

УДК [665.947.82+678](043.3)

DOI: <http://dx.doi.org/10.20914/2310-1202-2016-1-146-150>

Генеральный директор М.И. Фаляхов,

(АО «Воронежсинтезкаучук») тел. (473) 220-67-09

E-mail: VSK-office@vsk.sibur.ru

аспирант А.С. Лынова, профессор О.В. Карманова,

(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров. тел. (473) 249-92-37

E-mail: karolga@mail.ru

к.т.н. Н.А. Михалева

(АО «Воронежсинтезкаучук») тел. (473) 220-67-09

E-mail: VSK-office@vsk.sibur.ru

General director M.I. Falyakhov,

(Voronezhskintezkauchuk JSC)

phone (473) 220-67-09

E-mail: VSK-office@vsk.sibur.ru

graduate A.S. Lynova, professor O.V. Karmanova

(Voronezh state university of engineering technology) Department of chemistry and chemical technology organic compounds and polymer processing, phone (473) 249-92-37

E-mail: karolga@mail.ru

candidate of technical sciences N.A. Mikhaleva

(Voronezhskintezkauchuk JSC), phone (473) 220-67-09

E-mail: VSK-office@vsk.sibur.ru

Исследование эксплуатационных свойств резин на основе синтетического бутадиенстирольного каучука ДССК-2560-M27 ВВ

Research of operational properties of compound based on high viscosity styrene-butadiene rubber SSBR-2560 TDAE HV

Реферат. В статье рассматривается влияние замены ДССК-2560-M27 серийного производства на высоковязкий ДССК-2560-M27 ВВ в рецептуре беговой части протектора на эксплуатационные свойства шины. Полученные образцы высоковязкого бутадиен-стирольного каучука не отличались по микроструктуре от серийного ДССК-2560-M27. С увеличением молекулярной массы у опытного образца повысилась вязкость по Муни каучука, что может привести к ухудшению перерабатываемости резиновых смесей на основе данных полимеров. В связи с этим изучено поведение высоковязкого ДССК на стадии приготовления резиновых смесей. Выбрана рецептура беговой части протектора с высоким содержанием кремнеорганического наполнителя. Установлено, что равноценная замена полимера в протекторной рецептуре не приводит к существенным изменениям основных параметров резиномешения. Наблюдали незначительное увеличение энергозатрат на приготовление резиновых смесей, а также температуры выгрузки на каждой стадии. Показано улучшение распределения наполнителя в полимерной матрице для резиновых смесей на основе ДССК-2560-M27 ВВ. Результаты исследования показали, что для резины на основе высоковязкого ДССК увеличивается сопротивление качению, улучшаются тягово-сцепные характеристики при сохранении истираемости по сравнению с серийным ДССК-2560-M27. Рекомендовано применение данной марки каучука в производстве легковых шин.

© Фаляхов М.И., Лынова А.С.,
Карманова О.В., Михалева Н.А., 2016

Для цитирования

Фаляхов М.И., Лынова А.С., Карманова О.В., Михалева Н.А. Исследование эксплуатационных свойств резин на основе синтетического бутадиен-стирольного каучука ДССК-2560-M27 ВВ // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2016. №1. С. 146-150. doi:10.20914/2310-1202-2016-1-146-150.

For cite

Falyakhov M.I., Lynova A.S., Karmanova O.V., Mikhaleva N.A. Research of operational properties of compound based on high viscosity styrene-butadiene rubber SSBR-2560 TDAE HV. *Vestnik voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernykh tekhnologii* [Proceedings of the Voronezh state university of engineering technologies]. 2016, no. 1, pp. 146-150. (In Russ.). doi: 10.20914/2310-1202-2016-1-146-150.

