УДК 678.01

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-5-240-49-54

*А. Ф. Пучков, М. П. Спиридонова, Е. П. Апевалина, Е. А. Мартынова, А. О. Вдовина***НЕКОТОРЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ
СЕРНЫХ ПАСТ В ЛАКТАМСОДЕРЖАЮЩЕМ РАСПЛАВЕ****Волжский политехнический институт (филиал)****Волгоградского государственного технического университета**

E-mail: mspiridonova@list.ru

Рассматриваются технологические особенности получения серных паст в лактамсодержащем расплаве, имеющих преимущества по сравнению с применением обычной серы, выражающиеся в улучшении физико-механических свойств вулканизатов на основе ненасыщенных каучуков.

Ключевые слова: серная паста, диспергирование серы, агломераты серы, серная вулканизация, расплав ϵ -капролактама с N-изопропил-N-фенил-п-фенилендиамином (IPPD).

ВВЕДЕНИЕ

В Российской шинной промышленности ограничено использование природной серы продиктовано прежде всего технологическими проблемами. В первую очередь они проявляются при сборке многослойных изделий, в частности шин [1]. Однако отмечается, что применение в рецептуре резин серных паст, например, получаемых предварительным смешением серы с вазелиновым маслом или парафином в смесителе, позволяет решить некоторые технологические проблемы.

В работах [2, 3], направленных на исследование эвтектических расплавов ингредиентов резин, выполняющих функции противостарителей отмечалось, что одной из особенностей эвтектических расплавов с производными п-фенилендиамина в частности, с N-изопропил-N-фенил- п-фенилендиамином (IPPD), является проявление свойств поверхностно-активных веществ.

Как показали исследования, эти свойства могут быть использованы при изготовлении серных паст. Пасты с применением в качестве дисперсионной среды указанных выше расплавов при концентрации серы свыше 40 % становятся достаточно седиментационно устойчивыми. Преимущества серных паст по сравнению с применением обычной серы выражаются в улучшении физико-механических свойств вулканизатов на основе ненасыщенных каучуков. Причем прослеживается определенная корреляция между структурой серы в пасте и свойствами вулканизатов. В свою очередь структура серы зависит от месторождения углеродородов, при добыче которых и их крекинг образуется «газовая» сера.

Целью данного исследования являлось изучение технологических особенностей получения паст серы различного происхождения в эвтектических расплавах ϵ -капролактама с IPPD и изучение влияния данной композиции на физико-механические свойства резин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления серных паст использовались газовая сера производств ООО «Каспийгаз» (ГОСТ 127.4-93) и ЗАО «Сера» – Оренбургская сера (ГОСТ 127.4-93). Эти серы с одинаковой сортностью – 9990, тем не менее, как будет указано ниже, проблемы возникают как в технологическом процессе приготовления паст, так и проявляются во влиянии на свойства резин. Дисперсионной средой в серных пастах являлся эвтектический расплав ϵ -капролактама с IPPD при соотношении, мас. %: 50:50. В качестве вещества, способствующего снижению вязкости паст, использовался микросуспензионный ПВХ, производства ООО «РусВинил» марки 367 NF. Состав серных паст, % масс.: серы – 49,50; эвтектического расплава – 49,50; ПВХ – 1,00. Серные пасты апробировались в резиновых смесях на основе каучука СКИ-3, содержащих на 100,00 масс. ч. каучука маточной смеси, масс. ч.: альтакса – 0,60; дифенилгаунидина – 3,00; стеарина – 1,00; оксида цинка 5,00. Из маточной смеси было приготовлено три состава. Состав № 1 – антиоксиданта (IPPD) – 1,00, серы – 1,00. Состав № 2 – серной пасты с серой ООО «Каспийгаз» (шифр К-1 в табл. 1) – 2,02. Состав № 3 – серной пасты с оренбургской серой (О-1) – 2,02. Следует отметить, что количество серы в серных пастах такое же, как и в контрольной смеси, т. е. 1,00 масс. ч. каучука смеси состава № 1.

