

KOPOLYMÉRNA SÍRA AKO VULKANIZAČNÉ ČINIDLO PRE NENASÝTENÉ KAUČUKY

MILAN OLŠOVSKÝ^a, PETER GÁŠEK^b,
SLÁVKA ĽALÍKOVÁ^a, TÁŇA BAZYLÁKOVÁ^a
a VENDELÍN MACHO^a

^a Fakulta priemyselných technológií TnUAD, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, ^b Continental Matador Rubber, s. r. o., T. Vansovej 1054/45, 020 32 Púchov, Slovensko
olsovsky@fpt.tnuni.sk

Došlo 17.4.08, prijaté 12.9.08.

Kľúčové slová: kopolymérna síra, vulkanizačné činidlo, vulkanizácia, fyzikálno-mechanické vlastnosti vulkanizátov

Úvod

Pre ekologické a ekonomické výhody, ako aj jednoduchosť prípravy a tiež kvôli eliminácii nedostatkov vulkanizačných činidiel cyklooktamérnej a najmä polymérnej síry sa kopolymérna síra zaraďuje medzi perspektívne vulkanizačné činidlá. Jej veľkou výhodou je oveľa pomalšia migrácia na povrch („vykvetanie“) z nevulkanizovaných gumárenských zmesí než cyklooktamérna síra a ľahšie sa zapracováva do gumárenských zmesí ako polymérna síra.

Patent¹ uvádza prípravu kopolymérnej síry zahrievaním zmesi cyklooktamérnej síry, ľanového oleja a dicyklopentadiénu (DCPD) vo vhodných pomeroch za zvýšenej teploty, aby sa vyrobil produkt s obsahom síry 20–90 %. Hmotnostný pomer DCPD k ľanovému oleju je od 1 : 2 do 3 : 1. Kopolymerizácia sa uskutočňuje pri 125 až 135 °C počas 4–5 h. Vulkanizačné činidlo na báze kopolymérnej síry možno tiež pripraviť priamo *in situ* pri príprave gumárenských zmesí². Porovnávané sú fyzikálno-mechanické a dynamické vlastnosti silikových behúňových gumárenských zmesí. Výsledky sú porovnateľné so štandardnou gumárenskou zmesou. V patente³ sa uvádza konkrétne použitie pripraveného vulkanizačného činidla na báze alkylsulfidsírneho kopolyméru. Dávkovanie je 0,5 až 8,0 hmot. častí. Ako najlepšie urýchľovače použitých gumárenských zmesí sa odporúčajú ditiokarbamáty. Dvojstupňovú prípravu vulkanizačného činidla síry s nenasýtenými uhľovodíkmi chráni patent⁴. V prvom kroku v uzavretej nádobe reaguje síra s nenasýteným uhľovodíkom (napr. DCPD, styrén, d-limonén, 5-etylidén-2-norbornén). Reakčná teplota je vyššia ako teplota tavenia síry a nižšia ako minimálna teplota, pri ktorej sa otvárajú kruhy monoklinickej alebo rombickej síry. Prvý stupeň reakcie je skončený, keď sa spotrebuje všetok uhľovodík a vznikne tak medziprodukt. Druhý stupeň reakcie pozos-

táva v zahrievaní medziproduktu s antioxidantom alebo spracovateľským olejom, buď samostatne alebo v kombinácii. Reakčná teplota je 160–170 °C. Takto získaný kopolymér síry zlepšuje aj adhéziu gummy k výstužným materiálom. Ešte podrobnejšie sme skúmali kopolymér síry, či organosírne vulkanizačné činidlo pripravené reakciou síry s norbornénom⁵. Podobný je i ruský patent⁶. Vulkanizačné činidlo je pripravené reakciou síry s olefinom alebo diénovým uhľovodíkom v mólovom pomere síra : uhľovodík = 25 : 1 až 10 : 1 a v prítomnosti 0,05–1 mólu maleinanhydridu na 1 mól uhľovodíkov pri 125–170 °C. Podľa vynálezu zavedenie uhľovodíka a reakcia so sírou prebieha v 1 alebo 2 stupňoch a vznikajú produkty s diénovým uhľovodíkom a maleinanhydridom alebo nenasýtenými esterami v množstve 0,25–0,5 % na množstvo síry. Syntéza vulkanizačných činidiel môže byť vedená katalyticky so syntetickými živícami alebo močovinou viazanou na merkaptánový produkt vulkanizačných činidiel, v množstve 0,5 až 3,5 hm.% síry.

