

Н. А. Охотина, С. И. Вольфсон, О. А. Панфилова,
Р. В. Карпунин, К. А. Семенов

ВЛИЯНИЕ ОРГАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ БЕНТОНИТОВ НА СВОЙСТВА ПРОТЕКТОРНЫХ РЕЗИН

Ключевые слова: протекторные резины, бутадиен-стирольные каучуки, органобентониты, физико-механические свойства.

Представлены результаты исследования влияния органоимодифицированных слоистых нанонаполнителей на основе бентонитовых глин восточно-европейских месторождений на прочностные и упруго-гистерезисные свойства протекторных резин

Keywords: tread rubbers, butadiene-styrene rubbers, organobentonites, physical and mechanical properties.

In this study were given the results of investigation of the influence of organomodified layered nanofillers based on Eastern Europe-natured bentonite clays on stress-strain and elastic and hysteresis properties of tread rubbers.

Введение

Современные требования, предъявляемые к высокоскоростным всесезонным легковым и легкогрузовым шинам, касаются, в первую очередь тягово-сцепных свойств на различных дорожных покрытиях (асфальт, снег, лед), а так же потерь на качение, 90-95 % от которых составляют гистерезисные потери, вызванные деформацией материалов покрышки при движении автомобиля.

Известно, что упруго-гистерезисные свойства, характеризующиеся величиной тангенса угла механических потерь $\tan \delta$, определяют выходные характеристики резин, влияющие на основные эксплуатационные показатели шин (потери на качение, сцепление с дорогой и износостойкость) [1]. Для протекторной части покрышки важными показателями являются значения тангенса угла механических потерь при минус 20 °С («зимнее» сцепление), при 0 °С («мокрое» сцепление), при 60 °С (потери на качение). Кроме того, сцепные свойства материала протектора хорошо характеризуются отношением $\tan \delta$ при 0°С/ $\tan \delta$ при 60°С: чем выше это значение, тем лучше сцепные характеристики протекторных резин.

Известно [2, 3], что одним из вариантов улучшения гистерезисных свойств протекторных резин является замена бутадиен-стирольных каучуков эмульсионной полимеризации на бутадиен-стирольные каучуки растворной полимеризации при использовании кремнеземных наполнителей.

На кафедре химии технологии переработки эластомеров КНИТУ также проводятся работы по исследованию упруго-гистерезисных свойств эластомерных композиционных материалов различного строения [4, 5]. В работе [5] исследованы вулканизаты протекторных резиновых смесей на основе бутадиен-стирольных каучуков эмульсионной (СКМС-30 АРКМ-15) и растворной (VSL 2438 и VSL 5025, фирма Lanxess) полимеризации, отличающиеся содержанием 1, 2-структур бутадиеновых звеньев. Показано, что замена части кремнеземного наполнителя Zeosil 1165 МР на 5 мас. ч. органофильный монтмориллонит Cloisite 15А фирмы Rockwood

компании Southern Clay позволяет суммарно улучшить сцепные свойства вулканизатов протекторных резиновых смесей на основе каучука VSL 2438 на 67 %, каучука VSL 5025 – на 28 %.

Промышленное производство органофильных глин в России отсутствует, исследования по модификации глин отечественных месторождений проводятся в ряде научных учреждений России, в том числе в Татарстане. В ФГУП «НИИГеолнеруд» разработана технология механохимической обработки бентонитовых глин поволжских месторождений, относящихся к низко- и среднекачественному монтмориллонитовому сырью по содержанию обменных катионов натрия и калия. Измельчение глинистого сырья в присутствии химических реагентов повышает дисперсность и удельную поверхность глинистых частиц и обеспечивает успешный обмен ионов кальция и магния на ионы натрия. Это, в свою очередь, позволяет успешно провести модификацию бентонитов с целью повышения их органофильности в процессе ионного обмена катионов натрия на органические катионы с достаточно развитыми углеродными радикалами. В результате получается модифицированная глина с увеличенным расстоянием между соседними первичными частицами. Интеркалированные органофильные слоистые силикаты способны совмещаться с полимерной матрицей, что и используется для получения нанокмпозитов.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния органобентонитов отечественных месторождений на прочностные и упруго-гистерезисные свойства протекторных резин.

