

УДК 678.675

Доцент Ж.С. Шашок, доцент А.В. Касперович,
профессор Н.Р. Прокопчук,

(Бел. гос. техн. ун-т) кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. тел. (+37517) 327-57-38

E-mail: tnsippm@belstu.by

зам. ген. директора С.Н. Каюшников,

(ОАО «Белшина») тел. (+375225) 447387

Associate Professor Zh.S. Shashok,

associate Professor A.V. Kasperovich, professor N.R. Prokopchuk,

(Bel. state techn. univ.) Department of technology of petrochemical synthesis and processing of polymeric materials. phone. (+37517) 327-57-38

E-mail: tnsippm@belstu.by

deputy general director S.N. Kaiushnikov,

(Jsc "Belshina") phone (+375225) 447387

Влияние рецептурных факторов на свойства протекторных шинных резин

Properties tyre tread rubbers depending on particularity of rubber compound

Реферат. В статье приведены результаты исследований эластомерных композиций на основе натурального каучука, содержащие вулканизирующие группы, различающиеся соотношением «вулканизирующий агент:ускоритель вулканизации». Установлено влияние состава вулканизирующей группы на упруго-прочностные и упруго-деформационные свойства шинных протекторных резин. Показано, что существенное влияние на термоокислительное старение вулканизатов оказывает состав вулканизирующей группы. Приведены результаты исследований стойкости протекторных резин к воздействию повышенных температур. Получены вулканизаты, различающиеся типом и плотностью поперечных связей при варьировании соотношения «вулканизирующий агент:ускоритель вулканизации». Представлены результаты исследований стойкости резин к образованию и разрастанию трещин при различных температурах. Выявлено, что наилучшим сопротивлением образованию и разрастанию трещин при нормальных условиях характеризуется резина с соотношением «вулканизирующий агент:ускоритель вулканизации», равным 1,5:1. Установлено, что динамическая выносливость исследуемых резин зависит в основном от характера и концентрации поперечных связей, а подвижные поперечные связи способствуют повышению работоспособности сетки за счет перегруппировки и уменьшения сульфидности. При нагружении в режиме знакопеременных деформаций и при повышенных температурах лабильность полисульфидных связей отрицательно сказывается на работоспособности резин, а определяющую роль оказывает прочность и термостойкость поперечных связей. Показано, что показатели пространственной сетки резин позволяют косвенно судить о динамической выносливости вулканизатов и прогнозировать работоспособность резин при повышенных температурах в условиях воздействия многократных циклических деформаций. Выявлено, что вулканизирующая система, содержащая серу и ускоритель вулканизации TBBS в соотношении 1:2, способствует образованию наиболее оптимальной структуры вулканизата, обеспечивающей наилучшую стойкость к многократным циклическим деформациям в условиях рабочих температур шины.

Summary. The results of studies of the elastomeric compositions based on natural rubber containing curatives different ratio "curing agent : vulcanization accelerator" listed in this article. Influence of the composition of the vulcanizing group on stress-strain and elastic- deformation properties of tire tread rubber was installed. It has been shown that a significant effect on thermo-oxidative aging of vulcanizates was the composition of the vulcanizing group. Results of studies resistance tread rubber to exposure to elevated temperatures were presented . Vulcanizates differing type and density by varying the cross-linking ratio of "curing agent : vulcanization accelerator" were obtained . Research results in the formation of rubber resistance and crack growth at different temperatures were presented. Revealed that the best education and resistance to tear propagation under normal conditions characterized by rubber ratio "curing agent : vulcanization accelerator" equal to 1.5:1. It has been established that a dynamic endurance study rubbers depends largely on the nature and concentration of the cross-linking cross-links and movable promote increase efficiency due to the grid and reduce the sulfidity rearrangement. During loading mode alternating deformations at elevated temperatures lability of polysulfide bonds negatively affects the performance of rubber, and the decisive role of providing strength and thermal cross-linking. It is shown that the performance of the spatial grid rubbers allow indirectly judge the dynamic vulcanizates endurance and predict performance rubbers at elevated temperatures under conditions of repeated cyclic deformation. Revealed that the vulcanizing system containing sulfur and vulcanization accelerator TBBS 1:2, promotes the formation of the optimal structure of vulcanized rubber , which provides the best resistance to repeated cyclic deformations in the operating temperatures of the tire.

