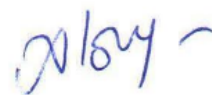


Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Воронежский государственный университет инженерных технологий»

На правах рукописи



ЛЫНОВА АННА СЕРГЕЕВНА

ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СТАТИСТИЧЕСКИХ
БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ В ПРОТЕКТОРНЫХ РЕЗИНАХ
ЛЕГКОВЫХ ШИН

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
О.В. Карманова

Воронеж – 2020

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ	10
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 Современное состояние проблемы улучшения эксплуатационных характеристик пневматических шин.....	11
1.2 Особенности рецептуростроения протекторных резиновых смесей легковых шин	21
1.3 Влияние характеристик структуры растворного бутадиен-стирольного каучука на эксплуатационные свойства РТИ и шин	45
1.4 Выводы из литературного обзора	55
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	57
2.1 Объекты исследования	57
2.2 Методы исследования каучуков, резиновых смесей и вулканизатов.....	62
2.2.1 Определение микроструктуры каучуков.....	62
2.2.2 Определение молекулярно-массовых характеристик	63
2.2.3 Определение вязкости по Муни	63
2.2.4 Определение температуры стеклования.....	63
2.2.5 Определение вулканизационных характеристик и физико-механических показателей.....	64
2.2.6 Определение экструдирруемости резиновых смесей	66
2.2.7 Определение упруго-гистерезисных свойств и динамических показателей вулканизатов	68
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	69
3.1 Рецептурные решения по использованию высоковязкого растворного бутадиен-стирольного каучука ДССК-2560-М27ВВ в протекторных резинах	69
3.2 Рецептурные решения по использованию каучука ДССК-4040-М27 в протекторных резинах	81
3.3 Рецептурно-технические решения по созданию протекторных резин с применением высоковязкого и высокостирольного ДССК.....	92
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	101

СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ	103
ПРИЛОЖЕНИЕ А	122
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	125
ПРИЛОЖЕНИЕ В	127
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	134

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В связи с ужесточением требований, предъявляемых к пневматическим шинам, особенно во время их эксплуатации в неблагоприятных дорожных условиях, актуальными являются исследования по разработке протекторных резин, обеспечивающие улучшение сцепления на обледенелой и/или мокрой дороге, высокую износостойкость при одновременном соблюдении норм по показателю сопротивление качению и связанной с ним топливной экономичности.

При этом возникает комплекс противоречивых требований к протекторной резине. Например, для снижения сопротивления качению в протекторной рецептуре необходимо использовать большее количество кремнекислотного наполнителя, но при этом может ухудшаться износостойкость. До настоящего времени эти задачи решались посредством усложнения состава протекторных резин, что требовало проведения большого объема экспериментальных исследований.

Большой вклад в теорию и практику рецептуростроения протекторных резин, создание новых каучуков для повышения надежности и долговечности пневматических шин внесли Глуховской В.С., Аксенов В.И., Hirao A. S., Jin S. Y., Wendling P., научные группы компаний ООО «НИЦ НИИШП», ООО «НИОСТ» (Сибур), ПАО «Нижнекамскнефтехим», Lanxess Deutschland GmbH, Asahi Chemical IND и другие исследователи. Важнейшей задачей является обеспечение комплекса эксплуатационных характеристик так называемого «магического треугольника»: сопротивление качению, износостойкость, сцепление с мокрой дорогой. Переход к использованию растворных бутадиен-стирольных каучуков в протекторной рецептуре с применением в качестве наполнителей технического углерода и диоксида кремния обеспечил улучшение сопротивления качению, но не в полной мере удовлетворяет современным требованиям, предъявляемым к современным автомобильным шинам по пока-

зателям износостойкости и сцеплению на мокрой/обледенелой дороге. Поэтому разработка рецептурно-технологических решений по совершенствованию протекторных рецептур путем внедрения новых марок бутадиен-стирольных каучуков растворной полимеризации является актуальной задачей.

В последние годы эти задачи решались рецептурными приемами, что привело к усложнению состава и, следовательно, увеличению объема экспериментальной работы. Переход к использованию бутадиен-стирольных каучуков растворной полимеризации в рецептуре беговой части протектора с использованием в качестве наполнителя технического углерода и диоксида кремния не позволило решить проблему «магического треугольника». Поэтому разработка рецептурно-технологического решения по совершенствованию протекторных рецептур является актуальной.

Цель диссертационной работы: Исследование структуры и свойств, модифицированных статистических бутадиен-стирольных каучуков и их влияния на свойства протекторных резиновых смесей и резин.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- изучение структуры и свойств, модифицированных статистических бутадиен-стирольных каучуков и проведение сопоставительного анализа со свойствами серийного каучука ДССК-2565М27;
- исследование пласто-эластических, вулканизационных свойств резиновых смесей, физико-механических и упруго-гистерезисных показателей резин, изготовленных на основе модифицированных статистических бутадиен-стирольных каучуков по стандартной и промышленным рецептурам протектора легковых шин;
- разработка рецептурно-технологических решений получения протекторных резин на основе комбинации высоковязкого и высоко стирольного статистических бутадиен-стирольных каучуков;
- опытно-промышленная апробация модифицированных статистических бутадиен-стирольных каучуков в протекторных резинах легковых шин.

Научная новизна:

1. Впервые разработаны рецептурно-технологические решения и получены протекторные резины на основе статистических бутадиен-стирольных каучуков с повышенным содержанием ($> 38\%$) стирольных звеньев, обеспечивающие улучшение сцепления протекторных резин с мокрой дорогой.
2. Выявлено, что увеличение содержания стирола выше 38 %, *транс*-звеньев в каучуке и сужение молекулярно-массового распределения обуславливают улучшение сцепных характеристик протекторных резин, оцененных по увеличению $\text{tg } \delta$ при 0 °С.
3. Установлены пределы изменения молекулярно-массовых характеристик высоковязкого ДССК, обеспечивающие удовлетворительные технологические свойства каучуков и резиновых смесей, упруго-прочностные и гистерезисные свойства вулканизатов на их основе: полидисперсность каучуков должна находиться в пределах 1,7 – 2,1.
4. На основе анализа структурных характеристик и свойств опытных каучуков показано, что использование комбинации высокостирольного каучука ДССК-4040-M27 и ДССК-2560-M27ВВ в соотношении 70/30 и 60/40 в протекторных резиновых смесях позволяет улучшить износостойкость при сохранении высокого упруго-гистерезисных свойств протекторных резин.
5. Показано, что использование в протекторной рецептуре высоковязкого каучука ДССК-2560-M27ВВ обеспечивает улучшение упруго-гистерезисных свойств благодаря высокой молекулярной массе каучука и узкому молекулярно-массовому распределению.

Практическая значимость.

Впервые разработаны и внедрены в производство легковых шин протекторные резины на основе высоковязкого ДССК-2560-M27ВВ и высокостирольного ДССК-4040-M27, что позволило улучшить сцепные характеристики на обледенелой / мокрой дороге.

Разработаны рецептурно-технологические решения получения протекторных резин, на основе модифицированных статистических бутадиен-стирольных каучуков, в том числе в их комбинациях, которые включены в технологический регламент легковых шин.