Vulkanizačné činidlo reakciou síry s najmenej jedným olefinom možno pripraviť aj za intenzívneho miešania pri 120–200 °C (cit.⁷). Vzniknutý kopolymér má 39 až 46 hm.% síry. V takmer totožnom postupe prípravy⁸ reakcia prebieha navyše so zásaditým katalyzátorom a dispergačným činidlom. Ako katalyzátor sa používa *N,N,N',N'*-tetrametyléndiamín a CaCO₃. Ako ochranné koloidy sa uvádzajú deriváty celulózy a polyvinylalkohol. Reakčná teplota je 140–160 °C. Reakcia prebieha v autokláve 3 h. Vlastnosti pripraveného kopolyméru síry/olefin sa porovnávali s polymérnou sírou. V patente⁹ sa uvádza spôsob prípravy vulkanizačného činidla z metylcyklopentadiénu so sírou, príp. so sulfidom pri 100–180 °C. Mólový pomer síry a metylcyklopentadiénu je 1 : 1 až 1 : 9. Vzniká zmes oligomérskej a polymérnej síry. Ako nové vulkanizačné činidlá na báze kopolymérov síry pre diénové kaučuky sa uvádzajú¹⁰ aj zlúčeniny vzorca [S_x(CH₂)_y]_n, kde n = 1–11.

Prípravou vulkanizačných činidiel na báze síry sme sa zaoberali dávnejšie^{11–15}. Experimentálne práce boli zamerané hlavne na prípravu vzoriek a podmienok tvorby kopolymérov síry s DCPD a zvyškom z pyrolýznej C₅ frakcie. Pozorovali sme tvorbu kopolyméru s 20–30 % DCPD na reakčnú zmes pri teplote 135 ± 5 °C s dobou dávkovania DCPD 0,5–2 h a s dobou doreagovania 0,5–3 h. Stúpajúca koncentrácia DCPD v hraniciach 20–30 % však spôsobuje zvýšenie plasticity vzorky po vychladnutí. Reakčná zmes stuhne, resp. skrehne až po 8–16 h. Optimálny reakčný čas pri teplote 135 °C je 3 h, 1 h dávkovania DCPD a 2 h doreagovania za miešania.

Predmetom nášho výskumu bola aj analýza donorno-akceptorných reakcií v systéme styrén–síra, spôsobujúcich tvorbu bipolárnych medziproduktov¹¹. Preskúmali sme aj proces získavania kopolymérov, ako aj možnosti mechanizmu a reakcie týchto medziproduktov s komponentmi reakčnej zmesi. Tak sme došli k záveru¹¹, že v reakcii kopolymerizácie nenasýtených zlúčenín s cyklooktamérou sírou sa tvoria kopolyméry so styrénom alternatívnymi reťazcami, t. j. uskutočňuje sa alternujúca kopolymerizácia. Navrhnutý mechanizmus získania kopolyméru

z polyesterovej kompozície s elementárnou sírou zahrňuje ako nukleofilnú, tak aj elektrofilnú reakciu komponentov. Výsledkom nášho výskumu je vynález⁵, podstatou ktorého je vulkanizačné činidlo, ktoré je vytvorené produktmi najmenej jednej nenasýtenej karboxylovej kyseliny s 1–4 dvojitými väzbami v molekule s počtom uhlíkov 12–22 alebo ich esterov s podobným počtom uhlíkov alebo ich zmesi. Celkový obsah síry vo vulkanizačnom činidle je 75–96 hm.%. Výhodou tohto vulkanizačného činidla je tiež veľmi dobrá zapracovateľnosť do gumárenskej zmesi. Kopolymérnu síru sme tiež pripravili^{11,12} kopolymerizáciou cyklooktamérskej síry s DCPD (v hmot. pomere 80 : 20) v autokláve, v inertnej atmosfére pri teplote 165 ± 5 °C počas 2 h. Na prípravu gumárenskej zmesi sme okrem zvyčajných komponentov a sulfénamidového urýchľovača použili ako vulkanizačné činidlo komerčnú nerozpustnú síru CRYSTEX OT-33 a v druhej pripravenu kopolymérnu síru. Z porovnania parametrov gumárenskej zmesi a vulkanizátov vychádza, že ich účinok je porovnateľný. V práci¹¹ prezentujeme výsledky prípravy a použitia kopolymérnej síry s diémi pyrolýznej C₅ frakcie, s 1-alkénmi C₂₀–C₂₄, s kyselinami repkového oleja a ich metylesterov. Reakcia prebiehala v inertnej dusíkovej atmosfére za stáleho miešania pri teplote 180 °C počas 240 min. Do taveniny bol pridaný po 228–230 min stabilizátor (jód, bróm, kyselina stearová). Horúca reakčná zmes sa rýchlo schladila vyliatím do studeného vodného roztoku parciálne zmydelneného polyvinylacetátu o koncentrácii 0,18 %. V prednáške¹² sa zaoberáme prípravou kopolymérnej síry z cyklooktamérskej síry s destilačným zvyškom pyrolýznej C₅ frakcie a zmesou kyselín repkového oleja. Obsah organických komponentov bol 15 hm.%. Reakcia prebiehala za miešania v inertnej atmosfére (N₂) počas 4 h pri teplote 128 ± 2 °C. Príprava kopolymérnych zlúčenín z dioxidu síry alebo monooxidu uhlíka a olefinov, špeciálne etylénu je chránená v patente¹⁶. Tieto sa dajú pripraviť uvedením týchto monomérov do kontaktu so silnými Lewisovými kyselinami a vybraným kovom. Výsledkom týchto reakcií sú prevažne alternujúce kopolyméry, ktoré sa dajú aplikovať aj ako živice. V nadväznosti na tieto výsledky sme preukázali, že pri príprave kopolymérnej síry¹⁵ pripravenej adíciou cyklooktamérskej síry na nízkomolekulový polybutadién a so zmesou karboxylových kyselín z repkového oleja, ako aj pri substitúcii polybutadiénu zmesou dimérov pyrolýznej C₅ frakcie, najvhodnejší obsah organického podielu bol 10 až 30 hm.%, teplota kopolymerizácie 125 až 150 °C a reakčný čas 3–4 h. Jednoznačne sme preukázali¹⁵, že patentovaná teplota 225 °C (cit.⁴) je príliš vysoká, lebo môže prebiehať dehydrosulfurizácia uhlíkových reťazcov.

