УДК 678.7-139-9

Н. А. Охотина, С. И. Вольфсон, О. А. Кузнецова,
Р. В. Карпунин, Е. В. Новикова

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ НА УПРУГО-ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА ПРОТЕКТОРНЫХ РЕЗИН

Ключевые слова: бутадиен-стирольный каучук, протекторы шин, упруго-гистерезисные свойства, наполнители.

Представлена информация о влиянии структуры бутадиен-стирольных каучуков и введения нанонаполнителей на упруго-гистерезисные свойства протекторных резин.

Keywords: butadiene styrene rubber, tire treads, elastic and hysteresic properties, fillers.

Paper contains information about the influence of the butadiene styrene rubbers structure and introduction of nanofillers on elastic and hysteresic properties of tread rubbers.

Изменение структуры выпуска шин в России за последние годы в сторону более дорогих высокоскоростных легковых шин повлекло за собой изменение требований, как к выходным характеристикам шин, так и процессам их производства. Наиболее приоритетными для потребителей шин стали тягово-сцепные свойства на разных дорожных покрытиях (асфальт, снег, лед), потери на качение и геометрическая неоднородность шин [1-2].

Снижение потерь на качение является одним из направлений работ по повышению топливной экономичности автомобилей и так называемой «нефтеемкости» шины. По оценкам экспертов средний расход нефти на производство шинных материалов для одной легковой шины составляет 20 литров, а для переработки этих материалов в готовую шину – 12-18 литров. Расход энергии легковым автомобилем на преодоление сопротивления качению шины только в течение одного года эквивалентен 95-105 литрам нефти, т. е. почти в 3 раза больше нефтяного эквивалента на производство шин. По некоторым данным энергия, затрачиваемая на качение шины на протяжении всего срока ее эксплуатации, примерно в 20 раз больше энергии, затрачиваемой на создание резин для шин.

Количественную взаимосвязь между сопротивлением качению шин и расходом топлива автомобилем установить достаточно сложно, поскольку расход топлива зависит от многообразных эксплуатационных факторов и индивидуальной манеры вождения. К числу этих факторов относятся дорожно-климатические условия, скорость движения, насыщенность маршрута транспортом, степень загрузки, состояние узлов автомобиля и т.п.

Имеющиеся экспериментальные материалы показывают, что с увеличением скорости движения величина изменения расхода топлива за счет изменения сопротивления качению шин снижается. Уменьшение сопротивления качению шин на 10% позволяет снизить расход топлива на 2-2,5% при движении с установившимися скоростями и на 3,0-3,5 % – при движении по городскому циклу. Следовательно, при изменении сопротивления качению шин на одну и ту же величину расход топлива при движении в городе на 30-50% выше, чем при движении по автомагистрали (равные скорости).

Сопротивление качению шин определяется внутренними (гистерезисными) потерями, вызванными деформацией материалов, и внешними, связанными с преодолением сопротивления воздуха, трения в контакте, деформации дорожной поверхности. Гистерезисные потери составляют 90-95 % от общего сопротивления качению шины.

К упруго-гистерезисным свойствам резин относится комплекс показателей, характеризующих взаимосвязь между напряжениями и деформациями. Сложный характер этой взаимосвязи обусловлен релаксационной природой высокоэластичности, т.е. процессами перехода участков макромолекул от неравновесного в равновесное состояние, протекающими во времени. Вследствие ограниченности времени воздействия силы и высокой вязкости системы участки макромолекул не успевают переместиться в свое равновесное состояние, и поэтому деформация всегда отстает от напряжения, что проявляется в сдвиге фаз, характеризующимся углом δ между напряжениями и деформациями при синусоидальном режиме нагружения.

Важнейшим следствием сдвига фаз между напряжением и деформацией является динамический гистерезис, приводящий к механическим потерям и теплообразованию при циклическом нагружении резины.

Энергия, рассеиваемая в единице объема за цикл нагружения, пропорциональна углу сдвига фаз, который поэтому называют иногда углом потерь.

Для количественной оценки упруго-гистерезисных свойств резины в условиях гармонического динамического нагружения, помимо динамического модуля E (коэффициента пропорциональности между амплитудными значениями напряжения и деформации) и угла сдвига фаз δ, широко используется комплексный модуль E^*, состоящий из вещественной составляющей E', совпадающей по фазе с функцией деформации, и мнимой E'', сдвинутой относительно нее на угол $\pi/2$.