На АО «Воронежсинтезкаучук» выпущены опытные партии ДССК-2560-M27BB и ДССК-4040-M27, которые успешно прошли апробацию в рецептурах протектора «зеленых» шин в ПАО «Нижекамскшина», АО «Белшина». Выпущены опытные партии легковых шин, проведены стендовые и дорожные испытания.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования макро- и микроструктуры опытных каучуков ДССК-2560-M27 BB, ДССК-4040-M27.
2. Результаты исследования влияния содержания стирольных звеньев в сополимере на физико-механических, упруго-гистерезисных свойств протекторных резиновых смесей для легковых шин.
3. Новые рецептурно-технологические решения применения в протекторных резиновых смесях каучука с высоким содержанием стирольных звеньев ДССК-4040-M27, высоковязкого статистического бутадиен-стирольного каучука ДССК-2560-M27BB вместо стандартной марки ДССК-2560-M27.
4. Рекомендации по выбору соотношения ДССК высоковязкого и ДССК с высоким содержанием стирольных звеньев в рецептуре протектора.

Достоверность результатов. Научные положения и выводы, изложенные в диссертационной работе, базируются на большом объеме экспериментальных данных, которые соотносятся с современными научными трактовками зарубежных и отечественных исследователей. Достоверность полученных результатов обеспечивалась применением общепринятых методик исследования каучуков, резиновых смесей и вулканизатов на современном испытательном оборудовании с высоким уровнем точности измерений. Обработка результатов экспериментов осуществлена с помощью современных информационных и программных средств.

Личный вклад автора состоит в участии по постановке задач, поиске и анализе литературно-патентных данных, проведении экспериментальных испытаний, обработке и анализе полученных результатов, систематизации и интерпретации данных, формулировке научных положений и выводов, написании статей и тезисов докладов по теме исследования.

Апробация работы: Результаты работы докладывались на I Международной студенческой научно-практической конференции «Инновации в химических и нефтехимических производствах и биотехнологии» (Воронеж, 2015 г.); XXI, XXII, XXIII, XXIV Научно-практических конференциях «Резиновая промышленность: Сырье, материалы, технологии» (Москва 2016 - 2019 гг.); VII, VIII, IX Всероссийских конференциях «Каучук и Резина: традиции и новации» (Москва, 2017 - 2019 гг.); 80-84-ой научно-технической конференциях профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием) (Минск, 2016 г. – 2020 г.); Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы и инновационные решения в химической технологии (ПИРХТ-2019)» (Воронеж, 2019 г.); XXXIV Международной конференции «Релаксационные явления в твердых телах» (Воронеж, 2019 г.).

Публикации. По теме диссертации диссертационной работы опубликовано 5 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций: (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), (Ярцева Т.А., Лагунова С.А., Лынова А.С., Ткачев А.В. Неодимовый полибутадиен, модифицированный тетрахлоридом олова и тетрахлоридом кремния. Свойства каучука и резин на их основе // Промышленное производство и использование эластомеров. Москва 2017. Выпуск 3-4 С. 45-50), (Румянцева А.Л., Попова С.Б., Полухин Е.Л., Ткачев А.В., Лынова А.С. Изучение способов термостабильности функционализированных бутадиен-

стирольных каучуков // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2018. №1. С. 245-250), (Лынова А.С., Карманова О.В., Михалева Н.А, Румянцева А.Л. Ткачев А.В. Разработка рецептурного решения по применению растворного бутадиен-стирольного каучука с высоким содержанием стирола в протекторной рецептуре // Каучук и Резина. 2019, Т.78, №3. С.166-169), (Лынова А.С., Карманова О.В., Михалева Н.А, Ткачев А.В. Влияние винильных звеньев в растворных бутадиен-стирольных каучуках на свойства в резинах // Каучук и Резина. 2019, Т.78, №3. С.170-173), и одна направлена в печать в журнал «Известия РАН. Серия физическая» (Scopus); 17 тезисов докладов в материалах конференций.

Структура и объем диссертации. Общий объем диссертационной работы составляет 138 страниц, включает 37 таблиц, 39 рисунков, список литературы из 184 источников и 4 приложения.

Благодарности. Автор выражает благодарность и признательность сотрудникам АО «Воронежсинтезкаучук» кандидату технических наук Ткачеву А.В., кандидату технических наук Михалевой Н.А. за ценные замечания и помощь при выполнении экспериментальной части диссертации.

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

ДССК – дивинил-стирольный синтетический каучук;

СКИ-3 – синтетический каучук изопреновый;

СКД – синтетический каучук дивинильный (титановая каталитическая система);

СКД-НД – синтетический каучук дивильный (неодимовая каталитическая система);

эБСК – эмульсионный бутадиен-стирольный каучук;

рБСК – растворный бутадиен-стирольный каучук;

РТИ – резинотехнические изделия;

ММ – молекулярная масса;

ММР – молекулярно-массовое распределение;

ММХ – молекулярно-массовые характеристики;

M_n – среднечисленная молекулярная масса;

M_w – среднемассовая молекулярная масса;

ГПХ – гельпроникающая хроматография;

T_g – температура стеклования;

Zeosil 1165MP – кремнекислотный наполнитель;

Si-69 – агент сочетания бис-триэтоксисилилпропилтетрасульфид;

N339 – технический углерод с аморфной структурой;

ФМП – физико-механические показатели;

G' при 1% деформации – модуль сдвига при 1% деформации;

$\tan \delta$ – тангенс угла механических потерь;

АО «Воронежсинтезкаучук» – акционерное общество «Воронежсинтезкаучук».

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Современное состояние проблемы улучшения эксплуатационных характеристик пневматических шин

Изменение ассортимента выпускаемых автомобильных шин в направлении высокоскоростных влечет за собой ужесточение норм к эксплуатационным характеристикам готового изделия. Одним из приоритетных требований, предъявляемых к пневматическим шинам, является снижение сопротивления качению для повышения топливной экономичности, а также улучшение сцепления с мокрой и/или обледенелой дорогой для хорошей устойчивости и управляемости [1-3].

Современная шина состоит из таких частей как протектор, боковина, каркас, брекер, наполнительный шнур и т.д. Все слои изделия имеют специфические функции в эксплуатации и работоспособности шины. Протектор представляет собой массивный резиновый слой, состоящий из высококачественных материалов, так как должен обеспечивать устойчивость к истиранию в контакте с дорогой, порезам и проколам, а также должен осуществлять тяговые усилия, сцепление с мокрой дорогой, хорошие характеристики управляемости, низким теплообразованием и минимальной генерацией шума [4].

Основной характеристикой автомобиля является мощность двигателя, которая определяет расход топлива, а, следовательно, потребление природных ресурсов - нефти, запасы которой ограничены. Стремительное развитие автомобильной промышленности сталкивается с проблемой сокращения выбросов диоксида углерода в атмосферу. Таким образом, спрос на сокращение расхода топлива транспортными средствами становится с каждым днем все более актуальным. Ресурс нефти и количество выбросов диоксида углерода в атмосферу могут быть снижены за счет уменьшения расхода топлива. Помимо конструкции автомобильной шины сопротивление качению также является важ-

ным фактором, который оказывает прямое влияние на расход топлива автомобиля. Расход топлива, обусловленный сопротивлением качению, составляет 14-17% от общего расхода топлива автомобиля [5]. Известно, что уменьшить расход топлива возможно на 1-2% при снижении сопротивления качению на 10% [6-7]. Таким образом, снижение сопротивления качению шин считается одним из самых важных средств по снижению расхода топлива.

Известно [8-9], что выходные характеристики резин оказывают влияние на такие эксплуатационные показатели шин, как сопротивление качению, сцепные характеристики, износостойкость. В свою очередь эксплуатационные показатели определяются гистерезисными характеристиками резин, которые показывают связь между напряжением и деформацией в динамических условиях. Явление гистерезиса характеризуется процессом перехода участка макромолекул из неравновесного в равновесное состояние, то есть релаксационная природа высокоэластичности. При внешних циклических воздействиях участки макромолекул не успевают прийти в равновесное состояние, в следствии чего деформация отстает от напряжения, и наблюдается сдвиг фаз между напряжением и деформацией при синусоидальном режиме нагружения [10].

