

УДК 541.64:546.22

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ ПРИ ВУЛКАНИЗАЦИИ СМЕСЕЙ ЭЛАСТОМЕРОВ

*Шутилин Ю.Ф.*

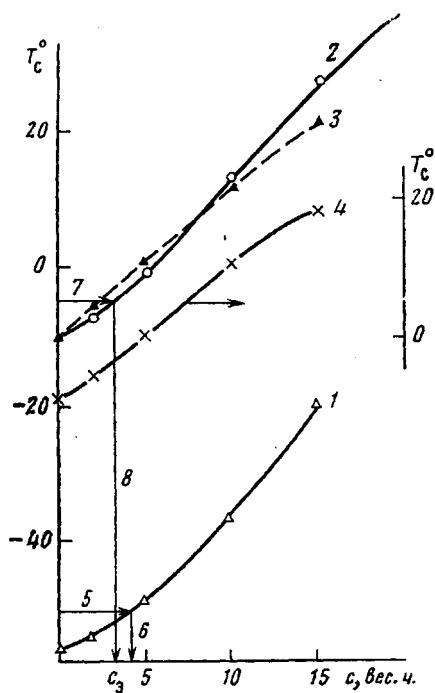
По изменению температуры стеклования каучуков после их совмещения исследовано распределение серы между ненаполненными и наполненными техуглеродом марок ПМ-100 и ДГ-100 смесями на основе каучуков СКД, СКС-30АРК, СКИ-3 и СКН-40. По степени химического связывания серы ненаполненные каучуки располагаются ряд СКС-30>СКД>СКН-40≈СКИ-3, а наполненные – СКД>СКС-30>СКН-40≈СКИ-3. Отмечено влияние исходного распределения серы, начальной, конечной вулканизационных активностей и диффузионных характеристик каучуков на связывание серы в фазах совмещаемых эластомеров.

В процессе получения композиций из смесей эластомеров происходит перемещение ингредиентов между совмещеными полимерами: растворимые в каучуках компоненты дифундируют при переработке и хранении [1–3], а нерастворимые добавки в основном сохраняют свое заданное условиями смешения положение в каучуках [1] или мигрируют при вылежке невулканизированных смесей [4]. Более сложно протекают диффузионные процессы при вулканизации композиций. Считается [1–3], что перед вулканизацией ее агенты распределяются между фазами пропорционально степени сродства с каждым каучуком, а в ходе сшивания происходит миграция вулканизующего вещества из медленновулканизируемой в быстро-вулканизирующую фазу, имеющую при этом пониженное (неравновесное) содержание реагирующего компонента. Это приводит к изменению степени вулканизации фаз и свойств вулканизатов [1–6].

Распределение и растворимость сшивающих ингредиентов между каучуками при различных температурах изучены методом фазово-контрастной оптической микроскопии [6], а диффузия и растворимость гранул агентов вулканизации в зависимости от температуры подробно описаны в работах [7–9]. В работах [6–9] содержится достаточно полная информация о миграции и распределении сшивающих добавок в смесях каучуков до вулканизации, однако в литературе слабо освещены вопросы распределения вулканизующих агентов в вулканизатах, в том числе наполненных.

Исследовали композиции на основе каучуков СКД (ГОСТ 14924-79), СКИ 3 (ГОСТ 14925-79), СКС-30АРК (ТУ 38.103136-82), СКН-40 (ГОСТ 7738-79) и их смесей состава 1 : 1, содержащие (в вес. ч. на 100 вес. ч. каучуков): стеарин 2,0; окись цинка 5,0; фенил- $\beta$ -нафтиламин 0,5 и серу с N-циклогексил-2-бензтиазолисульфамидом в соотношении 2 : 1 при дозировках серы от 2 до 30 вес. ч., что обеспечивает преимущественно полисульфидное присоединение серы [10]. Изучены ненаполненные и содержащие 50 вес. ч. техуглерода марок ПМ-100 (ГОСТ 7885-77) или ДГ-100 (ГОСТ 7885-77) смеси, изготовленные при  $65\pm 5^\circ$  на вальцах 320×160 мм в течение 12 мин. Наполнители вводили как обычным способом, загружая техуглерод в предварительно перемешанные каучуки с последующим добавлением ускорителя и серы, так и смешивая в течение 6 мин один из каучуков и техуглерод с последующим вводом второго каучука, а затем ускорителя (на восьмой минуте) и серы (на девятой минуте). Вулканизацию образцов осуществляли в прессе при  $143^\circ$  в течение 45 мин для ненаполненных и 40 мин для наполненных композиций.

