

Д. Н. Земский, Ю. Н. Чиркова

НОВЫЕ ИНГРЕДИЕНТЫ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

Ключевые слова: антиоксиданты, антиозонанты

В статье представлены результаты исследований новых ингредиентов в составе промышленных резиновых смесей, предназначенных для изготовления протектора и боковины легковой радиальной шины. Показано влияние опытных ингредиентов на пласто-эластические свойства резиновых смесей, физико-механические свойства вулканизатов, а также на стойкость резин к термоокислительному и озонному старению.

Keywords: antioxidants, antiozonants

The article presents the results of research into new ingredients in the composition of industrial rubber compounds for the manufacture of tread and sidewall radial passenger tires. Shows the influence of experienced ingredients on the elastic properties of reservoir rubber compounds, physical and mechanical properties of vulcanized rubber, as well as the resistance of rubbers to aging

Введение

Проблема увеличения срока эксплуатации резиновых изделий решается созданием многофункциональных ингредиентов, обеспечивающих резинам высокую стойкость к действию различных видов окислителей [1-5].

В настоящее время поднимается вопрос унификации рецептур резиновых смесей, для чего необходима разработка ингредиентов полифункционального действия.

Для оценки возможности практического применения новых ингредиентов была поставлена задача по изучению пласто-эластических свойств резиновых смесей и физико-механических свойств вулканизатов и сравнительному анализу их защитных свойств с наиболее распространенным стабилизатором шинных резин марки 6PPD.

Экспериментальная часть

Синтезированные ингредиенты вводили в состав промышленных резиновых смесей, предназначенных для изготовления протектора и боковины легковых шин. Проводилась полная замена промышленного антиоксиданта 6PPD опытными ингредиентами. Дозировка 6PPD в протекторной резиновой смеси составляет – 1 масс. ч., в боковинной – 2 масс. ч.

Пласто-эластические свойства определяли на пластометре ПСМ-3 по ГОСТ 415-75.

Вязкость и способность резиновых смесей к преждевременной вулканизации определялись согласно ГОСТ 10722-76 на ротационном дисковом вискозиметре типа MV 2000.

Клейкость сырых резиновых смесей определялась по методике МФ-22 на приборе Тель-Так «Монсанто».

Вулканизационные характеристики смесей оценивали на реометре MDR 2000.

Твердость по Шору А определяли согласно ГОСТ 263-75 на приборе – твердомер ручной по DIN 53505 ISO R 868.

Эластичность по отскоку определяли на приборе типа Шоба по ГОСТ 27110-86.

Усталостную выносливость определяли при многократном растяжении на машине МРС-2 по ГОСТ 261-79.

Сопротивление раздиру определяли по ГОСТ 262-79, сопротивление истиранию – по ГОСТ 12251-77.

Деформационные свойства вулканизатов определяли с помощью разрывной машины РМИ-60 согласно методике ГОСТ 270-75.

На флексометре Гудрича ФР-3 испытывали резины на динамическую выносливость, внутреннее теплообразование и остаточную деформацию при многократном циклическом сжатии в условиях ГОСТ 20418-75.

Тепловое старение вулканизатов проводили при температурах 100 °С и 125 °С согласно методике ГОСТ 9.024-74 и испытывали на упруго-прочностные свойства (ГОСТ 270-75).

Озоностойкость оценивали по скорости разрастания трещин с использованием озоновой камеры «Argentox» по ГОСТ 9.026-74.

Обсуждение результатов

Результаты испытаний пласто-эластических свойств сырых резиновых смесей с использованием синтезированных ингредиентов, представленные в таблицах 1-2, демонстрируют соответствие показателей требованиям, предъявляемым к резиновым смесям.

Однако можно выделить некоторое уменьшение эластического восстановления резиновых смесей, что наиболее ярко выражено при увеличенных дозировках стабилизаторов в составе резиновых смесей, предназначенных для боковины. Такое поведение характерно при добавлении ингредиентов, проявляющих свойства поверхностно-активных веществ, которыми являются синтезированные ингредиенты [6]. Распределение их в аморфных областях резиновых смесей облегчает перестройку надмолекулярных и сажекаучуковых структур. Уменьшение данного показателя в конечном итоге приведет к получению более качественных резиновых заготовок за счет меньшей усадки.

