

Свойства шинных резин с цинкосодержащими технологическими добавками

Сергей Н. Каюшников	¹	v.d.v90@mail.ru
Николай Р. Прокопчук	²	pcm@belstu.by
Елена П. Усс	²	uss@belstu.by
Ольга В. Карманова	³	karolga@mail.ru

¹ ОАО «Белшина», ул. Минское шоссе, Бобруйск, 213824, Республика Беларусь

² Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, Минск, 220006, Республика Беларусь

³ Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия

Реферат. Изучено влияние цинкосодержащих технологических добавок при частичной замене оксида цинка и стеариновой кислоты на деформационно-прочностные и эксплуатационные свойства шинных эластомерных композиций на основе полиизопренового каучука и комбинации маслonaполненного бутадиен-стирольного и полибутадиенового каучуков. Выявлено, что частичная замена оксида цинка и стеариновой кислоты на цинкосодержащие технологические добавки не оказывает значительного влияния на основные физико-механические показатели резин на основе синтетических каучуков общего назначения. Определено, что при введении цинкосодержащих технологических добавок СЦС₂ в комбинации с оксидом цинка во всех исследуемых соотношениях и СЦС₃ в комбинации с оксидом цинка в соотношениях 4:1 и 3:1 несколько повышается (до 10,4%) устойчивость данных резин при действии температурно-силовых полей, что, вероятно, обусловлено более равномерным распределением полярных компонентов вулканизующей системы в неполярной эластомерной матрице, а также типом поперечных связей, образующихся в процессе вулканизации под действием поверхностно-активных цинкосодержащих добавок. Установлено, что введение в эластомерные композиции на основе СКМС-30 АРКМ-15 + СКД цинкосодержащих добавок в комбинации с оксидом цинка приводит к увеличению до 6,3% износостойкости резин, что может быть связано с меньшей дефектностью вулканизационной структуры данных резин, приводящей к уменьшению концентрации очагов напряжений в материале. Для резин на основе СКИ-3 показано сохранение прочности связи резины с текстильным кордом.

Ключевые слова: каучук, эластомерная композиция, цинкосодержащая технологическая добавка, упруго-деформационные свойства, теплостойкость, прочность связи, износостойкость

Properties of tire rubber with zinc-containing technological additives

Sergei N. Kayushnikov	¹	v.d.v90@mail.ru
Nikolai R. Prokopchuk	²	pcm@belstu.by
Elena P. Uss	²	uss@belstu.by
Olga V. Karmanova	³	karolga@mail.ru

¹ JSC «Belshina», Minskoye shosse str., Bobruisk, 213824, Belarus

² Belarusian State Technological University, Sverdlova str., 13a, Minsk, 220006, Belarus

³ Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia

Summary. In this paper, we studied the influence of zinc-containing technological additives on partial replacement of zinc oxide and stearic acid on deformation-strength and performance properties of tire elastomeric compositions based on polyisoprene rubber and combination of oil-filled butadiene-styrene and polybutadiene rubbers. It was revealed that partial replacement of zinc oxide and stearic acid with zinc-containing technological additives does not significantly affect the basic physico-mechanical properties of rubbers based on synthetic rubbers of general use. It was determined that the introduction of zinc-containing technological additives SCC₂ in combination with zinc oxide in all the studied ratios and SCC₃ in combination with zinc oxide in 4: 1 and 3: 1 ratios leads to increase (up to 10.4%) of the resistance of these rubbers under the action of temperature-force fields, which is probably due to a more even distribution of polar components of curing system in non-polar elastomeric matrix, as well as the type of cross-links formed during vulcanization under the action of surface-active additives. It has been found that the introduction of zinc-containing additives into the elastomeric compositions based on SRMS-30 ARKM-15 + SRD in combination with zinc oxide leads to increase to 6.3% of wear resistance of rubbers, which may be due to a lower defectiveness of vulcanization structure of these rubbers, concentration of stress centers in the material. For rubbers based on SRI-3, preservation of bond strength of rubber with a textile cord at a sufficiently high level is shown.

Keywords: rubber, elastomeric composition, zinc-containing technological additive, elastic-deformation properties, heat resistance, bond strength, wear resistance

Для цитирования

Kayushnikov S. Свойства шинных резин с цинкосодержащими технологическими добавками // Вестник ВГУИТ. 2017. Т. 79. № 3. С. 126–135. doi:10.20914/2310-1202-2017-3-126-135

For citation

Kayushnikov S.N., Prokopchuk N.R., Uss E.P., Karmanova O.V. Properties of tire rubber with zinc-containing technological additives. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2017. vol. 79. no. 3. pp. 126–135 (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2017-3-126-135

Введение

В настоящее время технологически активные добавки являются одними из необходимых ингредиентов эластомерных композиций, позволяющими целенаправленно изменять технологические, реологические, вулканизационные и механические свойства резиновых смесей и вулканизатов на их основе.

Технологически активные добавки, являясь веществами полифункционального действия, образуют в среде каучука коллоидно-химические структуры, которые существенным образом влияют на распределение и реакционно-способность ингредиентов резиновых смесей. Так, солюбилизировав агенты вулканизационной группы, данные добавки активируют гетерогенный процесс вулканизации на границе раздела каучук – частица дисперсной фазы агента вулканизации и способствуют тем самым образованию вулканизационных структур, которые и обуславливают физико-механические и эксплуатационные характеристики резин [1, 2].

В связи с этим разработка эластомерных композиций, содержащих новые технологически активные добавки, с целью оптимизации технологических параметров изготовления изделий на их основе и улучшения комплекса их свойств является актуальной задачей.

Цель, объекты и методы исследования

Цель работы – исследование влияния природы и дозировки цинкосодержащих технологических добавок при частичной замене оксида цинка и стеариновой кислоты на деформационно-прочностные и эксплуатационные свойства шинных резин.

Объектами исследования являлись наполненные эластомерные композиции на основе синтетических каучуков общего назначения СКИ-3 и СКМС-30 АРКМ-15 +СКД, применяемые в шинном производстве для изготовления различных полуфабрикатов.