Experimentálna časť

Chemikálie

Síra (S₈) – cyklooktamérska síra z Clausovho procesu; zloženie (v hm.%): cyklooktamérska síra min. 99,5; organické látky pod 0,1; teplota topenia 119 °C; výrobca: Slov-

naft, a. s. Bratislava.

Diméry C₅ frakcie – destilačný zvyšok produktov dimerizácie pyrolýznej C₅ frakcie z pyrolýzy ropných frakcií; brómové číslo 245,3 g Br/100 g látky; jódové číslo 222,8 g I/100 g látky; pôvodná C₅ frakcia bola podrobená vákuovej destilácií pri teplote 80 °C a tlaku 6 kPa. Zloženie podľa ¹³C NMR: bicyklické nenasýtené uhľovodíky s 1 alebo 2 dvojitými väzbami, ktoré sú izolované aj konjugované. Zloženie podľa analýzy HPLC: obsahuje aromatické, resp. polyaromatické alebo cyklicko-aromatické uhľovodíky. Detekciu sme robili pri 254 nm; výrobca: Slovnaft, a. s. Bratislava.

Kyseliny repkového oleja (KRO) – zmes organických kyselín repkového oleja; číslo zmydelnenia 204 mg KOH/g; číslo kyslosti 191,3 mg KOH/g; jódové číslo 98,5 g I/100 g látky; brómové číslo 66,4 g Br/100 g látky; zloženie kyselín (v hm.%): palmitová 4, stearová 2, olejová 60, linolová 20, linolénová 10, eikozánová 2, eruková 1; výrobca: Polychem, s. r. o. Prievidza.

Oligoméry styrénu – zmes styrénu s 0,5 % síry a 1 % acidifikovaného mordenitu, zahrievaná v uzavretom autokláve počas 60 min pri teplote 140 ± 2 °C; kryoskopicky stanovená priemerná mólová hmotnosť 214 g mol⁻¹; priemerná mólová hmotnosť stanovená pomocou GPC 220,8 g mol⁻¹.

Monoetanolamín (MEA) – mólová hmotnosť 61,6 g mol⁻¹; hustota (20 °C) 1018 kg m⁻³; alkalita 911,6 mg KOH/g; výrobca: VÚP, a. s. Prievidza.

Dietanolamín (DEA) – mólová hmotnosť 105,48 g mol⁻¹; hustota (20 °C) 1095 kg m⁻³; alkalita 533,61 mg KOH/g; výrobca: VÚP, a. s. Prievidza.

Trietanolamín (TEA) – mólová hmotnosť 151,5 g mol⁻¹; hustota (20 °C) 1137 kg m⁻³; alkalita = 371,2 mg KOH/g; výrobca: VÚP, a. s. Prievidza.

Príprava vzoriek kopolymérnej síry

Prípravu vzoriek sírneho vulkanizačného činidla (kopolymérnej síry) sme robili v uzavretej trojhrdlovej banke, ktorá bola umiestnená v olejovom kúpeli, vyhriatom na reakčnú teplotu. Reakčnú teplotu sme volili podľa druhu organických komponentov tak, aby sa nezačali rozkladať, resp. prebiehať iné konkurenčné reakcie. Celková hmotnosť reakčnej násady bola 30 g. Po navážení reaktantov sme ich v banke rozpustili (hlavne síru) bez miešania pri reakčnej teplote. Potom sme reakčnú zmes miešali mechanickým miešadlom až do konca reakčnej doby. Po uplynutí reakčnej doby sme reakčnú zmes vyliali do Petriho misky a nechali stuhnúť na vzduchu pri laboratórnej teplote. Pripravené vzorky sme pomleli na zrnitosť pod 0,071 mm.

