античные времена и изученная довольно подробно. Хотя получено много информации о структурных, физических и химических свойствах α - S_8 , до сих пор существуют некоторые противоречивые сведения, например о тепловом расширении серы при температурах ниже 300 К [8, 9].

Цель настоящей работы заключалась в изучении потенциальных возможностей использования НС в качестве вулканизирующего агента в резиновой промышленности для вулканизации натурального каучука вместо традиционно используемой ромбической серы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Натуральный каучук (SCR5) был приобретен в Yunnan Natural Rubber Industry Co., Ltd, Kunming, Китай. Нерастворимая сера получена в Eastman Chemical Co. Ltd. Стеариновая кислота и оксид цинка ZnO были приобретены в компании Chemmin Co. Ltd. N-трет-бутил-2-бензотиазолсульфенамид (Santocure-TBBS) получен в Reliance Technochem Co.

Приготовление смесей. Тестовые материалы (вулканизированный каучук) были приготовлены в соответствии со схемой, приведенной в табл. 1. В соответствии с ASTM-D-3182, исходный каучук измельчали в открытой 2х-шариковой лабораторной мельнице (LabTech, модель LRM 150, Таиланд) в течение 10 мин. Последовательно к измельченному каучуку добавляли оксид цинка, стеариновую кислоту и другие добавки. Наконец, в отдельные порции смесей были добавлены различные формы серы, после чего каждую смесь перемешивали еще в течение 10 мин. Полученные таким образом образцы выдерживали при комнатной температуре

Таблица 1. Рецептуры, используемые в настоящей работе

Составные ингредиенты	Количество, чск *	
	НС	РС
Натуральный каучук (НК)	100	100
Стеариновая кислота	1	1
ZnO	3	3
TBBS	1	1
Нерастворимая сера (НС)	2	—
Ромбическая сера (РС)	—	2

* чск – частей на 100 частей каучука.

не менее 24 ч, после чего определяли физические и термические свойства полученных вулканизированных каучуков.

Тестирование. Параметры вулканизации смесей определяли при 180 °С с использованием колебательного реометра SANTAM, модель SRT-200B (Иран), в соответствии с ASTM-D5289, ISO 6502: оптимальное время вулканизации (T_{90}), время подвулканизации (T_{s2}), минимальный крутящий момент (ML), максимальный крутящий момент (MH). Показатель скорости вулканизации (ПСВ) рассчитывали в соответствии с уравнением (1) [1]:

$$\text{ПСВ} = 100 / (T_{90} - T_{s2}) \quad (1)$$

Вязкость измеряли при 121 °С в односкоростном сдвиговом роторном вискозиметре по Муни (модель ML (1 + 4) SMV-200) в соответствии с DIN-53525, ISO-289 и ASTM-D-1646. Результаты приводили в единицах Муни (MU). Предел прочности, модуль Юнга и относительное удлинение при разрыве определяли в соответствии с ASTM-D-412. Вулканизаты анализировали с использованием универсальной тестовой машины H10KS с гантелевидными тестовыми образцами длиной 20 мм, шириной 4 мм и толщиной 2 мм. Для каждого типа резины были исследованы три тестовых образца и взяты средние из полученных величин.

Устойчивость к старению определяли при 70 °С в течение 7 дней в соответствии с ASTM-D-573. Также были определены величины параметров растяжения, относительного удлинения при разрыве и твердости до и после старения. Степень сохранения свойств определяли в соответствии с уравнением (2) [10]:

Сохранение свойства =

$$\frac{\text{Значение величины после состаривания}}{\text{Значение величины до состаривания}} \times 100 \quad (2)$$

Тестирование деформации при сжатии образцов резины проводили в соответствии с ASTM-D-395. Образцы сжимали до определенной толщины и нагревали в воздушном термостате при 70 °С в течение 22 ч. Твердость вулканизата измеряли согласно ASTM-D-2240–97 с использованием дуromетра Шора типа А производства Yingkou Testing Machine Co. В работе приведены значения твердости, полученные как средние из трех измерений в различных частях образца при комнатной температуре.