Выбор цинкосодержащих технологических добавок осуществлялся исходя из их природы, доступности и предполагаемой стоимости. В качестве исследуемых добавок были выбраны композиционный активатор вулканизации «Вулкатив» (ТУ 2294 001-31273447-2010 [158] производства ООО «Совтех» г. Воронеж), а также четыре цинкосодержащие добавки, синтезированные в условиях ИООО «ДВЧ-Менеджмент» (г. Минск, РБ).

Исследуемые цинкосодержащие добавки «Вулкатив», СЦС₁, СЦС₂, СЦС₃ представляют собой смесь цинковых солей жирных кислот, синтезированных с использованием растительного сырья различного вида. Наличие в составе данных

добавок солей цинка и жирных кислот позволяет уменьшить в составе резиновых смесей содержание экологически небезопасного оксида цинка и стеариновой кислоты. В связи с этим в резиновые смеси вводили комбинации оксида цинка с различными цинкосодержащими добавками в соотношениях 4:1; 3:1; 2:1 и 1:1 при содержании 1,0 и 0,5 мас. ч. стеариновой кислоты, т. е. осуществляли снижение содержания кислоты на 50%. Общая дозировка технологических добавок составляла 4,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука.

Упруго-прочностные характеристики вулканизатов оценивались по параметрам условной прочности при растяжении и относительному удлинению при разрыве. Испытания проводились на разрывной машине Тензомер Т 220 DC фирмы AlphaTechnologies по ГОСТ 270-75.

Стойкость резин к термическому старению в воздушной среде определяли по изменению относительного удлинения при разрыве и условной прочности при растяжении после выдержки их в термостате при температуре (100±2) °С в течение (72±1) ч старения по ГОСТ 9.024-74.

Определение прочности связи резины с текстильным кордом проводили Н-методом в соответствии с ГОСТ 14863-69.

Износостойкость исследуемых резин оценивали по сопротивлению истиранию при скольжении на машине МИ-2 согласно ГОСТ 426-77.

Результаты и обсуждение

На прочностные свойства резин большое влияние оказывают тип и микроструктура каучука, тип вулканизующей системы и характер образующихся при вулканизации структур, дозировка и морфологические характеристики наполнителей, пластификаторов и других ингредиентов. В процессе вулканизации помимо процессов структурирования и деструкции происходит изменение состава и структуры полимерных цепей в результате внутримолекулярного присоединения серы с образованием серосодержащих циклов, цис-транс-изомеризация (в присутствии серы и ускорителей класса тиазолов и сульфенамидов). Все это приводит к уменьшению регулярности молекулярных цепей и снижению прочности вулканизатов [3–7]. Изменение основных упруго-прочностных свойств резин оказывает непосредственное влияние на эксплуатационные характеристики изделия и его работоспособность.

В таблице 1 приведены результаты определения основных прочностных показателей резин на основе СКИ-3 и СКМС-30 АРКМ-15 + СКД с цинкосодержащими технологическими добавками.

Таблица 1.

Упруго-прочностные показатели исследуемых резин, содержащих цинкостеариновые технологические добавки

Table 1.

Elastic-strength characteristics of rubbers, containing zinc-containing technological additives

Наименование компонентов (их соотношение) Name of components (their ratio)	Наименование показателя / содержание стеариновой кислоты / полимерная основа Indicator / stearic acid content / polymer base							
	f_p , МПа f_p , MPa	ϵ_p , %	f_p , МПа f_p , MPa	ϵ_p , %	f_p , МПа f_p , MPa	ϵ_p , %	f_p , МПа f_p , MPa	ϵ_p , %
	1,0 мас. ч. стеариновой кислоты 1.0 part by weight stearic acid		0,5 мас. ч. стеариновой кислоты 0.5 part by weight stearic acid		2,0 мас. ч. стеариновой кислоты 2.0 part by weight stearic acid		1 мас. ч.стеариновой кислоты 1.0 part by weight stea- ric acid	
	СКИ-3 / SRI-3				СКМС-30 АРКМ-15 + СКД / SRMS-30 ARKM-15 + SRD			
Оксид цинка / Zinc oxide	18,7	575,0	19,4	590,0	16,5	500	17,0	520
Оксид цинка: Вулкатив (4:1) Zinc oxide: Vulkativ (4:1)	19,0	580,0	19,4	580,0	16,7	530	17,1	540
Оксид цинка: Вулкатив (3:1) Zinc oxide: Vulkativ (3:1)	18,9	590,0	19,3	600,0	16,5	535	16,9	530
Оксид цинка: Вулкатив (2:1) Zinc oxide: Vulkativ (2:1)	18,7	600,0	18,9	590,0	15,9	540	16,5	545
Оксид цинка: Вулкатив (1:1) Zinc oxide: Vulkativ (1:1)	18,5	590,0	18,7	580,0	15,7	540	16,0	550
Оксид цинка: ЦЦС ₁ (4:1) Zinc oxide: SCS ₁ (4:1)	19,7	600,0	19,6	600,0	16,6	530	16,9	540
Оксид цинка: ЦЦС ₁ (3:1) Zinc oxide: SCS ₁ (3:1)	19,7	590,0	19,5	590,0	16,3	535	16,8	545
Оксид цинка: ЦЦС ₁ (2:1) Zinc oxide: SCS ₁ (2:1)	19,6	600,0	19,5	615,0	15,8	520	16,0	530
Оксид цинка: ЦЦС ₁ (1:1) Zinc oxide: SCS ₁ (1:1)	18,9	580,0	18,9	600,0	15,4	520	15,7	530
Оксид цинка: ЦЦС ₂ (4:1) Zinc oxide: SCS ₂ (4:1)	19,9	580,0	19,8	595,0	17,1	520	17,5	535
Оксид цинка: ЦЦС ₂ (3:1) Zinc oxide: SCS ₂ (3:1)	19,9	580,0	19,9	590,0	17,0	520	17,4	540
Оксид цинка: ЦЦС ₂ (2:1) Zinc oxide: SCS ₂ (2:1)	19,8	570,0	19,5	580,0	17,0	525	17,2	540
Оксид цинка: ЦЦС ₂ (1:1) Zinc oxide: SCS ₂ (1:1)	19,2	565,0	19,1	575,0	16,8	540	17,0	540
Оксид цинка: ЦЦС ₃ (4:1) Zinc oxide: SCS ₃ (4:1)	19,7	575,0	19,8	580,0	16,9	525	17,3	525
Оксид цинка: ЦЦС ₃ (3:1) Zinc oxide: SCS ₃ (3:1)	19,6	580,0	19,8	585,0	16,9	530	17,1	535
Оксид цинка: ЦЦС ₃ (2:1) Zinc oxide: SCS ₃ (2:1)	19,6	570,0	19,7	580,0	16,7	530	17,0	540
Оксид цинка: ЦЦС ₃ (1:1) Zinc oxide: SCS ₃ (1:1)	19,1	565,0	19,2	560,0	16,5	535	16,8	540