Ключевые слова: вулканизирующая группа, шинная резина, структура вулканизата

Keywords: vulcanizing group, tire rubber, structure of vulcanizate

Основу протекторных резин автомобильных шин составляют каучуки общего назначения, такие как НК, СКИ-3, БСК, СКД. Наличие двойных связей в макромолекулах данных каучуков позволяет осуществлять вулканизацию с использованием серы в качестве вулканизирующе-

го агента. При этом образуются поперечные связи различной химической структуры, что оказывает существенное влияние на свойства резин.

© Шашок Ж.С., Касперович А.В., Прокопчук Н.Р., Каюшников С.Н., Карманова О.В., 2014

Наличие большого количества полисульфидных связей в структуре вулканизата приводит к ухудшению теплостойкости и уменьшению стойкости к реверсии. В тоже время, увеличение длины поперечной связи способствует облегчению перегруппировки молекулярных цепей при воздействии механических напряжений. Наилучшим комплексом свойств, как правило, обладают резины, содержащие одновременно поперечные связи различной сульфидности, при этом желателен равномерное распределение химических связей в объеме резины [1, 2]. Вулканизация серой в присутствии ускорителей позволяет получать вулканизаты с широким набором связей от углерод-углеродных до полисульфидных, причем сульфидность связей зависит от типа и количества применяемого ускорителя [3].

Наиболее широко в шинной промышленности применяются сульфенамидные ускорители вулканизации. Для резин на основе полиизопренов, характеризующихся высокой склонностью к подвулканизации и скоростью вулканизации рекомендуется применение ускорителей замедленного действия типа сульфенамида Т (TBBS) и сульфенамида 2Ц (DCBS). С целью повышения стойкости к реверсии и теплостойкости резин целесообразно применять умень-

шенное соотношение серы и ускорителя (полуэффективные вулканизирующие системы) [2, 4].

Целью данной работы было определение влияния состава вулканизирующей группы на упруго-прочностные и упруго-деформационные свойства шинных протекторных резин. Объектами исследования являлись эластомерные композиции на основе натурального каучука, различающиеся отношением вулканизирующего агента к ускорителю. Использовались серные полуэффективные вулканизирующие системы.

Высокая термоокислительная стойкость и динамическая выносливость являются одними из основных требований, предъявляемых к шинным протекторным резинам, поскольку в процессе эксплуатации данный элемент покрышки подвержен воздействию как циклических механических нагрузок, так и повышенных температур ввиду теплообразования и воздействия окружающей среды.

Существенное влияние на термоокислительное старение вулканизатов оказывает состав вулканизирующей группы, которая ответственна за образование структуры вулканизационной сетки [3]. В таблице 1 приведены результаты исследований стойкости протекторных резин к воздействию повышенной температуры.

Т а б л и ц а 1

Изменение упруго-прочностных показателей резин до и после теплового старения на воздухе в течение 16 часов при 120°C (без воздухообмена)

Вулканизирующая группа	Относительное удлинение при разрыве, %		Условная прочность при растяжении, МПа		Коэффициент старения по относительному удлинению при разрыве	Коэффициент старения по условной прочности при растяжении
	до старения	после старения	до старения	после старения		
1,0 масс.ч. S + 2,0 масс.ч. TBBS	510	440	28,7	24,1	0,86	0,84
2,0 масс.ч. S + 0,8 масс.ч. TBBS	480	305	29,0	16,4	0,63	0,57
1,5 масс.ч. S + 1,0 масс.ч. TBBS	500	378	29,5	23,3	0,76	0,79
1,5 масс.ч. S + 1,5 масс.ч. TBBS	485	380	29,1	18,3	0,78	0,63

Из представленных данных видно, что резина, содержащая полуэффективную вулканизирующую систему с минимальным содержанием серы (1,0 масс.ч. S + 2,0 масс.ч. TBBS), характеризуется повышенной стойкостью к термоокислительной деструкции по сравнению с другими исследуемыми резинами. Так, коэффициент стойкости к старению по относительному удлинению при разрыве в данном случае равен 0,86, а по условной прочности при растяжении – 0,84.