В вулканизатах по ОСТ 38.05244-81 экстракцией раствором сульфита натрия определяли содержание на весь образец свободной S<sup>2-</sup>, а разложением резины смесью азотной кислоты и брома с последующим сплавлением со смесью Эшка и обработкой хлористым барием – количество общей серы, которое хорошо совпало с расчетами по рецептам с учетом ее количества в техуглероде. По разности находили содержание



Зависимость  $T_c$  от содержания серы  $c_s$  для вулканизатов ненаполненных СКИ-3 (1), СКН-40 (2), а также СКН-40, наполненного 50 вес. ч. трехуглерода ПМ-100 (3) или ДГ-100 (4) и схема определения  $c_s$  в смесях СКИ-3+СКД (5, 6,) СКД+СКН-40 (7, 8), содержащих по 5 вес. ч.

серы

связанной серы  $S''$ . Эффективную концентрацию поперечных связей  $n_3$  оценивали методом набухания в толуоле [11]. Основные показатели вулканизационной структуры исследованных образцов приведены в табл. 1.

Вулканизационные характеристики смесей изучали по ГОСТ 12535-78 на реометре Monsanto-100 при амплитуде колебаний  $\pm 1$  град, частоте 2 Гц и  $150^\circ$ . Определяли время начала  $T_s$  и оптимума вулканизации  $T_{90}$ , скорость вулканизации  $v = 100 / (T_{90} - T_s)$ . Температуру стеклования каучуковых фаз  $T_c$  определяли с ошибкой  $0,5^\circ$  на крутильном маятнике [12] при частоте свободнозатухающих колебаний  $\sim 1$  Гц. Распределение серы между фазами вулканизатов несовместимых каучуков оценивали по изменению  $T_c$  в их смесях по следующей методике [13]: строили зависимость  $T_c$  вулканизата одного из каучуков от содержания серы, приведенную на рисунке для исследуемых композиций<sup>1</sup>, затем определяли  $T_c$  этого же каучука в смеси с другим эластомером, а ее сравнением (рисунок, стрелки 5, 7) с калибровочной кривой определяли (рисунок, стрелки 6, 8) эффективную концентрацию серы  $c_s$  в соответствующей фазе вулканизата. Например, для ненаполненной смеси 5 вес. ч. серы смеси СКД с СКИ-3 в фазе СКИ-3 занижена дозировка серы ( $c_s = 4,4$  вес. ч.), и ее недостаю-

Таблица 1

Структурные характеристики вулканизатов

Виды каучуков и техуглерода	$S'$ , вес. %	$S''$ , вес. %	$n_3 \cdot 10^{10}$ , $\text{см}^{-3}$	$S'$ , вес. %	$S''$ , вес. %	$n_3 \cdot 10^{10}$ , $\text{см}^{-3}$
	2 вес. ч серы		5 вес. ч серы			
СКД	0,37	1,43	7,4	0,33	4,02	9,5
СКИ-3	0,22	1,58	4,4	0,15	4,2	8,3
СКД + СКИ-3	0,28	1,52	6,3	0,31	4,04	8,6
СКН-40	0,044	1,756	12,7	0,057	4,293	37,5
СКН-40 + СКД	0,057	1,743	9,4	0,044	4,306	12,8
СКН-40 + СКИ-3	0,044	1,756	8,8	0,07	4,28	17,6
СКН-40 + СКС-30	0,035	1,765	9,4	0,044	4,306	12,8
СКН-40 + ПМ-100	0,12	1,38	20,1	0,11	4,24	32
СКН-40 + СКД + ПМ-100	0,29	1,21	8,4	0,28	4,07	14,1
СКН-40 + СКИ-3 + ПМ-100	0,2	1,3	8,9	0,2	4,15	13,4
СКН-40 + СКС-30 + ПМ-100	0,35	1,15	11,4	0,2	4,15	16,6
СКН-40 + ДГ-100	0,12	1,38	13,1	0,12	4,23	28,2
СКН-40 + СКД + ДГ-100	0,3	1,2	8,4	0,31	4,04	14,8
СКН-40 + СКИ-3 + ДГ-100	0,18	1,32	13,4	0,17	4,18	19,4
СКН-40 + СКС-30 + ДГ-100	0,17	1,33	8,4	0,15	4,2	16,1

<sup>1</sup> Обычно выбирается эластомер с более высокой  $T_c$  с целью облегчения стабилизации частоты испытаний, что повышает точность определения  $T_c$ .