V tab. I sú uvedené reakčné podmienky prípravy vzoriek 1–11 prevažne s KRO. KRO sme pred samotnou aplikáciou zneutralizovali mono-, di- alebo trietanolamínom (MEA, DEA a TEA). Neutralizáciu sme vykonali stechiometricky a pH sme merali na laboratórnom pH metri značky HANNA. Výsledné pH takto zneutralizovaných KRO bolo 7–7,5. Neutralizáciu sme robili kvôli spomaleniu

Tabuľka I

Zloženie reakčného systému pri príprave vzoriek 1–11

Vzorka	Zloženie vzorky [hm.%]	Reakčné podmienky
1	Síra (85) + KRO neutralizované MEA (3,75) + diméry C ₅ frakcie (11,25)	4 h, 128 ± 2 °C
2	Síra (85) + KRO neutralizované DEA (3,75) + diméry C ₅ frakcie (11,25)	4 h, 128 ± 2 °C
3	Síra (85) + KRO neutralizované TEA (3,75) + diméry C ₅ frakcie (11,25)	4 h, 128 ± 2 °C
4	Síra (85) + oligoméry styrénu (7,5) + diméry C ₅ frakcie (7,5)	4 h, 128 ± 2 °C
5	Síra (85) + oligoméry styrénu (5) + diény (5) + diméry C ₅ frakcie (5)	4 h, 128 ± 2 °C
6	Síra (85) + oligoméry styrénu (15)	4 h, 128 ± 2 °C
7	Síra (85) + oligoméry styrénu (10) + KRO (5)	4 h, 128 ± 2 °C
8	Síra (85) + oligoméry styrénu (7,5) + KRO (7,5)	4 h, 128 ± 2 °C
9	Síra (85) + kyselina stearová (7,5) + KRO (7,5)	4 h, 150 ± 2 °C
10	Síra (85) + kyselina stearová (7,5) + KRO neutralizované TEA (7,5)	4 h, 150 ± 2 °C
11	Síra (85) + KRO neutralizované MEA (15)	4 h, 150 ± 2 °C

„vykvetania“ vulkanizačných činidiel z gumárenských zmesí, ako aj kvôli zníženiu strát prchaním reakčných zložiek z reakčného systému. Všetky pripravené vzorky (1 až 11) po stuhnutí boli bledohnedej farby, tvrdé a krehké.

V tab. II sú uvedené zloženia pokusov, ktorými sme skúmali vplyv zvyšovania obsahu KRO na úkor oligomérov styrénu a porovnanie neutralizovaných KRO s neneutralizovanými. Všetky pripravené vzorky boli tmavožltej farby, tuhé a tvrdé. Reakčný čas a teplota boli pri príprave vzoriek 12–27 rovnaké – t. j. 4 h a 128 ± 2 °C.

V tabuľke nie sú uvedené výsledky pokusov, v ktorých bol obsah KRO nad 10 hm.%, pretože tieto vzorky už nezreagovali (ani s neutralizovanými KRO). Potvrdili sa tým predchádzajúce výsledky^{12,13,17}. Pri pokusoch, kde sme zvolili teplotu 150 ± 2 °C, už začali oligoméry styrénu degradovať (bolo cítiť styrenový zápach). V tab. II je tiež uvedené zloženie vzoriek, ktoré majú totožné zloženie ako vzorky 12–19, len KRO boli neutralizované MEA. Vzorky 20–27 boli po stuhnutí tvrdé a krehké.

Tabuľka II

Zloženie reakčného systému vzoriek 12–27 (reakčné podmienky: 4 h, 128 ± 2 °C)

Vzorka	Zloženie vzorky [hm.%]
12	Síra (85) + oligoméry styrénu (10) + KRO (5)
13	Síra (85) + oligoméry styrénu (10) + KRO neutralizované TEA (5)
14	Síra (85) + oligoméry styrénu (12,5) + KRO (2,5)
15	Síra (85) + oligoméry styrénu (12,5) + KRO neutralizované TEA (2,5)
16	Síra (85) + oligoméry styrénu (7,5) + KRO (7,5)
17	Síra (85) + oligoméry styrénu (7,5) + KRO neutralizované TEA (7,5)
18	Síra (85) + oligoméry styrénu (5) + KRO (10)
19	Síra (85) + oligoméry styrénu (5) + KRO neutralizované TEA (10)
20	Síra (85) + oligoméry styrénu (10) + KRO (5)
21	Síra (85) + oligoméry styrénu (10) + KRO neutralizované MEA (5)
22	Síra (85) + oligoméry styrénu (12,5) + KRO (2,5)
23	Síra (85) + oligoméry styrénu (12,5) + KRO neutralizované MEA (2,5)
24	Síra (85) + oligoméry styrénu (7,5) + KRO (7,5)
25	Síra (85) + oligoméry styrénu (7,5) + KRO neutralizované MEA (7,5)
26	Síra (85) + oligoméry styrénu (5) + KRO (10)
27	Síra (85) + oligoméry styrénu (5) + KRO neutralizované MEA (10)