Гистерезисные свойства протекторных резин влияют на важную эксплуатационную характеристику – сопротивление качению. В связи с тем, что протекторные резины эксплуатируются при повышенных температурах 60 – 80 °С, малых частотных деформациях 10–200 Гц. В данных условиях гистерезисные потери могут достигать 90-95% от общего сопротивления качению шины [10].

Упруго-гистерезисные свойства резин оцениваются комплексным модулем, который состоит из двух отдельных показателей: E' характеризует упругость, E'' - внутреннее трение. В настоящее время для оценки протекторных резин применяется тангенс угла механических потерь, который представляет собой отношение мнимой составляющей к вещественной составляющей комплексного модуля:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{E'}{E''}$$

На рис. 1.1 представлена зависимость тангенса угла механических потерь от температуры, при этом температурный интервал соответствует определенным эксплуатационным характеристикам [9,13].

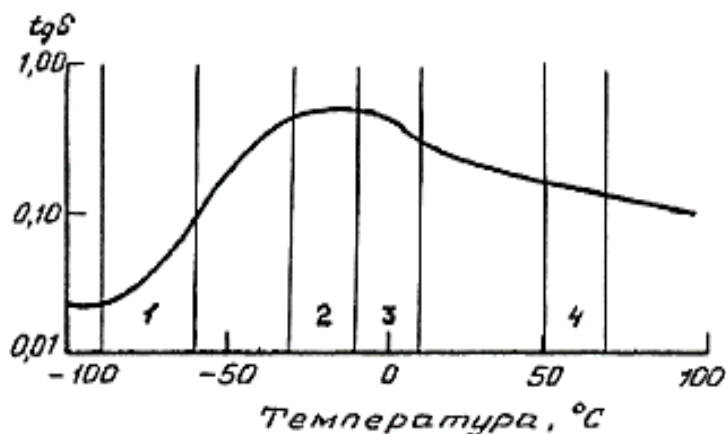


Рисунок 1.1 – Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от температуры испытаний: 1 – истирание, 2 – сцепление со льдом, 3 – сцепление с мокрой дорогой, 4 – сопротивление качению

Для прогноза сцепления шин на мокрой дороге рекомендуется оценить $\operatorname{tg} \delta$ при 0 °C. Считается чем выше значение тангенса, тем будут меньше потери на качение, тем лучше сцепление, так как при низкой эластичности увеличивается вязкостная составляющая модуля потерь и как следствие коэффициент трения резины. Но при этом очевидно, что значение $\operatorname{tg} \delta$ зависит от температуры стеклования полимера и как следствие отличается для резин с различными T_g . Поэтому полимерная составляющая протекторной резины существенно влияет на упруго-гистерезисные свойства резин. Следует отметить, что тангенс при минусовых температурах, а именно при -20 °C, характеризует сцепление с обледенелой дорогой. Наибольшее распространение получила оценка $\operatorname{tg} \delta$ при температуре 50-70 °C для прогнозирования сопротивления качению. Известно, что чем тангенс угла механических потерь ниже, тем потерь на качение меньше [18].

Вклад разных деталей шины в общие потери на качение считается следующим образом: протектор – 30-60%, боковина – 10-15%, брекер – 8-12%, каркас – 10-15%, борт – 8-12%. Поэтому основное внимание уделяется для снижения сопротивления качению шин в протекторных резинах [19].

Также следует отметить, что в реальных условиях автомобильная шина подвергается нагрузкам боковой и продольной силы. Проведены исследования зависимости коэффициента сопротивления качения легковых шин при воздействии продольной и боковой силы от значений упруго-гистерезисных свойств протекторных резин [19]. Установлено, что в данном случае потери на качение от УГС носят существенно иной характер, чем в случае свободного качения. Поэтому для снижения сопротивления качения в случае свободного качения шин, большее внимание необходимо уделить строению протекторной рецептуры.

В ряде работ [25-30] приведено, что основным сегментом потребления рБСК является шинная промышленность, и его использование в составе протекторной резине данного полимера позволяет получить шины с хорошим комплексом эксплуатационных характеристик, а именно высокое сцепление и низкие потери на качение. Известно, что при эксплуатации шин в жестких условиях, теплообразование для резин с применением данного полимера оказалось меньше, чем для других каучуков.

В известных работах [31] изучалось, что для улучшения характеристики сцепления шины с мокрой/обледенелым дорожным покрытием резиновые композиции для изготовления шин должны эффективно увеличить площадь соприкосновения между резиной и льдом-снегом. Поэтому, необходимо, чтобы резины проявляли превосходную эластичность в низкотемпературных условиях. Для придания хорошей эластичности резин, широко известен способ снижения количества наполнителя, смешенного в резиновую смесь, или способ регулирования среднего размера частиц технического углерода в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 200 нм. Благодаря применяемым способам, резины могут быть улучшены в отношении характеристики

сцепления шины с ледяным дорожным покрытием путем придания им эластичности, то есть, путем снижения их модуля упругости в низкотемпературных условиях. Однако, с другой стороны, данные способы могут привести к негативному фактору, который проявляется в том, что резины дают ухудшение сцепления шины с сухим дорожным покрытием вследствие гистерезиса или снижения модуля упругости в обычном диапазоне температур.

Для улучшения характеристики сцепления шины с сухим дорожным покрытием известен способ использования каучука, имеющего высокую температуру стеклования (T_g), например, растворный бутадиен - стирольный каучук, и способ приготовления резиновой смеси с большим содержанием наполнителя с средним размером частиц от 5 до 100 нм в резиновой смеси. Но отмечено, что в данном способе проявляется тенденция возникновения такой проблемы, что резиновые смеси имеют плохую перерабатываемость при изготовлении вследствие увеличения их вязкости, а также эластичности в низкотемпературных условиях, поэтому резины обладают неудовлетворительными значениями сцепления шины с ледяным дорожным покрытием вследствие увеличения их модуля упругости [32,33].

Известно [34-39], что сцепные характеристики на дорожных покрытиях определяются не только свойствами каучука, а также как полимер взаимодействует и совмещается с кремнекислотными наполнителями и техническим углеродом. Повышение термодинамического сродства каучука и наполнителей способствует снижению энергопотребления в процессе смешения этих компонентов и к значительному улучшению комплекса свойств резин. Применение кремнекислотных наполнителей способствует улучшению тягово-сцепных характеристик, снижая одновременно показатели аквапланирования. Но при этом основным недостатком кремнекислотных наполнителей является неудовлетворительное термодинамическое сродство к каучукам общего назначения, что в свою очередь оказывает отрицательное влияние на физико-механические характеристики получаемых резин на их основе.

Повышение термодинамического сродства каучуков с кремнекислотными наполнителями осуществляют путем модификации полимера полярными группами. Как известно, что наличие в структуре каучука функциональных групп, например, олово-, кремний- или азотосодержащих групп, позволяет улучшить распределение усиливающих наполнителей в матрице каучука и как следствие снизить гистерезисные потери, повысить износостойкость и сцепных свойств резин на основе применяемых каучуков [40].