Summary. The article consider the influence of replacement of SSBR-2560 TDAE batch production on high viscosity SSBR-2560-TDAE HV in the tread recipe on the tire performance properties. Obtained samples were highly viscosity styrene butadiene rubber did not differ in the microstructure of the SSBR-2560 TDAE batch production. Increasing the molecular weight possible to increase the Mooney viscosity of the rubber, however, is known to one of adverse factors is the deterioration of processability of rubber compounds based on polymers. In this connection, investigated the behavior in the step mixing compound based on high viscosity SSBR rubber. We chose recipes tread of the tire with a high content of organic silicon filler. It is established that the equivalent replacement of the polymer in the tread recipe does not lead to significant changes in the basic parameters of rubber mixing. We observed a slight increase in the energy consumption for the preparation of the rubber compounds, as well as the discharge temperature at each stage. It was shown to improve the distribution of the filler in the polymer matrix for the compound based on SSBR-2560 TDAE HV. The results showed that compound based on high viscosity SSBR improves rolling resistance and traction characteristics, while maintaining abrasion in comparison with the SSBR-2560-M27 batch production. Recommended use this brand in the production of rubber car tires.

Ключевые слова: бутадиен-стирольный каучук, сопротивление качению, тягово-сцепные характеристики.

Keywords: styrene-butadiene rubber, rolling resistance, traction characteristics.

Одним из приоритетных требований, предъявляемых к легковым шинам, является снижение сопротивления качению для повышения топливной экономичности, а также высокое значение сцепления с мокрой и обледенелой дорогой для хорошей устойчивости и управляемости автомобилем. В ряде работ [1-3] приводятся данные по исследованию растворных бутадиен-стирольных каучуков, где показано, что для обеспечения требуемых свойств шинных резин на их основе необходимо обеспечить хорошее диспергирование кремнекислотного наполнителя в полимерной матрице для улучшения технологических свойств смесей (вальцуемость, шприцуемость), снижения гистерезисных потерь, повышения износостойкости.

Синтетический растворный бутадиен-стирольный каучук (РБСК) широко применяется в протекторных резинах для улучшения выходных эксплуатационных характеристик, что позволяет обеспечивать конкурентоспособность отечественных шин на мировом рынке.

Известно [4], что РБСК довольно жесткие, сравнительно трудно смешиваются с кремнекислотными наполнителями, поэтому необходимо использовать агенты сочетания для обеспечения качественного диспергирующего смешения. Для устранения указанных недостатков, а также с целью улучшения физико-механических свойств и износостойкости протекторных резин РБСК используют в комбинации с изопреновым или

бутадиеновыми каучуками. Известно [5], что одним из основных факторов, определяющих технологические свойства резиновых смесей, является широкое молекулярно-массовое распределение каучука, но при этом необходимо обеспечить требуемый уровень механических свойств вулканизатов.

На производственной площадке АО «Воронежсинтезкаучук» выпущена опытная партия высоковязкого бутадиен-стирольного каучука марки ДССК-2560-M27 ВВ. На первом этапе исследования проведен анализ химических свойств и структуры опытного ДССК в сравнении с серийным (таблица 1). Выявлено, что опытный каучук имеет повышенное содержание 1,4-транс звеньев, в тоже время по температуре стеклования исследуемые каучуки не отличаются. Установлено, что для ДССК-2560-M27 ВВ значения среднечисловой и среднемассовой молекулярной массы выше, чем у серийного, при этом ниже полидисперсность. Следствием таких молекулярно-массовых характеристик является ухудшение технологических свойств, например, увеличение вязкости по Муни на 10 единиц. В ходе дополнительных экспериментов было установлено, что для удовлетворительной перерабатываемости опытного каучука требуются следующие пределы молекулярно-массовых характеристик: среднемассовая молекулярная масса должна составлять $M_w = 500 \pm 50$, полидисперсность - $M_w/M_n = 1,9 \pm 0,2$.