Износостойкость материалов измеряли на универсальной тестовой машине Instron при скорости ползуна 500 мм/мин в соответствии с ASTM-D-624. Стойкость к озону для образцов вулканизированного каучука в тестовой камере производства Dongguan Yuanyao Electronics Technology Co. Ltd. в соответствии с ASTM-D-1149.

Таблица 2. Параметры отверждения вулканизатов

Образец	T_{90} (ММ: СС ^а)	T_{S2} (ММ: СС)	T_{50} (ММ: СС)	ML, дН·м ^б	МН, дН·м	CRI, мин ⁻¹
НС-НК	00:46	00:26	00:33	2.00	21.53	500
РС-НК	00:43	00:25	00:31	1.12	24.47	555.5

^а ММ: СС – минуты: секунды

^б дН · м – дециНьютон · метр

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика отверждения. Отверждение вулканизированных частиц каучука сравнивается в табл. 2. Очевидно, что время подвулканизации T_{S2} , то есть время до начала вулканизации, и показатель надежности подвулканизации имеют близкие значения. Оптимальное время вулканизации T_{90} , величины скоростей вулканизации или оценка времени вулканизации при тестовой температуре были несколько ниже для РС-вулканизированного НК, что согласуется с несколько большим значением показателя скорости вулканизации (ПСВ). Минимальный крутящий момент ML в первом приближении связан с обрабатываемостью резины и был ниже для РС-вулканизированного НК. С другой стороны, максимальный крутящий момент МН, связанный с конечной плотностью сшивки, возникающей в процессе вулканизации, был выше для РС-вулканизированного НК.

Реологическое поведение. Параметры реологического поведения образцов вулканизированных каучуков приведены в табл. 3. Минимальная вязкость (MV) по данным вискозиметрии по Муни была выше для НС-вулканизированного НК по сравнению с РС-вулканизированным НК, преимущественно из-за длинных полимерных цепей серы, присутствующих в НС-вулканизированном НК.

Твердость. Результаты проверки твердости вулканизированных каучуков показаны на рис. 1. Изначально твердость с использованием теста по Барколу определяют для получения информации об отверждении материала. Согласно результатам этого теста, РС-вулканизированный НК тверже, чем НС-вулканизированный.

Таблица 3. Реологические свойства вулканизатов

Образец	Реологическое поведение		
	M_i^a (МУ ^б)	MV^c (МУ)	ML (МУ)
НС-НК	66.5	50.96	56.15
РС-НК	42.3	34.69	35.32

^а M_i – начальное значение по Муни

^б МУ – Единицы Муни

^с MV – минимальная вязкость

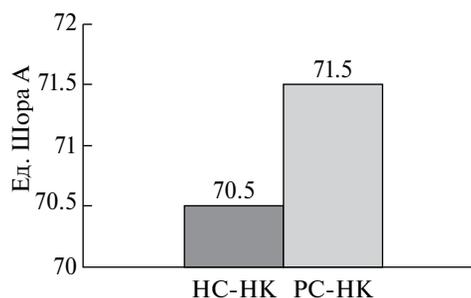


Рис. 1. Твердость вулканизатов.

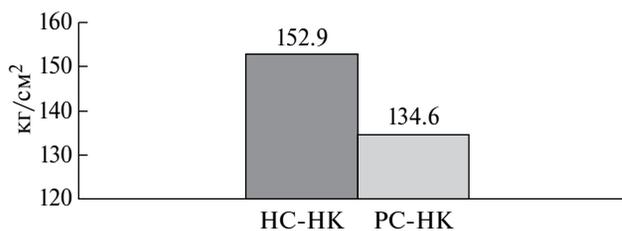


Рис. 2. Предел прочности на разрыв для вулканизатов.