Важнейшим фактором, отвечающий за безопасность движения, является хорошее сцепление с дорожным покрытием, что дает возможность автомобилю создать большие тяговые усилия. Сцепление шины с разными видами дороги характеризуется коэффициентом сцепления. Тягово-сцепные характеристики на мокром поверхности напрямую зависят от характеристик проскальзывания, скорости и температуры. Коэффициент боковой силы рассчитывается, как соотношение боковой силы, возникающей в контакте проскальзывания вбок шины. Величина коэффициента боковой силы влияет на такие характеристика как управляемость, а особенно устойчивость автомобиля. Понимаем, что сцепные характеристики шины оцениваются фрикционными свойствами протекторных резин, конструкции шины, рисунком протектора, внутренним давлением шины и т.д. Но вследствие сложности расчета коэффициента сцепления шины из-за большого количества факторов влияющих на данный показатель, значение определяют различными исследованиями экспериментально. И в зависимости от типа дорожного покрытия факторы влияют на сцепление шин по-разному [44,45].

При движении шины на мокром покрытие, величина силы трения в основном зависит от площади контакта. Зоны контакта шины с мокрой дорогой представлен на рис.1.2.

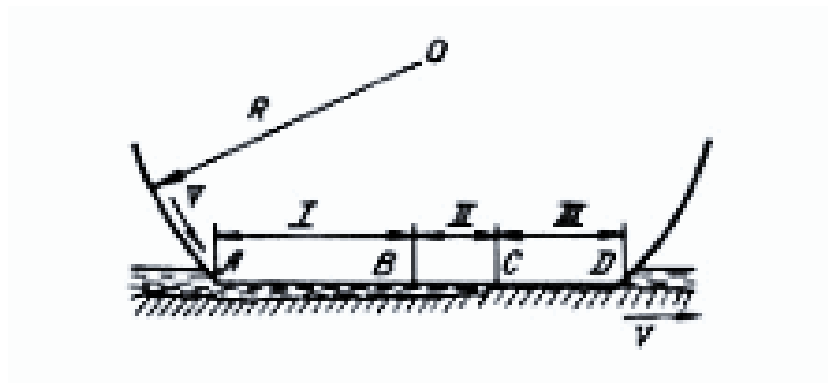


Рисунок 1.2 – Зоны контакта с мокрой дорогой: I – неразрушенная водяная пленка; II – переходная зона; III – зона сухого или полусухого трения

В работах [46,47] представлено, что оценку тягово-сцепных характеристик возможно двумя способами, которые также включают в себя свойства полимеров, применяемых в протекторных резинах. Уравнение Вильяма-Ланделла-Ферри выполняется с большей точностью, если выражен в виде функции $\log(aTv)$. На рис. 1.3 представлены результаты коэффициента боковой силы для протекторной резины с применением уравнения Вильяма-Ланделла-Ферри.

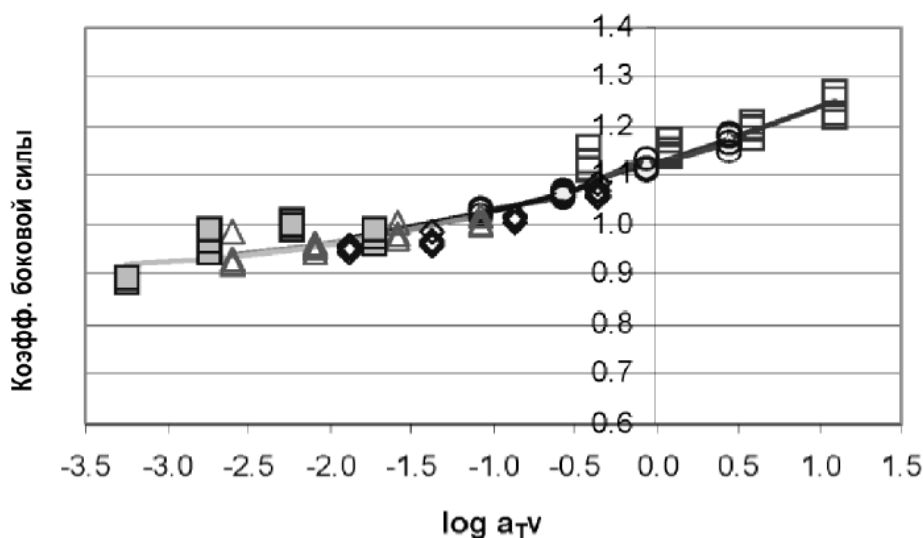


Рисунок 1.3 – Зависимость коэффициента боковой силы от $\log(aTv)$, рассчитанный с использованием уравнения Вильяма-Ланделла-Ферри

В работе [46] определена взаимосвязь между упруго-гистерезисными свойствами протекторных резин, типа каучука, количества наполнителя, мягчителя и коэффициента сцепления шин на мокрой дороге.

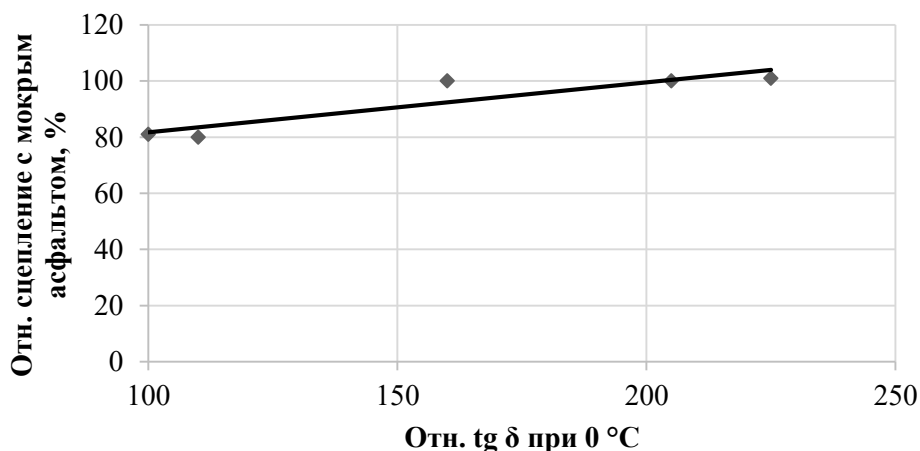


Рисунок 1.4 – Корреляция сцепления шин на мокрой поверхности от упруго-гистерезисных свойств резин

Известен факт, что в сложных рецептурах протекторов наблюдается некоторое отклонение расчётных от измеренных. Но в работе [47] разработана предиктивная модель для количественного прогноза гистерезисных потерь вулканизатов при средних деформациях (1-100%). Отношения, касающиеся потерь гистерезиса с учетом свойств материала и эксплуатационных параметров, т.е. материальные константы, уровень деформации и температуры. Разработан с использованием степенного закона, полученного из принципа суперпозиции Больцмана, статистическая теория эластичности резин. Модель использует экспериментально измеренную постоянно деформирующий эластомер, а как переменная, зависит от состояния, и модуля упругости эластомера для моделирования номинального реакция на деформацию.

Кроме сопротивления качению и сцеплению с мокрой дорогой, одним из важных эксплуатационных характеристик протекторных резин является сопротивление истиранию. Так как данный показатель отвечает за долговечность изделия (шины). На данный момент времени нет единого метода лабораторного испытания, позволяющего достаточно точно прогнозировать износ

шин, так как при истирании протекают разные по природе процессы – механические, механо-химические, термохимические, термоокислительные [48-50]. Особенность работы протектора автомобильной шины во время эксплуатации транспортного средства заключается в том, что трение резины осуществляется в процессе совершения внешней полезной работы при разгоне до определенной скорости и гашения этой скорости при торможении. В данных условиях работы трения истирание непосредственно зависит от фрикционных и упруго-гистерезисных свойств протекторных резин. Поэтому зачастую имеет место частое несоответствие результатов лабораторных испытаний резин на сопротивление истиранию и результатами дорожных испытаний шин. Особенно это наблюдается в случаях, когда в резинах достаточно существенно отличается фрикционные и упруго-гистерезисные свойства. Также следует отметить, что истирание протектора происходит во время изменения направления скольжения элементов относительно дороги. Помимо этого, износ резин также связан с рядом показателей такие как, скорость разрастания трещин, сопротивление раздиру. В процессе истирания в зоне концентрации напряжений отделение частиц материала начинается с появлением и распространением раздира. Усталостный износ проявляется при условии, если критическая энергия раздира, при котором, происходит мгновенный раздир больше, в другом случае наблюдаются механические виды износа [51].