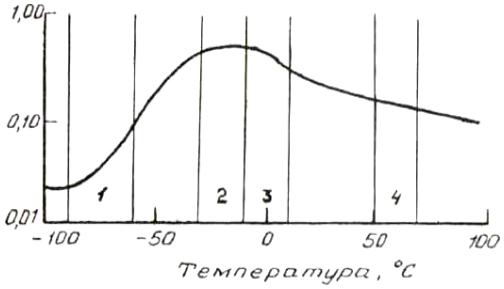
Как известно, упруго-гистерезисные свойства резин вследствие своей релаксационной природы зависят от частотности (времени воздействия силы) и температуры, поэтому изменения, происходящие

с повышением температуры, соответствуют изменениям, происходящим с понижением частоты деформации

При высоких температурах в зоне каучукоподобного состояния полимерные цепи являются гибкими, и поэтому на гистерезисные процессы затрачивается мало энергии; E'' и tg δ невысоки и уменьшаются с ростом температуры, а E' также невысок и почти постоянен. При низких температурах материал находится в застеклованном состоянии: только короткие сегменты макромолекул принимают участие в деформации, на гистерезисные потери затрачивается мало энергии. При этом E' имеет высокое значение, а E'' и tg δ невысоки. В переходной зоне от каучукоподобного к стеклообразному состоянию молекулы полимера не успевают быстро реагировать на приложенное напряжение, и наблюдаются резкое падение E' и высокие гистерезисные потери.

Таким образом, E'' и tg δ в зависимости от температуры (частоты) изменяются по кривым с максимумом. Положение максимума определяется температурой стеклования полимера (резины). Для резин на основе полимеров с различной температурой стеклования вследствие различного расположения максимума E'' и tg δ кривые их зависимостей от температуры (частоты) могут пересекаться.

Как отмечалось выше, выходные характеристики резин, влияющие на основные эксплуатационные показатели шин (потери на качение, сцепление с дорогой и износостойкость) определяются их упруго-гистерезисными свойствами, оцениваемыми в соответствующих диапазонах частот или температур. На рис. 1 представлены температурные интервалы оценки tg δ, соответствующие основным эксплуатационным характеристикам шин [2].



Температурные области:
1 – истирание; 2 – сцепление со льдом; 3 – сцепление с мокрой дорогой; 4 – потери на качение

Рис. 1 – Зависимость tg δ от температуры для резин на основе бутадиен-стирольных каучуков

На основе изучения корреляционных зависимостей эксплуатационных характеристик шин с упруго-гистерезисными свойствами резин, определенными при различных температурах [3], для прогноза потерь на качение рекомендуется оценивать tg δ при температуре 50-70 °С. Чем тангенс потерь ниже, тем меньше потери.

При прогнозировании сцепления шин с мокрой дорогой наибольшее распространение получила оценка tg δ при 0 °С. Чем тангенс потерь выше, тем выше сцепление, так как при низкой эластичности возрастает вязкостная составляющая модуля потерь и, соответственно, коэффициент трения резины.

Однако выбор этой температуры справедлив лишь в первом приближении. Очевидно, что температура определения tg δ, обеспечивающая наилучшую корреляцию, зависит от температуры стеклования полимера Tg и, следовательно, различается для резин с различными Tg.

Тангенс потерь, определенный при минус 20 - минус 10°С, характеризует сцепление шины со льдом и снежной дорогой. В данном случае, наоборот, чем тангенс потерь выше, тем хуже сцепление, так как при таком высоком тангенсе потерь и низкой температуре резины теряют эластичность и стеклуются.

Известно [1-3], что одним из вариантов улучшения гистерезисных свойств протекторных резин является замена бутадиен-стирольных каучуков (БСК) эмульсионной полимеризации на бутадиен-стирольные каучуки растворной полимеризации при использовании кремнеземных наполнителей. Растворный процесс более гибок и позволяет регулировать содержание 1,2-звеньв бутадиена, а именно содержание 1,2-звеньв способствует изменению упруго-гистерезисных характеристик резин [3-4].

Нами проведено исследование упруго-гистерезисных характеристик протекторных резин на основе БСК различной структуры в присутствии органомодифицированного слоистого нанонаполнителя [5]. Резиновые смеси изготавливались в лабораторном роторном смесителе по трехстадийному режиму на основе каучуков эмульсионной (СКМС-30 АРКМ-15) и растворной полимеризации (VSL 2438 и VSL 5025, фирма Lanxess), заметно отличающихся друг от друга (табл. 1) соотношением исходных мономеров и структурой бутадиеновых звеньев.