Таблица 1

Структурные характеристики и основные свойства каучуков ДССК

Наименование показателей	Наименование образцов	
	ДССК-2560-M27 серия	ДССК-2560-M27 ВВ
Микроструктура		
Мас. доля St-св., %	25,5	25,8
Мас. доля 1,2-зв., %	65,0	65,6
Мас. доля 1,4-транс, %	13,5	16,0
Молекулярно-массовые характеристики		
Среднечисловая молекулярная масса (M_n , 10^{-3})	212	285
Среднемассовая молекулярная масса (M_w , 10^{-3})	450	522
Полидисперсность (M_w/M_n)	2,12	1,83
Свойства каучука		
Вязкость по Муни, $ML_{1+4}(100^\circ C)$	50	60
Релаксация, А	966	821
Температура стеклования, $^\circ C$ (экстрагированный, скорость нагрева - 20° в мин)	-16	-16

На втором этапе проведены сравнительные испытания каучуков серийного ДССК-2560-M27 и опытного ДССК-2560-M27 ВВ в протекторных резиновых смесях легковых шин на основе. При этом в полимерной основе заменяли серийный ДССК на опытный. Протекторные резиновые смеси на основе РБСК и синтетического изопренового каучука с высоким содержанием кремнекислотного наполнителя изготавливали в лабораторном резиносмесителе K1 Mk4 Intermix MIXER ф. Farrel по трехстадийному режиму смешения. Основные параметры резиносмешения и свойства резиновых смесей представлены в таблице 2.

В ходе приготовления резиновых смесей наблюдали увеличение температуры выгрузки на каждой стадии для ДССК с высокой вязкостью по сравнению с серийным, а также увеличение на 6 % общей затраченной энергии на процесс смешения. Однако более высокое качество распределения наполнителей, оцененное по модулю G' при 1 % деформации и эффекту Пейна зафиксировано для резиновой смеси на основе ДССК-2560-M27 ВВ. Тенденция увеличения вязкости, отмеченная для опытного каучука, сохраняется и для резиновой смеси на его основе (таблица 2).

Таблица 2

Основные параметры резиносмешения и свойства резиновых смесей на основе каучуков ДССК

Наименование показателей	Наименование образцов	
	ДССК-2560-M27 серия	ДССК-2560-M27 ВВ
Температура резиновых смесей при выгрузке, °С:		
1 стадия	150	155
2 стадия	145	150
3 стадия	100	105
Общая затраченная энергия, кВт/ч	1,36	1,45
Свойства резиновых смесей		
Вязкость по Муни, $ML_{1+4}(100\text{ °C})$	35	46
G' при 1% деформации, кПа	143	131
Эффект Пейна, кПа	105	87
Вулканизационные характеристики		
ML, дНм	1,4	1,6
MH, дНм	12,3	11,5
ts1, мин.	1,2	1,8
t' 25, мин	3,2	3,1
t' 50, мин	4,3	4,0
t' 90, мин	9,3	9,6

Анализ вулканизационных характеристик (таблица 2, рисунок 1), полученных на приборе MDR 2000, показал увеличение стойкости к преждевременной вулканизации для резиновых смесей на основе ДССК-2560-M27 ВВ при сохранении общей скорости вулканизации относительно серийного образца. Следует отметить, что максимальный крутящий момент опытного образца несколько ниже, очевидно, вследствие лучшего диспергирования наполнителей в резиновой смеси.

Вулканизаты были получены с помощью гидравлического пресса WKP 3000 S ф. WICKERT при температуре 160 °С в течение 20 минут. Из таблицы 3 видно, что резины на основе ДССК-2560-M27 ВВ по упруго-прочностным свойствам близки к серийным

образцам. Отмечено улучшение прочностных свойств до 8 % и стойкости к тепловому старению на 5 %

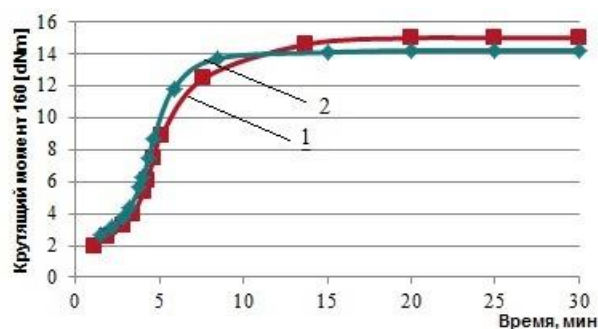


Рисунок 1. Вулканизационные характеристики: 1 – ДССК-2560-M27 серийный; 2 – ДССК-2560-M27 ВВ

