

УДК 678.43

## ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КАУЧУКОВИХ КОМПОЗИЦІЙ, ВУЛКАНІЗОВАНИХ ПОЛІМЕРНОЮ СІРКОЮ

З. О. ЗНАК, Р. Р. ОЛЕНИЧ

*Національний університет "Львівська політехніка"*

Досліджено фізико-хімічні властивості гум, вулканізованих полімерною та ромбічною сіркою, та встановлено структурні параметри їх вулканізаційних сіток. Показано, що вулканізати на основі полімерної сірки, яка отримана плазмохімічним розкладом сірководню, за головними фізико-хімічними і фізико-механічними показниками переважають гуми, вулканізовані ромбічною сіркою. Виявлено, що міграція сірки на поверхню гум, вулканізованих полімерною сіркою, не відбувається.

**Ключові слова:** полімерна сірка, плазмоліз сірководню, каучук, вулканізація, вулканізаційна сітка, міграція сірки.

Експлуатаційні характеристики (здатність сприймати динамічні навантаження у різних площинах, пружність та еластичність), надійність та довговічність автомобільних та авіаційних шин, а також інших відповідальних гумово-технічних виробів (ущільнювачі гідроприводів механізмів, вібропрокладки тощо) залежать від багатьох чинників, а саме: рівномірність зшивок між макромолекулами каучуку в об'ємі виробу; повнота використання зшивного агента – сірки – під час вулканізації; адгезія (конфекційність) як між окремими деталями гумово-технічних виробів, так і каучуком та армувальними матеріалами всередині окремих гумових деталей або виробу. Високі конфекційні властивості гумово-технічних виробів на основі каучуків, наприклад, синтетичних бутадієнових (СКД), забезпечують, застосовуючи як вулканізатор полімерну сірку (ПС) [1].

В Україні потребу в ПС задовольняють виключно завдяки імпорту. Через її високу вартість замість неї частково або повністю використовують мелену ромбічну сірку (РС). Перевагою такої сірки є низька вартість, але, водночас, вона як вулканізуючий агент має низку недоліків – гірше змішується з каучуковою композицією (КК), внаслідок чого рівномірність її розподілу в масі є гіршою, ніж ПС. Окрім того, ступінь використання РС під час утворення вулканізаційних зшивок є меншою. Тому сірка, яка не прореагувала, дифундує на поверхню виробу – "вицвітає", що різко погіршує адгезійні властивості поверхні і, як наслідок, ускладнює формування багаточарових виробів [2]. Для поліпшення адгезії сірку з поверхні деталі вилучають розчинником, наприклад бензином, а це суттєво знижує технологічність процесу, підвищує пожежо- та вибухонебезпечність виробництва, погіршує умови праці тощо.

Розроблено технологію отримання полімерної сірки принципово новим способом – плазмохімічним розкладом сірководню [3], який належить до багатотоннажних відходів процесів очищення газів від  $H_2S$  у коксохімічній, нафтопереробній та газовидобувній галузях. Властивості отриманої ПС як вулканізатора та відповідних вулканізацій досі не вивчено.

Мета роботи – дослідити фізико-хімічні і фізико-механічні властивості гум, вулканізованих ПС, отриманою плазмохімічним розкладом сірководню, та порівняти їх з властивостями промислових вулканізацій на основі РС.

---

Контактна особа: З. О. ЗНАК, e-mail: znak\_zo@ukr.net

**Методики.** Для порівняння властивостей гум, одержаних зі застосуванням різних модифікацій сірки (полімерної та ромбічної), готували КК (mass%): каучук СКД (ТУ 2294-100-05766801-2003) – 40; сірка – 3; цинку оксид (ГОСТ 202-84) – 5; перекис лаурилу (ініціатор) – 1. На цьому етапі досліджень наповнювачі (сажу, каолін тощо) до складу каучукових композицій не вводили.

