

УДК 678.028

## ВЛИЯНИЕ ТИПА ВУЛКАНИЗИРУЮЩЕГО АГЕНТА НА ФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО И НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

© 2018 г. Н. Shahrapour\*

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

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

Поступила в редакцию 10.04.2017 г.

Для вулканизации бутадиен-стирольного (БСК) и натурального каучука использованы две аллотропные модификации серы – полимерная сера (нерастворимая, НС) и ромбическая сера (РС) – и проведено изучение свойств полученных при этом резин. Согласно полученным результатам, оптимальное время вулканизации для обоих типов каучуков было получено с использованием РС, а испытание на сжатие приводило к близким результатам. Относительно таких характеристик как предел прочности, вязкость по Муни и тест на старение использование НС серы давало лучшие результаты. Твердость и прочность на разрыв для БСК были аналогичны для обоих способов вулканизации, а для НК лучшие результаты были получены с использованием нерастворимой серы. Испытание в озонной камере давало сходные результаты для обоих вулканизирующих агентов. С учетом полученных результатов, а также принимая во внимание малое выцветание серы (частичную диффузию ее к поверхности расплавленного каучука с последующей кристаллизацией на поверхности при снижении температуры) использование полимерной серы может быть предпочтительнее для резиновой промышленности.

**Ключевые слова:** вулканизация, сера, термические свойства, резина, бутадиен-стирольный каучук.

**DOI:** 10.1134/S002824211804024X

Исторически эластомеры имеют большое количество коммерческих областей применения благодаря своим механическим свойствам, главным образом – эластичности и способности восстанавливать форму после механических деформаций. Для увеличения прочности и улучшения других свойств каучук вулканизируют с использованием серы, ускорителей вулканизации и активаторов [1]. Каучук в сыром виде не тянется, липнет и начинается разлагаться через несколько дней. Резиновая промышленность, по сути, началась в 1839 году, когда Чарльз Гудьир открыл процесс вулканизации. Резина является неотъемлемым компонентом современной промышленной экономики [2, 3]. Молекулы каучука образуют характерные связи в присутствии определенных реагентов, в результате чего формируется трехмерная сетка ковалентных, внутри- и межмолекулярных связей различной природы и плотности [4–6]. В общем случае процесс заключается в нагревании каучука в присутствии серосодержащих сшивающих агентов. Степень сшивки имеет решающее влияние на характеристики набухания сшитой системы [7]. Сшивка приводит к увеличению прочности при растяжении и уменьшает долю постоянных деформаций, остающихся после снятия прило-

женного усилия. Это обычно связывают с образованием сшитой молекулярной структуры [8]. Вулканизирующий агент взаимодействует с ненасыщенными полиизопреновыми цепями в НК, формируя сшивки, химически соединяющие молекулы вместе в определенных точках по всему объему полимера. Это необходимая стадия при получении материалов со свойствами эластомера, поскольку наличие сшивок обеспечивает эластичное восстановление материала при приложении значительной деформации. При вулканизации натурального каучука с использованием серы сшивки могут включать в себя один, два или больше атомов серы в зависимости от условий вулканизации и используемого реагента. Не вулканизованный натуральный каучук, хотя и достаточно мягок, проявляет некоторые свойства эластомера даже несмотря на отсутствие достаточного количества химических сшивок [9]. В отличие от натурального каучука, при вулканизации бутадиен-стирольного каучука, представляющего собой сополимер, образование сшивок происходит несколько медленнее и, следовательно, требует больших количеств ускорителя вулканизации и меньших количеств серы. Это связано преимущественно с меньшим количеством двойных связей,

**Таблица 1.** Составы смесей, используемые в работе

Химические ингредиенты	Количество (с. ч. <sup>a</sup> )	
	НС	РС
Каучук (НК и БСК)	100	100
Стеариновая кислота	1	1
ZnO	3	3
TBBS	1	1
Нерастворимая сера (НС)	2	—
Ромбическая сера (РС)	—	2

<sup>a</sup> с. ч. = частей на сто частей каучука.