Физико-механические показатели вулканизатов на основе каучуков ДССК

Наименование показателей	Наименование образцов	
	ДССК-2560-M27 серия	ДССК-2560-M27 ВВ
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	9,6	10,4
Условная прочность при растяжении, МПа	16,1	17,1
Относительное удлинение, %	500	490
Коэффициент теплостойкости по условной прочности при растяжении	0,51	0,50
Коэффициент старения по условной прочности при растяжении	0,90	0,95
Эластичность по отскоку, %		
при 23 °С	14	17
при 70 °С	31	36
Потеря объема при истирании по Шоперу-Шлобаху, мм ³	75	79
Tanδ 60°С при 10% деформации [RPA 2000]	0,153	0,137

Анализ упруго-гистерезисных свойств вулканизатов показал снижение механических потерь при 10 % деформации для резин на основе ДССК-2560-M27 (таблица 3), что подтверждается результатами испытаний $\text{tg}\delta$ при +60 °С на приборе DMA.

Известно [7], что по $\text{tg}\delta$ при 0 °С, можно оценить сцепление с влажной, обледенелой дорогой. Установлено, что применение опытного каучука улучшает сцепные характеристики протекторной резины.

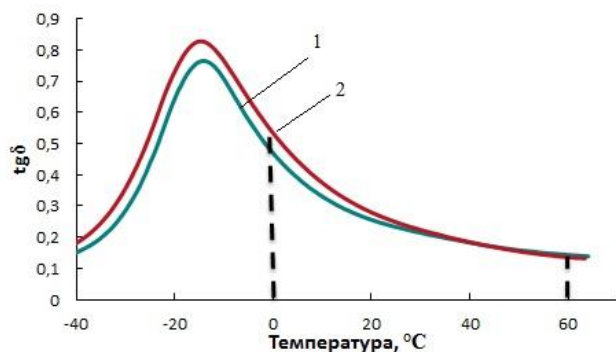


Рисунок 2. Упруго-гистерезисные свойства вулканизатов: 1 – ДССК-2560-M27 серийный; 2 – ДССК-2560-M27 ВВ

В настоящее время в работах многих исследователей уделяется особое внимание изучению свойств, входящих в так называемый «магический треугольник»: сопротивление качению, сцепление с влажной дорогой, износостойкость.

Тягово-сцепные характеристики, сопротивление качению определяли на лабораторной установке LAT-100, которая представляет собой многоцелевое устройство, оценивающее

важные эксплуатационные свойства шинных резин. Полученные результаты на данной установке хорошо коррелируют со стендовыми и дорожными испытаниями шин [8].

С помощью массива данных, полученных на лабораторной установке LAT-100, была построена диаграмма рейтинговой оценки прогнозируемых эксплуатационных свойств. Установлено улучшение сопротивления качению и сцепления с влажной дорогой для резин на основе ДССК-2560-M27 ВВ.



Рисунок 3. Диаграмма рейтинговой оценки прогнозируемых эксплуатационных свойств на установке LAT-100: 1 – ДССК-2560-M27 серийный (эталон); 2 – ДССК-2560-M2 ВВ