Charakterizácia vybraných vzoriek kopolymérnej síry

Výsledné produkty reakcie vzoriek 3 a 11 sme analyzovali metódou ^{13}C NMR spektrometrie na ^{13}C NMR pulznom spektrometre BS 487 C pri laboratórnej teplote s použitím CS_2 ako rozpúšťadla. Koncentrácia vzorky v rozpúšťadle bola 3–5 hm.%; frekvenčný rozsah: 6000 Hz; stabilizácia frekvenčného rozsahu: hexametyldisiloxán; dĺžka pulzu: 30 μs ; počet pulzov: 1500. Pre potvrdenie typu väzieb v týchto vulkanizačných činidlách sme pripravili aj vzorky s obsahom organického podielu 50 hm.% pri zachovaní pomerov jednotlivých zložiek. Namerané chemické posuny signálov spektra sú uvedené v tab. III. Na interpretáciu ^{13}C NMR spektier sme použili údaje o chemických posunoch štruktúrnych skupín C-S dialkyltioéterov a dialkylditioéterov z katalógu C NMR spektier¹⁸. Z ^{13}C NMR spektra vzoriek možno na základe multipletu signálov jednoznačne potvrdiť väzby C-S_n pri chemickom posune 34–42 ppm. V spektre je jasne vidno

signály aminoskupín (42–58 ppm). Spektrum je vzhľadom podobné spektrám polymérov. Hodnota chemického posunu signálov je zrejme závislá od dĺžky polymérneho reťazca síry a miesta jej naviazania na dvojité väzbu reťazcov organických podielov.

Použitie kopolymérnej síry ako vulkanizačného činidla gumárenských zmesí

Prípravu gumárenských zmesí sme robili dvojstupňovým miešaním podľa STN²⁰. Prípravu gumárenských zmesí sme robili dvojstupňovým miešaním podľa STN²⁰. Použili sme pripravenú päťkovú gumárenskú zmes (prvý stupeň), ktorá bola pripravená v Continental Matador Rubber, s. r. o. Púchov. V druhom kroku (druhom stupni) sme do zmesi pridávali vulkanizačný systém, ktorý pozostával z vulkanizačného činidla (vzorky kopolymérnej síry), urýchľovača vulkanizácie (Santocure TBBS GRS 2MM), inhibítora navulkanizácie (Duslin G-80) a aktivátora vulkanizácie (Vuchtalink FMI/G-80). Obsah vulkanizačného činidla sme prepočítali na konštantný obsah síry. Dávkovanie ostatných zložiek sme nemenili. Ako štandard sme pripravili vzorku s komerčnou polymérnou sírou (Síra N). Prípravu druhého stupňa gumárenských zmesí sme robili na laboratórnom hnetacom stroji Brabender pri teplote 110 °C.

Medzi dôležité spracovateľské parametre patrí aj sledovanie „vykvetania“ vulkanizačných činidiel zo zmesi. Tento jav je nežiadúci, lebo „vykvetanie“ znižuje konfekčnú lepivosť a následne súdržnosť polotovarov. Preto sme po zamiešaní gumárenských zmesí z týchto vyrezali vzorky na sledovanie tejto vlastnosti. Vzorky mali rozmer 10 × 10 cm a hrúbku 2,2 mm. „Vykvetanie“ vzoriek vulkanizačného činidla zo vzoriek sme sledovali pri laboratórnej teplote vizuálne každých 24 h. Po technologickom odstávaní gumárenských zmesí (min 16 h) sme stanovili ich základné vulkanizačné charakteristiky. Postupovali sme postupom podľa STN (cit.²⁰). Vulkanizačné parametre sme stanovovali na vulkametri Monsanto MDR 1000 pri 150 °C

Tabuľka III

Chemické posuny charakteristických signálov vzoriek pomocou ^{13}C NMR

σ [ppm]	85 % síry	50 % síry
$-(\text{CH}_2)_n-$	28	28
$-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}-$	31	31
-C-S-C	34–35	34–35
-C-S-S _n -S-C-	38–42	38–42
-C-NH-	48	44–50
-C-N-R	24	24
-C=C-	128–137	128–137
R-COO ⁻	180	180