В лабораторных условиях приготовление серных паст, как и определение их вязкости, осуществлялась при комнатной температуре, в пастомешалке, собранной из фарфорового реактора, емкостью 250 мл, с лопастной фторопластовой мешалкой со скоростью вращения 40–60 об/мин.

Фотографии частиц серы были получены после того, как на бумажные фильтры диаметром 8 мм, помещенные в воронки Бюхнера, выливались ацетоновые суспензии серы. Каждая суспензия – это проба объемом 10 мл с концентрацией 0,01 % масс. Высушенные фильтры, с осевшими на них частицами серы, просматривались под микроскопом МБИ-6, при 16-кратном увеличении. После чего наиболее характерные участки препаратов фотографировались. Промывание серы осуществлялось через сито с размером ячеек 250 мкм. За процессом диспергирования серы следили по изменению вязкости пасты на вискозиметре Брукфильда PRO-II.

Резиновые смеси готовились в резиносмесителе Brabender. Вулканизация резин осуществлялась в режиме 155 °С x 15 мин. Физико-механические показатели резин определялись по ГОСТ 270-75.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из приведенных в табл. 1 данных, свидетельствующих об увеличении прочностных показателей вулканизатов из смесей составов 2 и 3, следует, что оптимальная плотность и регулярность сетки пространственных связей достигается с использованием серных паст. Однако нельзя не отметить, что влияние исследуемых серных паст, полученных при одних и тех же технологических режимах и параметрах, неодинаково на свойства вулканизатов. Так, можно наблюдать тенденцию к небольшому снижению показателей вулканизатов, полученных с использованием пасты с серой оренбургского газового месторождения. Ее частицы, как показано на рис. 1, в, хотя, примерно тех же размеров, как и частицы каспийской серы (рис. 1, б), но не утрачивают способность к агломерации, примерно такой же, как показано на фото рис. 1, а.

Эти обстоятельства и предопределили необходимость проведения исследований, направленных на решение проблем, возникающих при производстве серных паст.

Рис. 1. Фотографии серы в поле зрения микроскопа МБИ-6:
а – сера ООО «Каспийгаз»; б – серная паста с серой ООО «Каспийгаз»; в – серная паста с оренбургской серой

Таблица 1

Физико-механические показатели вулканизатов на основе каучука СКИ-3

Показатели	Вулканизирующий агент в составе резиновой смеси		
	Состав № 1 сера ООО «Каспийгаз»	Состав № 2 серная паста К-1	Состав № 3 серная паста О-1
Условная прочность при 300 % удлинении, МПа	4,0	4,6	4,2
Условная прочность при растяжении, МПа	18,6	22,5	20,1
Относительное удлинение при разрыве, %	610	715	640

Примечание. Составы приведены в экспериментальной части.

За процессом диспергирования серы следили по изменению вязкости пасты. Следует отметить, что на такой параметр дисперсной фазы, как размер частиц, а также на склонность их к агломерации и, как следствие этого, возникающие проблемы в технологическом процессе приготовления паст, оказывают влияние как месторождение газа, из которого получают газовую серу, так и непосредственно способ ее выделения из сероводорода. В России используется в основном газовая сера двух месторождений – прикаспийского и оренбургского. В сравнительно небольших количествах используется также украинская – так называемая комовая молотая сера.

При просеивании серы через сито 250 мкм наибольшей способностью к агломерации обладает оренбургская сера. Ее навеска в 10 г на этом сите оставляет при просеве около 40 % агломератов. Разрушение единичных агломератов происходит (рис. 2, б) под действием нагрузки, прикладываемой с помощью гири 50 гр. В то же время сера ООО «Каспий Газ» оставляет на том же сите только 10 % агломератов, а их разрушение наступает с использованием 20-граммовой гири. Результаты анализа «украинской» серы занимают промежуточные значения: остаток на сите – около 25 %, а их разрушение – с использованием 30-граммовой гири. Вполне возможно, что агломераты «оренбургской» серы в обкладочных или промазочных резиновых смесях с относительно большой пластичностью разрушаются не полностью, поэтому и остаются в виде визуально видимых в каландрованных резиновых смесях включений, что в таком случае естественно ограничивает использование этой серы.