Структура поперечных связей вулканизата с полуэффективной вулканизирующей системой характеризуется содержанием поли-, дисульфидных поперечных связей и моносульфидных поперечных связей в соотношении 50 % : 50 % [5], вероятно, в данном случае сформировавшаяся вулканизационная сетка полимера обеспечивает наибольшую стойкость резины к воздействию повышенной температуры. В резинах на основе высоконасыщенных каучуков влияние концентрации поперечных

связей на термоокислительную стойкость проявляется более заметно, чем в резинах на основе каучуков с малой неопределенностью, поскольку при вулканизации двойные связи расходуются и, следовательно, уменьшается количество активных по отношению к кислороду и термическим воздействиям центров [3].

Варьируя соотношение «вулканизирующий агент : ускоритель вулканизации» можно получать вулканизаты, различающиеся не только типом поперечных связей, но и плотностью поперечной сшивки. В таблице 2 представлена характеристика пространственной сетки исследуемых резин.

Т а б л и ц а 2

Показатели пространственной сетки исследуемых резин

Вулканизирующая группа		Средняя молекулярная масса отрезка цепи, заключенного между двумя поперечными связями, кг/моль	Количество поперечных связей, содержащихся в 1 см ³ вулканизата, $\times 10^{-19}$	Плотность сшивки, моль/см ³ $\times 10^5$
1,0 масс.ч. S +	до старения	14445,57	3,836	6,37
2,0 масс.ч. TBBS	после старения	14940,62	3,709	6,16
2,0 масс.ч. S +	до старения	13347,74	4,151	6,89
0,8 масс.ч. TBBS	после старения	13093,95	4,239	7,04
1,5 масс.ч. S +	до старения	13675,79	4,052	6,73
1,0 масс.ч. TBBS	после старения	12691,74	4,366	7,25
1,5 масс.ч. S +	до старения	12914,96	4,291	7,12
1,5 масс.ч. TBBS	после старения	14850,36	3,732	6,20

В результате исследований установлено, что максимальной плотностью поперечной сшивки ($7,12 \times 10^{-5}$ моль/см³) характеризуется эластомерная композиция с вулканизирующей системой 1,5 масс.ч. S + 1,5 масс.ч. TBBS. Однако, в резине на основе данной композиции, в процессе теплового старения происходят значительные структурные изменения, приводящие к ухудшению прочностных свойств вулканизата (условная прочность при растяжении до теплового старения – 29,1 МПа, после старения – 18,3 МПа), что может быть обусловлено неоднородностью вулканизационной сетки. В резинах, содержащих вулканизирующую группу составов: 2,0 масс.ч. S + 0,8 масс.ч. TBBS и 1,5 масс.ч. S + 1,0 масс.ч. TBBS, при воздействии повышенной температуры, наблюдается увеличение плотности поперечной сшивки, что характерно при протекании процессов структурирования. Данный характер изменения структуры вулканизатов может быть обусловлен перегруппировкой поперечных поли-

сульфидных связей. Вулканизирующая система, содержащая серу и ускоритель вулканизации TBBS в соотношении 1 : 2, по-видимому, способствует образованию наиболее оптимальной структуры вулканизата, стойкой к воздействию повышенной температуры.