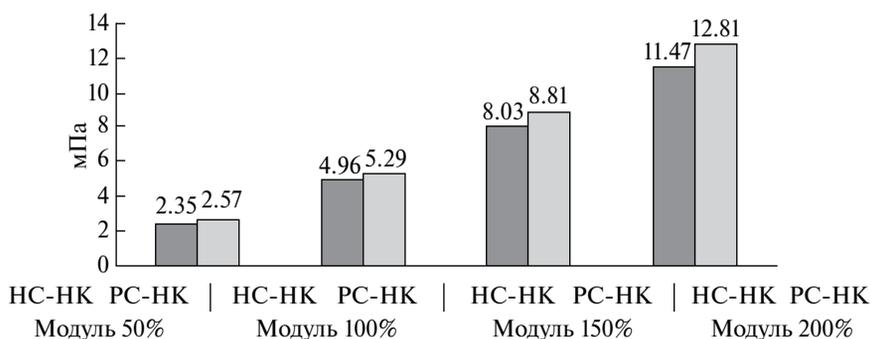
Предел прочности на разрыв. Результаты определения предела прочности на разрыв для образцов вулканизированных каучуков приведены в табл. 4 и 5. Кроме того, на рис. 2, 3 и 4 показаны результаты измерения прочности на разрыв, модуля Юнга и относительного удлинения при разрыве, соответственно. Величина предела прочности на разрыв может быть использована для характеристики итоговой степени отверждения, а также для грубой оценки скорости отверждения. Предел прочности на разрыв показывает собственно прочность образца, и в настоящей работе эта величина оказалась выше для НС-вулканизированного НК, предположительно из-за самоусиления. Модуль эластичности (модуль Юнга) является мерой жесткости материала. В настоящей работе видно, что модуль Юнга несколько выше для РС-вулканизированного НК, чем для НС-вулканизированного. Удлинение показывает, насколько образец может быть растянут, прежде чем произойдет его разрыв. В нашем случае НС-вулканизированный НК показал большее удлинение перед разрывом.

Таблица 4. Результаты определения модулей для НС-вулканизированного НК

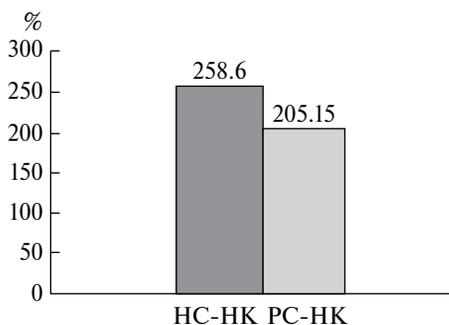
Удлинение, %	Давление, кг/мм ²	Уширение, мм	Сила, кг/с	Результаты
258.6	1.53	51.72	13.63	Максимум
50	0.24	10	2.14	Модуль 50%
100	0.50	20	4.51	Модуль 100%
150	0.82	30	7.31	Модуль 150%
200	1.17	40	10.43	Модуль 200%

Таблица 5. Результаты определения модулей для РС-вулканизированного НК

Удлинение, %	Давление, кг/мм ²	Уширение, мм	Сила, кг/с	Результаты
205.15	1.35	41.03	11.53	Максимум
50	0.26	10	2.25	Модуль 50%
100	0.53	20	4.62	Модуль 100%
150	0.90	30	7.70	Модуль 150%
200	1.31	40	11.2	Модуль 200%

**Рис. 3.** Модуль эластичности для вулканизатов.

Старение. Результаты исследования старения образцов вулканизированных каучуков и относительное сохранение свойств приведены в табл. 6 и 7, соответственно; на рис. 5 показаны параметры старения. Старение представляет собой важное свойство, связанное с долговечностью материалов. Исследования, проведенные до и после состаривания, показывают большие изменения, имеющие место для НС-вулканизированных НК по сравнению с РС-вулканизированными.

**Рис. 4.** Относительное удлинение при разрыве для вулканизатов.

Испытание на разрыв. Результаты испытания на разрыв образцов вулканизированных каучуков показаны на рис. 6. Обычно результаты испытания на разрыв приводятся как сила, необходимая для разрыва образца с использованием машины для определения предела прочности в контролируемых условиях. Согласно полученным данным, вышеупомянутая величина силы была выше для НС-вулканизированного НК, что указывает на его большую гибкость.

Сжатие образцов. Результаты тестирования деформации при сжатии образцов вулканизированных каучуков показаны на рис. 7. Цель тестирования заключается в измерении способности образца резины сохранять свои эластичные свойства после сжатия в течение длительного времени при повышенных температурах. Результаты этого теста показывают, что РС-вулканизированный НК обладает меньшей сжимаемостью, чем НС-вулканизированный, что указывает на высокое сопротивление деформации. Это дает хорошие потенциальные возможности использования этого материала в качестве уплотнителя.