ответственных за образованием химических связей с серой. Нелинейная молекулярная структура БСК также приводит к более низким возможностям сшивки [10]. Сера представляет собой наиболее часто используемый вулканизирующий агент для получения резины общего назначения [11]. Элементарная сера является твердой при температуре окружающей среды и существует в кристаллическом и аморфном виде. Кристаллическая сера может иметь различные формы, наиболее распространенными из которых являются ромбическая и моноклинная. Ромбическая сера (РС) представляет собой стабильную аллотропную модификацию элемента при комнатной температуре. Если ромбическую серу нагреть до температуры выше 95°C, она переходит в моноклинную. В диапазоне температур от 95 до 115°C моноклинная сера является доминирующей структурной формой. Аморфная сера образуется, когда жидкая сера, нагретая до повышенных температур, быстро охлаждается. Аморфная сера медленно переходит в кристаллическую форму при комнатной температуре [12–14].

Полимерная сера коммерчески производится в виде нерастворимой серы (НС) и используется в резиновой промышленности для вулканизации натурального и синтетического каучука, поскольку позволяет избежать выцветания серы из резиновой смеси, что наблюдается при использовании S<sub>8</sub>. Полимерная сера марки Crystex<sup>TM</sup> производится путем охлаждения горячих паров серы в жидком сероуглероде под давлением с последующей стабилизацией полимера для предотвращения спонтанной деполимеризации, фильтрацией и высушиванием в атмосфере азота [15]. Целью настоящей работы является сравнение термических и физических свойств стандартных резин, используемых в промышленности (НК-БСК), полученных с применением различных вулкани-

зирующих агентов (НС–РС). Таким образом, может быть выбран наилучший вулканизирующий агент, позволяющий улучшить процесс вулканизации в промышленности.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы.** Натуральный каучук марки SCR 5 был приобретен в компании Yunnan Natural Rubber Industry Co., Ltd, Канминг, Китай. Бутадиенстирольный каучук марки SBR 1502 был приобретен у BST Elastomers Co., Ltd. Ромбическая сера, стеариновая кислота и оксид цинка получены в Chemmin Co. Ltd. N-трет-бутил-2-бензотиазол сульфенамид (Santocure-TBBS) приобретен у Reliance Technochem Co. Нерастворимая сера получены у Eastman Chemical Co. Ltd.

**Приготовление компонентов.** Тестовые материалы (вулканизированные каучуки) готовили как показано в табл. 1.

В соответствии с методом АСТМ Д-3182 исходные сырые каучуки размельчали в лабораторной 2-х шариковой мельнице (LabTech, модель LRM 150, Таиланд) в течение 10 мин при 50°C. Вулканизирующая смесь состояла из TBBS и ZnO, которые добавляли, чтобы получить шитую резину. Различные формы серы добавляли к образцам НК и БСК, после чего смеси перемешивали еще 10 мин для проведения вулканизации. После окончания смешивания резину извлекали из миксера и размельчали до размера гранул порядка 2 мм. Компоненты хранили при комнатной температуре в течение не менее 24 ч до испытаний их физических и термических свойств.

**Тестирование.** Параметры вулканизации смесей определяли при 180°C с использованием колебательного реометра (MDR) (модель SRT-200B) в соответствии с АСТМ-Д-5289, ISO-6502. Оптимальное время вулканизации ( $t_{90}$ ), время подвулканизации ( $ts_2$ ), минимальный крутящий момент ( $M_L$ ), максимальный крутящий момент ( $M_H$ ) и показатель скорости вулканизации (ПСВ) рассчитывали в соответствии с уравнением (1) [16]:

$$\text{ПСВ} = 100 / (T_{90} - T_{S2}). \quad (1)$$

Предел прочности, модуль Юнга и относительное удлинение при разрыве определяли в соответствии с АСТМ-Д-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.

Твердость вулканизата измеряли согласно АСТМ-Д-2240–97 с использованием дюрометра Шора типа А производства Yingkou Testing Machine

Таблица 2. Характеристики вулканизатов

Образец	Характеристики вулканизации						
	T <sub>90</sub> (ММ:СС <sup>а</sup> )	TS <sub>2</sub> (ММ:СС)	T <sub>10</sub> (ММ:СС)	T <sub>50</sub> (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
НС-НК	00:46	00:26	00:26	00:33	2.00	21.53	500
РС-НК	00:43	00:25	00:25	00:31	1.12	24.47	555.5

<sup>а</sup> ММ:СС = минуты:секунды.