Экспериментальная часть

Объектами исследования явились органобентониты, полученные на основе глинистого сырья Верхне-Нурлатского месторождения (РТ) и Саригюхского месторождения (Армения), различающихся по содержанию монтмориллонита и обменных катионов натрия. Некоторые характеристики полученных на их основе органоглин и органоглины Cloisite 15А представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Сравнительные характеристики органобентонитов

Шифр	Показатели
1 К	Органобентонит на основе механоактивированной глины Верхне-Нурлатского месторождения РТ (катионная обменная ёмкость: до активации 45 мг-экв/100г; после активации 74 мг-экв/100г). Модификатор алкилбензилдиметиламмонийхлорид* (Катамин) (3,7 %)
3К	Органобентонит на основе природного Na ⁺ - монтмориллонита месторождения Саригюх (Армения) (катионная обменная ёмкость 67 мг-экв/100г). Модификатор алкилбензилдиметиламмоний хлорид* (Катамин) (3,7 %)
1Т	Органобентонит на основе механоактивированной глины Верхне-Нурлатского месторождения РТ (катионная обменная ёмкость: до активации 45 мг-экв/100г; после активации 74 мг-экв/100г). Модификатор диалкилдиметиламмоний хлорид* (Текстапав) (3,7 %)
2Т	Органобентонит на основе механоактивированной глины Верхне-Нурлатского месторождения РТ (катионная обменная ёмкость: до активации 45 мг-экв/100г; после активации 74 мг-экв/100г). Модификатор диалкилдиметиламмонийхлорид* (Текстапав) (9,0 %)
3Т	Органобентонит на основе глины Верхне-Нурлатского месторождения РТ (катионная обменная ёмкость 45 мг-экв/100г). Модификатор Диалкилдиметиламмонийхлорид* (Текстапав) (3,7 %)
Cloisite 15A	Органобентонит на основе природного Na ⁺ - монтмориллонита (США) катионная обменная ёмкость 125 экв/100. Модификатор Диалкилдиметиламмонийхлорид* (Текстапав)

*Алкил – остаток гидрированных жирных кислот C₁₆-C₁₈

Резиновые смеси на основе растворных бутадиен-стирольных каучуков VSL 2438 и VSL 5025, различающихся микроструктурой бутадиеновых звеньев [5], изготавливались в роторной смесительной камере пластикордера Брабендер по трехстадийному режиму.

Вулканизационные характеристики оценивались при испытании на реометре 100S, смеси вулканизовались в электропрессе при 150 °С в течение 35 мин.

Физико-механические испытания ДТЭП проводились в соответствии с ГОСТ 270-75 на приборе Inspect mini 3кН при скорости растяжения 50 мм/мин.

Упруго-гистерезисные характеристики определялись с помощью многофункционального динамического механического анализатора упругих свойств материалов NETZSCH DMA 242 С.

Результаты и их обсуждение

Контрольный образец резиновой смеси для изготовления протектора содержал 60 мас. ч. кремнеземного наполнителя Zeosil 1165 MP, в опытных образцах часть его была заменена на 5 мас. ч. органобентонитов. Испытания резиновых смесей на реометре показали, что введение органоглин практически не влияет на уровень вулканизационных характеристик смесей.

Результаты физико-механических испытаний на разрывной машине показали, что более высокий уровень основных показателей (условного напряжения при удлинении 300 %, относительного удлинения при разрыве и условной прочности при растяжении) наблюдался для вулканизатов резиновых смесей на основе каучука VSL 2438 (рис. 1 и 2).

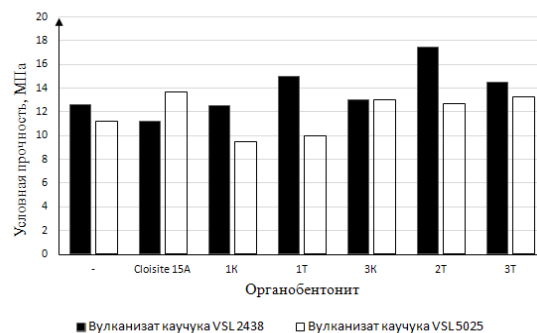


Рис. 1 – Влияние типа органобентонита на величину условной прочности при разрыве

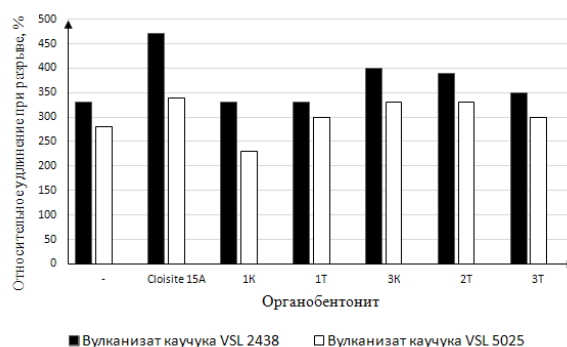


Рис. 2 – Влияние типа органобентонита на величину относительного удлинения при разрыве

Для вулканизатов этого каучука, содержащих опытные органобентониты, отмечен более высокий уровень прочности, как по сравнению с контрольным образцом, так и с вулканизатом, содержащим монтмориллонит Cloisite 15A.