Для вулканізації використовували дві модифікації сірки: ромбічну мелену (ДСТУ 2179-93 “Сірка мелена для гумових виробів та каучуків”) та полімерну, одержану плазмохімічним розкладом сірководню [4, 5]. За головними показниками (вміст нерозчинної модифікації, зольність, кислотність) вона відповідала ТУ 113-23-01-7-87 “Сірка полімерна” та зарубіжним аналогам – “Polsinex 20” (Польща); дисперсність обох видів сірки 0,014...0,045 mm.

ПС отримували конденсацією пари, яка утворена внаслідок плазмолізу сірководню, у конденсаторах двох типів – поверхневому (полімеризація сірки відбувалась на поверхні, яку контролювано охолоджували) та об’ємному (полімеризація сірки в об’ємі охолоджувального середовища) [6].

КК готували на вальцях за температури 343...348 К і загальноприйнятих режимів (послідовності введення інгредієнтів і тривалості) змішування. КК вулканізували 20 min за температури 413±2; 40 і 70 min за 436±2 К. Для досліджень з листа гуми товщиною 2±0,1 mm за допомогою штампа вирізали зразок у вигляді лопатки. Фізико-механічні властивості гум ( $l_b$  – видовження на момент розривання, mm;  $\sigma_b$  – умовна міцність, МПа;  $\epsilon_b$  – відносне видовження, %;  $\theta$  – залишкова деформація після розривання, %;  $H$  – твердість за Шором, conv. unit) досліджували на універсальній випробувальній машині “Као Тієн” (модель RT-601U) з використанням твердоміра та консистометра Геплера. За отриманими результатами визначили основні параметри вулканізації та вулканізаційної сітки гум ( $K_v$  – коефіцієнт вулканізації;  $E$  – рівноважний модуль високоеластичності;  $M_m$  – середня молекулярна маса між вузлами сітки;  $\nu$  – ступінь зшивання;  $\mu$  – густина зшивання).

Вміст у гумі вільної сірки, яка не вступила у реакцію вулканізації, визначали методом екстракції (екстрагент – ацетон). Поверхні зразків гум на наявність сірки, яка продифундувала із внутрішніх областей, аналізували рентгенофазовим методом (дифрактометр ДРОН-2,0;  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання) та мікроскопуванням. Дифрактограми вивчали за рентгенографічними даними X-ray diffraction date cards, ASTM. Мікроскопування здійснювали за допомогою металографічного мікроскопа з окуляром-камерою “Kosom” КСС-340, комутованою з персональним комп’ютером; зображення обробляли, використовуючи комп’ютерну програму “Vegas Video 3,0”.

**Результати та їх обговорення.** Фізико-механічні показники гум, вулканізованих полімерною та ромбічною модифікаціями сірки, наведено у табл. 1.

Як бачимо, застосування як вулканізатора ПС (не залежно від типу конденсатора, в якому її отримано) порівняно з РС, сприяє збільшенню таких показників як видовження на момент розривання ( $l_b$ ) та відносне видовження ( $\epsilon_b$ ) і зменшенню залишкової деформації зразка після розривання ( $\theta$ ). Так, вулканізація полімерною сіркою за температури 446 К збільшує  $l_b$  і  $\epsilon_b$  у 1,82–2,28 та 2,10–2,63 рази відповідно, порівняно із РС. Це означає, що вулканізація каучуку полімерною сіркою дає змогу збільшити еластичність і пружність гум, тобто поліпшити їх здатність сприймати статичні та динамічні навантаження на стиснення, розтяг і зсув. Введення до складу КК наповнювачів призведе до деякого зменшення різниці між показниками для гум, вулканізованих різними видами сірки, але перевага вулканізаторів на основі ПС залишиться істотною.

Збільшення тривалості вулканізації (за 413 К) від 40 до 70 min призводить до несуттєвого зростання абсолютних значень величин  $l_b$  і  $\epsilon_b$ , та водночас змен-

шення відношення цих показників для гум на основі різних модифікацій сірки. Підвищення температури вулканізації спричиняє також зменшення залишкової деформації після розриву ( $\theta$ ), що свідчить про збільшення еластичності гум.

