

А. А. Шейх Осман, магистрант,  
Е. В. Кондратьев, магистрант,  
А. Н. Гайдадин, канд. техн. наук, доц.  
(ФГБОУ ВО «ВолгГТУ», г. Волгоград, Российская Федерация)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ СЕРЫ НА ВУЛКАНИЗАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛАСТОМЕРОВ НА ОСНОВЕ НЕПОЛЯРНЫХ КАУЧУКОВ**

Вулканизация эластомеров представляет собой ключевой процесс в производстве резиновых изделий, позволяющий преобразовывать сырые каучуки в материалы с улучшенными механическими свойствами, такими как эластичность, прочность и стойкость к износу. Изучение процессов вулканизации каучуков имеет важное значение для создания высококачественных резиновых материалов. Традиционно вулканизация осуществляется с использованием молотой серы, которая формирует сшивки между макромолекулами каучука [1].

Растворимость серы в каучуке может оказывать негативное влияние на резиновые изделия из-за возможной диффузии серы к поверхности и ее последующей кристаллизации в виде дендритов или ромбических кристаллов даже при комнатных температурах, что приводит к неравномерному распределению вещества в структуре каучука. Однако в последние десятилетия значительное внимание уделяется полимерной сере, которая состоит из длинных цепей атомов серы, что предотвращает ее преждевременное растворение и миграцию на поверхность резиновой смеси [2].

Процесс вулканизации придает каучуку дополнительную прочность, устойчивость к износу, термостабильность и другие улучшенные свойства. С помощью варьирования массовыми частями добавляемой полимерной серы с молотой можно управлять вулканизационными характеристиками, что возможно, за счёт перекрестного связывания молекул каучука с помощью сульфидных мостиков [3].

Таким образом целью настоящих тезисов является исследование влияния частичной замены молотой серы на ее полимерные аналоги, имеющие различные значения температуры плавления и показателя рН, в резиновых смесях на основе неполярных каучуков СКИ-3 и СКЭПТ-50 ДЦПД на вулканизационные характеристики.

В таблицах 1 и 2 представлены результаты реометрических исследований резиновых смесей на основе каучуков СКИ-3 и СКЭПТ-50 ДЦПД. Параметры процесса вулканизации композиций определялись с использованием установки MDR 3000. Базовые рецептуры СКИ-0 и СКЭПТ-0 содержат в составе вулканизирующей группы только молотую

серу в количестве 2,25 масс. ч. и 2,00 масс. ч. Опытные рецепты подготовлены путём частичной замены молотой серы на полимерные аналоги с содержанием молотой серы к полимерной с различными значениями рН, температуры плавления. Для рецептов на основе СКИ-3: 0,5 и 1,75 масс. ч., 0,5 и 2,25 масс. ч. Для резиновых смесей на основе СКЭПТ-50 ДЦПД содержание молотой серы к полимерной составляет 0,5 и 1,5 масс. ч., 0,5 и 2,00 масс. ч.

Объяснение используемого образца полимерной серы в шифрах резиновых смесей:

- шифры смесей СКИ-1.1, СКИ-1.2, СКЭПТ-1.1, СКЭПТ-1.2 – полимерная сера образца с рН 5,20 и точкой плавления 114°C;
- шифры смесей СКИ-2.1, СКИ-2.2, СКЭПТ -2.1, СКЭПТ-2.2 – полимерная сера образца с рН 6,55 и точкой плавления 119°C;
- шифры смесей СКИ-3.1, СКИ-3.2, СКЭПТ-3.1, СКЭПТ-3.2 – полимерная сера образца с рН 7,02 и точкой плавления 118,5°C;
- шифры смесей СКИ-4.1, СКИ-4.2, СКЭПТ-4.1, СКЭПТ-4.2 – полимерная сера образца с рН 7,19 и точкой плавления 118,5°C.

**Таблица 1 – Вулканизационные характеристики резиновых смесей на основе СКИ-3**

Шифры исследуемых смесей	Наименование показателя						
	$M_L$ , дН·м	$M_H$ , дН·м	$\Delta M$ , дН·м	$t_{s1}$ , мин	$t_{90}$ , мин	$R_v$ , мин <sup>-1</sup>	$E$ , кДж/моль
СКИ-0	0,45	12,41	11,96	8,58	21,97	7,47	98607
СКИ-1.1	0,37	11,67	11,30	8,21	21,80	7,36	87111
СКИ-1.2	0,36	12,28	11,92	6,65	22,43	6,34	99177
СКИ-2.1	0,40	10,82	10,42	7,65	21,70	6,34	88524
СКИ-2.2	0,38	12,61	12,23	6,77	21,01	7,02	87029
СКИ-3.1	0,38	10,81	10,43	7,72	21,24	7,40	90377
СКИ-3.2	0,39	11,80	11,41	7,86	23,48	6,40	79788
СКИ-4.1	0,37	10,06	9,69	8,53	22,58	7,12	88939
СКИ-4.2	0,38	10,95	10,57	7,54	22,58	6,73	90531

Все опытные рецепты демонстрируют снижение  $M_L$  (0,36–0,40 дН·м) относительно базовой смеси СКИ-0 (0,45 дН·м), что свидетельствует об улучшении текучести смесей на начальной стадии вулканизации при введении полимерной серы. Значения  $M_H$  варьируют в диапазоне 10,06–12,61 дН·м (базовая смесь: 12,41 дН·м). Однако рецепты с повышенным содержанием полимерной серы (СКИ-1.2, СКИ-2.2, СКИ-3.2, СКИ-4.2) чаще демонстрируют значения  $\Delta M$ , близкие к базовым, что может указывать на формирование сопоставимой плотности сетки вулканизации. У большинства опытных смесей время до начала подвулканизации сокращено (6,65–8,53 мин) по

сравнению с базой (8,58 мин), за исключением СКИ-4.1.