При усталостном износе во время многократных деформаций поверхностного слоя наблюдаются отделения частиц. Механические напряжения, высокая температура и ряд других факторов обеспечивают глубокие структурные изменения поверхностного слоя, что как следствие приводит к снижению прочностных свойств [52].

Остальные виды износа происходят при контакте резины с поверхностью, и они относятся к механическим. Именно при этих видах износа интенсивность отделения частиц выше, чем при усталостных [52].

Как известно, истирание резин имеет вязкоупругую природу. Но в работах Грош [53,54] доказал, что при абразивном износе применяется принцип

температурно-временного приведения истираемости ненаполненных резин. Увеличение гистерезисных потерь позволяет на износостойкость резин и шин. Это связано с тем, что диссипация части энергии в результате гистерезиса уменьшает концентрацию напряжения в месте разрастания трещин, и как следствие скорость разрастания трещин и истираемость уменьшается.

Для всех видах износа стойкость к истиранию зависит от упруго-прочностных показателей. Но, однако, модуль упругости по-разному влияет на истираемость при различных видах износа. Теоретически и экспериментально установлено, что увеличение модуля упругости приводит к увеличению истираемости при усталостном износе и, наоборот, снижает истираемость при абразивном износе [54]. Поэтому при противоречивом влиянии модуля резин на их износостойкость, величина данного показателя должна быть оптимального значения и зависеть от соотношения усталостного и других видах износа, которые определяются свойствами протекторных резин и условиями эксплуатации.

Достижение необходимого уровня значений по выше изложенным эксплуатационным характеристикам протекторных резин возможно в случае использования растворных бутадиен-стирольных каучуков. Однако необходимо учитывать то, что резиновые смеси должны отвечать еще ряду важных показателей. В первую очередь хорошо перерабатываться на смесительном оборудовании. В большинстве случаев приготовления шинных резиновых смесей используются резиносмесители. К одним из современных резиносмесителей относятся смесители с роторами типа Интермикс, Бенбери [55].

Резиносмеситель типа Бенбери представляет собой закрытый резиносмеситель с вращающимися навстречу друг другу роторами. В последние годы проведены работы по усовершенствованию и улучшению конструкции смесителя. Предложено использовать не два ротора, а четыре [16, 55].

Смеситель Интермикс - автономный, закрытый смеситель периодического действия с взаимозацепляющимися роторами, обеспечивающими высокую эффективность смешивания в большом диапазоне применений. Данный

смеситель характеризуется надежностью, экономической эффективностью и ремонтпригодностью. Резиносмеситель с роторами типа Интермикс оснащён современной системой управления plc, обеспечивающая контроль продолжительности и температуры смешения, что в конечном итоге позволяет получить качественное смешение каучука с компонентами резиновой смеси. В технологическом процессе получения высоконаполненных резиновых смесей используют резиносмеситель Интермикс, так как возможно обеспечить достижение требуемой температуры для лучшего диспергирования компонентов в матрице каучука. При этом существует возможность сокращения числа стадий смешения в том числе за счет более эффективного отвода и подвода тепла [55].

При изготовлении резиновых смесей с рБСК необходимо учитывать то, что по своему реологическому поведению являются типичными неньютоновскими жидкостями. Вязкость которых уменьшается при увеличении напряжений сдвига. Также следует отметить, что чем шире ММР, тем лучше полимер будет перерабатываться на оборудовании [56]. Известно [57], что вязкость при малых деформациях определяется значением средневесовой молекулярной массы, при больших деформациях – среднечисловой молекулярной массой.

Касательно режимов смешения, то для рБСК существенных отличий не требуется. Но получаемые резиновые смеси обладают повышенным значениям вязкости.

Поэтому считается, что одним из недостатков смесей с применением рБСК являются плохие технологические свойства. Но при этом резины на их основе обладают наилучшим комплексом эксплуатационных свойств.

1.2 Особенности рецептуростроения протекторных резиновых смесей

легковых шин

Рецептура представляет состав резиновых смесей, которая включает в себя каучук, наполнитель, противостарители, пластификаторы и вулканизирующая группа. Как правило [58] протекторные резиновые смеси изготавливаются

из нескольких каучуков, обеспечивающие лучший комплекс свойств. При разработке рецептов на основе маслонаполненного каучука следует учитывать содержание масла в каучуке при расчете содержания полимерной основы: общее содержание каучуков (одного или несколько) составляет 100 масс.ч. в рецептах на основе не маслонаполненных; в рецептах с маслонаполненными каучуками доля этого каучука будет больше 100 масс.ч. в зависимости от содержания масла. Все остальные компоненты рассчитываются на 100 масс. ч. каучука.

Главной проблемой при изготовлении композиций на основе смесей к являются вопросы совместимости полимеров разных типов. С физико-химических позиций взаимное термодинамическое сродство полимеров характеризуют [21] величиной взаиморастворимости на молекулярном уровне.

Большинство полимеров растворяются друг в друге в количестве долей процента [21]. Это подтверждается исследованиями [60] фазовых переходов и расчетами критических температур смешения. Для несовместимых полимеров при температурах эксплуатации, переработке на диаграммах фазового состояния наблюдается область двухфазовых систем. Очевидно, что при температурах эксплуатации и переработки полимеров на диаграмме фазового состояния, в основном, остается область двухфазных систем.

Впервые экспериментально свободную энергию, энтальпию и энтропию при смешении полимеров определила А.А. Тагер [21], используя термодинамический цикл Гесса применительно к растворению полимеров друг в друге и в общем растворителе. Условие абсолютной взаиморастворимости и термодинамической стабильности записывают в форме [63] $\Delta G_{см} < 0$.

Взаиморастворимость полимеров друг в друге наблюдается крайне редко и реализуется в очень узкой области температур и составов. Поэтому полимерные смеси рассматривают [21, 64] как особый класс коллоидных систем. Механические свойства коллоидно-химических смесей полимеров определяются [64] соотношениями объемов дисперсной фазы и дисперсионной среды, размерами и формой частиц дисперсной фазы, интенсивностью взаимодействия

на границе раздела, видом и количеством добавок. В отличие от обычных коллоидов полисмеси могут иметь непрерывными обе фазы в так называемой зоне инверсии фаз, где смесь изменяет свои свойства от качества одному полимеру до свойств другого. Зона инверсии фаз наблюдается при содержании компонентов от 30 до 70% об., а преобладание свойств каждой фазы наблюдается при содержании данного компонента смеси от 70 до 100%.

Ввиду очень большой дисперсности фаз размер частиц в смесях каучуков составляет 0,1 - 5 мкм [65] - огромное значение имеют межфазные явления. Современные представления о структуре межфазной границы основаны на двух подходах - сегментальной растворимости [65] и на изменении молекулярной структуры и состава границы раздела фаз под влиянием друг друга [64].

Эластомерные смеси имеют специфическую коллоидно-химическую структуру, так как применяются в высокоэластическом состоянии, где вряд ли возможно взаимои изменение структуры межфазных граничных слоев, но облегчена взаимодиффузия небольших участков цепей [66].