**Таблиця 1. Фізико-механічні показники гум, вулканізованих ромбічною та полімерною модифікаціями сірки**

№ зразка	Речовина-вулканізатор (тип конденсатора, в якому одержано полімерну сірку)	Умови вулканізації		$l_b$ , mm	$\sigma_b$ , МПа	$\epsilon_b$ , %	$\theta$ , %	$H$ , conv. unit
		$T$ , К	$\tau$ , min					
1	Ромбічна сірка *	446	20	95	18,3	375	33	18...22
2	Полімерна сірка (поверхневий)	446	20	173	13,7	765	24	12...16
3	Ромбічна сірка	413	40	164	11,2	720	32	16...18
4	Полімерна сірка (поверхневий)	413	40	214	8,9	970	26	8...13
5	Ромбічна сірка	413	70	118	16,6	490	30	19...23
6	Полімерна сірка (поверхневий)	413	70	162	15,1	710	16	14...16
7	Ромбічна сірка	446	20	92	18,9	360	35	19...22
8	Полімерна сірка (об'ємний)	446	20	178	15,1	790	23	11...14
9	Ромбічна сірка	413	40	156	11,4	680	46	9...11
10	Полімерна сірка (об'ємний)	413	40	204	8,1	920	36	4...7
11	Ромбічна сірка	413	70	105	17,0	425	29	19...20
12	Полімерна сірка (об'ємний)	413	70	186	14,3	820	21	11...14
13	Ромбічна сірка	446	20	93	18,4	365	37	19...23
14	Полімерна сірка (об'ємний)	446	20	212	15,9	960	23	9...13
15	Ромбічна сірка	413	40	164	10,5	720	42	9...13
16	Полімерна сірка (об'ємний)	413	40	236	9,3	1080	31	3...4

\* Товарна ромбічна сірка за ДСТУ 2179-93 "Сірка мелена для гумових виробів та каучуків".

Для зразків розраховано коефіцієнти вулканізації та параметри вулканізаційних сіток (табл. 2).

Методом екстракції встановлено, що лише 65...70% РС бере участь у вулканізації каучуку, тоді як полімерної – не менше 95%. Завдяки цьому коефіцієнт вулканізації, розрахований як відношення маси зв'язаної сірки до маси каучуку, у разі застосування ПС більший на 17...40%, ніж за використання РС. Сірка, яка не прореагувала з макромолекулами каучуку, мігрує на поверхню вулканізату. Вже через одну-дві доби на поверхні зразка гуми, вулканізованої РС, з'являється видимий блискучий наліт, частинки якого за збільшення мають вигляд кристалів з чіткими гранями та площинами (рис. 1а). Розмір частинок коливається в межах від 10×5 до 60×45  $\mu\text{m}$ , а їх кількість на різних ділянках виробу становить від 300 до 500 на 1  $\text{cm}^2$ .

Таблиця 2. Структурні параметри вулканізаційної сітки гум

Пара- метр	№ зразка															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
$K_v, \%$	2,19	2,96	2,41	2,69	2,21	3,10	2,61	3,41	2,29	3,21	2,23	2,95	–	–	–	–
$E, \text{MPa}$	3,90	2,64	3,25	3,39	3,44	3,71	3,42	3,84	2,65	2,24	3,48	3,96	3,61	3,96	3,54	3,89
$M_m, \text{kg/mol}$	4,77	7,05	5,72	5,44	5,41	5,02	5,44	5,00	7,02	8,30	5,38	4,70	5,16	4,70	5,26	4,78
$\nu \cdot 10^4, \text{kmol/kg}$	2,09	1,42	1,75	1,84	1,85	1,99	1,84	2,00	1,42	1,20	1,86	2,13	1,94	2,13	1,90	2,09
$\mu \cdot 10^4$	2,62	1,77	2,18	2,30	2,31	2,49	2,30	2,50	1,78	1,51	2,32	2,66	2,42	2,56	2,38	2,61