Таблица 1 Результаты испытаний резиновых смесей и вулканизатов, предназначенных для изготовления протектора легковых радиальных шин

Наименование показателей	6PPD	И-1	И-2	
Свойства невулканизованных резиновых смесей				
Вязкость, ед. Муни	70,5	66,5	69,5	
Пластичность	0,28	0,28	0,28	
Эластическое восстановление, мм	1,20	1,18	1,23	
Клейкость по Телль-Так, МПа:	6 с	0,035	0,154	
	15 с	0,042	0,175	
Время начала подвулканизации при 130 °С, t ₅ , мин	21,5	25,8	22,0	
Испытания на приборе MDR 2000 при 155 °С x 30 мин				
Крутящий момент, дНм:	минимальный	3,16	2,93	3,07
	максимальный	15,36	15,37	15,05
Время начала подвулканизации, мин	4,43	5,32	5,02	
Время достижения 50% степени вулканизации, мин	6,54	7,39	6,40	
Время достижения 90% степени вулканизации, мин	9,52	10,23	9,22	
Испытания на приборе RPA				
Гистерезис E	0,295	0,274	0,246	
Свойства вулканизатов при 155 °С x 25 мин				
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	8,2	8,6	9,2	
Условная прочность при растяжении, МПа	24,2	24,6	24,4	
Коэффициент сохранения прочности:	при 100 °С	0,65	0,64	0,65
	при 100 °С x 72 ч	0,57	0,61	0,62
Относительное удлинение при разрыве, %	675	645	610	
Сопротивление раздиру, кН/м	104	108	104	
Твердость по Шору:	при 23 °С	60	60	61
	при 100 °С	56	57	56
Эластичность по отскоку, %:	при 23 °С	37	38	42
	при 100 °С	47	48	51
Усталостная выносливость на МРС-2, тыс. циклов	208,1	323,7	431,5	
Теплообразование по Гудрич, °С	59	59	59	
Истираемость, м ³ /ТДж	40,6	43,3	41,7	

В подтверждение выдвинутой гипотезы о проявлении опытными стабилизаторами свойств поверхностно-активных веществ косвенно свидетельствует снижение показателя вязкости по Муни. Вязкость протекторной резиновой смеси с применением ингредиента И-1 уменьшилась на 6,3 %, в составе боковинной – на 6,8 %.

Время подвулканизации протекторных смесей, содержащих ингредиент И-1, увеличилось почти на 1 минуту, боковинных – на 1,5 минуты. Введение ингредиента И-2 в состав резиновых

смесей оказывает меньшее влияние на время подвулканизации и приводит к уменьшению его в среднем на полминуты. Несмотря на то, что время достижения 90 % степени вулканизации резиновых смесей, содержащих ингредиент И-1, увеличивается, скорость вулканизации при этом остается на прежнем уровне.

Необходимо обратить внимание на резкое возрастание одного из важнейшего для резиновых смесей показателя – клейкости. Повышенное значение данного показателя способствует изготовлению качественных многослойных резиновых изделий. Тенденция к повышению клейкости резиновых смесей особенно наблюдается при времени дублирования резиновых образцов равном 15 с. Клейкость протекторной и боковинной резиновых смесей, содержащих ингредиент И-1, возросла в среднем на 63 %. Введение опытного ингредиента И-2 в состав промышленных смесей привело к увеличению клейкости протекторной резиновой смеси на 360,5 %, боковинной – на 140,6 %.

Основным из положительных моментов для всех вариантов протекторных резиновых смесей является снижение гистерезисных потерь. Как известно, гистерезисными потерями протекторных резин определяются топливная экономичность шин и их сопротивление качению.

По результатам испытаний вулканизованных резиновых смесей с применением опытных ингредиентов видно, что упруго-прочностные свойства сохраняются на высоком уровне свойств серийных резиновых смесей.

Необходимо отметить некоторое снижение модуля при 300 % удлинении вследствие, как упоминалось ранее, некоторого пластифицирующего эффекта проявляемыми опытными стабилизаторами. Особенно ярко это проявляется в резинах для боковины ввиду большей дозировки ингредиента. Деформация боковин определяется, в основном, прогибом шины и не зависит от упругих свойств резины, то есть, режим её нагружения близок к режиму заданных деформаций. Поэтому с точки зрения обеспечения высокой работоспособности боковин, необходимо применение относительно низкомолекулярных резин. На основании чего можно считать отклонение по данному показателю положительным моментом.