Утомление резин при циклическом нагружении является результатом сложного комплекса физических и химических процессов, активированных механическими напряжениями. В процессе утомления происходит непосредственная деструкция полимера и активированное окисление каучука под действием многократных периодических нагрузок. Одной из причин увеличения скорости разрушения резин при циклических деформациях является разогрев материала в результате гистерезисных потерь. При этом с повышением температуры происходит увеличение скорости процесса старения и скорости образования и роста микротрещин в местах концентрации напряжений, что приводит к снижению долговечности резин.

Т а б л и ц а 3

Результаты испытаний образцов резин на сопротивление образованию и разрастанию трещин при многократном изгибе

Вулканизирующая группа	Температура испытаний/количество циклов		
	при нормальных условиях	60 °C	90 °C
1,0 масс.ч. S + 2,0 масс.ч. TBBS	137000	93100	23900
2,0 масс.ч. S + 0,8 масс.ч. TBBS	35500	12050	9970
1,5 масс.ч. S + 1,0 масс.ч. TBBS	221000	58600	13900
1,5 масс.ч. S + 1,5 масс.ч. TBBS	23700	10000	9100

Сравнительный анализ данных показал, что лучшим сопротивлением образованию и разрастанию трещин (221000 циклов) при нормальных условиях характеризуется резина, содержащая 1,5 масс.ч. S + 1,0 масс.ч. TBBS. Резины, содержащие вулканизирующие системы составов 2,0 масс.ч. S + 0,8 масс.ч. TBBS и 1,5 масс.ч. S + 1,5 масс.ч. TBBS, имеют довольно низкие значения показателя стойкости к разрастанию трещин (35500 и 23700 циклов, соответственно). Динамическая выносливость исследуемых резин зависит в основном от характера и концентрации поперечных связей [3]. Более плотная структура вулканизатов с короткими поперечными связями в сетке препятствует перемещению элементов сетки и выравниванию внутренних напряжений, возникающих при деформации, что приводит к возникновению критических напряжений в отдельных узлах и разрыву связи с образованием дефекта. Подвижные поперечные связи способствуют повышению работоспособности сетки за счет перегруппировки и уменьшения сульфидности. В то же время при нагружении в режиме знакопеременных деформаций и при повышенных температурах лабильность полисульфидных связей будет отрицательно сказываться на работоспособности резин. В данном случае определяющую роль будет оказывать прочность и термостойкость поперечных связей.

Исследования свойств резин при повышенных температурах показали, что с увеличением температуры испытаний резина, характеризующаяся более высокими показателями стойкости к образованию и разрастанию трещин при нормальных условиях уступает по свойствам резине, содержащей 1,0 масс.ч. S + 2,0 масс.ч. TBBS. Так, при температурах 60 °C и 90 °C резина с максимальным содержанием ускорителя вулканизации (2,0 масс.ч. TBBS) имеет в 1,6-1,7 раз выше

стойкость к разрастанию трещин, чем резина с 1,0 масс.ч. TBBS. В данном случае, вероятно, определяющую роль на стойкость резин к многократным циклическим деформациям оказывает природа поперечной связи. В таблице 4 приведены результаты исследования пространственной сетки вулканизатов до и после испытания при различных температурах в условиях многократного продольного изгиба. Из таблицы видно, что резины с 2,0 масс.ч. S + 0,8 масс.ч. TBBS и 1,5 масс.ч. S + 1,5 масс.ч. TBBS имеют самые высокие значения плотности поперечной сшивки ($10,04 \times 10^{-5}$ моль/см³ и $10,08 \times 10^{-5}$ моль/см³), что и обуславливает низкие значения усталостной выносливости данных резин. Резина, содержащая 1,0 масс.ч. S + 2,0 масс.ч. TBBS имеет наименьшую плотность поперечной сшивки ($9,21 \times 10^{-5}$ моль/см³), но тем не менее уступает по сопротивлению образованию и разрастанию трещин резине с 1,5 масс.ч. S + 1,0 масс.ч. TBBS при нормальных условиях, что по-видимому и обусловлено природой поперечных связей. Увеличение содержания серы и уменьшение содержания ускорителя вулканизации приводит к образованию вулканизационной сетки с большим количеством полисульфидных связей, которые при повышенных температурах характеризуются меньшей термостойкостью.

