

С. А. Шмелёва, Е. Г. Мохнаткина, А. А. Махотин, А. М. Мохнаткин, А. Л. Зотов

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ПРОТЕКТОРНЫХ РЕЗИН ФРИКЦИОННЫХ ШИН ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ЭКСПЛУАТАЦИИ

*Ключевые слова: Кремнезёмный наполнитель, зимние шины**В работе представлен анализ результатов испытаний протекторных резин с применением наполнителей с различной удельной поверхностью и испытаний шин на полигонах.**Keywords: Silica, winter tires**This study presents analysis of filled tread compounds test results with different surface areas and tire proving ground test results.*

Введение

Долгое время хорошие зимние шины в России ассоциировались с наличием шипов противоскольжения. Однако в наше время достаточно большое количество предприятий-производителей зимних шин имеют в своем ассортименте так называемых фрикционные (нешипованные) шины, которые у обычных обывателей получили название «липучка».

Ошибочным можно назвать сложившееся у многих автолюбителей мнение о том, что шины данного рода подходят исключительно для теплой зимней погоды. Поэтому при подборе шин на зимний период стоит обратить свое внимание на фрикционные покрышки, особенно это касается автолюбителей больших городов.

Высокий уровень акустического комфорта фрикционных шин – оставляет далеко позади шипованные шины. К фрикционным шинам предъявляются требования высокого сцепления на заснеженной и обледенелой дороге, устойчивости, особенно на поворотах, высокой ходимости. У таких шин протектор значительно мягче, применение большей доли натурального каучука придает резине высокую эластичность и сохраняет сцепные свойства при низких температурах, применение полибутадиенового каучука придает резине высокую морозостойкость, специальные добавки (низкотемпературный эфирный пластификатор, фенольные смолы) препятствуют эффекту «дубовой резины» даже в самые сильные морозы.

Следует отметить, что наполнители являются вторым по важности после каучука ингредиентом резиновых смесей, определяющим уровень выходных характеристик резин. Влияние наполнителей на сцепные характеристики протекторных резин в зимних условиях определяются их влиянием на упруго-гистерезисные свойства резин и смачиваемость их поверхности [1]. Эффективность их действия зависит, главным образом, от величины удельной поверхности, потенциально характеризующей число возможных контактов частиц наполнителя с полимером, структуры и реакционной способности поверхностного слоя. Смачивающая способность полимеров увеличивается с ростом их энергии

адгезии к поверхности наполнителя и уменьшением собственной энергии когезии [2].

Хорошо известно, что размер и форма частиц наполнителя, их склонность к агломерации, способность к диспергированию и химическая природа поверхности существенно влияют на механические свойства резин [3].

При снижении удельной поверхности кремнекислотных наполнителей (по методу BET: с 140,0 – 180,0 до 70,0 – 110,0 м²/г) у резин снижаются теплообразование и твердость, увеличивается эластичность и напряжение при 100% деформации, что является приоритетными требованиями к протекторным резинам зимних шин.

В работе представлен анализ результатов испытаний протекторных резин с применением наполнителей с различной удельной поверхностью и испытаний шин на полигонах.

Экспериментальная часть

Целью представляемой нами работы является разработка резиновой смеси с применением кремнекислотных наполнителей для беговой части протектора фрикционных шин, эксплуатируемых при пониженных температурах.

В резиновых смесях для производства шин Кама-EURO давно используется кремнекислотные наполнители, поэтому при разработке резиновой смеси для зимних нешипуемых шин («липучка») нами было решено опробовать имеющийся на тот момент кремнезёмный наполнитель с удельной поверхностью по методу BET 140,0-180,0 м²/г, который применяется при изготовлении резиновой смеси для протектора летних шин.

Свойства резиновой смеси представлены в таблице 1.

Данная смесь изготавливалась по 3-х стадийному режиму смешения.

Видно, что при пониженной вязкости резиновой смеси, вулканизаты имеют достаточно высокое условное напряжение при 300% и твердость.

Нешипуемые шины КАМА-EURO, с применением для беговой части протектора разработанной резиновой смеси, отправлялись на лабораторно-дорожные испытания шин на полигоне в сравнении с импортным аналогом. Хочется

отметить, что по результатам испытаний шина Кама-EURO превосходит импортную шину-аналог по таким показателям, как торможение, ускорение и управление на льду; торможение и ускорение на снегу. Однако если в случае ледяной поверхности показатели шин превосходят или на уровне, то в случае тестов на снегу необходима доработка протектора.

Таблица 1 - Свойства протекторной резиновой смеси с применением в рецептуре кремнеземного наполнителя с удельной поверхностью по методу BET 140,0-180,0 м²/г

Наименование показателей	Результат
Вязкость, ед. Муни	40,0
Испытания на приборе RPA-2000	
Gisterezis	0,143
Tan Delta при 60°C	0,133
Свойства вулканизатов	
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	7,3
Условная прочность при растяжении, МПа	24,6
Относительное удлинение при разрыве, %	690
Сопротивление раздиру, кН/м	108
Твёрдость по Шору А, усл.ед.	53,0
Эластичность по отскоку, %	45,0
Коэффициент морозостойкости при -45°C	0,79
Температурный предел хрупкости, °C	-61 н.р.
Истираемость по Шоппер-Шлобах, мм ³	70,1

Необходимость дальнейшего совершенствования рецептуры резиновой смеси для протектора фрикционных шин натолкнула нас на мысль, о возможности использования в рецептуре кремнекислотный наполнитель с более низкой удельной поверхностью.