Таблица 1 – Макро- и микроструктура бутадиен-стирольных каучуков

Каучук	Состав основной цепи, %		Структура бутадиенового звена, %		
	Стирол	Бутадиен	1,2-	1,4-цис	1,4-транс
СКМС-30 АРКМ-15	30	70	19	9	72
VSL 2438	38	62	38	15	47
VSL 5025	25	75	50	10	40

В качестве основного наполнителя использовался кремнеземный наполнитель Zeosil 1165MP, часть которого заменялась на наноглину Cloisite 15A (органофильный монтмориллонит, фирм Rockwood компании Southern Clay Products, США).

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. Результаты исследования представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 2 – Значения тангенсов углов механических потерь для вулканизатов резиновых смесей на основе бутадиен-стирольных каучуков различной структуры

Тип каучука	Тип наполнителя	Температура, ºС			tg 0°С/ tg 60°С
		- 20	0	60	
		tg δ			
СКМС-30 АРКМ-15	Zeosil 1165 MP	0,62	0,48	0,26	1,85
VSL 2438	Zeosil 1165 MP	0,82	0,84	0,3	2,80
VSL 5025	Zeosil 1165 MP	1,07	0,77	0,27	2,85

Приведенные в табл. 2 значения тангенсов угла механических потерь согласуются с известными зависимостями от содержания 1,2-структур бутадиеновых звеньев БСК: tg δ при минус 20 и при 0 °С увеличивается с ростом содержания 1,2-звеньев, а при + 60 °С мало зависит от него.

Сцепные свойства материала протектора хорошо характеризуются отношением tg δ при 0°С/ tg δ при 60°С: чем выше значение, тем лучше сцепные характеристики протекторных резин. Как следует из данных табл. 2, увеличение содержания 1,2 структур улучшает сцепные характеристики.

В табл. 3 приведены результаты испытания вулканизатов смесей, в которых 5 мас. ч. наполнителя Zeosil 1165 MP заменялись на Cloisite 15A.

Таблица 3 - Значения тангенсов углов механических потерь для вулканизатов резиновых смесей на основе растворных бутадиен-стирольных каучуков, содержащих комбинацию наполнителей

Тип каучука	Тип и дозировка наполнителя, мас. ч.	Температура, ºС			tg 0°С/ tg 60°С
		- 20	0	60	
		tg δ			
VSL 2438	60 Zeosil 1165 MP	0,82	0,84	0,30	2,80
	55 Zeosil 1165 MP +5 Cloisite 15 A	1,31	0,98	0,21	4,67
VSL 5025	60 Zeosil 1165 MP	1,07	0,77	0,27	2,85
	55 Zeosil 1165 MP +5 Cloisite 15 A	1,30	0,95	0,26	3,65

Согласно полученным результатам, введение 5 мас. ч. нанонаполнителя Cloisite 15A в состав протекторных резиновых смесей на основе растворных бутадиен-стирольных каучуков приводит увеличению значений tg δ при минус 20 и при 0 °С, то есть к повышению сцепления с мокрой дорогой и некоторому снижению «зимнего» сцепления. Уменьшение значений tg δ при + 60 °С свидетельствует о снижении потерь на качение. Суммарно введение слоистого нанонаполнителя способствует улучшению сцепных свойств: в случае каучука VSL 2438 – на 67 %, в случае каучука VSL 5025 – на 28 %.

Литература

1. Пичугин А.М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин /А.М.Пичугин// ВПК НПО «Машиностроение», Москва, 2008. – 383 с.
2. Гришин Б.С. Основные направления рецептуростроения для легковых шин/ Б.С., Гришин, Г.Я. Власов//М.-ЦНИИТЭНефтехим, 1996. – 172 с.
3. Пичугин А.М. Релаксационные свойства резин/ А.М.Пичугин, Степанова Л.И., Щербаков Ю.М.// Каучук и резина, 2006. - №2. – с. 13-16.
4. Юдин В.П. Свойства протекторных резин на основе блоксополимеров бутадиена и стирола/ В.П. Юдин, А.Н. Кондратьев, Ю.В. Азарова и др. //Сб. «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технология. 9-я научно-практ. Конф., Москва, 2002. – с. 126-129.
5. 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.

© Н. А. Охотина – канд. техн. наук, проф. каф. химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ; **С. И. Вольфсон** – д-р техн. наук. проф., зав. каф. химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ, svolfson@kstu.ru; **О. А. Кузнецова –** асп. той же кафедры; **Р. В. Карпунин** – магистрант той же кафедры; **Е. В. Новикова** – студ. той же кафедры.