Таким образом, результаты исследований показали, что соотношение «вулканизирующий агент : ускоритель вулканизации» оказывает значительное влияние на структуру и природу поперечных связей вулканизата. Определение показателей пространственной сетки резин позволяет косвенно судить о динамической выносливости вулканизатов и прогнозировать работоспособность резин при повышенных температурах в условиях воздействия многократных циклических деформаций.

Т а б л и ц а 4

Показатели пространственной сетки исследуемых резин

Вулканизирующая группа		Средняя молекулярная масса отрезка цепи, заключенного между двумя поперечными связями, кг/моль	Количество поперечных связей, содержащихся в 1 см ³ вулканизата $\times 10^{-19}$	Плотность сшивки, моль/см ³ $\times 10^5$
1	2	3	4	5
1,0 масс.ч. S + 2,0 масс.ч. TBBS	до изгиба	9995,20	5,544	9,21
	после изгиба при н. у.	14170,22	3,910	6,49
	после изгиба при 60 °C	12408,24	4,525	7,51
	после изгиба при 90 °C	14128,23	3,922	6,51

1	2	3	4	5
2,0 масс.ч. S + 0,8 масс.ч. TBBS	до изгиба	8856,14	6,259	10,04
	после изгиба при н. у.	13016,06	4,257	7,07
	после изгиба при 60 °С	12570,63	4,408	7,32
	после изгиба при 90 °С	12882,66	4,301	7,14
1,5 масс.ч. S + 1,0 масс.ч. TBBS	до изгиба	9471,07	5,851	9,71
	после изгиба при н. у.	13509,01	4,104	6,81
	после изгиба при 60 °С	13578,37	4,081	6,78
	после изгиба при 90 °С	13681,67	4,052	6,73
1,5 масс.ч. S + 1,5 масс.ч. TBBS	до изгиба	8515,21	6,507	10,08
	после изгиба при н. у.	12487,49	4,438	7,37
	после изгиба при 60 °С	12398,75	4,469	7,42
	после изгиба при 90 °С	12466,01	4,446	7,38

ЛИТЕРАТУРА

1 Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. М.: НППА «Истек», 2009. 500 с.

2 Пичугин А. М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. М.: Машиностроение, 2008. 383 с.

3 Жовнер Н. А. и др. Структура и свойства материалов на основе эластомеров: учеб. пособие. Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.

4 Овчаров В. И., Бурмистр М. В., Тютин В. А. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация. М.: САНТ-ТМ, 2001. 400 с.

5 Гришин Б. С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных). Казань: Казан. гос. технолог. ун-т, 2010. 506 с.

REFERENCES

1 Kornev A. E, Bukanov A. M., Sheverdiaev O.N. Tekhnologiya elastomernykh materialov [Technology of elastomeric materials]. Moscow, NPPA "Istek", 2009. 500 p. (In Russ.).

2 Pichugin, A. M. Materialovedcheskie aspekty sozdaniia shin [Materials research aspects of creation tire rubbers]. Moscow, Mashinostroenie, 2008. 383 p. (In Russ.).

3 Zhovner, N. A. et al Struktura i svoistva materialov na osnove elastomerov [Structure and properties of materials on the basis of elastoplastics]. – Omsk, Filial RusZITLP, 2003. 276 p. (In Russ.).

4 Ovcharov V. I., Burmistr M. V., Tiutin V. A. Svoistva rezinovykh smesei i razin: otsenka, regulirovanie, stabilizatsiia [Properties of rubber compounds and rubber: assessment, regulation, stabilization]. Moscow, SANT-TM, 2001. 400 p. (In Russ.).

5 Grishin B. S. Materialy rezinivoi promyshlennosti (infomatsionno-analiticheskaia baza dannykh) [Materials of rubber industry (an informational and analytical database)]. Kazan, KSTU, 2010. 506 p. (In Russ.).