Сведения о коллоидно-химической структуре смесей каучуков можно уяснить из данных о температурных переходах в эластомерах и их смесях. При повышении температуры [67] движение цепей последовательно реализуется все более длинными участками - термодинамическими (статистическими) сегментами Куна в зоне β -перехода, кинетическими сегментами в зоне T_g , участками цепи между переплетениями (зацеплениями) в области λ_1 -перехода и узлами-переплетениями, то есть во всей молекулярной зоне λ_2 -перехода. Взаиморастворение на различных уровнях, перечисленных элементов (участков) цепи предполагает их совместные движения при температурах соответствующих им переходов и выше. Это позволяет по изменению положения β -переходов и значениям T_g можно установить структуру межфазной границы смесей каучуков [66]. Появление промежуточного β -процесса в смесях неполярных и разнополярных эластомеров указывает на совместное движение сегментов Куна на границе раздела фаз при смешении каучуков, имеющих разницу в

параметрах растворимости менее $3 \text{ (МДж/м}^3)^{0,5}$. Ниже величины $\Delta\delta=3 \text{ (МДж/м}^3)^{0,5}$ в смесях полимеров хорошая межфазная диффузия и соответствующая ей хорошая адгезия на границе раздела фаз обеспечивает высокие технические показатели смесям. Смеси с различиями в $\Delta\delta$ выше $3 \text{ (МДж/м}^3)^{0,5}$ имеют худшие свойства, вероятно, в виду относительно слабой связи между фазами. При уменьшении степени сегментальной растворимости в межфазной границе начинает преобладать слой с измененной структурой (упроченной при $T < T_g$ каучуков $3 \text{ (МДж/м}^3)^{0,5}$ и менее, технические свойства улучшаются. Следовательно, смешивать рекомендуется каучуки с различиями в $\Delta\delta$ не более $3 \text{ (МДж/м}^3)^{0,5}$.

Фазовые диаграммы были получены [68] для смесей бутадиеновых и бутадиен-стирольных каучуков, имеющих довольно высокие различия в показателях преломления и T_g , что облегчает проведение эксперимента. Методом точек помутнения неоднозначно определена ВКТР смеси типа СКД/БСК (марки СКС-30) в 369 К или в 378 К и неопределенно указывается на ее НКТР = 453 - 463 К [68]. Неопределенность экспериментально установленных значений НКТР обусловлена скорее всего наложением на разделение фаз химических изменений [69] каучуков при высоких температурах. Термодинамические теории дополняются кинетическим подходом. Корреляционные диаграммы, которые используются в описании релаксационно-кинетических особенностей структуры смесей полимеров, получены для смесей СКД/БСК, СКД/СКИ-3, БСК/СКИ-3 с помощью крутильного маятника на разных частотах [69]. Так, ВКТР смеси СКД/СКИ-3 составляла 343 К, СКД/БСК - 393 К, БСК/СКИ-3 - 293 К. Различия в ВКТР связаны, вероятно, с зависимостью внешних проявлений изменений фазовой структуры смеси от глубины и интенсивности диффузионных процессов, лежащих в основе процессов разделения фаз [69].

При рассмотрении совместимости каучуков [67] используют не только термодинамический, но и кинетический подход, который учитывает на сколько близки размеры сегментов совершающие кооперативные движения, а также насколько близко время релаксации каждого сегмента. Например, для

пары несовместимых каучуков СКИ-3, СКД установлено, что молекулярные массы кинетических сегментов СКИ-3 в три раза выше, чем у каучука СКД.

При условии, что основными факторами, от которых зависит совмещение двух типов каучуков, является растворимость, при вулканизации могут иметь место три варианта совместного образования молекулярной сетчатой структуры:

- 1) однофазовое сшивание (гомогенная совместная структура);
- 2) двухфазовое сшивание с образованием сетчатой структуры из обеих сшитых фаз (гетерогенная сетчатая структура);
- 3) изолированное сшивание обеих фаз без образования совместной сетчатой структуры;
- 4) сшивание одной фазы без сшивания другой.

При идеальном распределении макромолекул каучуков двух типов, то есть при полном проникновении или настоящем растворении одного каучука в другом, теоретически образуется гомогенная фаза.

На практике при совмещении каучуков не бывает ни идеального однофазного сшивания, ни абсолютно незавулканизовавшейся фазы. Как правило, чаще всего, имеет место двух или многофазовое сшивание с одинаковой или различной степенью плотности и частичное соединение друг с другом сшитых фаз. Степень плотности образованной сетчатой структуры можно оценить по картине свойств полученного эластомера [70].

В случае составления смеси из несовместимых полимеров, находящихся в виде растворов, проникновение полимерных молекул затрудняется вследствие повышенной способности растворов разделяться на более крупные фазы. Следствием этого является микрогетерогенность [71]. Но наряду с растворенной частью образуется микрогетерогенная фаза из совмещаемых полимеров. В результате последующего механического перемешивания образуется более мелкая фаза [11].

Скорость диффузии больших молекул каучука имеет порядок величин примерно $10\text{--}12\text{ см}^2$ [72], а при повышенных температурах (например, при 373

К) еще выше - $1-7 \text{ см}^2/\text{с}$. При этом важно, чтобы сшиваемые полимеры имели примерно одинаковую вязкость.

При рассмотрении механизма вулканизации смесей полимеров основное внимание уделяется проблеме растворимости вулканизующих агентов в смеси и влиянию различных факторов на процесс совулканизации [72].

Распределение растворимых вулканизующих агентов между фазами полимеров в смесях происходит в результате диффузии в соответствии с растворимостью агента в данном полимере [11]. Температурная зависимость растворимости ингредиентов в разных каучуках различна. Концентрация вулканизующего агента в каждой фазе меняется в процессе вулканизации вследствие убыли свободного агента в одной из фаз в результате его присоединения к полимеру [73].

Распределение агентов вулканизации в смеси полимеров можно регулировать. Например, введением всех или части вулканизующих агентов в один из полимеров можно обеспечить хорошее совпадение скоростей вулканизации в разных фазах [60]. Существуют и другие методы регулирования распределения вулканизующей группы в полимерной смеси. Равенство скоростей вулканизации и полимерных компонентов смеси является важнейшим фактором, обеспечивающим получение резины с оптимальным комплексом свойств [74]. Равенство скоростей вулканизации достигается при условии, что диффузия из фазы в фазу при прочих равных условиях минимальна. В противном случае одна из фаз может оказаться недовулканизованной.

Совулканизация в случае двухфазной смеси осуществляется только в межфазном слое - слое сегментальной растворимости [74-76]. При большем различии в химической природе полимеров, когда слой сегментальной растворимости минимальный, совулканизация в достаточной степени не происходит [77].

Наличие химических связей между разнородными полимерами при двухфазной структуре смесей доказано для случая смеси полимеров с функциональными группами, способными реагировать друг с другом. При прогреве смеси в процессе вулканизации наблюдается уменьшение размеров частиц и

переход от двухфазной смеси к однофазной. Это можно видеть на примере смеси СКД и БСК, для которого возникновение промежуточного максимума на кривой радиотермолюминесценции и сближение или слияние пиков механических потерь [78] при вулканизации считалось доказательством совулканизации. Явление совулканизации для этой смеси можно наблюдали, когда после прогрева смесь сразу охлаждали в жидком азоте, чтобы однофазная смесь не успела расслоиться. ВКТР этой смеси составляет 424 К.

При создании рецептур с использованием сложных систем на основе смесей полимеров, содержащих наполнители, пластификаторы и другие ингредиенты следует учитывать вышеуказанные особенности получения и вулканизации полимерных смесей.