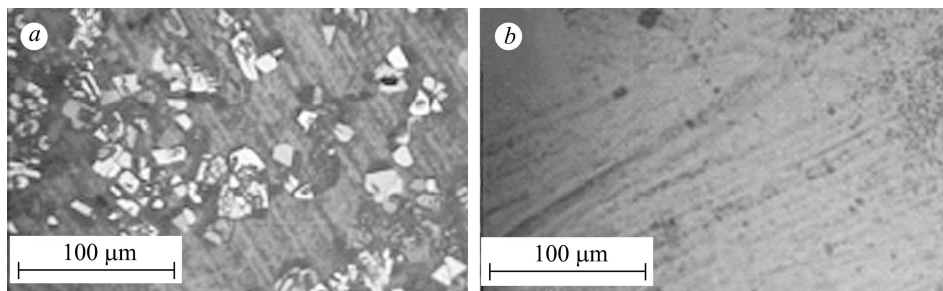


Рис. 1. Поверхні зразків гуми, вулканізованої сіркою: *a* – ромбічною; *b* – полімерною.

Fig. 1. Surface of rubber samples, vulcanized by sulphur: *a* – rhombic; *b* – polymeric.

Рентгенографічним аналізом встановили (рис. 2*a*), що наліт – це дисперсна РС, для якої характерні такі міжплощинні відстані (Å): 3,86; 3,21; 3,45; 3,34; 2,84.

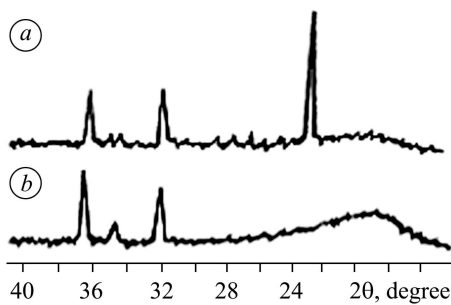


Рис. 2. Дифрактограми поверхні зразків гуми, вулканізованих сіркою: *a* – ромбічною; *b* – полімерною.

Fig. 2. Diffractograms of the surface rubber samples, vulcanized by sulphur: *a* – rhombic; *b* – polymeric.

Дуже чіткі рефлекси за значень кутів  $2\theta = 31,80; 34,45; 36,29$  degree, виявлені на дифрактограмах для всіх зразків гум, притаманні ZnO, який входить до складу КК.

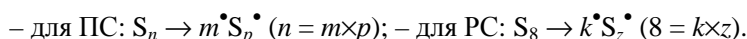
Дещо інше співвідношення інтенсивностей рефлексів сірки та цинку оксиду, ніж зазначене в картотечі ASTM, пояснюється впливом каучуку на орієнтацію кристалів речовин. Доволі інтенсивне гало в області кутів  $12...30 \text{ \AA}$  зумовлене аморфною структурою каучуку, причому відносна інтенсивність аморфного гало для гум, вулканізованих РС, менша порівняно з вулканізованими ПС, що зумовлено більшим вмістом кристалічної фази у зразку. На відміну від ромбічної сірки ПС практично повністю вступає в реакцію вулканізації: ступінь перетворення ПС в об'ємі вулканізату перевищує 95%. Унаслідок цього подальша дифузія на поверхню зразка гуми практично не відбувається. Частинок сірки на поверхні не виявлено (рис. 1*b*). Результати мікроскопування підтверджуються рентгеногра-

фічно (рис. 2b) – на дифрактограмах виявлено лише рефлекси цинку оксиду як компонента каучукової композиції; жодних рефлексів сірки не зафіксовано.