Рассмотрим влияние удельной поверхности кремнекислотного наполнителя на физико-механические параметры резиновых смесей:

Первоначально нами произведена полная замена 1:1 кремнезема с удельной поверхностью по методу BET 140,0-180,0 м²/г на кремнезём с удельной поверхностью по методу BET 70,0-одинаковых параметрах смешения. Анализ результатов испытаний резиновых смесей показал:

- снижение вязкости резиновой смеси на 5-7%, это можно объяснить тем, что образовывается менее прочная сетка наполнителя. Учитывая не высокую степень наполнения резиновой смеси, такой фактор является отрицательным для дальнейшей переработки;
- ускорение процесса силанизации кремнезёма в резиновой смеси;
- увеличение скорости вулканизации резиновой смеси;
- увеличение значения физико-механических показателей на 3-5%.

В связи, с чем была произведена корректировка рецептуры резиновой смеси в части

мягчительной и вулканизирующей групп. Свойства полученной резиновой смеси представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Свойства протекторной резиновой смеси с применением в рецептуре кремнеземного наполнителя с удельной поверхностью по методу BET 140,0-180,0 м²/г (1 образец) и кремнеземного наполнителя с удельной поверхностью по методу BET 70,0-110,0 м²/г (2 образец)

Наименование показателей	1 образец	2 образец
	3-х стадийное изготовление	3-х стадийное изготовление
Вязкость, ед. Муни	40,0	40,7
Время начала подвулканизации при 130 °C, t ₅ , мин	25,5	14,3
Испытания на приборе RPA-2000		
Gisterezis	0,143	0,121
Tan Delta при 60°C	0,133	0,110
Свойства вулканизатов		
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	7,3	7,8
Условная прочность при растяжении, МПа	24,6	24,3
Относительное удлинение при разрыве, %	690	600
Сопротивление раздиру, кН/м	108	92
Твёрдость по Шору А, усл.ед.	53	54
Эластичность по отскоку, %	45	48
Коэффициент морозостойкости при -45°C	0,79	0,84
Температурный предел хрупкости, °C	-61 н.р.	-61 н.р.
Истираемость по Шоппер-Шлобах, мм ³	70,1	60,1

Наблюдается снижение показателя «гистерезисные потери» при температуре 60°C, и это понятно, т.к. более высокое значение площади поверхности кремнезема придают резинам более высокий уровень гистерезисных потерь.

Немаловажно рассмотреть степень усиления наполнителями с различной площадью поверхности. По полученным данным можно предположить, что при меньшей удельной поверхности больший процент силанольных групп участвуют в реакции с промотором взаимодействия (рисунок 1), тогда как при удельной поверхности по методу BET 140,0-180,0 м²/г силанольные группы образуют больше ассоциатов и, этим самым, уменьшают реакционную способность поверхности.

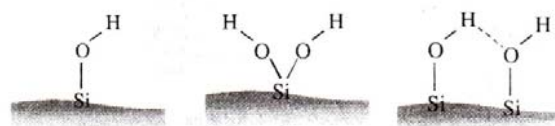


Рис. 1 – Изолированные, двойные и ассоциированные силанолы

Далее резиновые смеси в сравнении испытывались на лабораторном приборе LAT-100

для определения силы сцепления на ледяной поверхности с помощью охлаждаемого диска, позволяющего измерить силу сцепления на ледяной поверхности при температурах от -5°C до -25°C . Результат испытаний показал превосходство резиновой смеси с удельной поверхностью 70,0-110,0 $\text{м}^2/\text{г}$ на 3,9% при температуре льда -15°C (рисунок 2).



Рис. 2 – Результаты испытаний протекторной резиновой смеси на приборе LAT-100 с применением в рецептуре кремнезёмного наполнителя с удельной поверхностью 70,0-110,0 $\text{м}^2/\text{г}$

Для достижения усиления эластомеров, содержащих кремнекислоту, в рецептуре используется связывающий агент ТЭСПТ, триэтоксисилилпропилтетрасульфид. Из-за того, что температуры реакций несколько отличаются, реакция ТЭСПТ с поверхностью кремнекислоты происходит в процессе смешения, в то время как реакция полисульфидной части имеет место в течение вулканизации (рисунок 3) [4].