Tabuľka IV

Vulkanizačné charakteristiky gumárenských zmesí so vzorkami 1–11

Vzorka	„Vykvetanie“ [dni]	M _{MIN} [N m]	M _{MAX} [N m]	t ₉₀ [min]	t ₀₂ [min]	R _V [min ⁻¹]
Síra N	6	14,0	85,0	18,0	2,5	6,45
1	6	2,5	23,0	14,5	3,0	8,69
2	6	3,0	26,0	15,5	2,5	7,69
3	8	3,0	26,0	15,0	2,5	8,00
4	7	3,0	25,0	16,0	2,5	7,41
5	6	17,5	91,0	15,5	2,5	7,69
6	7	17,0	90,0	16,0	2,5	7,41
8	7	8,0	66,0	17,0	4,0	8,99
9	7	9,0	69,0	18,0	4,5	9,10
10	7	14,0	103,0	11,0	3,0	9,09
11	11	14,0	105,0	11,5	3,0	11,77

Tabuľka V

Vulkanizačné charakteristiky gumárenských zmesí so vzorkami 12–27

Vzorka	„Vykvetanie“ [dni]	M _{MIN} [N m]	M _{MAX} [N m]	t ₉₀ [min]	t ₀₂ [min]	R _V [min ⁻¹]
Síra N	6	14	85	18,0	2,5	6,45
12	6	8	90	14,0	4,0	10,76
13	6	8	92	14,0	4,0	11,67
14	4	7	92	13,5	3,5	10,44
15	6	7	92	13,0	3,0	10,45
16	6	8	90	12,0	3,5	11,21
17	7	7	92	12,0	3,5	11,08
18	4	6	88	12,0	4,0	10,91
19	9	7	89	12,5	4,0	11,32
20	4	9	92	13,5	4,5	10,65
21	5	8	96	13,0	4,0	10,32
22	6	8	93	14,0	4,0	11,02
23	8	8	96	13,0	4,5	10,65
24	6	7	95	13,0	4,0	10,54
25	9	8	90	14,5	4,0	10,11
26	6	9	95	13,5	4,5	11,63
27	8	8	94	13,5	4,5	10,24

počas 60 min zapisovania vulkanizačnej krivky. Namerané hodnoty sú v tab. IV a V.

Gumárenské zmesi so vzorkami vulkanizačných činidiel 1–11 majú takmer totožné hodnoty minimálneho a maximálneho krútiaceho momentu ako zmes so Sírou N. To znamená, že na viskozitu zmesi nemajú nami pripravené vzorky vulkanizačných činidiel podstatný vplyv. Naopak, hodnoty optimálneho času vulkanizácie (t₉₀) sú vo väčšine prípadov nižšie ako optimálna doba vulkanizácie vzorky so Sírou N. Naproti tomu, začiatok vulkanizácie (t₀₂) nijako výrazne neovplyvňujú. Časy „vykvetania“ vzoriek vulkanizačných činidiel nie sú ani v jednom prípade nižšie, ako čas „vykvetania“ Síry N. To je pozitívne z technologického hľadiska. Z výsledkov v tab. VI je zrejme, že kombináciou oligomérov styrénu s KRO v hmotnostnom pomere 2 : 1 a 1 : 1 (vzorky 12, 16) je čas do „vykvetania“ 6 dní, teda podobný ako so Sírou N, ďalším zvyšovaním obsahu oligomérov styrénu klesá na 4 dni (vzorka 14). Ale ak sa použijú zneutralizované KRO s TEA, predĺži sa zase na 6 dní. Pozitívny je vplyv zneutralizovaných KRO v porovnaní s natívnymi, ako vidno aj z porovnania času „vykvetania“ vzoriek pokusov 18 a 19. Použitím zneutralizovaných KRO s TEA sa predĺžil čas „vykvetania“ zo 4 na 9 dní.

Z vulkanizačných parametrov vzoriek 12–27 sú zaujímavé hlavne nízke hodnoty minimálneho krútiaceho momentu – v niektorých prípadoch o viac ako 50 %. Znamená to, že použité KRO pôsobia v gumárenských zmesiach aj ako zmäkčovadlá. Vyššie hodnoty maximálneho krútiace-

Tabuľka VI

Fyzikálno-mechanické vlastnosti vulkanizátov so vzorkami 1–11

Vzorka	Pevnosť [MPa]	Ťažnosť [%]	Tvrdosť [Sh A]	Modul 300 [MPa]
Síra N	17,45	534	67,8	9,67
1	17,34	510	65,7	9,08
2	17,40	523	66,9	10,51
3	16,89	540	64,3	9,64
4	17,14	489	67,5	9,67
5	17,64	521	67,5	10,12
6	16,78	511	67,2	8,10
7	17,13	508	65,8	8,43
8	18,09	496	66,4	9,76
9	17,67	470	67,0	10,09
10	17,92	465	66,8	10,16
11	17,43	507	67,9	10,32

ho momentu potvrdzujú predpoklad, že organické súčasti pripravených vulkanizačných činidiel reagujú s kaučukovou maticou počas vulkanizácie a poskytujú tak pevnejšiu sieť. Potvrdzujú to aj výrazne vyššie hodnoty koeficientov rýchlosti vulkanizácie – takmer o 50 % vyššie v porovnaní s gumárenskou zmesou, kde sme ako vulkanizačné činidlo použili Síru N.