щая часть (0,6 вес. ч.) находится в СКД, что позволяет рассчитывать коэффициенты распределения [6] серы  $K_p$ : для смеси СКД+СКИ-3 с 5 вес. ч. серы  $K_p = c_{s_1}/c_{s_2} = -5,6/4,4 = 1,27$ ; с 2 вес. ч. серы  $K_p = 2,2 : 1,8 = 1,22$ . Значения  $K_p$  согласуются с литературными данными для этой пары каучуков: при  $153^\circ K_p = 1,26$  [6], а расчет по равновесной растворимости серы [8] дает значение  $K_p = 1,22$ .

Приведенные примеры относятся к каучукам с близкими скоростями вулканизации при  $143^\circ$  [5], т. е. сохраняющими в ходе вулканизации исходное распределение серы между каучуками, определяемое по методам, описанным в работах [6–9]. Это позволяет сопоставлять полученные результаты измерения  $K_p$  с данными по диффузии и растворимости серы в неспиртных смесях каучуков [6, 8], поэтому предложенный метод может быть применен для количественной оценки распределения серы в фазах вулканизаторов. Следует, однако, учитывать, что при малых дозировках серы (2 вес. ч.) снижается точность определения  $c_s$  ввиду более высокой относительной погрешности определения малых изменений  $T_c$  в этом интервале концентраций. Более точны, достоверны и в основном обсуждаются в данной работе результаты, полученные при исследовании образцов с 5 вес. ч. серы, поскольку при более высоких дозировках возрастают доли внутримолекулярного присоединения ее к каучуку [14], искажающая структуру вулканизационной сетки. Кроме того, не удалось определить  $c_s$  в смесях СКД+СКИ-3 с 10 вес. ч. и более серы вследствие неконтролируемого сближения  $T_c$  обеих фаз, обусловленного частичной фиксацией высокотемпературного совмещения каучуков повышенными количествами серы [15]. Эта причина ограничивает применение метода, описанного в работе [13], для исследования вулканизаторов смесей только на основе несовместимых каучуков [1–3, 12], полярного СКН-40 с неполярными СКД, СКИ-3 и БСК.

На рисунке приведены примеры определения  $c_s$  в фазе БНК вулканизата смеси СКД+СКН-40, а в табл. 2 представлены обобщенные данные о  $K_p$  для различных композиций.

В широком интервале концентраций серы в ненаполненных вулканизатах наблюдается следующая закономерность ее связывания каучуками (табл. 2): СКС-30 > СКД > СКН-40≈СКИ-3. Наполнение смесей приводит к изменению этого порядка: СКД > СКС-30 > СКН-40≈СКИ-3. Отмеченные закономерности связывания серы отдельными каучуками и ее изменения обусловлены различной растворимостью серы в невулканизованных каучуках, что определяет исходные условия процесса вулканизации, а также разницей в скорости присоединения серы к каучукам в начале и в конце сшивания, определяющей направление миграции серы на различных этапах вулканизации.

Для невулканизованных ненаполненных смесей каучуков установлена преимущественная растворимость серы в БСК, затем в СКД, далее в СКИ-3 и в СКН-40 [6, 8]. Повышенная концентрация серы в одной из фаз обусловливает ускоренное слижение соответствующего каучука, однако ввиду различий в активности совмещаемых эластомеров в ходе вулканизации происходит ее перераспределение между фазами. Направление миграции серы при ее присоединении оценивали в данной работе по кинетике вулканизации отдельных каучуков, основные параметры которой приведены в табл. 3. Ненаполненный СКН-40 начинает вулканизоваться ранее неполярных каучуков (наименьшая величина  $T_s$ ), хотя оптимальное присоединение 5 вес. ч. серы у большинства каучуков (за исключением БСК) происходит за одинаковое время:  $T_{s_0}$  близки для СКД, СКИ-3 и СКН-40 (табл. 3). Ранняя вулканизация БНК и равенство  $T_{s_0}$  эластомеров обусловливают диффузию серы из неполярных каучуков в СКН-40 с соответствующим снижением  $c_s$  и  $K_p$  в системах неполярный каучук — БНК, что подтверждается фактом снижения  $K_p$  с 3,4 для невулканизованной смеси СКД+СКН-40 [8] до 1,5 (табл. 2) ее ненаполненного вулканизата с 5 вес. ч. серы и аналогичным уменьшением  $K_p$  у других смесей. Причем для СКИ-3+СКН-40 с 5 вес. ч. серы результатом суперпозиции самой низкой из неполярных каучуков растворимости серы в СКИ-3 [8] и его малой начальной вулканизуемости было обеднение фазы СКИ-3 серой и спад  $K_p$  до 0,96 (табл. 2), а в среднем уравнивание ее концентраций в фазах СКН-40 и СКИ-3.