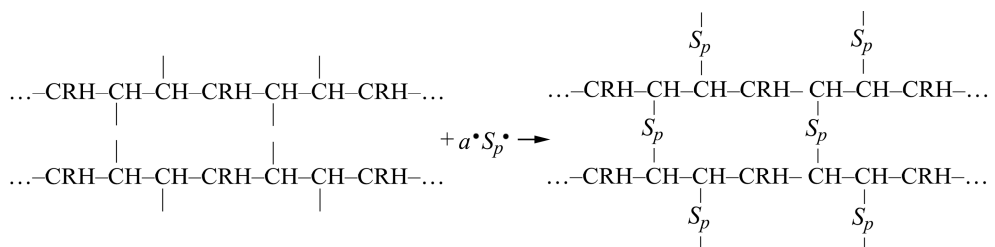
Встановлено, що середня молекулярна маса ( $M_m$ ) між вузлами вулканізаційної сітки, тобто між ланцюжками сірки, які зв'язують сусідні макромолекули каучуку, у гум, вулканізованих ПС, є дещо меншою – у 1,05–1,15 рази, густина ( $\mu$ ) і ступінь ( $\nu$ ) зшивання – переважно більшими, а значення рівноважного модуля високоеластичності ( $E$ ) зростає. Збільшення значень  $\mu$  і  $\nu$  повинно було б призвести до утворення вулканікатів з жорсткішою просторовою структурою та меншою еластичністю, що суперечить отриманим результатам. Зростання еластичності можна пояснити більшим (приблизно на 25%) ступенем перетворення ПС під час вулканізації з утворенням довших, порівняно зі застосуванням РС, ланцюгових містків (зшивок) між макромолекулами каучуку. Це зумовлює вищі значення відносного зміщення вузлів вулканізаційної сітки під час навантаження на гуми. Отже, структура вулканізаційної сітки каучуку, вулканізованого ПС, є більше зшитою, але внаслідок великої кількості атомів сульфуру у зв'язках S–S йому притаманні високоеластичні властивості. Це забезпечує вищі значення  $l_b$  та  $\epsilon_b$  та меншу твердість за Шором відповідних гум.

Зі збільшенням тривалості вулканізації від 40 до 70 min (за 413 K) значення  $M_m$  дещо зменшуються внаслідок часткової деструкції довших зшивок S–S–S з вивільненням коротших ланцюгових фрагментів S–S<sub>y</sub>–S ( $0 \leq y < x$ ), які беруть участь в утворенні нових зшивок на ще вільних подвійних зв'язках у макромолекулах каучуку; саме це й зумовлює збільшення густоти зшивок  $\mu$ .

Загалом отримані результати свідчать, що властивості вулканікатів на основі ПС є істотно ліпшими, ніж гум, вулканізованих РС за аналогічних умов. Результати досліджень можна пояснити зростанням ступеня використання сірки під час вулканізації та щільнішим зшиванням молекул каучуку, що, своєю чергою, зумовлене будовою та властивостями ромбічної та полімерної сірки. Енергія зв'язку S–S у ромбічній (циклоокта-) модифікації сірки дорівнює 225,7 kJ/mol, тоді як у ПС вона є меншою 170 kJ/mol [7], причому, що більша кількість атомів сульфуру в макроланцюзі, то нижче значення цієї енергії. Тому під час вулканізації макромолекули ПС деструктуватимуть у нижчому діапазоні температур (383...423 K), ніж ромбічна циклооктасірка (понад 423 K), з утворенням фрагментів радикальної природи, наприклад:



Активация СКД у результаті розривання подвійних зв'язків починається в області температури 413 K. Тому фрагменти макромолекул сірки, які утворились у результаті термодеструкції у цьому ж температурному діапазоні, беруть участь у вулканізації, тобто “зшивають” сусідні макромолекули каучуку завдяки утворенню “мостиків-зшивок” за схемою



Оскільки температурні діапазони активації СКД і ПС є практично однаковими, то фрагменти макромолекул сірки майже повністю реагують з макромолекулами каучуку – ступінь перетворення сірки перевищує, як зазначено вище, 95%. РС дециклізується з утворенням лінійних фрагментів за вищих температур, коли