Рис. 2. Фото сита 250 мкм при просеве «оренбургской» серы: а – агломераты серы; б – гиря 50 гр на единичном агломерате

Находясь в движущейся дисперсионной среде, агломераты серы способны разрушаться до определенных размеров, оставаясь достаточно

крупными. Это следует из того, что дисперсионная среда обладает относительно небольшой вязкостью. Нельзя исключить разрушение агломератов между стенкой и лопастью мешалки. Но в целом процесс приготовления гомогенной пасты непроизводительно затягивается, если не принять дополнительные механические или физические методы смешения.

Исследования показали, что диспергирование серы, являющейся дисперсной фазой в пасте, с дисперсионной средой в виде эвтектического расплава ϵ -капролактама – IPPD в определенной степени улучшается поливинилхлоридом (ПВХ). При этом дисперсионная среда, в которой сера представлена дисперсной фазой, оказывает самостоятельное пластифицирующее действие на ПВХ. Подчеркнуть эту особенность дисперсионной среды необходимо, так как в ранее опубликованных авторами работах [4,5] пластифицирующее действие дисперсионной среды – расплава ϵ -капролактама-IPPD, оценивалось совместно с типичными пластификаторами для ПВХ, в частности, с дибутилфталатом (ДБФ). Известно [6], что пластифицирующее действие ДБФ, впрочем, и других эфиров фталевой или себаценовой кислот, на начальном этапе процесса пластификации сопровождается, при нормальных условиях, образованием пластизоль. Желатинизация – полное проникновение пластификатора в зерна ПВХ и слияние набухших зерен, может происходить длительное время как при нормальных условиях, так и относительно кратковременно, при повышенных температурах. Практически то же самое происходит при самостоятельном действии дисперсионной среды – эвтектического расплава ϵ -капролактама – IPPD. Как видно из фото (рис. 3) пластизоли ПВХ, пластифици-

Рис. 3. Пластизоль (а) и его желатинизированный продукт (б)

рованные этим расплавом при нормальных условиях могут свободно истекать, а затем при нагревании в течение часа при 100–120 °С превращаться в эластичный продукт с определенными физико-механическими показателями (ФМП). Иллюстрация лопатки (рис. 3, б) подтверждает возможность определения ФМП. При небольших концентрациях ПВХ, менее 10 %, желатинированные продукты смолоподобны.

Как отмечалось выше, процесс диспергирования серы заметно ускоряется даже в случае присутствия в пасте относительно небольшого количества ПВХ (не более 2 %). Об этом свидетельствуют данные, приведенные на рис. 4. Кривая 1 – зависимость изменения вязкости пасты газовой серы оренбургского месторождения от содержания ПВХ, прежде всего, подтверждает этот факт. Видно, что относительно небольшое содержание ПВХ, не более 2 % масс., способствует практически на порядок снизить вязкость системы в целом.

Рис. 4. Изменение вязкости по Брукфильду (η , сПз) от содержания ПВХ (C, %):

1 – паста с оренбургской серой; 2 – паста с серой ООО «Каспийгаз»

Процесс диспергирования серы можно истолковать следующим образом. При загрузке серы или при движении ее объемов, в самом начале процесса приготовления пасты, свободных от дисперсионной среды, на поверхности частиц от трения между собой, могут возникнуть электрические заряды. Разрушенные агломераты поверхностью, свободной от дисперсионной среды, вступают в контакт, причем достаточно прочный, с частицами пластизоли (рис. 5).