Наполнение смесей эластомеров меняет темпы миграции серы, так как техуглерод ускоряет реакции в начале вулканизации, но замедляет диффузию серы [16] и этим, вероятно, увеличивает время достижения оптимума вулканизации каучуков СКИ-3, СКС-30, СКН-40 с низкими коэффициентами диффузии серы [9], а также снижает начальную активность

(табл. 3) структурно неоднородного [9] СКН-40. Спад вулканизационной активности СКН-40 и рост начальной скорости вулканизации СКД, СКИ-3 обусловили повышение  $K_p$  в этих смесях (табл. 2). Для комбинации СКС-30+СКН-40 наблюдается снижение  $K_p$  после наполнения, вероятно, из-за уменьшения скорости диффузии серы в фазе БСК, что проявляется в самой низкой из всех каучуков скорости ее вулканизации и в самой большой  $T_{90}$  (табл. 3). Отмеченные закономерности действительны для обоих видов техуглерода, но для кислого менее заметно ускоряющего сшивание ДГ-100 [16] они выражены менее ярко.

Таблица 2

Коэффициенты распределения серы в вулканизатах смесей СКН-40 с неполярными каучуками (1 : 1) ( $K_p = c_{\text{с1}}/c_{\text{с2}}$ )

Вид каучуков	$K_p$												
	ПМ-100 вводили			ДГ-100 вводили			ненаполненные смеси	в оба каучука	в СКН-40	в неполярный каучук	в оба каучука	в СКН-40	в неполярный каучук
	в оба каучука	в СКН-40	в неполярный каучук	в оба каучука	в СКН-40	в неполярный каучук							
2 вес. ч. серы													
СКД + СКН-40	1,35	1,9	—	—	—	1,7	—	—	—	—			
СКИ-3 + СКН-40	1,1	1	—	—	—	1,22	—	—	—	—			
СКС-30 + СКН-40	1,5	1,1	—	—	—	2,1	—	—	—	—			
5 вес. ч. серы													
СКД + СКН-40	1,5	2,2	1,3	3,54	—	1,9	—	1,2	—	4			
СКИ-3 + СКН-40	0,96	1	0,92	1,2	—	1	—	0,8	—	1,1			
СКС-30 + СКН-40	1,64	1,4	1	1,5	—	1,3	—	1,1	—	2,1			
10 вес. ч. серы													
СКД + СКН-40	1,5	3	—	—	—	3	—	—	—	—			
СКИ-3 + СКН-40	—	0,8	—	—	—	1,2	—	—	—	—			
СКС-30 + СКН-40	—	1,5	—	—	—	1,5	—	—	—	—			
15 вес. ч. серы													
СКД + СКН-40	1,54	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
СКИ-3 + СКН-40	1,13	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
СКС-30 + СКН-40	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
30 вес. ч. серы													
СКД + СКН-40	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—			

Таблица 3

Вулканизационные характеристики при 150° каучуков, содержащих различные виды техуглерода и количества серы