Примечание: ϵ_p – относительное удлинение при разрыве, %; f_p – условная прочность при растяжении, МПа
 Note: ϵ_p – elongation at break, %; f_p – conditional tensile strength, MPa

Из представленных данных видно, что частичная замена оксида цинка на цинкостеариновые технологические добавки оказывает незначительное влияние на прочностные свойства исследуемых резин. Для резин на основе СКИ-3, содержащих оксид цинка, показатель условной прочности при растяжении составляет 18,7 МПа, а для резин с технологическими добавками находится в пределах от 18,7 МПа (композиция с комбинацией оксид цинка: «Вулктив» в соотношении 4:1) до 19,9 МПа (композиции с комбинацией оксид цинка: СЦС₂ в соотношениях

4:1 и 3:1). При этом с увеличением содержания исследуемых компонентов в данной эластомерной композиции показатель условной прочности при растяжении несколько уменьшается. Так, для резин с добавкой СЦС₃ показатель условной прочности при растяжении изменяется с 19,7 МПа (при комбинации оксид цинка: СЦС₃ в соотношении 4:1) до 19,1 МПа (при соотношении 1:1). Эластические свойства резин с исследуемыми компонентами также не претерпевают значительных изменений в случае частичной замены оксида цинка на технологические добавки.

Показатель относительного удлинения при разрыве для композиции с оксидом цинка равен 575%, а для резин с цинкосодержащими добавками показатель ε_p находится в пределах 560–600%.

Введение в состав эластомерной композиции на основе СКМС-30 АРКМ-15 + СКД цинкосодержащих добавок в комбинациях с оксидом цинка не приводит к значительному ухудшению упруго-прочностных свойств резин. Так, для резины с оксидом цинка условная прочность при растяжении составляет 16,5 МПа, а для резин с исследуемыми добавками находится в пределах 15,4–17,1 МПа. При этом, с увеличением содержания в составе резиновой смеси добавок «Вулкатив» и СЦС₁ наблюдается некоторое снижение показателя прочности (на 6,7–4,8%), в то время как для резин с СЦС₂ и СЦС₃ значение f_p находится на уровне или незначительно выше (на 3,6–2,4%) значения образца сравнения. Резины, содержащие в своем составе цинкосодержащие технологические добавки, характеризуются более высокими показателями относительного удлинения при разрыве, чем резина с традиционным активатором. В данном случае для композиции с оксидом цинка показатель ε_p равен 500%, а для резин с исследуемыми компонентами находится в пределах 520–540%.

Аналогичные зависимости изменения упруго-прочностных свойств выявлены для всех исследуемых резин с уменьшенной дозировкой стеариновой кислоты. Так, резина на основе СКИ-3, содержащая оксид цинка, характеризуется $f_p = 19,4$ МПа и $\varepsilon_p = 590,0\%$, а для резин с цинкосодержащими добавками показатель f_p находится в пределах от 18,7 до 19,8 МПа и $\varepsilon_p = 560–615\%$. Для резин на основе СКМС-30 АРКМ-15 + СКД введение технологических добавок СЦС₂ и СЦС₃ в состав резиновых смесей во всех соотношениях с оксидом цинка в меньшей мере оказывает влияние на изменения прочностных свойств вулканизатов по сравнению с добавками «Вулкатив» и СЦС₁.

Причина изменения свойств каучуков и резин под действием температуры – окисление и образование радикалов. Этот процесс может быть охарактеризован по степени изменения физико-механических показателей [3,4]. Стойкость исследуемых резин с цинкосодержащими технологическими добавками к тепловому старению оценивалось по изменению условной прочности при растяжении (S_σ)

и относительного удлинения при разрыве (S_ε) после старения в воздушной среде (таблица 2).

На основании полученных данных выявлено, что увеличение содержания в составе резиновых смесей на основе СКИ-3 исследуемых технологических добавок приводит к некоторому снижению стойкости резин к воздействию повышенных температур. Для композиции с оксидом цинка S_σ составляет -10,7%, а $S_\varepsilon = -30,4\%$ (с 1,0 мас.ч. стеариновой кислоты), в то время как для резин с технологической добавкой «Вулкатив» S_σ находится в пределах -10,0% (при комбинации с оксидом цинка в соотношении 4:1) – -14,1% (при комбинации с оксидом цинка в соотношении 1:1), а значение S_ε составляет от -27,6 до -32,2%. Следует отметить, что в данном случае применение комбинаций «Вулкатива» с оксидом цинка в соотношении 4:1 и 3:1 позволяет получать резины со стойкостью к тепловому старению, не уступающие резине с промышленным активатором. В тоже время частичная замена оксида цинка на СЦС₁ во всех исследуемых соотношениях не обеспечивает получение вулканизатов стойких к воздействию повышенной температуры (S_σ от -11,2 до -14,8%, а S_ε от -29,2 до -39,7%). Установлено, что введение в резиновые смеси цинкосодержащих добавок СЦС₂ и СЦС₃ при частичной замене оксида цинка позволяет незначительно увеличить теплостойкость резин за исключением комбинации с оксидом цинка в соотношении 1:1. В данном случае для резин с СЦС₂ значение S_σ от -8,5 до -9,6% (при соотношении 1:1 $S_\sigma = -10,9\%$), а S_ε от -22,4 до -26,5% (при соотношении 1:1 $S_\varepsilon = -26,5\%$). Аналогичные зависимости наблюдаются и для резин с СЦС₃. В случае резин с уменьшенной дозировкой стеариновой кислоты выявлено, что резины с СЦС₂ в комбинации с оксидом цинка во всех исследуемых соотношениях и с СЦС₃ в комбинации с оксидом цинка в соотношениях 4:1 и 3:1 характеризуются повышенной стойкостью к тепловому старению в воздушной среде. Для этих резин S_σ от -8,0 до -9,6%, а S_ε от 21,8 до -25,2% (для резин с оксидом цинка $S_\sigma = -10,3\%$; $S_\varepsilon = -28,8\%$). Следует отметить, что введение в резиновую смесь комбинации оксид цинка: «Вулкатив» в соотношении 4:1 также позволяет получать резины с удовлетворительной стойкостью к воздействию повышенной температуры ($S_\sigma = -9,8\%$; $S_\varepsilon = -26,7\%$).