Таблица 6. Старение образцов вулканизированных НК

Твердость, ед. Шора А	Удлинение, %	Давление, кг/мм ²	Уширение, мм	Сила, кг/с	Образец
71.5	174	1.00	34.8	8.82	НС-НК
70.5	166.3	1.07	33.27	9.38	РС-НК

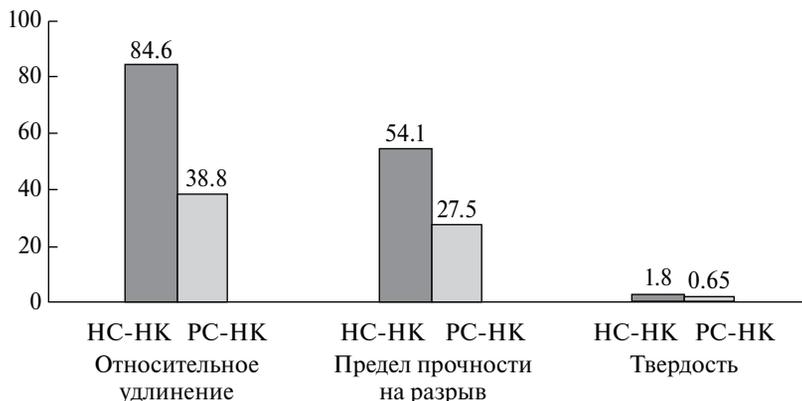


Рис. 5. Свойства вулканизатов до и после старения.

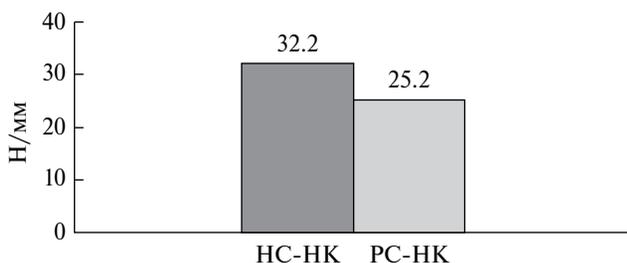


Рис. 6. Сила, необходимая для разрыва образцов.

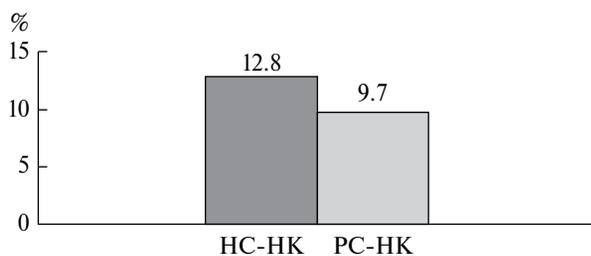


Рис. 7. Результаты тестирования деформации при сжатии вулканизатов.

Таблица 7. Степень сохранения свойств

Образец	Удлинение, %	Предел прочности на разрыв, %
НС-НК	67	65
РС-НК	81	80

Стойкость к озону. Стойкость к O₃ используется как мера способности материала сопротивляться износу в окружающей среде и проводится в озонной тестовой камере. Согласно полученным результатам, оба образца вулканизатов разрушались при 200 ppm озона в течение 24 ч, что не позволяет провести сравнение.

Сравнение свойств НК, подвергнутого вулканизации с использованием двух модификаций серы, позволяет заключить, что НС имеет высокий потенциал к использованию для вулканизации с целью приготовления определенных типов эластомеров. Свойство самоусиления натурального каучука дает вулканизат с улучшенными физическими свойствами и термической стойкостью, который может оказаться более подходящим в некоторых областях применения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dick J.S.* / Basic Rubber Testing: Selecting Methods for a Rubber Test Programme (ASTM International Publishing, USA, 2003).
2. *Phinyocheep P.* / Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber. New York: Elsevier, 2014.
3. *Groover M.P.* / Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials Processes, and Systems. John Wiley & Sons, U.S, 2002.
4. *Bolgar M., Hubball J., Groeger J., Meronek S.*, Handbook for the Chemical Analysis of Plastic and Polymer Additives. CRC Press Inc. Publishing, USA, 2008.
5. *Hall C.* / Polymer Materials. 2nd Ed. London: Macmillan Education Publishing, 1989.