Виды каучуков и тех- углерода	$T_s$	$T_{90}$	$v, \%/\text{мин}$	$T_s$	$T_{90}$	$v, \%/\text{мин}$		
	мин			мин				
	2 вес. ч. серы			5 вес. ч. серы				
СКД	8	29	4,8	5	12	12,5		
СКД + ПМ-100	3	28	4	2	2,5	14		
СКД + ДГ-100	4	34	3,3	3	10	14,2		
СКИ-3	13	24	9,1	5	10	20		
СКИ-3 + ПМ-100	5	17	8,3	2,5	11	12		
СКИ-3 + ДГ-100	5	22	5,9	3	12	11		
СКС-30АРК	20	48	3,6	8	20	8,3		
СКС-30АРК + ПМ-100	5	60	1,8	4	22	5,6		
СКС-30АРК + ДГ-100	8	80	1,4	5	29	4,2		
СКН-40	3	17	7,4	1,5	12	9,5		
СКН-40 + ПМ-100	5	21	6,25	4	18	7,14		
СКН-40 + ДГ-100	6	22	6,25	5	20	6,7		

Изменение порядка смешения техуглерода с каучуками приводит к изменению их вулканизационных характеристик и  $K_p$ : во всех случаях наполняемый первым, а потому содержащий избыток техуглерода [1, 2] каучук присоединяет большее количество серы (табл. 2). Ускоряющее действие техуглерода на вулканизацию фазы избыточно наполненного каучука отмечено при исследовании смесей СКД с СКС-30АРК [17] и может использоваться для регулирования степени сшивания отдельных эластомеров в их смесях.

Неприменимость рассмотренного метода [13] для смесей ограниченно совместимых полимеров устраняется путем применения «посредника» — базы сравнения [18], в качестве которой берут несовместимый с исследуемыми каучуками полимер, например СКН-40. Далее готовят вулканизаты смесей исследуемых каучуков с базой сравнения и, задавая рецепты, условия изготовления образцов идентичными, сравнивают определенные по методике, описанной в работе [13], эффективные концентрации и рассчитывают  $K_p$  в фазах сравниваемых каучуков. Например,  $c_s=6$  вес. ч. в фазе СКД смеси СКД+СКН-40 с 5 вес. ч. серы и  $c_s=4,9$  вес. ч. в фазе СКИ-3 пары каучуков СКИ-3+СКН-40, а расчетный  $K_p=6/4,9=1,23$  для комбинации СКД+СКИ-3. Обобщенные сведения о расчетных значениях  $K_p$ , приведенные в табл. 4 в сопоставлении с литературными данными и прямыми измерениями  $c_s$  в ненаполненных смесях СКД+СКИ-3, свидетельствуют о правильности и достоверности полученных результатов. Наполнители влияют на значения  $K_p$  в соответствии с рассмотренными выше закономерностями, изменения вулканизационные характеристики исследуемых каучуков. Данные табл. 2 и 4 указывают на незначительные колебания  $K_p$  при увеличении дозировки серы в смесях каучуков с 2 до 15–30 вес. ч.

Применение базы сравнения [18] позволяет рассчитывать распределение серы в композициях на основе трех, четырех и т. д. полимеров, принимая за 100% сумму  $c_s$  в них и далее расчетами определяя долю серы в каждом каучуке.

Таблица 4

Расчетные и литературные значения коэффициентов распределения серы для вулканизатов смесей неполярных каучуков (1:1)

Дозировка серы, вес. ч.	Вид каучуков	$K_p$					
		ненаполненные вулканизаты	50 вес. ч. ПМ-100	50 вес. ч. ДГ-100	ненаполненные вулканизаты		расчет по данным работы [8]
					данные работы [6] для 1–4 вес. ч. серы		
2	СКД + СКИ-3	1,22	—	—	—	—	—
5	СКД + СКИ-3 СКД + СКИ-3	1,27	—	—	—	1,26	1,22