<sup>б</sup> дН м = дециНьютон метр.

Со. В работе приведены значения твердости, полученные как средние из трех измерений в различных частях образца при комнатной температуре.

Устойчивость к старению определяли при 70°C в течение 7 дней в соответствии с АСТМ-Д-573. Так-

же были определены величины параметров растяжения, относительного удлинения при разрыве и твердости до и после старения. Степень сохранения свойства определяли в соответствии с уравнением (2) [17]:

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

Вязкость резин измеряли при 121°C в одноосном сдвиговом роторном вискозиметре по Муни (модель ML (1 + 4) SMV-200) в соответствии с DIN-53525, ISO-289 и АСТМ-Д-1646. Результаты приводили в единицах Муни (МУ).

Тестирование деформации при сжатии образцов резины проводили в соответствии с АСТМ-D-395. Образцы сжимали до определенной толщины и нагревали в воздушном термостате при 70°C в течение 22 ч.

Износостойкость материалов измеряли на универсальной тестовой машине Instron при скорости ползуна 500 мм/мин в соответствии с АСТМ-Д-624.

Стойкость к озону для образцов вулканизированного каучука определяли в тестовой камере производства Dongguan Yuanyao Electronics Technology Co. Ltd. в соответствии с АСТМ-D-1149.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Характеристика вулканизации.** Данные по отверждению вулканизированных частиц каучука приведены в табл. 2. Оптимальное время вулканизации T<sub>90</sub> является мерой скорости вулканизации или оценкой времени вулканизации при тестовой температуре. Эта величина для РС-вулканизированного БСК была несколько выше, а для системы на основе натурального каучука оптимальное время РС-вулканизации НК было не-

сколько ниже, что согласуется с несколько большим значением показателя скорости вулканизации (ПСВ). Время подвулканизации T<sub>S2</sub>, то-есть время до начала вулканизации, представляет собой показатель надежности подвулканизации и является мерой формирования поперечных швов. Это величина велика для РС-вулканизированного БСК и близка к таковой для вулканизации натурального каучука. Минимальный крутящий момент M<sub>L</sub> в первом приближении связан с обрабатываемостью резины, и он был ниже для РС-вулканизированного БСК, а для систем с НК был ниже для РС-вулканизированного НК. С другой стороны, максимальный крутящий момент M<sub>H</sub>, связанный с конечной плотностью сшивки в процессе вулканизации, был выше для РС-вулканизированного БСК и РС-вулканизированного НК.

В общем случае результаты этого теста показывают, что ромбическая сера дает несколько иные результаты и может быть лучшим вулканизирующим агентом для обоих типов каучука.

**Предел прочности на разрыв.** Результаты определения предела прочности на разрыв для образцов вулканизированных каучуков приведены в табл. 3 и 4. Величина предела прочности на разрыв может быть использована для характеристики итоговой степени вулканизации, а также для грубой оценки скорости вулканизации. Предел прочности на разрыв показывает собственно

**Таблица 3.** Результаты определения модуля Юнга для НС-вулканизированного БСК (1) и НС-вулканизированного НК (2)

Результат	Сила, кгс		Уширение, мм		Давление, кг/мм <sup>2</sup>		Удлинение, %	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Максимум	14.68	13.63	34.76	51.72	1.62	1.53	173.82	258.6
Модуль 50%	3.02	2.14	10	10	1.33	0.24	50	50
Модуль 100%	7.12	4.51	20	20	0.78	0.50	100	100
Модуль 150%	12.19	7.31	30	30	1.34	0.82	150	150
Модуль 200%	—	10.43	—	40	—	1.17	—	200

