УДК 678.074

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-12-247-122-125

*А. Ф. Пучков¹, М. П. Спиридонова¹, Д. А. Куцов², А. Н. Куцов²***МИКРОКАПСУЛИРОВАННАЯ СЕРА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ
ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ РТИ**¹ Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета² ООО «Интов-Эласт», г. Волжский, Россия

E-mail: elastohim@mail.ru, kutsov_da@mail.ru

Рассматривается возможность вулканизации РТИ, на основе нитрильного каучука, микрокапсулированной серой с целью уменьшения «выцветания» веществ на поверхность изделия.

Ключевые слова: микрокапсулированная сера, «выцветание».

Процесс миграции на поверхность полимерного изделия из его массива отдельных ингредиентов или целой их группы а, возможно, и продуктов их превращений, в итоге, может заканчиваться появлением на поверхности визуально видимых твердых частиц или капель. В таком случае, производители, чаще всего, используя термин «выцветание» ожидают от потребителя различного рода нареканий, вплоть до достаточно объективных рекламаций об ухудшении эксплуатационных свойств.

Решения проблемы достигаются технологическими приемами, рецептурными факторами или использованием ингредиентов близких по природе и функциональному действию к аналогу, но обладающими более низкой миграционной активностью, как это имеет место, на примере использования в шинах BPPD вместо IPPD (первый – N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-п-фенилендиамин, в своей молекуле имеет более громоздкий алифатический радикал по сравнению с изопропильным – в молекуле второго – N-изопропил-N'-фенил-п-фенилендиамин).

Экспериментальная часть

Резиновые смеси на основе БНКС-40, в состав которых входили тиурам Д, альтакс, белила цинковые, ацетонанил, ТУ-324, ТУ-701, Ультрасил (VN3gr), сантогард PVI, готовили по принципу маточных смесей, т. е. без вулкани-

зующей группы, в соответствии технологическим регламентом (ТР-10.200.26). Затем в одну часть смеси вводили серу (контрольная смесь), в другую – микрокапсулированную серу (MKS). Формование опытной смеси и вулканизацию изделия проводили в соответствии с ТР-03-10-11.

Определяли температуру плавления ($T_{пл.}$) веществ, мигрирующих на поверхность изделия. Для этого вещество счищали с поверхности скальпелем, а затем с помощью прибора для определения температуры плавления (OptiMelt MPA 100), со скоростью нагрева 3 °С/мин, были определены зависимость светопоглощения вещества, находящегося на поверхности изделия, а затем помещенного в капилляр прибора, от температуры (рис. 1), а также значения начальной, средней и конечной температур плавления (табл. 1).

Рис. 1. Зависимость светопоглощения вещества от температуры

Таблица 1

Значения температур плавления веществ, мигрирующих на поверхность изделия

Показатели	Температура, °С
Начальная точка, светопоглощение 70 %	225.9
Промежуточная точка, светопоглощение 50 %	230.8
Конечная точка, светопоглощение 10 %	233.8

Физико-механические показатели вулканизатов контрольных и опытных смесей опреде-

ляли в соответствии с ГОСТ 270-75. Значение их показателей представлены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-механические показатели вулканизатов

Показатели	Контрольный образец с серой	Опытный с MKS
Условная прочность при растяжении, МПа	21,1	20,9
Относительное удлинение при разрыве, %	250	235
Остаточное удлинение после разрыва, %	12	10
Условная прочность при относительном удлинении 100 %, МПа	9,8	11,9
Твердость, Шор А	82	84