Синтезированные ингредиенты проявляют свойства противоутомителей. Резиновые смеси, содержащие опытные ингредиенты, показали более высокую стойкость к усталостному разрушению по сравнению с резиновыми смесями с применением промышленных стабилизаторов

Важные данные были получены в ходе изучения стойкости к термоокислительному и комплексному (термоокислительному и озонному) старению вулканизатов покровных элементов автомобильной покрышки.

Представленные опытные ингредиенты в начальном периоде старения равноценны, а после 48 часов превосходят серийный стабилизатор 6PPD.

Таблица 2 Результаты испытаний резиновых смесей и вулканизатов, предназначенных для изготовления боковины легковых радиальных шин

Наименование показателей	6PPD	И-1	И-2
Свойства невулканизированных резиновых смесей			
Вязкость, ед. Муни	66,5	65,5	70,0
Пластичность	0,37	0,36	0,32
Эластическое восстановление, мм	0,92	0,95	0,85
Когезионная прочность, МПа	0,24	0,25	0,28
Клейкость по Телль-Так, МПа:			
6 с	0,051	0,068	0,145
15 с	0,068	0,126	0,166
Время начала подвулканизации при 130 °С, t ₅ , мин	36,5	35,0	35,4
Испытания на приборе MDR 2000 при 155 °С x 30 мин			
Крутящий момент, дНм:			
минимальный	2,81	2,77	2,93
максимальный	11,81	11,99	12,39
Время начала подвулканизации, мин	8,21	9,02	7,58
Время достижения 50% степени вулканизации, мин	12,51	13,29	11,28
Время достижения 90% степени вулканизации, мин	21,13	21,22	19,21
Свойства вулканизатов при 155 °С x 25 мин			
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	4,7	4,4	4,7
Условная прочность при растяжении, МПа	19,1	19,8	19,7
Коэффициент сохранения прочности:			
при 100 °С ч	0,61	0,61	0,60
при 100 °С x 24 ч	0,97	0,96	0,93
при 100 °С x 48 ч	0,88	0,91	0,86
при 100 °С x 72 ч	0,81	0,84	0,85
при 100 °С x 96 ч	0,78	0,81	0,82
при 125 °С x 7 ч	0,80	0,91	0,84
при 125 °С x 8 ч	0,76	0,86	0,79
Относительное удлинение при разрыве, %	770	810	770
Соппротивление раздиру, кН/м	98,5	93	93
Твердость по Шору:			
при 23 °С	57	58	58
при 100 °С	51	52	52
Эластичность по отскоку, %:			
при 23 °С	42	40	40
при 100 °С	49	48	46
Усталостная выносливость на МРС-2, тыс. циклов	411,6	557,1	601,9
Теплообразование по Гудрич, °С	62	60,3	62

Получены положительные результаты испытаний образцов резин с опытными ингредиентами на стойкость к действию озона.

Сравнительная оценка образцов показывает, что все резиновые смеси с применением опытных ингредиентов имеют один уровень наличия трещин в сравнении с серийными смесями.

На основании сравнительных испытаний по старению резин можно сделать вывод о том, что все предложенные опытные ингредиенты выполняют функцию защиты резиновых смесей от термоокислительного и озонного старения.

Вывод

Синтезирован комплексный ингредиент резиновых смесей, позволяющий значительно улучшить вулканизационные характеристики, повысить клейкость и придать резинам отличные защитные свойства от различных видов старения. Синтезированные ингредиенты сохраняют высокий уровень пласто-эластических свойств резиновых смесей и физико-механические свойства вулканизатов.

Проведенные испытания продемонстрировали перспективность использования синтезированных ингредиентов в шинной промышленности.

Литература

1. Ю.Н. Дорофеева, Д.Н. Земский, Н.И. Ионова. *Вестник Казан. технол. ун-та*, №3, Ч.1, 52-56 (2009)
2. Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский. *Вестник Казан. технол. ун-та*, №7, 37-41 (2011)
3. Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский. *Вестник Казан. технол. ун-та*, №11, 146-149 (2011)
4. С.М. Кавун, Ю.М. Генкина *Производство и использование эластомеров*, № 1, 9-14 (2001).
5. Ю.Н. Дорофеева, Д.Н. Земский // *Каучук и резина*. – 2009. - №
6. Г.В. Инсарова *Влияние поверхностно-активных веществ на переработку резиновых смесей и свойства резин*. ЦНИИТЭНефтехим, 1980.

© Д. Н. Земский – канд. хим. наук, заведующий кафедрой ХТОВ НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ»; Ю. Н. Чиркова - канд. тех. наук, доц. той же кафедры.