**Таблица 4.** Результаты определения модуля Юнга для РС-вулканизированного БСК (3) и РС-вулканизированного НК (4)

Результат	Сила, кгс		Уширение, мм		Давление, кг/мм <sup>2</sup>		Удлинение, %	
	3	4	3	4	3	4	3	4
Максимум	15.28	11.53	33.72	41.03	1.70	1.35	168.6	205.15
Модуль 50%	2.9	2.25	10	10	0.32	0.26	50	50
Модуль 100%	7.10	4.62	20	20	0.79	0.53	100	100
Модуль 150%	12.97	7.70	30	30	1.44	0.90	150	150
Модуль 200%	—	11.2	—	40	—	1.31	—	200

прочность образца, и в настоящей работе эта величина оказалась выше для РС-вулканизированного БСК, чем для НС-вулканизированного БСК, а в группе НК более прочным оказался образец НС-вулканизированного НК, преимущественно в результате самоуплотнения.

Модуль эластичности (модуль Юнга) является мерой жесткости материала. В нашем случае можно видеть, что модуль Юнга несколько ниже для НС-вулканизированного БСК при модуле 150%, а для РС-вулканизированного НК величина модуля Юнга несколько выше, чем для НС-вулканизированного. Удлинение показывает, на-

сколько образец может быть растянут прежде, чем произойдет его разрыв. В нашем случае НС-вулканизированный БСК показал большее удлинение перед разрывом, при использовании НК большее удлинение продемонстрировал НС-вулканизированный образец. В целом, степень кристаллизации в образце натурального каучука может влиять на результат этого теста.

**Твердость.** Результаты проверки твердости вулканизированных каучуков показаны в табл. 5. Твердость образцов вулканизированного каучука измеряют по вдавлению в материал специального индентора. Согласно результатам этого теста, РС-вулканизированный БСК и НС-вулканизированный БСК имеют сходные значения твердости. Для группы образцов НК–РС-вулканизированный НК оказался тверже, чем НС-вулканизированный.

**Старение.** Результаты исследования старения образцов вулканизированных каучуков и относительное сохранение свойств приведены в табл. 6 и 7 соответственно, а на рис. 1 и 2 показано сравнение происходящих изменений. Старение представляет собой важное исследование, связанное с

**Таблица 5.** Результаты определения твердости

Образец	Твердость, ед. Шора А
НС-БСК	78
РС-БСК	78.2
НС-НК	70.5
РС-НК	71.5

Таблица 6. Старение образцов

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

долговечностью материалов. Результаты исследования показывают, что большие изменения имеют место для НС-вулканизированных БСК по сравнению с РС-вулканизированными. Для образцов на основе НК ситуация аналогична.

**Реологическое поведение.** Параметры реологического поведения образцов вулканизированных каучуков приведены в табл. 8. Минимальная вязкость (MV) по данным вискозиметрии по Муни была выше для НС-вулканизированного БСК по сравнению с РС-вулканизированным БСК, а его сопротивление потоку мало, что происходит преимущественно из-за длинных полимерных цепей серы, присутствующих в НС-вулканизированном БСК и раскрывающихся при нагревании. Кроме того, для НС-вулканизированного НК соответствующая величина была выше, чем для РС-вулканизированного НК, также из-за длинных полимерных цепей серы в составе НС-вулканизированного НК.

**Сжатие образцов.** Результаты тестирования деформации при сжатии образцов вулканизированных каучуков показаны в табл. 9. 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 БСК и РС-вулканизированный НК обладают меньшей сжимаемостью, чем НС-вулканизированный БСК и НС-вулканизированный НК, что указывает на высокое сопротивление деформации. Это дает хорошие потенциальные возможности использования этих материалов в качестве уплотнительных.

**Испытание на разрыв.** Результаты испытания на разрыв образцов вулканизированных каучуков показаны в табл. 10. Разрыв резины – это механический процесс разрушения, который начинается, когда силы, источником которых является разрез, дефект или деформация, приложены к одной области. Обычно результаты испытания на разрыв приводятся в виде значения силы, необходимой для разрыва образца с использованием ма-

шины для определения предела прочности в контролируемых условиях. Согласно полученным данным, вышеупомянутая величина силы была примерно одинакова для всех образцов БСК, а

Таблица 7. Степень сохранения свойств

Образец	Удлинение, %	Предел прочности на разрыв, %
НС-БСК	71	77
РС-БСК	83	86
НС-НК	67	65
РС-НК	81	80

Таблица 8. Реологическое поведение вулканизированных каучуков

Образец	Реологическое поведение		
	Mi <sup>a</sup> , MU	MV <sup>b</sup> , MU <sup>d</sup>	ML <sup>c</sup> , MU
НС-БСК	101.4	63.98	64.01
РС-БСК	83.4	63.11	63.20
НС-НК	66.5	50.96	56.15
РС-НК	42.3	34.69	35.32

<sup>a</sup> Mi = начальное значение по Муни.