Изменение упруго-прочностных показателей исследуемых резин после теплового старения

Table 2.

The change of elastic-strength characteristics of rubbers after thermal aging

Наименование компонен- тов (их соотношение) Name of components (their ratio)	Наименование показателя / содержание стеариновой кислоты / полимерная основа Indicator / stearic acid content / polymer base							
	Sσ,%	Sε, %	Sσ,%	Sε, %	Sσ,%	Sε, %	Sσ,%	Sε, %
	1,0мас. ч. стеариновой кислоты 1.0 part by weight stearic acid		0,5мас. ч. стеариновой кислоты 0.5 part by weight stearic acid		2,0мас. ч. стеариновой кислоты 2.0 part by weigh tstearic acid		1 мас. ч.стеариновой кислоты 1.0 part by weight stearic acid	
	СКИ-3 SRI-3				СКМС-30 АРКМ-15 + СКД SRMS-30 ARKM-15 + SRD			
Оксид цинка Zinc oxide	-10,7	-30,4	-10,3	-28,8	7,8	-36,0	7,1	-33,7
Оксид цинка: Вулкатив (4:1) Zincoxide: Vulkativ (4:1)	-10,0	-27,6	-9,8	-26,7	6,6	-30,2	6,4	-30,5
Оксид цинка: Вулкатив (3:1) Zincoxide: Vulkativ (3:1)	-10,6	-30,5	-10,8	-30,0	7,3	-30,8	6,5	-30,2
Оксид цинка: Вулкатив (2:1) Zincoxide: Vulkativ (2:1)	-11,2	-30,0	-11,1	-28,8	7,5	-33,3	6,7	-32,1
Оксид цинка: Вулкатив (1:1) Zincoxide: Vulkativ (1:1)	-14,1	-32,2	-13,7	-31,0	8,9	-38,9	8,8	-36,3
Оксид цинка: СЦС1 (4:1) Zincoxide: SCS1 (4:1)	-11,2	-29,2	-11,2	-26,6	7,2	-28,3	6,5	-27,8
Оксид цинка: СЦС1 (3:1) Zincoxide: SCS1 (3:1)	-12,2	-30,5	-12,3	-28,8	7,4	-29,8	6,6	-28,4
Оксид цинка: СЦС1 (2:1) Zincoxide: SCS1 (2:1)	-13,3	-35,0	-12,8	-31,7	8,2	-32,6	7,5	-30,8
Оксид цинка: СЦС1 (1:1) Zincoxide: SCS1 (1:1)	-14,8	-39,7	-14,3	-33,3	9,7	-37,5	8,9	-37,7
Оксид цинка: СЦС2 (4:1) Zincoxide: SCS2 (4:1)	-8,5	-22,4	-8,0	-21,8	6,4	-25,6	4,6	-24,2
Оксид цинка: СЦС2 (3:1) Zincoxide: SCS2 (3:1)	-9,0	-24,1	-8,2	-23,7	6,5	-28,8	5,2	-25,0
Оксид цинка: СЦС2 (2:1) Zincoxide: SCS2 (2:1)	-9,6	-24,6	-8,7	-24,1	7,0	-30,5	5,8	-28,7
Оксид цинка: СЦС2 (1:1) Zincoxide: SCS2 (1:1)	-10,9	-26,5	-9,4	-25,2	7,1	-32,4	6,5	-32,4
Оксид цинка: СЦС3 (4:1) Zincoxide: SCS3 (4:1)	-9,1	-23,4	-9,0	-22,4	6,6	-28,6	6,4	-25,7
Оксид цинка: СЦС3 (3:1) Zincoxide: SCS3 (3:1)	-9,7	-24,1	-9,6	-23,1	7,1	-31,1	6,4	-28,0
Оксид цинка: СЦС3 (2:1) Zincoxide: SCS3 (2:1)	-10,2	-24,5	-10,7	-24,1	7,2	-34,9	7,0	-33,3
Оксид цинка: СЦС3 (1:1) Zincoxide: SCS3 (1:1)	-11,5	-26,8	-11,0	-25,0	7,8	-37,4	7,1	-36,1

Примечание: S σ – изменение условной прочности при растяжении после теплового старения,%; S ϵ – изменение относительного удлинения при разрыве после теплового старения,%.

Note: S σ – change conditional tensile strength after heat aging,%; S ϵ – change of elongation at break after heat aging,%.