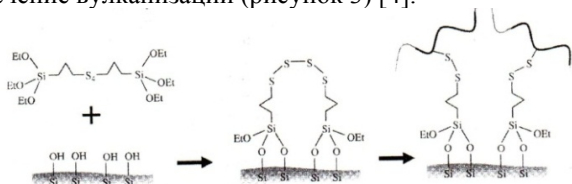


Рис. 3 – Реакция взаимодействия силана ТЭСПТ с эластомерными цепями

Для изготовления современных резин с кремнекислотой, в которых применяются силаны, требуется несколько стадий смешения [3]. Изготовление резиновых смесей с кремнекислотными наполнителями для шины KAMA-EURO производится в резиносмесителе VIC-345, со взаимозацепляющимися роторами, регулируемые зазором между роторами, скоростью вращения роторов и дополнительным двухшнековым экструдером.

Между стадиями резиновая смесь охлаждается длительно время, для того, что бы добиться преимуществ по эксплуатационным свойствам. Это большой недостаток при переработке протекторных смесей с кремнекислотой, который приводит к повышению затрат на производство готового продукта [5]. Учитывая возможности резиносмесителя со взаимозацепляющимися роторами, нами произведено опробование изготовления резиновой

смеси с удельной поверхностью по методу BET 70,0-110,0 $\text{м}^2/\text{г}$ в двухстадийном исполнении.

По результатам испытаний сравнивались различные подходы к смешению, такие как метод трех-стадийного смешения в сравнении с двух-стадийным методом смешения. Одним из главных аспектов работы было обеспечение высокостабильного процесса и получение смеси высокого качества, которая изготавливалась смешением как диспергирующего, так и гомогенизирующего характера.

При практически равных значениях вязкости и пластичности наблюдалось заметное различие показателя эластического восстановления. На наш взгляд, увеличение эластического восстановления в случае трехстадийного изготовления происходит только за счет более интенсивного деформирования, потом релаксации макромолекул каучука и не связано с качеством распределения наполнителя.

Анализ свойств резиновых смесей трехстадийного изготовления в сравнении с резиновой смесью двух-стадийного изготовления показал, что у резиновой смеси снижается твердость, увеличивается эластичность, что является приоритетными требованиями к протекторным резинам зимних шин. Наиболее интересным моментом является снижение гистерезисных потерь в случае двухстадийного изготовления. Объяснение этому может служить более равномерная силанизация поверхности кремнезема. Предстоит проанализировать, насколько равномерность силанизации зависит от содержания силанольных групп на поверхности.

Нешипуемые шины KAMA-EURO, с применением для беговой части протектора резиновой смеси на кремнезёмном наполнителе с удельной поверхностью по методу BET 70,0-110,0 $\text{м}^2/\text{г}$ в двухстадийном исполнении, отправлялись на лабораторно-дорожные испытания шин на полигоне в сравнении с импортным аналогом. Хочется отметить, что по результатам испытаний шина Кама-EURO превосходит импортную шину-аналог по таким показателям, как торможение, ускорение и управление на льду и на снегу; торможение и ускорение на снегу (рисунок 4).

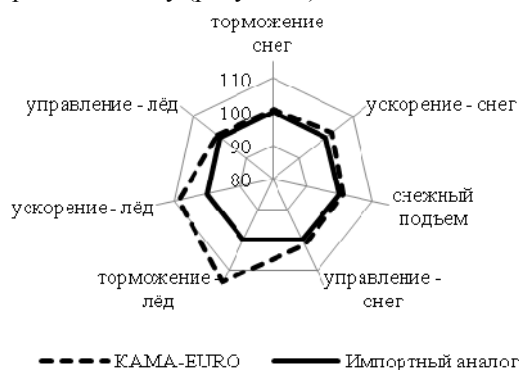


Рис. 4 - результаты испытаний шин применением протекторной резиновой смеси на кремнезёмном наполнителе с удельной поверхностью по методу BET 70,0-110,0 $\text{м}^2/\text{г}$ в двухстадийном исполнении

Заключение

Создание протекторных резин для фрикционных шин на основе кремнекислотных наполнителей с удельной поверхностью по методу ВЕТ 70,0-110,0 м²/г в сочетании с бифункциональными силанами позволило значительно повысить эксплуатационные характеристики фрикционных шин, такие как «сопротивление качению», «сцепление со льдом» и «управление на снежной поверхности» при сохранении уровня износостойкости.

Литература

1. Пичугин А.М. Материаловедческие аспекты и создания шинных резин. Научное издание – Москва, 2008, 383 с.;
2. А.Е. Заикин, Г.Б. Бобров *Вестник КГТУ*, 15, 18, 119-125 (2012);
3. Гадельшин Р.Н., Хакимуллин Ю.Н., Хусаинов А.Д. *Вестник КГТУ*, Т15 №17, 96-99 (2012)
4. Научно-технический журнал «Проблемы шин и резинотехнических композиций», №3, 2007г;
5. Журнал «Мир шин» №12, 2004г.

© С. А. Шмелёва – инженер-исследователь ООО «Научно-технический центр «Кама»; Е. Г. Мохнаткина - канд. тех. наук., заведующий кафедрой химической технологии НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ»; А. А. Махотин – исполнительный директор ООО «Научно-технический центр «Кама»; А.М. Мохнаткин – к.т.н., начальник управления ООО «Татнефть-Нефтехим»; А. Л. Зотов – заместитель директора по качеству ОАО «Нижнекамскшина».