<sup>b</sup> MV = Единицы Муни.

<sup>c</sup> ML = минимальная вязкость.

<sup>d</sup> MU = Единицы Муни.

Таблица 9. Результаты тестирования деформации при сжатии вулканизатов

Образец	Сжатие, %
НС-БСК	6.8
РС-БСК	6.3
НС-НК	12.8
РС-НК	9.7

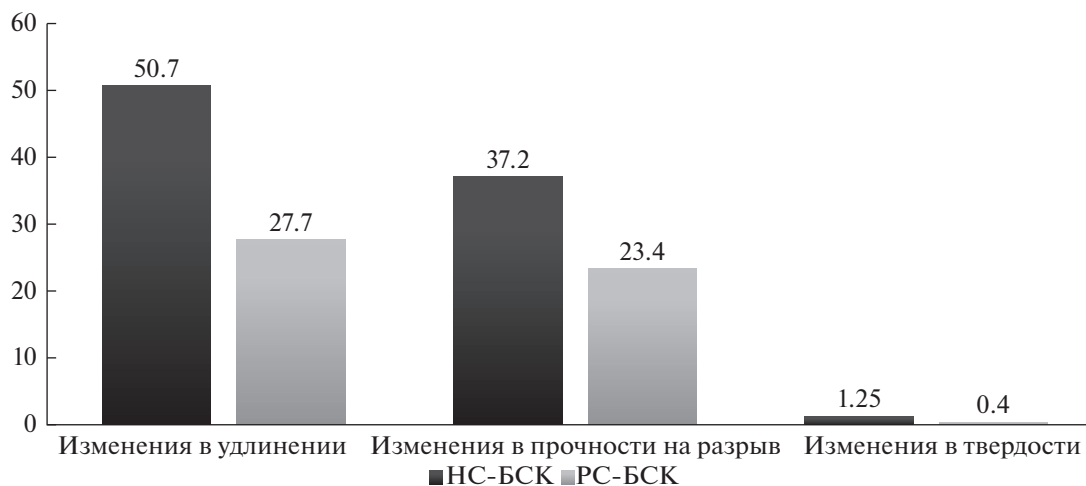


Рис. 1. Изменения свойств вулканизированных образцов БСК после состаривания.

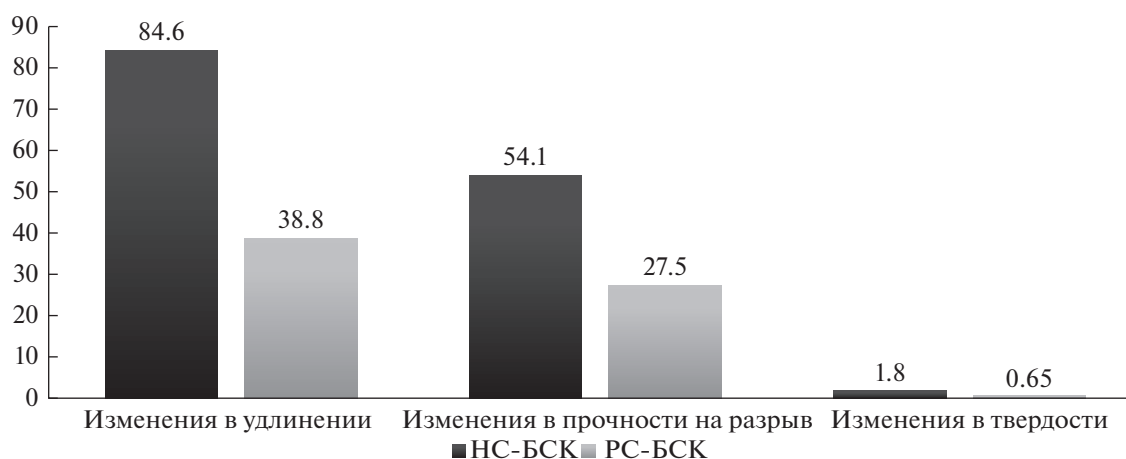


Рис. 2. Изменения свойств вулканизированных образцов натурального каучука после состаривания.