Исследование теплостойкости резин на основе СКМС-30 АРКМ-15 + СКД показало, что частичная замена оксида цинка на цинкосодержащие технологические добавки типа «Вулкатив» в соотношении 1:1 и СЦС₁ в соотношениях 2:1 и 1:1 приводят к некоторому уменьшению стойкости данных резин к тепловому старению. Так, для резины с 2,0 мас.ч. стеариновой кислоты и оксидом цинка показатель $S_{\sigma} = 7,8\%$, а $S_{\varepsilon} = -36,0\%$, а для вышеперечисленных комбинаций значение S_{σ} составляет от 8,2 до 9,7%, а S_{ε} равно $-38,5\%$ (с добавкой «Вулкатив») и $-37,5\%$ (с добавкой СЦС₁). В тоже время резины, содержащие добавки СЦС₂ и СЦС₃ во всех соотношениях с оксидом цинка, а также добавки «Вулкатив» и СЦС₁ в оставшихся соотношениях с оксидом цинка не уступают резине с промышленным активатором по стойкости к тепловому старению в воздушной среде. При этом, минимальные изменения свойств резин выявлены для композиций, содержащих технологическую добавку в соотношении с оксидом цинка 4:1 и 3:1 ($S_{\sigma} = 6,4\%$ и $6,5\%$, а $S_{\varepsilon} = -25,6\%$ и $-28,8\%$ соответственно). В композициях с уменьшенной дозировкой стеариновой кислоты (1,0 мас.ч.) выявлены практически аналогичные зависимости изменения стойкости резин к воздействию повышенной температуры. В данном случае также наилучшей стойкостью к тепловому старению характеризуются резины, содержащие комбинации оксид цинка с СЦС₂ в соотношениях 4:1 и 3:1 ($S_{\sigma} = 4,6\%$ и $5,2\%$, а $S_{\varepsilon} = -24,2\%$ и $-25,0\%$ соответственно, а для резины с оксидом цинка $S_{\sigma} = 7,1\%$ и $S_{\varepsilon} = -33,7\%$).

Таким образом, введение в исследуемые эластомерные композиции технологических добавок СЦС₂ в комбинации с оксидом цинка во всех исследуемых соотношениях и СЦС₃ в комбинации с оксидом цинка в соотношениях 4:1 и 3:1 приводит к повышению стойкости резин к тепловому старению (до 10,4%) в воздушной среде, что, вероятно, обусловлено особенностями структуры вулканизационной сетки резин с данными добавками, а именно плотностью сшивания и природой образующихся поперечных связей между макромолекулами каучука. В присутствии поверхностно-активных добавок происходит концентрирование полярных компонентов вулканизующих систем в ядре обратных мицелл. Это, по-видимому, способствует их более равномерному диспергированию в объеме матрицы и облегчает химическое взаимодействие между ними и неполярным каучуком [7–10].

Эластомерная композиция на основе СКИ-3 предназначена для изготовления каркаса шин, в связи с чем к данной резине предъявляются повышенные требования по обеспечению работоспособности резинокордной системы в процессе эксплуатации автопокрышки. Определяющую роль при этом играет химическое и молекулярное взаимодействие между текстильным кордом и резиной, для увеличения которого применяются адгезивы и вещества с активными функциональными группами. В тоже время серьезное влияние на прочность связи резины с кордом оказывает состав вулканизующей группы резиновой смеси, скорость и степень вулканизации [3, 4]. В таблице 3 приведены результаты исследования по определению влияния цинкосодержащих технологических добавок на прочность связи резины с полиэфирным кордом ПДУ18 при различных условиях испытания.

Из таблицы видно, что введение в резиновые смеси добавок типа «Вулкатив» и СЦС₁ приводит к некоторому уменьшению (на 0,4–8,1%) прочности связи резины с кордом. В тоже время использование добавок СЦС₂ и СЦС₃ в определенном соотношении с оксидом цинка практически не оказывает влияние на адгезионную прочность резины с кордом по сравнению с резинокордной системой, содержащей оксид цинка. Прочность связи резины, содержащей оксид цинка, с полиэфирным кордом при н.у. составляет 109,0 Н, а при 120 °С – 93,6 Н, а для композиций с СЦС₂ показатель прочности резинокордной системы составляет 111,4 и 110,0 Н (при н.у.), 94,3 Н и 93,7 Н (при 120 °С) в случае соотношений 4:1 и 3:1 соответственно. Практически такие же зависимости изменения свойств установлены и для резин с СЦС₃ (110,4 и 109,1 Н (при н.у.), 93,8 и 92,9 Н (при 120 °С)).

Изменение прочности связи в резинокордных системах при введении цинкосодержащих технологических добавок может быть обусловлено влиянием данных компонентов на образование внутренних напряжений за счет усадочных явлений при формировании адгезионного контакта, а также участием исследуемых компонентов в процессе образования пространственной структуры с возникновением в зоне контакта разнородных материалов химических связей [3, 4, 6]. Поверхностно-активные свойства исследуемых компонентов приводит к облегчению релаксационных процессов в системе «резина-текстильный корд».

Прочность связи резин на основе СКИ-3 с полиэфирным кордом

Table 3.

Bond strength of rubbers based on SRI-3 with polyester cord

Наименование компонентов(их соотноше- ние) Name of components (their ratio)	Прочность связи резины с кордом, Н / содержание стеариновой кислоты Bond strength between rubber and cord, N / stearic acid content			
	1,0мас. ч. 1.0 wt. h.		0,5мас. ч. 0.5 wt. h.	
	при н.у. at normal conditions	при 120 °С at 120 °C	при н.у. at normal conditions	при 120 °С at 120 °C
Оксид цинка Zinc oxide	109,0	93,6	110,3	94,1
Оксид цинка: Вулкатив (4:1) Zinc oxide: Vulkativ (4:1)	108,6	91,9	109,0	92,7
Оксид цинка: Вулкатив (3:1) Zinc oxide: Vulkativ (3:1)	107,1	90,6	107,3	91,5
Оксид цинка: Вулкатив (2:1) Zinc oxide: Vulkativ (2:1)	105,2	90,2	106,1	91,0
Оксид цинка: Вулкатив (1:1) Zinc oxide: Vulkativ (1:1)	100,2	89,6	101,0	90,3
Оксид цинка: СЦС ₁ (4:1) Zinc oxide: SCS ₁ (4:1)	107,9	92,8	108,2	93,5
Оксид цинка: СЦС ₁ (3:1) Zinc oxide: SCS ₁ (3:1)	106,2	92,0	106,1	92,9
Оксид цинка: СЦС ₁ (2:1) Zinc oxide: SCS ₁ (2:1)	104,3	91,6	105,6	92,0
Оксид цинка: СЦС ₁ (1:1) Zinc oxide: SCS ₁ (1:1)	101,0	91,3	101,9	91,8
Оксид цинка: СЦС ₂ (4:1) Zinc oxide: SCS ₂ (4:1)	111,4	94,3	112,8	95,5
Оксид цинка: СЦС ₂ (3:1) Zinc oxide: SCS ₂ (3:1)	110,0	93,7	111,4	94,2
Оксид цинка: СЦС ₂ (2:1) Zinc oxide: SCS ₂ (2:1)	108,2	93,0	109,6	93,8
Оксид цинка: СЦС ₂ (1:1) Zinc oxide: SCS ₂ (1:1)	106,5	92,8	107,3	93,0
Оксид цинка: СЦС ₃ (4:1) Zinc oxide: SCS ₃ (4:1)	110,4	93,8	110,9	94,6
Оксид цинка: СЦС ₃ (3:1) Zinc oxide: SCS ₃ (3:1)	109,1	92,9	110,0	93,7
Оксид цинка: СЦС ₃ (2:1) Zinc oxide: SCS ₃ (2:1)	107,5	91,9	108,7	92,3
Оксид цинка: СЦС ₃ (1:1) Zinc oxide: SCS ₃ (1:1)	105,9	91,7	106,3	92,0