Эволюция развития рецептур протекторных резиновых смесей касается в основном полимерной основы и наполнителей. До последнего времени полимерная основа протектора легковых шин составляла комбинация бутадиен-стирольного, изопренового и бутадиенового каучуков. Принципиальная рецептура протекторных резиновых смесей приведена в табл.1.1.

Таблица 1.1 – Принципиальная рецептура протекторных резиновых смесей для изготовления шин

Ингредиенты	Массовые части	Назначение ингредиента
Каучук бутадиен-стирольный	80,0	Синтетический каучук
Каучук изопреновый	20,0	Натуральный каучук
N330	60,0	Наполнитель (усилитель)
Нафтеное масло	10,0	Пластификатор
6PPD	3,0	Противостаритель
Ацетонанил Н	1,0	Противостаритель
Воск	2,0	Противостаритель
Стериновая кислота	1,0	Активатор
Оксид цинка	4,0	Активатор
Сульфенамид Т	1,2	Ускоритель
Сера	2,5	Вулканизирующий агент

В качестве наполнителей использовали активные марки технического углерода. В настоящее время в полимерную основу активно вводятся бута-

диен-стирольные каучука растворной полимеризации, а в качестве наполнителя используют активные марки кремнекислотного наполнителя в сочетании с техническим углеродом. Полимерная основа представляет собой комбинацию бутадиен-стирольного и изопренового каучука.

Выделяют следующие группы компонентов, входящие в состав протекторных резиновых смесей помимо каучуков, классифицируются следующим образом:

- Наполнители. Используются, как усилители или разбавители. Наиболее распространенными являются технический углерод и кремнекислотный наполнитель.

- Агенты сочетания (промоторы) применяют для улучшения взаимодействия наполнителя с полимером. К промоторам относят органосиланы, амины и титанаты.

- Противостарители (антиоксиданты, антиозонанты, воска) позволяют защитить каучук от действия кислорода, озона, динамическим механическим деформациям.

- Технологические добавки применяют с целью облегчения технологических процессов резиносмешения и снижения вязкости резиновых смесей.

- Вулканизирующие агенты обеспечивают образование поперечных связей между макромолекулой каучука в процессе вулканизации. Для диеновых каучуков вулканизирующим агентом используют серу, органические доноры серы.

- Ускорители необходимы для ускорения процесса вулканизации и сокращения времени вулканизации.

- Активаторы вулканизации предназначены для формирования оптимальной пространственной структуры за счет активации ускорителей. В качестве активатора применяют оксид цинка, вторичного активатора – стеариновую кислоту [79,80].

Протекторные резины оказывают существенное влияние на важнейшие эксплуатационные характеристики: сцепление с разными видами дорожного

покрытия, топливозкономичность, долговечность и надежность изделия. Коэффициент трения протекторных резин связан с безопасностью движения и его тягово-сцепными характеристиками, долговечность – с износостойкостью резин, а топливозкономичность шин – сопротивление качению и основной вклад которых вносит протектор, определяемый гистерезисными потерями протекторных резин. Как известно [81,82], улучшение одних показателей приводит к ухудшению других показателей. Поэтому целесообразно при разработке протекторных резин отдавать предпочтение по одному-двум приоритетным требованиям при этом другие эксплуатационные характеристики должны быть сохранены. К примеру, для высокоскоростных шин возрастает требование по повышению коэффициента трения для улучшения сцепления с мокрой дорогой, но гистерезисные потери должны не ухудшаться. В то время как для радиальных легковых шин с категорией скорости S, T необходимо улучшать сопротивление качению и сцепные характеристики.

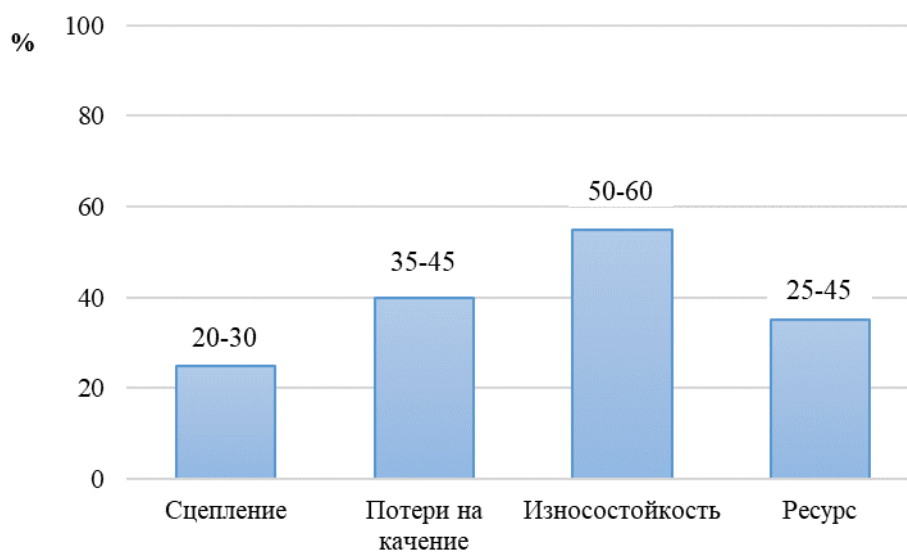


Рисунок 1.5 – Вклад протекторных резин на выходные характеристики легковых шин

Применение каучуков ЭБСК в протекторной рецептуре обусловлено хорошими технологическими свойствами смесей и удовлетворительными прочностными, динамическими свойствами вулканизатов. Однако, с точки зрения

современных требований к шинам, эБСК обладает рядом недостатков. А именно недостаточной экологичностью и повышенными гистерезисными потерями. Переход от эБСК на растворные бутадиен-стирольные каучуки со стандартной микроструктурой в протекторной рецептуре не разрешили до конца проблемы [83].

Известен [85] способ получения бутадиен - стирольных каучуков, полученных сополимеризацией соответствующих мономеров в среде углеводородного растворителя в присутствии высокоактивной иницирующей системы на основе литийорганического соединения, которые возможно использовать для изготовления шин. Применительно к требованиям шинной промышленности выпускаемые растворные бутадиен - стирольные каучуки можно подразделить на две принципиально разные группы: с малым (7-13%) и повышенным (20-80%) содержанием 1,2-звеньев. Первая группа может быть использована для замены комбинации каучуков - эБСК+СКД, вторая группа предназначена для замены эмульсионных каучуков в протекторных резинах радиальных шин. Резины на основе рБСК по эластичности превосходят резины на основе комбинации СКМС-30АРК и СКД (75:25), по сцепным свойствам и износостойкости близки к ним [4]. Резины на основе бутадиенового и бутадиен - стирольного каучуков с низким содержанием 1,2-звеньев обладают высокой эластичностью по отскоку, а также имеют более низкие значения $\text{tg } \delta$ при 60°C, что является важным для обеспечения низкого расхода горючего [89].

Известно [90], что бутадиен-стирольный каучук растворной полимеризации с высоким содержанием стирольных звеньев применяется в производстве протекторных резин с целью улучшения сцепных характеристик на разных типах дорожного покрытия. Применяют данный полимер в комбинации с изопреновым или полибутадиеновым каучуком. Конечные характеристики шины определяются физическими свойствами резин. Эти свойства относятся к пригодности изделия для эксплуатации. Если данные свойства удовлетво-

рительны, то возрастает процент брака. Поэтому решением сложившихся проблем является разработка рецептурно-технологических приемов, позволяющих сбалансировать технологические и эксплуатационные характеристики.

Из работы [91] известно, что компания Sumitomo rubber ind ltd применяла растворный бутадиен-стирольный каучук с содержанием стирола 30-35% в качестве замены эмульсионным бутадиен-стирольным каучукам в составе резиновых смесей. Их применение обеспечивало улучшение сцепления с мокрой дорогой на 5% и снижение сопротивления качению на 3-5%, а также в целом улучшения технологичности резиновой смеси.