Прямые измерения  $K_p$  в смесях СКД + СКИ-3

2	СКД + СКИ-3	1,15	1,3	1,09	1,26	1,22
	СКД + СКС-30	0,96	1,24	0,9	1,09	0,92
	СКС-30 + СКИ-3	1,2	1,05	1,2	1,18	1,33

Расчет  $K_p$  из измерений в смесях СКН-40 + каучук

2	СКД + СКИ-3	1,15	1,3	1,09	1,26	1,22
	СКД + СКС-30	0,96	1,24	0,9	1,09	0,92
	СКС-30 + СКИ-3	1,2	1,05	1,2	1,18	1,33

5	СКД + СКИ-3	1,23	1,38	1,3	1,26	1,22
	СКД + СКС-30	0,96	1,2	1,14	1,09	0,92
	СКС-30 + СКИ-3	1,26	1,16	1,14	1,18	1,33

10	СКД + СКИ-3	—	1,7	1,36	—	—
	СКД + СКС-30	—	1,25	1,25	—	—
	СКС-30 + СКИ-3	—	1,36	1,09	—	—

15	СКД + СКИ-3	1,14	—	—	—	—
	СКД + СКС-30	0,91	—	—	—	—
	СКС-30 + СКИ-3	1,26	—	—	—	—

Например, для тройной комбинации эластомеров СКД+СКС-30+СКИ-3 в равных пропорциях сера в дозировке 5 вес. ч. распределяется в соотношении для ненаполненных композиций по данным табл. 2: 35,1+36,2+28,7 вес.%; из равновесной растворимости серы в каучуках [8]: 34,4+37,5+28,1 вес.%; для наполненных смесей (табл. 2): с техуглеродом ПМ-100 — 40+32,8+28,2 вес.%; с техуглеродом ДГ-100 — 37,8+33,1+29,1 вес.%.

Таким образом, в сырых смесях сера распределяется согласно сродству к совмещаемым эластомерам и оказывает существенное влияние на процесс вулканизации, в ходе которой перераспределяется ввиду разностей начальной, конечной активностей и диффузационных свойств каучуков. Техуглерод изменяет вулканизационные и диффузационные характеристики эластомеров, меняя темпы присоединения и миграции серы. Предложенные в работах [13, 18] методы можно использовать при исследовании распределения между эластомерами других ингредиентов, оказывающих влияние на  $T_g$  каучуков, например пластификаторов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980, с. 272.
2. Corish P. J., Powell B. D. W. Rubber Chem. and Technol., 1974, v. 47, № 3, p. 481.
3. Кулезнев В. Н., Шершнёв В. А. Каучук и резина, 1977, № 11, с. 56.
4. Донцов А. А., Тарасова Т. И., Лапшова А. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1895.
5. Dschagarowa E., Doikowa S., Wassilew A. Kautschuk. und Gummi. Kunstst., 1981, B. 34, № 2, S. 116.
6. Gardiner J. B. Rubber Chem. and Technol., 1968, v. 41, № 5, p. 1312.
7. Тутогорский И. А., Гришин Б. С., Потапов Е. Б. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 1, с. 130.
8. Гришин Б. С., Тутогорский И. А., Юрковская И. С. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 5, с. 387.
9. Гришин Б. С., Тутогорский И. А., Юрковская И. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 1967.
10. Донцов А. А., Тарасова З. Н., Андимов Б. Н., Ходжаева И. Д. Докл. АН СССР, 1973, т. 213, № 3, с. 653.
11. Шварц А. Г. Каучук и резина, 1957, № 7, с. 31.
12. Шутилин Ю. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 10, с. 780.
13. Шутилин Ю. Ф. А. с. 934373 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1982, № 21, с. 209.
14. Шутилин Ю. Ф., Паринова М. П., Шматов В. И. В кн.: Химическая технология. Каучук и резина. Ярославль: Ярославск. политехн. ин-т, 1977, с. 22.
15. Шутилин Ю. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 6, с. 444.
16. Печковская К. А. Сажа как усилитель каучука. М.: Химия, 1968, с. 146.
17. Чиркова Н. В., Орехов С. В., Мухина О. А. В кн.: Пути развития промышленности технического углерода. М: НИИ шин. пром-сти, 1976, с. 64.
18. Шутилин Ю. Ф. А. с. 934374 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1982, № 21, с. 209.

Воронежский технологический  
институт

Поступила в редакцию  
10.III.1984

#### SULFUR DISTRIBUTION DURING CURING OF ELASTOMERS BLENDS

*Shutilin Yu. F.*

#### Summary

The sulfur distribution between unfilled and filled by PM-100 and DG-100 carbon black blends on the basis of SKD, SKS-30ARK, SKI-3 and SKN-40 types of synthetic rubber has been studied checking the change of  $T_g$  of rubbers after mixing. For unfilled rubbers the degree of chemical binding of sulfur is changed in the range: SKS-30>>SKD>SKN-40≈SKI-3, while for filled ones: SKD>SKS-30>SKN-40≈SKI-3. The influence of the initial distribution of sulfur, initial and final curing activities and diffusional characteristics of rubbers on sulfur binding in the phases of elastomers being mixed has been observed.