Аналогичный характер изменения свойств выявлены и для резинокордных систем с уменьшенной дозировкой стеариновой кислоты. В данном случае введение комбинаций оксид цинка с добавками СЦС₂ и СЦС₃ в соотношениях 4:1 и 3:1 также практически не оказывает влияние на монолитность системы «резина–корд». Для композиции с оксидом цинка показатель прочности резины с кордом составляет 110,3 Н, а для композиции с СЦС₂ – 112,8 и 111,4 Н (в соотношениях 4:1 и 3:1) и 110,9 и 110,0 Н – для композиций с СЦС₃. В случае же композиций с добавками «Вулкатив» и СЦС₁ прочность

связи резинокордной системы несколько меньше (на 1,2–8,4%) по сравнению с композицией с оксидом цинка.

Для композиции на основе комбинации каучуков СКМС-30 АРКМ-15 + СКД, предназначенной для бегового слоя протектора, важной эксплуатационной характеристикой является износостойкость. Износостойкость характеризует способность резин сопротивляться потере материала в результате разрушения поверхности под действием фрикционных сил [3, 4]. Результаты исследования по определению сопротивления истиранию резин при скольжении на рисунке 1.

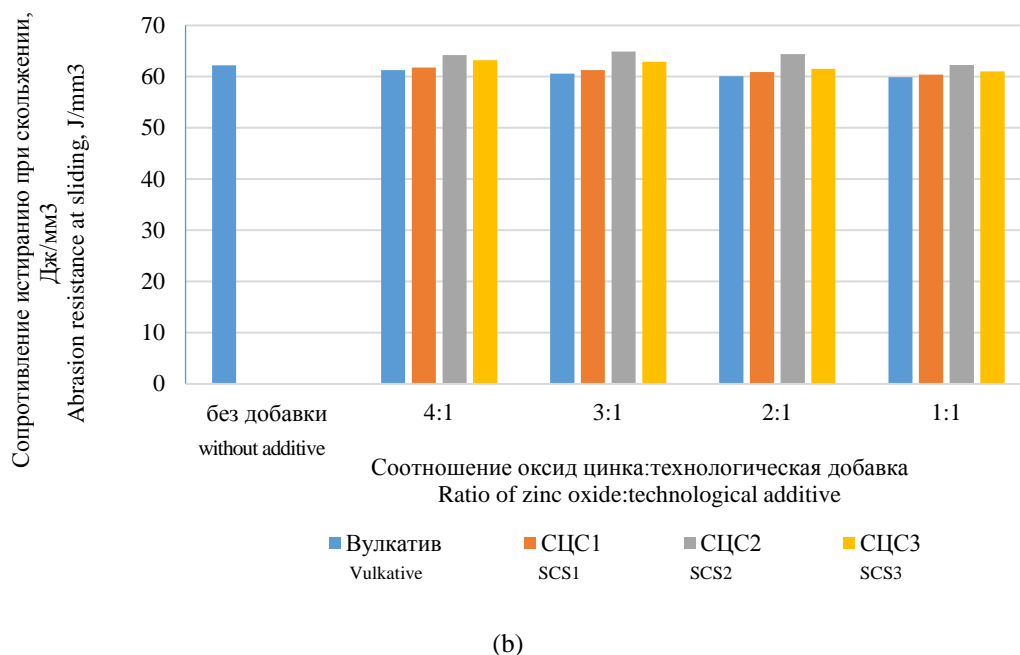
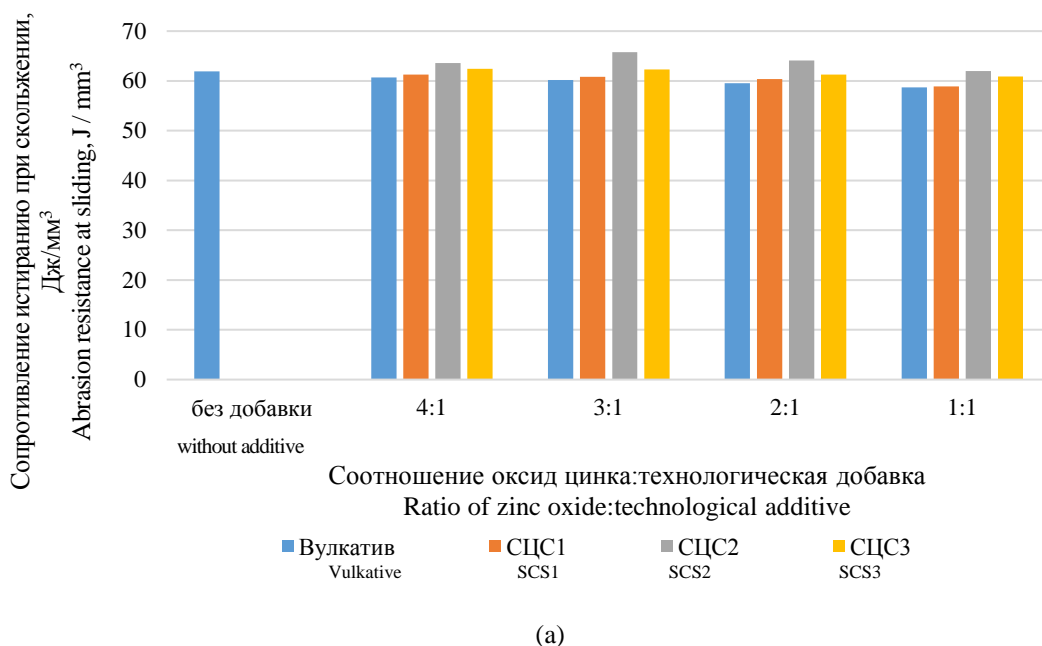