для НК была выше для HC-вулканизированного НК, что указывает на его большую гибкость.

**Стойкость к озону.** Стойкость к озону ( $O_3$ ) используется, как мера способности материала сопротивляться износу в окружающей среде, и проводится в озонной тестовой камере. Согласно полученным результатам, оба образца вулканизатов, полученные с использованием различных

форм серы, разрушались при 200 ppm озона в течение 24 ч, что не позволяет провести сравнение.

Типы каучуков и вулканизирующих агентов, использованные в настоящей работе, представляют собой наиболее часто используемые в промышленности. Целью настоящей работы было сравнение термических и физических свойств БСК и НК, вулканизированных с использованием различных форм серы. Было обнаружено, что HC, которая характеризуется меньшим выцветанием по сравнению с PC, дает более гибкий продукт и может больше подойти для литья под давлением, в то время как каучуки, вулканизированные PC, являются менее гибкими в связи с более короткими серными мостиками. С учетом этих результатов, HC может являться полезным вулканизирующим агентом в резиновой промышленности и может использоваться для дальнейшего развития продукции.

Таблица 10. Испытание вулканизатов на разрыв

Образец	Разрыв, кН м <sup>-1</sup>
HC-BCK	22.2
PC-BCK	22.3
HC-NK	32.2
PC-NK	25.2

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Coran A.V., Patel R.P.* // Rubber Chemistry and Technology. 1983. V. 56. № 1. P. 210.
2. *Dick J.S.* Basic Rubber Testing: Selecting Methods for a Rubber Test Programme, ASTM International Publishing, USA, 2003. p. 35.
3. Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber, Ed. by S. Kohjiya, Y. Ikeda. Woodhead Publishing, Elsevier: New York, 2014.
4. *Susamma A. P., Mini V.T.E., Kuriakose A.P.* // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 79. № 1. P. 1.
5. *Debnath S.C., Basu D.K.* // Kautschuk und Gummi: Kunststoffe, 1992. Bd. 45. № 11. P. 934.
6. *Debnath S.C., Mandal S.K., Basu D.K.* // J. Appl. polymer Sci. 1995. V. 57. № 5. P. 555.
7. *Bolgar M., Hubball J., Groeger J., Meronek S.* Handbook for the Chemical Analysis of Plastic and Polymer Additives, CRC Press Inc. Publishing, USA, 2008. p. 27.
8. *Chakraborty S.K., Bhowmick A.K., De S.K.* // Taylor & Francis. 2007. V. 21. № 2. P. 313.
9. *Hall C.* Polymer Materials, 2<sup>nd</sup> Ed, Macmillan Education Publishing, London, 1989. p. 243.
10. *Aprem A.S., Thomas S., Joseph K., Barkoula N.M., Kocsis J.K.* // J. Elastomers Plast. 2003. V. 35. № 1. P. 29.
11. *Crowther B.G.* Handbook of Rubber Bonding, Rapra Technology Ltd., England, 2003. p. 146.
12. *Meyer B.* Elemental sulfur. American Chemical Society, USA, 1976. p. 367.
13. *Chao J.* // Hydrocarbon Processing. 1980. P. 217.
14. *Shuai X., Meisen A.* // Oil & Gas Journal. 1995. P. 50.
15. *Steudel R.* Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds I. Springer Heidelberg Publishing: Germany, 1965. p. 53.
16. Rubber Nano Blends: Preparation, Characterization and Applications. Ed. by G. Marković, P. M. Visakh. Springer International Publishing, 2017, p. 287.
17. *Hollaway L.C., Chryssanthopoulos M.K., Moy S.S.* Advanced Polymer Composites for Structural Applications in Construction, Woodhead Publishing Ltd. England, 2004. p. 35.