Таким образом, при исследовании структуры и свойств опытных каучуков ДССК-2560-M27 ВВ, в том числе в составе резиновых смесей и вулканизатов показано их преимущество по основным эксплуатационным свойствам в протекторных резинах легковых шин.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ткачев А.В., Седых В.А. Современные технологии анионной полимеризации мономеров // Вестник ВГУИТ, 2013. №3. С. 143 – 156.
- 2 Кондратьева Н.А., Сигов О.В., Гусев Ю.К., Кондратьев А.Н. и др. Влияние различных агентов сочетания на свойства резин на основе модифицированных каучуков эмульсионной и растворной полимеризации, содержащих кремнекислотный наполнитель // Каучук и резина. 2001. №4. С. 8.
- 3 Ситникова Д.В., Буканов А.М., Ковалева А.Н. Влияние технологических добавок на свойства резин на основе растворного и эмульсионного бутадиен-стирольных каучуков в смесях с высокодисперсным кремнекислотным наполнителем // Каучук и резина. 2013. №2. С. 14
- 4 Осошник И.А., Карманова О.В., Шутин Ю.Ф. Технология пневматических шин: учеб. пособие. Воронеж: ВГТА, 2004. 508 с.
- 5 Куперман Е.Ф. Новые каучуки для шин. Растворные каучуки с повышенным содержанием винильных звеньев, альтернативные эмульсионному БСК. Транс-полимеры и сополимеры изопрена и бутадиена. М., 2011. 367 с.
- 6 Гришин Б.С., Власов Г.Я. Основные направления рецептуростроения резин для легковых шин. М.: ЦНИИТЭнефтехим 1996, 173 с.
- 7 Куперман Е.Ф. Новые каучуки для шин. Приоритетные требования. Методы оценки. М., 2005. 329 с.
- 8 Grosch K.A. The Rolling Resistance, Wear and Traction Properties of Tread Compounds // Rubber Chemistry and Technology. 1996. V. 69. № 3. P. 495-568.
- 9 Лынова А.С., Фаляхов М.И., Михалева Н.А. и др. Исследование свойств резиновых смесей и вулканизатов на основе синтетического бутадиен-стирольного каучука ДССК-2560-М27 ВВ // Тез. XX Юбилейная научно-практическая конференция «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии». М., 2015. С. 42.

REFERENCES

- 1 Tkachev A.V., Sedykh V.A. Modern technologies of anionic polymerization monomers. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET], 2013, no.3. pp. 143 - 156. (In Russ.).
- 2 Kondrat'eva N.A., Sigov O.V., Gusev Yu.K., Kondratyev A.N. et al. The effect of various combinations-governmental agents on the properties of rubbers based on modifitsironnyh rubber emulsion and solution polymerization containing silicic acid filler. *Kauchuk i rezina*. [Rubber and rubber], 2001, no. 4, pp. 8. (In Russ.).
- 3 Sitnikova D.V., Bukanov A.M., Kovaleva A.N. Influence of technological additions on the properties of rubbers based on mortar and emulsion styrene-butadiene kauchkov in blends with highly dispersed silicic acid filler. *Kauchuk i rezina*. [Rubber and rubber], 2013, no. 2, pp. 14 (In Russ.).
- 4 Ososhnik I.A. Karmanova O.V., Shutilin Yu.F. Tekhnologiya pnevmaticheskikh shin. [Technology tires]. Voronezh, VGTA, 2004. 508 p. (In Russ.).
- 5 Cooperman E.F. Novye kauchuki dlya shin s povyshennym soderzhaniem venil'nykh zven'ev [New rubber tires. Mortar rubbers with a high content of co-vinyl units, alternative emulsion SBR. Trans-polymers and copolymers of isoprene and butadiene]. Moscow, 2011. 367 p. (In Russ.).
- 6 Grishin B.S., Vlasov G.Ya. Osnovnye napravleniya retsepturostroeniya rezin dlya legkovykh shin [Main directions recipie design rubber for car tires]. Moscow, TsNIITEneftehim, 1996, 173 p. (In Russ.).
- 7 Cooperman E.F. Novye kauchuki dlya shin [New rubber tires. Priority requirements. Assessment methods]. M.oscow, 2005. 329 p. (In Russ.).
- 8 Grosch K.A. The Rolling Resistance, Wear and Traction Properties of Tread Compounds. [Rubber Chemistry and Technology], 1996, vol. 69, no. 3, pp. 495-568. (In Russ.).
- 9 Lynova A.S., Falyakhov M.I., Mikhaleva N.A. et al. Study of the properties of rubber compounds and vulcanizates based on synthetic styrene-butadiene rubber SBR-2560-M27 BB. *Rezinovaya promyshlennost': syr'e, materialy, tekhnologii* [Proc. XX Jubilee Scientific and Practical Conference "Rubber industry: raw materials, technology"]. Moscow, 2015, pp. 42 (In Russ.).