Рисунок 1. Зависимость сопротивления истиранию резин на основе СКМС-30 АРКМ-15 + СКД от количественного содержания исследуемых технологических добавок: а) с 2,0 мас.ч. стеариновой кислоты; б) с 1,0 мас.ч. стеариновой кислоты

Figure 1. Dependence of abrasion resistance of rubbers based on SRMS-30 ARKM-15 + SRD from the quantitative content of technological additives: a) with 2.0 parts by weight stearic acid; b) with 1.0 parts by weight stearic acid

На основании полученных результатов исследований установлено, что резины с цинкосодержащими технологическими добавками «Вулкатив» и СЦС₁ характеризуются несколько пониженной стойкостью к истиранию. Так, сопротивление истиранию при скольжении образцов резин с СЦС₁ составляет 61,3–58,9 Дж/мм³ (для резин с 2,0 мас.ч. стеариновой кислоты) и 61,8–60,4 Дж/мм³ (для резин с 1,0 мас.ч. стеариновой кислоты) в то время как образцы

с оксидом цинка характеризуются значениями 61,9 Дж/мм³ и 62,2 Дж/мм³. Следует отметить, что применение в составе эластомерных композиций технологической добавки СЦС₂ (во всех соотношениях с оксидом цинка) и добавки СЦС₃ (в соотношениях 4:1 и 3:1) позволяет получать резины с износостойкостью, не уступающей резинам с промышленным активатором вулка-

низации. В данном случае сопротивление истиранию резин при скольжении для образцов с СЦС₂ находится в пределах 65,8–62,0 Дж/мм³ (для композиций с 2,0 мас.ч стеариновой кислоты) и 64,5–62,3 Дж/мм³ (для композиций с 1,0 мас.ч стеариновой кислоты).

Характер изменения стойкости резин с цинкосодержащими технологическими добавками к истиранию при скольжении, вероятно, обусловлен их влиянием на степень диспергирования наполнителя, а также особенностями пространственной структуры вулканизатов. Наличие в объеме эластомерной матрицы очагов концентраций напряжений в случае неудовлетворительного диспергирования технического углерода приводит к снижению износостойкости резин. Степень поперечного сшивания резин также оказывает значительное влияние на износостойкость вулканизатов. Зависимость износостойкости от жесткости резин и, следовательно, от степени их вулканизации носит экстремальный характер и зависит как от их состава, так и от режима испытания [3, 4, 7].

Таким образом, на основании проведенных исследований выявлено, что частичная замена оксида цинка на цинкосодержащие технологические добавки не оказывает существенного влияния на деформационно-прочностные свойства резин на основе каучуков общего назначения. В данном случае вулканизаты с добавками СЦС₂ и СЦС₃ характеризуются несколько более высокими показателями прочности на 4,8–6,4%, что, однако, находится в пределах погрешности допустимой методикой на испытание. Характер изменения свойств резин при введении исследуемых компонентов, вероятно, связан с влиянием полифункциональных цинкосодержащих добавок на равномерность распределения компонентов вулканизирующей системы в среде эластомерной матрицы, а также плотность сшивания и природу образующихся поперечных связей в процессе

вулканизации. Определено, что резины с добавками СЦС₂ в комбинации с оксидом цинка во всех исследуемых соотношениях и СЦС₃ в комбинации с оксидом цинка в соотношениях 4:1 и 3:1 характеризуются несколько повышенной стойкостью (до 10,4%) к тепловому старению в воздушной среде, что, вероятно, обусловлено особенностями вулканизационной структуры исследуемых резин с данными добавками.

Заключение

Результаты исследования влияния цинкосодержащих технологических добавок на прочность связи резины на основе СКИ-3 с полиэфирным кордом показали, что использование в составе эластомерных композиций цинкосодержащих добавок СЦС₂ и СЦС₃ в определенном соотношении с оксидом цинка практически не оказывает влияние на адгезионную прочность резины с кордом по сравнению с резинокордной системой, содержащей оксид цинка. Введение данных добавок, по-видимому, может оказывать влияние на развитие релаксационных процессов при формировании адгезионного контакта в резинокордной системе, а также на процесс образования пространственной структуры в зоне контакта.

Установлено, что введение в эластомерные композиции цинкосодержащих технологических добавок с СЦС₂ и СЦС₃ в комбинации с оксидом цинка в соотношениях 4:1 и 3:1 позволяет незначительно повысить износостойкость резин (на 2,8–6,3% для резин с СЦС₂ и на 0,6–1,6% для резин с СЦС₃). Влияние данных добавок на сопротивление резин истиранию может быть обусловлено получением резин, характеризующихся меньшей дефектностью структуры за счет более равномерного распределения порошкообразных ингредиентов, а также более оптимальной вулканизационной сеткой, позволяющей обеспечить высокую стойкость к разрушению поверхностного слоя резины в зоне контакта с контр телом.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Каюшников С.Н., Прокопчук Н.Р., Усс Е.П., Алфимов И.В. Исследование влияния цинкосодержащих технологических добавок на технические свойства резин // Вестник Казанского технологического университета. 2017. Т. 20. № 6. С. 36–41
- 2 Прокопчук Н.Р., Каюшников С.Н., Вишневицкий К.В. Технологически активные добавки в составе эластомерных композиций (обзор). // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т.2. № 3. С. 6–23.
- 3 Шутин Ю.Ф. Физикохимия полимеров / Воронеж, 2012. 838 с.
- 4 Резниченко С.В., Морозов Ю.Л. Большой справочник резинщика. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты. М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. 744 с.