Рис. 5. Схема контакта поверхности пластизоли с агломератами серы:

1 – пластизол, 2 – агломераты серы

Приведенная схема вполне вероятна, так как значительное количество полярных групп капролактама, IPPD и непосредственно ПВХ способно организовать на поверхности пластизолов диполи. Далее эти «новообразования», будучи более громоздкими, чем их составляющие, притормаживают в движении и, тем самым, испытывая большое давление среды, продолжают разрушаться. Можно отметить что, мелкие частицы серы, оставшиеся на поверхности пластизоли, приводят к более глубоким процессам седиментации, чем в случае частиц без ПВХ. На рис. 6 это выражается различной толщиной верхнего слоя из дисперсионной среды. При этом седиментационные процессы протекают очень медленно и при необходимости легким перемешиванием пасту можно восстановить.

Рис. 6. Серные пасты, помещенные в пробирки:
а – паста с оренбургской серой; б – с серой ООО «Каспийгаз»

Эти процессы можно наблюдать и при вращении шпинделя вискозиметра. При опытах с оренбургской серой, характеризующейся значительным количеством агломератов, начальные показатели вязкости пасты с содержанием ПВХ имеют высокие значения (см. табл. 2). Это тот случай, когда шпиндель при вращении испытывает значительные моменты сопротивле-

ния со стороны агломератов серы. Со временем, вязкость, как показано в табл. 2, стремительно падает, в итоге принимая практически постоянные значения. Для паст с серой ООО «Каспийгаз» таких резких изменений вязкости не наблюдается, что еще раз свидетельствует об относительно большей однородности частиц серы по размеру.

Таблица 2

Значения вязкости паст во время вращения шпинделя

Показатель	Вязкость, сПз	
	сразу после погружения шпинделя в пасту	через 5 мин вращения шпинделя
С оренбургской серой	25000	21300
С серой ООО «Каспийгаз»	17000	16000

Примечания: 1. Приведены данные с использованием шпинделя № 6;
2. Определение вязкости начиналось после 2 мин работы пастомешалки.

В производстве серных паст в настоящее время в соответствии с рекомендациями проведенных исследований, можно использовать, как газовую серу ООО «Каспийгаз», так и оренбургскую. Работа лабораторной пастомешалки, приведенной в экспериментальной части, в достаточной степени, имитирует работу производственной установки для приготовления паст. Лабораторная паста с серой ООО «Каспийгаз» и начальной вязкостью около 17000 сПз может принять, как показано на рис. 4 (на ординате отмечено – ♦), вязкость в пределах 6000 сПз уже через 30–40 мин вращения мешалки, причем без добавления ПВХ. Эта вязкость вполне достаточна, чтобы самотеком опорожнить пастомешалку. То же самое можно наблюдать при эксплуатации производственной пастомешалки емкостью около 100 л, изготовленной из нержавеющей стали, с краном диаметром 80 мм в нижней части пастомешалки. Чтобы получить с такой же вязкостью пасту с серой оренбургского месторождения, необходимо вращать мешалку не менее шести часов. На рис. 4 (на ординате отмечено – ●) значения вязкости после весьма длительного приготовления пасты находятся в пределах 5000 сПз. Однако использование в этой пасте 1–2 % ПВХ способно сократить время приготовления готового продукта до 50–60 мин. Для получения готовой пасты с серой ООО «Каспийгаз» при добавлении ПВХ достаточно 15–20 мин.

ВЫВОДЫ

1. Основные технологические особенности приготовления серных паст, соответствуя объектам исследований и анализу полученных данных, прежде всего, обусловлены природой серы. В свою очередь, в определение смыслового понятия – «природа серы», необходимо вкладывать не только ее месторождение, но и, вероятно, технологические приемы выделения серы из газового сырья.