Tabuľka VII

Fyzikálno-mechanické vlastnosti vulkanizátov so vzorkami 12–27

Vzorka	Pevnosť [MPa]	Ťažnosť [%]	Tvrdosť [Sh A]	Modul 300 [MPa]
Síra N	17,45	534	67,8	9,67
12	17,32	540	66,8	8,90
13	17,66	535	66,0	9,05
14	17,70	537	65,4	9,11
15	17,34	576	64,3	10,22
16	17,20	577	64,3	10,07
17	17,22	609	63,8	9,76
18	17,10	612	64,0	10,10
19	17,35	542	66,0	10,02
20	17,32	526	66,5	10,20
21	17,56	543	65,4	10,12
22	17,45	546	64,5	10,22
23	17,23	550	65,9	9,89
24	17,36	552	66,5	10,00
25	17,21	542	64,9	9,98
26	17,17	557	65,0	10,21
27	16,89	552	65,0	10,14

Zvulkanizované zmesi sme nechali odstáť 24 h a potom sme z nich vysekli skúšobné telieska v tvare obojstranných lopatiek pre ťahové skúšky, vo forme krúžkov pre stanovenie tvrdosti. Postupovali sme podľa STN (cit.²⁰). Namerané hodnoty sú v tab. VI a VII. Fyzikálno-mechanické vlastnosti vzoriek 1–11 sú porovnateľné s vlastnosťami vulkanizátu, v ktorých sme ako vulkanizačné činidlo použili Síru N. Hodnoty pevností sú síce vo väčšine prípadov nižšie, ako pevnosť vzorky so Sírou N, čo je pravdepodobne spôsobené prítomnosťou organických súčastí vo vulkanizačnom činidle. Tieto pôsobia ako zmäkčovadlá, resp. zriedčovadlá, lebo hodnoty ťažnosti nezvyšujú. Hodnoty tvrdosti a modulov 300 sú dobre porovnateľné so štandardom a vzorky nami pripravených vulkanizačných činidiel nemajú na ne výrazný vplyv, resp. nezhoršujú tieto parametre.

Pri vzorkách 12–27 (tab. VI) nie je vidieť žiadny negatívny vplyv na fyzikálno-mechanické vlastnosti pripravených vzoriek vulkanizátov, len so zvyšujúcim sa obsahom KRO mierne stúpa ťažnosť a klesá pevnosť, čo je pochopiteľné, keď pravdepodobne KRO pôsobia v gumárenskej zmesi ako aj dodatočné zmäkčovadlo a tým robia zmes viac elastickú. Aj napriek zvyšovaniu hodnôt ťažností a znižovaniu hodnôt pevností sú výsledky dobre porovnateľné so štandardom (Síra N).

Záver

Experimentálnymi prácami prípravy kopolymérnej síry sme získali originálne výsledky využiteľné na získanie finálnych podkladov pre prípravu nového sírneho vulkanizačného činidla nenasýtených kaučukov. Ako komonoméry so sírou sa javia najvhodnejšie oligoméry styrénu, diméry pyrolýznej C₅ frakcie, zmes karboxylových kyselín repkového oleja. Na základe predchádzajúcich experimentov^{11–13,15,17} a z porovnania vulkanizačnej účinnosti a vplyvu na fyzikálno-mechanické vlastnosti vulkanizátov najvhodnejšie technologické parametre prípravy kopolymérnej síry sú 128 ± 2 °C, čas 4 h a obsah organických zlúčenín 10 až 20 hm.%. Porovnaním vplyvu kopolymérnej síry na vulkanizačné vlastnosti gumárenských zmesí a fyzikálno-mechanické vlastností vulkanizátov sme preukázali, že najvhodnejšie pripravené vzorky kopolymérnej síry môžu úplne substituovať v receptúrach gumárenských výrobkov používané sírne vulkanizačné činidlá (najmä polyméru Síru N). Výsledky umožnili vypracovať nový postup výroby vulkanizačného činidla z dostupných východiskových surovín⁵. Jednoduchá technológia výroby tohto vulkanizačného činidla umožňuje zhodnotiť aj domáce suroviny, zlepšiť potenciálne technicko-ekonomické náklady a znížiť náklady výroby gumárenských výrobkov.