Для вулканизатов на основе каучука VSL 5025

все показатели были на уровне контроля и уступали образцу с Cloisite 15A.

Для определения упруго-гистерезисных свойств вулканизатов использовался метод динамического механического анализа, позволяющий зафиксировать значения модуля упругости и модуля потерь при постоянной скорости нагрева в установленном интервале температур, под действием на образец нагрузки с определенной частотой и силой. В качестве испытуемых образцов были выбраны вулканизаты резиновых смесей, обладающие лучшими физико-механическими свойствами. Результаты исследования представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Результаты динамического механического анализа для образцов вулканизатов резиновых смесей, содержащих комбинацию наполнителей (55 мас. ч. Zeosil 1165 MP + 5 мас. ч. органоглины)

Тип кау- чука	Органо- глина	Температура, °C			tg 0°C/ tg 60°C
		- 20	0	60	
		tg δ			
VSL 2438	Cloisite 15 A	1,31	0,98	0,21	4,67
	3K	0,58	1,1	0,24	4,58
	2T	0,84	0,81	0,25	3,24
	3T	0,94	0,78	0,26	3,00
VSL 5025	Cloisite 15 A	1,3	0,95	0,26	3,65
	2T	0,86	0,94	0,28	3,36
	3T	0,65	0,94	0,28	3,36

По данным табл. 2, замена 5 мас. ч. органобентонита Cloisite 15A на 5 мас. ч. органобентонитов отечественных месторождений во всех случаях приводит к повышению «зимнего» сцепления (т.е. снижению tg δ при –20 °C), что особенно проявилось в случае каучука VSL 2438 и органобентонита 3K. Замена нанонаполнителя также проявляется в изменении величины отношения tg 0°C/tg 60°C: происходит небольшое снижение сцепных свойств в случае вулканизатов каучука VSL 2438. В случае каучука VSL 5025 величина отношения tg 0°C/ tg 60°C практически не изменяется.

Для протекторных резин очень важным показателем является сопротивление истиранию, поскольку при движении автомобиля протекторная часть покрышки находится в постоянном контакте с дорожным покрытием. Результаты испытаний

вулканизатов резиновых смесей на основе бутадиен-стирольных каучуков различной структуры, содержащих органобентониты, на сопротивление истиранию представлены на рис. 3.

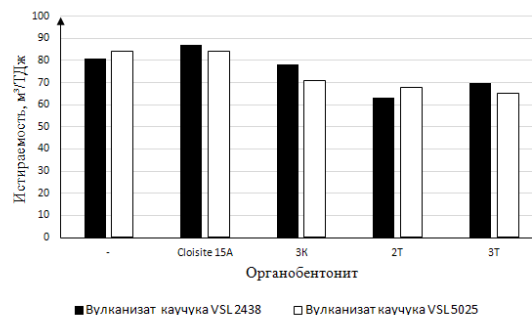


Рис. 3 – Влияние типа органобентонита на истираемость вулканизатов

Как видно из рис. 3, в присутствии органобентонитов (в особенности, 2Т и 3Т) достигаются наибольшие значения сопротивления истиранию.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что применение органоимодифицированных слоистых нанонаполнителей может улучшить сцепные характеристики протекторов зимних и всесезонных высокоскоростных шин.

Литература

1. Пичугин А.М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин /А.М.Пичугин// ВПК НПО «Машиностроение», Москва, 2008. – 383 с.
2. Пичугин А.М. Релаксационные свойства резин/ А.М.Пичугин, Степанова Л.И., Щербаков Ю.М.// Каучук и резина, 2006. – №2. – С. 13-16.
3. Юдин В.П. Свойства протекторных резин на основе блоксополимеров бутадиена и стирола/ Сб. «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технология. 9-я научно-практ. конф., Москва, 2002. – С. 126-129.
4. Вольфсон С.И. Исследование упруго-гистерезисных характеристик динамических термоэластопластов/ Вольфсон С.И., Охотина Н.А., Нигматуллина, А.И., Сабиров Р.К. // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. Т.15. – № 11. – С. 100-101.
5. Охотина Н.А.. Влияние структуры бутадиен-стирольных каучуков на упруго-гистерезисные свойства протекторных резин/, С.И. Вольфсон, О.А. Кузнецова, Р. В. Карпунин, Е.В. Новикова// Вестник Казанского технологического университета. – 2013. Т.16. – № 19. – С. 183-185.

© Н. А. Охотина – канд. техн. наук, профессор кафедры химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru; С. И. Вольфсон – д-р техн. наук, проф., зав. каф. химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ; О. А. Панфилова – асп. той же кафедры; Р. В. Карпунин – магистрант той же кафедры; К. А. Семенов – магистрант той же кафедры.