2. Оренбургская газовая сера, как показано выше, в большей степени, чем газовая сера каспийского месторождения, агломерирована. Поэтому длительность процесса приготовления пасты с такой серой непроизводительно увеличивается. Можно еще раз подчеркнуть, что проблема больших затрат решается с использованием ПВХ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мохнаткин, А. М. Сополимеры серы и ненасыщенных соединений - заменители полимерной серы в рецептурах шинных резин: диссертация... кандидата технических наук: 05.17.06. – Казань, 2003.
2. Пучков, А. Ф. Особенности технологии получения лактамсодержащих молекулярных комплексов и комплексных соединений / А. Ф. Пучков, М. П. Спиридонова и др. // Промышленное производство и использование эластомеров. – № 1. – 2018. – С. 29–37.
3. Пучков, А. Ф. Свойства расплавов и сплавов ε-капролактама с органическими и неорганическими соединениями / А. Ф. Пучков, М. П. Спиридонова и др. // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 4 (183) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – (Серия «Химия и технология элемен-

тоорганических мономеров и полимерных материалов»)). – С. 126–131.

4. Пучков, А. Ф. Некоторые рекомендации по технологии создания дисперсий противостарителей / А. Ф. Пучков, М. П. Спиридонова, В. Ф. Каблов, С. В. Туренко // Каучук и резина. – 2009. – № 5. – С. 21–24.

5. Пучков, А. Ф. Новый технологический прием для получения противостарителей пролонгирующего действия / А. Ф. Пучков, М. П. Спиридонова, В. Ф. Каблов, В. А. Казначеева // Каучук и резина. – 2012. – № 3. – С. 24–28.

6. Штаркман, Б. П. Пластификация поливинилхлорида / Б. П. Штаркман. – М.: Химия. – 1975. – 248 с.

REFERENCES

1. Mokhnatkina, A. M. Sopolimery sery i nenasyshchennykh soyedineniy - zameniteli polimernoy sery v retsepturakh shinnykh rezin: dissertatsiya... kandidata tekhnicheskikh nauk: 05.17.06.- Kazan. 2003.

2. Puchkov, A.F. Osobennosti tekhnologii polucheniya

laktamsoderzhashchikh molekulyarnykh kompleksov i kompleksnykh soyedineniy /A.F. Puchkov. M.P. Spiridonova i dr. // Promyshlennoye proizvodstvo i ispolzovaniye elastomerov. - №1.-2018.-s.29-37.

3. Puchkov, A.F. Svoystva rasplavov i splavov e-kaprolaktama s organicheskimi i neorganicheskimi soyedineniyami / A.F. Puchkov. M.P. Spiridonova i dr.// Izvestiya VolgGTU. Ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov. - Volgograd. 2016. - № 4 (183). - С. 126-131.

4. Puchkov, A.F. Nekotoryye rekomendatsii po tehnologii sozdaniya dispersiy protivostariteley/ A.F. Puchkov. M.P. Spiridonova. V.F. Kablov. S.V. Turenko// Kauchuk i rezina. -2009.-№5.S.-21-24.

5. Puchkov, A.F. Novyy tekhnologicheskyy priyem dlya polucheniya protivostariteley prolongiruyushchego deystviya/ A.F. Puchkov. M.P. Spiridonova. V.F. Kablov. V.A. Kaznacheyeva // Kauchuk i rezina.-2012.-№3, S.-24-28.

6. Shtarkman, B.P. Plastifikatsiya polivinilkhlorida / B.P. Shtarkman // М.: «Химия».- 1975.- 248 с.

A. F. Puchkov, M. P. Spiridonova, E. P. Apevalina, E. A. Martynova, A. O. Vdovina

SOME TECHNOLOGICAL FEATURES OF PRODUCING SULFUR PASTES IN A LACTAM-CONTAINING MELT

Volzhsky Politechnical Institute (branch) Volgograd State Technical University

Abstract. The article considers the technological features of obtaining sulfur pastes that have advantages over the use of conventional sulfur, which are expressed primarily in improving the physical and mechanical properties of vulcanizates based on unsaturated rubbers.

Keywords: sulfur paste, sulfur dispersion, sulfur agglomerates, sulfur vulcanization.