Микрокапсулированную серу получали следующим образом. При температуре силиконовой бани 75 ± 5 °С в фарфоровый реактор емкостью 150 см³ загружали расчетное количество навесок компонентов смоляного расплава: ϵ -капролактама и N-изопропил-N'-фенил-n-фенилендиамина. Расплав перемешивали с помощью мешалки со скоростью вращения 60 об/мин в течение 10–12 мин. Далее, не извлекая мешалки из расплава, охлаждали его до комнатной температуры и засыпали серу производства ООО «Каспийгаз» (ГОСТ 127.4-93), сорт 9990, продолжая перемешивание еще в течение 30–35 мин. Затем, также при комнатной температуре, не прекращая перемешивание, порциями загружали микросуспензионный ПВХ марки 367NF (ТУ2212-002-83385954-2012). Каждые 10 мин мешалку останавливали, извлекали ее из пластизоли и переносили реактор к вискозиметру Брукфильда DV-I+ Pro для определения

вязкости (замеры проводили шпинделем № 6). После достижения постоянных значений вязкости приготовление пластизоли заканчивали. Желатинизацию проводили в течение часа при температуре 100 °С в противнях, куда сливали пластизоли, помещая противни в воздушный термостат. После желатинизации и охлаждения твердый продукт измельчался на дисковом ноже до крошки размером 1–5 мм или подвергался вальцеванию на вальцах 320 160/160 с зазором между валками 1–2 мм. Вальцованные листы сворачивались в «куклу». «Куклы» и крошка являлись готовым продуктом – микрокапсулированной серой как вулканизирующего агента, который поступал на участок приготовления резиновых смесей.

Ниже представлены фотографии изделий – манжет пакеров, иллюстрирующие процесс выпцветания веществ. Место с наибольшим выпцветанием веществ обведено.

Рис. 2. Фотографии поверхностей изделий (манжеты пакера):
а – с MKS; б – с обычной серой.
Фотографии сделаны по истечении 14 дней с момента вулканизации манжет пакера

Обсуждение результатов

Процесс выцветания ингредиентов изделия можно представить следующим образом. Как известно [1], межмолекулярное присоединение серы к каучуку происходит в присутствии ускорителей вулканизации. При этом в процессе вулканизации образуются промежуточные полисульфидные комплексы. Сера, участвующая в образовании промежуточных полисульфидных комплексов (далее по тексту – комплексных соединений), в меньшей степени способна к миграции на поверхность резин. Поэтому объяснить визуально видимые процессы выцветания на поверхность исследуемых изделий за счет элементарной серы было бы совершенно не правомерно. Это касается и отдельно используемых ускорителей, а также замедлителя подвулканизации – сантогарда PVI, потенциально способных к миграции на поверхность. В табл. 3 приведены значения температур плавления этих веществ. Как следует из данных, значения температур плавления не превышают 168 °С. Но, как показывают результаты определения температур плавления веществ, мигрирующих на поверхность изделия (табл. 1), их значения существенно превышают температуры плавления индивидуальных веществ, что может косвенно свидетельствовать о миграции на поверхность комплексных соединений, образующихся в процессе вулканизации. В их синтезе, который протекает в матрице каучука, могут принимать участия сера, ускорители и активаторы вулканизации – стеариновая кислота и оксид цинка [2].

Представленный в табл. 1 ряд температур, косвенно свидетельствует о присутствии на поверхности изделия не отдельного вещества, а смеси веществ и, возможно, комплексных соединений. Кроме того, зависимость светопоглощения вещества от температуры (рис. 1) изменяется не скачкообразно, что характерно для большинства индивидуальных соединений, а имеет плавный переход.

Таблица 3

Температура плавления ингредиентов

Ингредиент	Температура плавления °С
Сера	115,2
Тиурам Д	155
Альтакс	168
Сантогард PVI	120

Если представить, что образование комплексных соединений происходит во время нахождения каучука в вязкотекучем состоянии (в индукционном периоде), то есть все основания полагать, что диффузионные процессы пройдут наиболее глубоко в той части изделия, где температурное поле характеризуется сравнительно более низкими значениями температур, а, следовательно, более длительным индукционным периодом. Для исследованных изделий это их средняя часть (на рис. 2, б эта часть обведена), где действительно появляется первоначальное выцветание.