частина вільних зв'язків у макромолекулах каучуку рекомбінують. Тому за використання РС залишаються лінійні фрагменти сірки бірадикальної природи, які не вступають у реакцію з вулканізатом. Оскільки концентрація цих бірадикалів у вулканізованому каучукові порівняно невисока, а швидкість їх дифузії через дуже високу в'язкість середовища низька, то вони циклізуються внаслідок внутрішньої молекулярної рекомбінації. Як результат, утворюється ромбічна циклооктасірка. Внаслідок різниці концентрацій циклооктасірки в об'ємі вулканізату та на його поверхні вона дифундує до поверхні, де й утворюється кристалічна фаза – ромбічна сірка (рис. 2а).

Можна очікувати, що під час одержання наповнених вулканізаторів твердість гум, виготовлених зі застосуванням різних модифікацій сірки, буде схожою, адже в ненаповнених гумах вона відрізняється незначно, а наявність наповнювача її нівелюватиме.

### ВИСНОВКИ

Застосування полімерної сірки, отриманої внаслідок конденсації продуктів плазмохімічного розкладу сірководню у конденсаторах поверхневого або об'ємного типу, як вулканізатора каучуку, забезпечує порівняно із ромбічною значно повніше її використання під час вулканізації; практично унеможлиблює вицвітання на поверхні виробу; поліпшує фізико-механічні, фізико-хімічні та експлуатаційні властивості вулканізаторів.

*РЕЗЮМЕ.* Исследованы физико-химические свойства резин, вулканизированных полимерной и ромбической серой, и установлены структурные параметры их вулканизационных сеток. Показано, что вулканизаты на основе полимерной серы, полученной плазмохимическим разложением сероводорода, по основным физико-химическим и физико-механическим свойствам превосходят резины, вулканизированные ромбической серой. Установлено, что миграция серы на поверхность резин, вулканизированных полимерной серой, не происходит.

*SUMMARY.* The physicochemical properties of rubber, vulcanized by polymer and rhombic sulphur, are investigated. The structural parameters of vulcanization meshes are determined. It is shown that vulcanizers on the basis of polymeric sulphur, obtained by plasma-chemical decomposition of hydrogen sulphide, prevail the rubbers, vulcanized by rhombic sulphur by the main physicochemical and physicomachanical properties. It is established that migration of sulphur to the surface of rubber, vulcanized by polymeric sulphur, does not take place.

1. *Kearnan J. E.* Insoluble sulfur – the original tack preserver // *Kautsch. und Gummi. Kunst.* – 1988. – **41**, № 6. – P. 553–554.
2. *Тарнавский В. Н., Гудков В. А., Третьяков О. Б.* Автомобильные шины. Устройство, работа, эксплуатация, ремонт. – М.: Транспорт, 1990. – 272 с.
3. *Javorsky V. and Znak Z.* Hydrogen Sulfide Decomposition in Ultrahigh-Frequency Plasma // *Chemistry & Chemical Technology.* – 2009. – **3**, № 4. – P. 309–314.
4. *Знак З. О., Яворський В. Т.* Одержання полімерної сірки і водню плазмохімічним методом на дослідно-промисловій установці // *Наук. вісті Нац. техн. ун-ту “Київський політехнічний інститут”.* – 2006. – № 2 (46). – С. 128–132.
5. *Знак З. О., Яворський В. Т.* Масштабування процесу плазмохімічного перероблення сірководню на установках різної потужності // *Восточноевроп. журн. передових технологій.* – 2006. – № 4/3 (22). – С. 76–79.
6. *Знак З. О., Яворський В. Т., Оленич Р. Р.* Одержання полімерної сірки при охолодженні продуктів плазмохімічного розкладу сірководню в поверхневому конденсаторі // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2005. – № 3. – С. 66–69.
7. *Сигэру Оаэ.* Химия органических соединений серы: Пер. с англ. – М.: Химия, 1975. – 512 с.

Одержано 25.06.2015