Potvrdili sme v prípade vzoriek kopolymérnej síry s využitím ¹³C NMR, že ide o vytvorenie kopolyméru, resp. monomérov so sírou, keď sme identifikovali prítomnosť väzieb -C-S-C-, -C-S-S-C-, -C-S-S_n-S-C-, -C-NH-, -C-N-(R)-.

Použitie skratky

DCPD	dicyklopentadién
KRO	kyseliny repkového oleja
MEA	monoetanolamín
DEA	dietanolamín
TEA	trietanolamín

LITERATÚRA

- Rosen G., Helmer W. D. (Thiokol Chemical): US 3 264 239 (C08F236/04).
- Cook S.: Tire Technol. Inter. 75, 16 (2004).
- Sugimoto K. (Bridgestone corp.): JP 2000 159 934 (B60C1/00).
- Kazunori I., Nakata Y. (Yokohama Rubber): DE 10 114 025 (C07D341/00).
- Macho V., Rosina Š., Štubňa M., Michálek J., Komora L., Kováčik I., Vajdová J., Krajčík J., Brescher R., Jakubcová A. (Matador Holding): SK 285 498 (C08C19/00).
- Sachabudítov A. G.: RU 2 147 308 (C08G75/14).
- Colvin H., Bull Ch. L. (Goodyear Tire and Rubber): US 4 902 775 (C07G17/00).
- Colvin H., Bull Ch. L. (Goodyear Tire and Rubber): US 4 792 589 (C07G17/00).

9. Hahn J., Runk M., Weidenhaupt H. J., Buding H. (Bayer): EP 1 277 732 (C08G75/14).
10. Hahn J.: Rubber Chem. Technol. 74, 779 (2001).
11. Macho V., Vajdová J., Krajčík J., Komora L., Štubňa M., Michálek J.: *The 14th Slovak Rubber Conference 2002. Púchov, 22. - 23. máj 2002*, Proceedings (bez editora), str. 53. Ľubomír Šeba Púchov, 2002.
12. Macho V., Jureček Ľ., Komora L., Michálek J.: *The 13th Slovak Rubber Conference 2001. Púchov, 23. - 24. máj 2001*, Proceedings (bez editora), str. 47. Ľubomír Šeba Púchov, 2001.
13. Macho V., Olšovský M., Štubňa M., Michálek J.: *The 16th Slovak Rubber Conference 2004. Púchov 19. - 20. máj 2004*, Proceedings (bez editora), str. 43. GC-TECH Trenčín, 2004.
14. Iwami S., Okahoma K., Yokoma M. (Sumitomo Rubber): US 6 241 625 (C08L21/00).
15. Macho V., Vajdová J., Krajčík J., Cingelová J., Štubňa M., Michálek J., Olšovský M.: *The 15th Slovak Rubber Conference 2003. Púchov, 21. - 22. máj 2003*, Proceedings (bez editora), str. 24. Ľubomír Šeba Púchov, 2003.
16. Proux G. (Wilmington): US 6 037 442 (C08G67/02).
17. Olšovský M., Štubňa M., Macho V.: Chem. Listy 98, 549 (2004).
18. Simons W. W. (ed.): *The Sadtler Handbook of Infrared Spectra*. Sadler Research Laboratories, Philadelphia 1978.
19. Kováč Š., Ilavský D., Leško J.: *Metódy kontroly technologických procesov – spektrálne metódy v organickej chémii a technológii*. ALFA, Bratislava 1987.
20. Vajdová J., Štubňa M., Olšovský M.: *Laboratórium odboru II – Chemické a fyzikálno-mechanické skúšky*. FPT TnUAD, Púchov 2003.
21. Krmela J., Pešlová F., Hajduchová E.: Mater. Eng. 3, 17 (2004).

M. Olšovský^a, P. Gášek^b, S. Ľalíková^a, T. Bazyláková^a, and V. Macho^a (^a Faculty of Industrial Technologies, Púchov, ^b Continental Matador Rubber Ltd, Púchov, Slovak Republic): **Sulfur Copolymers as Vulcanizing Agents for Unsaturated Rubber**

The article deals with a new class of sulfur vulcanizing agents, which are prepared by polyaddition of octasulfur and styrene oligomers or a mixture of fatty acids from rapeseed oil and by the reaction of polybutadiene and dicyclopentadiene from pyrolytic C₅ fraction. The optimal copolymerisation temperature is 125–150 °C and the optimal content of organics in the vulcanization agents is 10–30 %. Vulcanization characteristics of various rubber mixtures were determined. Mechanical properties of vulcanizates prepared using the sulfur copolymers and those obtained with commercial polymeric sulfur (Sulfur N) are compared. At the same sulfur contents in the vulcanizate, the sulfur copolymers give products of the same or better quality compared with those obtained using polymeric sulfur.