В запатентованном решении на способ создания микрокапсулированной серы [3] результатами физико-химических методов анализа доказываемый основной теоретический тезис, базирующийся на эффекте раскалывания кристаллических образований серы по их спаям дисперсионной средой – эвтектическим расплавом ϵ -капролактама с IPPD, а последующая желатинизация ПВХ расплавом, находящимся в составе пластизоли, не только закрепляет этот эффект, но и создает оболочку капсулы.

Можно представить, что в процессе приготовления резиновой смеси и ее формования избыток дисперсионной среды, представленный эвтектическим расплавом ϵ -капролактама и IPPD, обладая поверхностно-активными свойствами [4], способен придать сульфидирующему комплексу мицеллярное строение, что, в свою очередь, обеспечивает коллоидное состояние резиновой смеси и предупреждает возможность агрегации частиц сульфидирующего комплекса и последующую их миграцию на поверхность изделия.

Необходимо отметить, что использование MKS не только способно решить проблему выцветания, но и улучшить эксплуатационные свойства изделия. Как это следует из табл. 2, опытные вулканизаты имеют более высокие значения условных напряжений при 100 % удлинении, что свойственно резинам с более плотной и регулярной пространственной сеткой сульфидных связей, а также повышенную твердость по сравнению с вулканизатами контрольной резиновой смеси, что, естественно, является положительным фактором в обеспечении эксплуатационных свойств.

Таким образом, выявлена еще одна возможная функция микрокапсулированной серы [3] – функция, способствующая уменьшению миграционной способности комплексных соединений, образующихся в матрице каучука.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Энциклопедия полимеров. Т. 3 / В. А. Кабанов, М. С. Акутин, Н. Ф. Бакеев. – М.: «Советская энциклопедия», 1977. – С. 694.
2. Талби, Е. В. Получение цинксодержащих композиций в расплаве ϵ -капролактама – стеариновая кислота и исследование их влияния на свойства резин: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.06. Волгоградский государственный технический университет, Волгоград 2009, 118 с.
3. Патент РФ 2733722, Способ получения вулканизирующего агента с микрокапсулированной серой / Пучков А. Ф., Спиридонова М. П.; ВолГТУ. – 2020.
4. Пучков, А. Ф. Свойства бинарного сплава – ϵ -капролактама – стеариновая кислота / Пучков А. Ф., Талби Е. В. // Каучук и резина. – 2006. – № 6. – С. 21–24.

REFERENCES

1. E'nciklopediya polimerov, T.3 / V.A. Kabanov, M.S. Akutin, N.F. Bakeev. – M.: «Sovetskaya e'nciklopediya», 1977. – С. 694.
2. Talbi, E.V. Poluchenie cinksoderzhashhix kompozitsij v rasplave ϵ -kaprolaktam - stearinovaya kislota i issledovanie ix vliyaniya na svojstva rezin: Dis. ... kand. texn. nauk: 02.00.06. Volgogradskij gosudarstvenny'j texnicheskij universitet, Volgograd 2009, 118 s.
3. Patent RF 2733722, Sposob polucheniya vulkanizuyushhego agenta s mikroapsulirovannojo seroj/ A.F. Puchkov, M.P. Spiridonova; VolGTU-2020.
4. Svojstva binarnogo splava – ϵ -kaprolaktam – stearinovaya kislota/ Puchkov A.F., Talbi E.V. // Kauchuk i rezina. – 2006. - №6. – S. 21-24.

A. F. Puchkov¹, M. P. Spiridonova¹, D. A. Kuczo², A. N. Kuczo²

MICROENCAPSULATED SULFUR TO IMPROVE THE PERFORMANCE OF RTI

¹**Volzhsky Polytechnic Institute (branch) Volgograd state technical University**

²**ООО "Intov-E'last", Volzhsky**

The possibility of vulcanization of RTI based on nitrile rubber with microencapsulated sulfur is considered in order to reduce the "fading" of substances on the surface of the product.

Keywords: microencapsulated sulfur, «fading».