- 5 Лимпер А. Производство резиновых смесей. СПб: ЦОП «Профессия», 2013. 264 с.
- 6 Yasuda Y., Minoda S., Ohashi T. Two-phase network formation in sulfur crosslinking reaction of isoprene rubber // Macromolecular chemistry and physics. 2014. V. 215 (10). P. 971–977.
- 7 Al-Hartomy O.A., Al-Ghamdi A.A., Fahra Al-Said S.A., Dishovsky N. et al. Influence of Various Types of Fatty Acid Zinc Soaps on the Dynamic Mechanical Properties of Silica Filled Composites Based on Natural Rubber // International Review of Chemical Engineering. 2014. V. 6. № 2. P. 108–115
- 8 Monsallier J. – M., Verneul H. Activate accelerated sulfur vulcanization and reduced Zinc loading // Kautschuk Gummi Kunststoffe. 2009. № 9. P. 597–604.

9 Joseph A.M., George B., Madhusoodanan K.N., Alex R. Current status of sulphur vulcanization and devulcanization chemistry: Process of vulcanization // Rubber Science. 2015. №28(1). P. 82–121.

10 Maciejewska M., Walkiewicz F., Zaborski M. Novel Ionic Liquids as Accelerators for the Sulfur Vulcanization of Butadiene–Styrene Elastomer Composites // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52(25). P. 8410–8415.

REFERENCES

1 Kayushnikov S.N., Prokopchuk N.R., Uss E.P., Alfimov I.V. Investigation of the influence of zinc-containing technological additives on the technical properties of rubbers. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University]. 2017. vol 20, no. 6. pp. 36–41. (in Russian)

2 Prokopchuk N.R., Kayushnikov S.N., Vishnevsky K.V. Technologically active additives in the composition of elastomeric compositions (review). *Polimernyye materialy i tekhnologii* [Polymeric materials and technologies]. 2016. Vol. 2, no. 3. pp. 6–23. (in Russian)

3 Shutilin Yu. F. *Fizikokhimiya polimerov* [Physicochemistry of polymers]. Voronezh, 2012. 838 p. (in Russian)

4 Reznichenko S.V., Morozova J.L. *Bol'shoy spravochnik rezinshchika*. Ch. 1. *Kauchuki i ingredienty* [Great reference book of the rubber. Part 1. Rubbers and ingredients] Moscow, Ltd "Tekhinform

Publishing Center MAI" Publ., 2012. 744 p. (in Russian)

5 Limper A. *Proizvodstvo rezinovykh smesey* [Production of rubber compounds] Saint-Petersburg, OCP "Profession" Publ., 2013. 264 p. (in Russian)

6 Yasuda Y., Minoda S., Ohashi T. Two-phase network formation in sulfur crosslinking reaction of isoprene rubber. *Macromolecular chemistry and physics*. 2014. vol. 215 (10). pp. 971–977.

7 Al-Hartomy O.A., Al-Ghamdi A.A., Fahra Al-Said S.A., Dishovsky N. et al. Influence of Various Types of Fatty Acid Zinc Soaps on the Dynamic Mechanical Properties of Silica Filled Composites Based on Natural Rubber. *International Review of Chemical Engineering*. 2014. vol. 6, no 2. pp. 108–115.

8 Monsallier J. – M., Verneul H. Activate accelerated sulfur vulcanization and reduced Zinc loading. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*. 2009. no. 9. pp. 597–604.

9 Joseph A.M., George B., Madhusoodanan K.N., Alex R. Current status of sulphur vulcanization and devulcanization chemistry: Process of vulcanization. *Rubber Science*. 2015. no. 28(1). pp. 82–121.

10 Maciejewska M., Walkiewicz F., Zaborski M. Novel Ionic Liquids as Accelerators for the Sulfur Vulcanization of Butadiene–Styrene Elastomer Composites. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. vol. 52(25), pp. 8410–8415.

INFORMATION ABOUT AUTHORS

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Сергей Н. Каюшников первый заместитель генерального директора, главный инженер, ОАО «Белшина», Минское шоссе, г. Бобруйск, 213824, Беларусь, v.d.v90@mail.ru

Николай Р. Прокопчук д.х.н., профессор, член-корр. НАН Беларуси, кафедра полимерных композиционных материалов, Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова 13а, г. Минск, 220006, Беларусь, pcm@belstu.by

Елена П. Усс к.т.н., ассистент, кафедра полимерных композиционных материалов, Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова 13а, г. Минск, 220006, Беларусь, uss@belstu.by

Ольга В. Карманова д.х.н., зав. кафедрой, кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, karolga@mail.ru

КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

Сергей Н. Каюшников написал рукопись, корректировал её до подачи в редакцию и несёт ответственность за плагиат

Николай Р. Прокопчук консультация в ходе исследования

Елена П. Усс обзор литературных источников по исследуемой проблеме, провела эксперимент, выполнила расчёты

Ольга В. Карманова консультация в ходе исследования

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 08.07.2017

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 11.08.2017

Sergei N. Kayushnikov First Deputy Director General – Chief Engineer, главный инженер, JSC «Belshina», Minskoye route, Bobruisk, 213824, Republic of Belarus, v.d.v90@mail.ru

Nikolai R. Prokopchuk doctor of chemical sciences, professor, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Polymer Composite Materials department, Belarusian State Technological University, 13a, Sverdlova str., Minsk, 220006, Republic of Belarus, pcm@belstu.by

Elena P. Uss candidate of technical sciences, assistant, Polymer Composite Materials department, Belarusian State Technological University, 13a, Sverdlova str., Minsk, 220006, Republic of Belarus, uss@belstu.by

Olga V. Karmanova doctor of chemical sciences, head of department, chemistry and chemical technology of organic compounds and polymers processing department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, karolga@mail.ru

CONTRIBUTION

Sergei N. Kayushnikov wrote the manuscript, correct it before filing in editing and is responsible for plagiarism

Nikolai R. Prokopchuk consultation during the study

Elena P. Uss review of the literature on an investigated problem, conducted an experiment, performed computations

Olga V. Karmanova consultation during the study

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 7.8.2017

ACCEPTED 8.11.2017