Наблюдается разнонаправленная динамика: отдельные рецептуры показывают сокращение  $t'_{90}$  (СКИ-2.2: 21,01 мин), другие – увеличение (СКИ-3.2: 23,48 мин) относительно базового значения (21,97 мин). Большинство опытных смесей характеризуются снижением  $R_v$  (6,34–7,40 мин<sup>-1</sup>) относительно базовой смеси (7,47 мин<sup>-1</sup>), причём наименьшие значения соответствуют рецептурам с повышенным содержанием полимерной серы. Значения энергии активации варьируются в широком диапазоне (79788–99177 кДж/моль).

**Таблица 2 – Вулканизационные характеристики резиновых смесей на основе СКЭПТ-50 ДЦПД**

Шифры исследуемых смесей	Наименование показателя						
	$M_L$ , дН·м	$M_H$ , дН·м	$\Delta M$ , дН·м	$t_{s1}$ , мин	$t_{90}$ , мин	$R_v$ , мин <sup>-1</sup>	$E$ , кДж/моль
СКЭПТ-0	2,10	24,73	22,63	1,98	28,94	3,71	114714
СКЭПТ-1.1	2,15	24,9	22,75	2,81	29,43	3,76	114825
СКЭПТ-1.2	1,96	25,69	23,73	2,52	30,26	3,60	92351
СКЭПТ-2.1	1,94	24,03	22,09	2,52	28,6	3,83	113192
СКЭПТ-2.2	1,99	25,76	23,77	2,52	29,89	3,65	91833
СКЭПТ-3.1	2,04	25,5	23,46	2,78	30,46	3,61	98076
СКЭПТ-3.2	1,93	26,29	24,36	2,53	33,49	3,23	124485
СКЭПТ-4.1	2,02	23,64	21,62	2,75	28,76	3,84	94414
СКЭПТ-4.2	1,95	25,9	23,95	2,51	31,37	3,47	88410

Исходя из полученных вулканизационных характеристик заметно, что для каждой из 4 пар скорость вулканизации уменьшается с увеличением количества полимерной серы. Наибольшее понижение вызвало введение полимерной серы с более кислой средой в смесях с шифром СКИ-1.1, СКИ-1.2.

Время подвулканизации меньше у каждой из 4 пар резиновых смесей с полимерной серы по сравнению базовой смесью. Время, за которое крутящий момент достигает 90% от максимального в среднем по смесям с полимерной серой меньше базовой смеси. Введение полимерной серы уменьшает крутящий момент всех смесей. Энергия активации максимальна у смеси СКИ-1.2 с самой кислой полимерной серой.

Таким образом при введении полимерной серы в резиновые смеси на основе СКИ-3 уменьшает время индукционного периода и скорость вулканизации

Все опытные рецептуры на основе СКЭПТ-50 ДЦПД демонстрируют незначительное снижение  $M_L$  (1,93–2,04 дН·м) относительно базовой смеси СКЭПТ-0 (2,10 дН·м), за исключением СКЭПТ-1.1 (2,15 дН·м). Значения  $M_H$  варьируют в диапазоне 23,64–26,29 дН·м

(базовая смесь: 24,73 дН·м), при этом рецептуры с повышенным содержанием полимерной серы (СКЭПТ-1.2, СКЭПТ-2.2., СКЭПТ-3.2, СКЭПТ-4.2) чаще демонстрируют рост  $\Delta M$  (23,73–24,36 дН·м) относительно базового значения (22,63 дН·м). Время до начала подвулканизации ( $t_{s1}$ ) увеличено у всех опытных смесей (2,51–2,81 мин) по сравнению с базой (1,98 мин). Время достижения 90% вулканизации ( $t_{90}$ ) в среднем также возросло (28,6–33,49 мин против 28,94 мин), особенно для СКЭПТ-3.2. Скорость вулканизации ( $R_v$ ) колеблется в пределах 3,23–3,84 мин<sup>-1</sup>, а энергия активации варьирует в широком диапазоне (88410–124485 кДж/моль).

Исходя из полученных вулканизационных характеристик, заметно, что для смесей на основе СКЭПТ введение полимерной серы приводит к увеличению индукционного периода и времени достижения 90% вулканизации, что свидетельствует о замедлении протекания процесса вулканизации. При этом рост  $\Delta M$  для рецептур с повышенным содержанием полимерной серы может указывать на формирование более плотной пространственной сетки.

Скорость вулканизации снижается преимущественно для образцов с наиболее кислой полимерной серой (СКЭПТ-3.2), что коррелирует с максимальным значением энергии активации. Таким образом, при введении полимерной серы в резиновые смеси на основе СКЭПТ-50 ДЦПД увеличивается время индукционного периода и времени вулканизации, при этом возможно формирование более плотной сетки сшивания.

Изучено влияние замены части молотой серы на полимерную с различными значениями рН и точкой плавления на свойства вулканизатов на основе СКИ-3. Можно предположить, что температура плавления, молекулярная масса, рН полимерной серы напрямую влияют на вулканизацию.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Большой справочник резинщика: в 2 ч. Ч.1. Каучуки и ингредиенты / под ред. С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова. – М.: Техинформ МАИ, 2012. – 744 с.
2. Steudel R. Элементарная сера и соединения с высоким содержанием серы I // Вопросы современной химии. – 2004. – № 4. – С. 200–204.
3. Маннанова Ф. Г. Исследование влияния полимерной серы в качестве модифицирующей добавки на физико-механические показатели брекерных резин // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 12. – С. 238–240.