В работах [91-94] высокостирольный рБСК выступает как замена традиционному рБСК с содержанием стирола 25%. Стандартная рецептура приведена в табл. 1.2. В качестве сополимера выступает высокостирольный растворный бутадиен-стирольный каучук. В качестве второго полимера в смесях используют полибутадиеновый и/или натуральный каучук в количестве 10-50 массовых частей.

Таблица 1.2 – Рецептура резиновой смеси

Ингредиенты	Массовые части
рБСК	100
Ароматическое масло	50
Стеариновая кислота	2
Сера	2
Технический углерод	90
Оксид цинка	3
Ускоритель (N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид)	1
Воск	2
Антиоксидант (N-фенил-N'-изопропил-p-фенилендиамин)	2

Из работы [92] известно, что компании Bridgestone corp, The Goodyer&Rubber company, Yokohama rubber co ltd в период 1980-1991 года показывают возможность добавления в резиновую смесь растворных бутадиен-

стирольных каучуков с содержанием стирола 35-40% в качестве замены традиционного рБСК с содержанием стирола до 25%, для увеличения сцепления с мокрой дорогой на 5-10%, но при этом прослеживается тенденция к падению износостойкости протекторных резин на 3-5%. Однако в более поздних исследованиях этих же компании показывают возможность использования разветвляющих агентов: тетраглорида кремния, тетраглорида олова, дивинилбензола, что позволяет сохранить износостойкость протектора на прежнем уровне.

Из источника [93] показано, что компания Styron Europe GMBH активно развивает направление высокостирольных рБСК. Сравниваются резиновые смеси на основе бутадиен-стирольного каучука с содержанием стирола около 40%, каучук разветвлен с помощью тетраглорида кремния и модифицирован N-метилпирролидоном. Резиновые смеси отличаются наполнителем - белой сажей и технический углерод. Рецептуры резиновых смесей приведены в табл. 1.3-1.4.

Таблица 1.3 – Рецептура резиновой смеси с белой сажей

Ингредиенты	Массовые части
Первая стадия	
рБСК	80
Бутадиеновый каучук (с высоким содержанием 1,4-цис звеньев)	20
Кремнекислотный наполнитель	80
Силан	9,7
Стеариновая кислота	1
Антиозонант	2
Оксид цинка	2,5
Воск	1,5
Масло	20
Вторая стадия	
Сера	1,4
Ускоритель	1,5
ДФГ	1,5

Таблица 1.4 – Рецепттура резиновой смеси с техническим углеродом

Ингредиенты	Массовые части
Первая стадия	
рБСК	100
Технический углерод IRB7	50
Стеариновая кислота	1,5
Оксид цинка	3
Масло	5
Вторая стадия	
Сера	1,75
Ускоритель	1

По результатам испытаний, приведенных в работе [93], видно, что резины с рБСК с высоким содержанием стирола лучше проявляют себя в рецептуре с ТУ. Так, при практически близких значениях физико-механических показателей, смеси с ТУ имеют лучший $\text{tg}\delta 0^\circ\text{C}$ и $\text{tg}\delta 60^\circ\text{C}$, что говорит о хорошем сцеплении с мокрым дорожным покрытием и пониженном потерях на качение (табл.1.5).

Таблица 1.5 – Значения $\text{tg}\delta 0^\circ\text{C}$ и $\text{tg}\delta 60^\circ\text{C}$ для смесей с ТУ в сравнение с Sprintan SLR-4601

Вулканизация 160°C × 25 мин. @	Шифр					
	SE SLR-4601 UE23-A1	9A	9B	9C	9D	9E
$\text{tg}\delta 0^\circ\text{C}$	0,7347	1,0509	1,0341	0,9448	0,8849	0,8934
$\text{tg}\delta 60^\circ\text{C}$	0,0823	0,0763	0,0763	0,0730	0,0707	0,0663

В работе [94] изложено компанией Lanxess Deutschland GMBH результаты испытаний рБСК с содержанием стирола 37,5%, который был модифицирован по полимерной цепи, и показано, что резины на основе данного каучук имеет лучшее сцепление с дорожным покрытием и низкое сопротивление качению по сравнению со стандартными образцами (рис. 1.6).

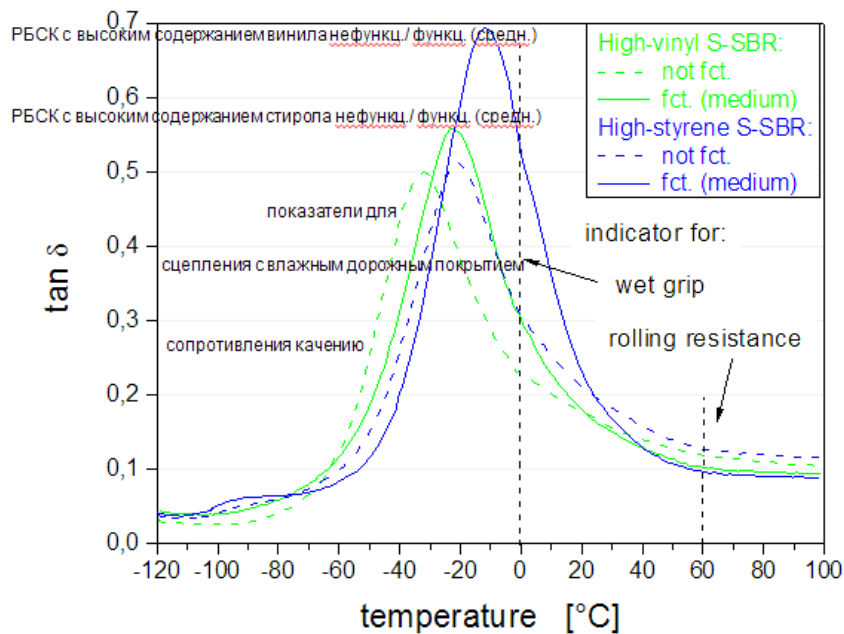


Рисунок 1.6 – Кривые $\tan \delta$ для высокостирольных модифицированных и не модифицированных образцов рБСК компании Lanxess Deutschland GmbH (протекторная резиновая смесь: 70 масс.ч. рБСК, 30 масс.ч. СКД-НД, 90 масс.ч. кремнекислотного наполнителя)

Наиболее активно работы в направлении высокостирольных рБСК проводились в США 80-х годах прошлого столетия, в Европе – в 90-х годах, в настоящее время наиболее активно проводят исследования в Японии. Следует отметить, что отечественные компании не имеют разработок по проблеме применения бутадиен-стирольных каучуков с высоким содержанием стирола и в России нет ни одного охранного документа по данному направлению.

По литературным данным [81] известно, что увеличение содержания полибутадиенового каучука в резиновых смесях с бутадиен-стирольным влечет за собой ухудшения большинства физико-механических показателей, а также приводит к снижению эффективности сцепления с мокрой дорогой. Увеличение содержания полибутадиена в протекторных смесях, однако, обеспечивает улучшение сопротивления качению и, следовательно, снижение расхода топлива. Но как ни странно, улучшение сопротивления истиранию с увеличением полибутадиена найдено только в резиновых смесях, наполненных техническим углеродом и эБСК. По сравнению с эБСК протекторные резины на основе

рБСК демонстрирует лучшие упруго-прочностные показатели, сопротивление раздиру и значительно улучшенные эксплуатационные характеристики шин, такие как более высокая эффективность сцепления, низкое сопротивление качению и высокая устойчивость к истиранию [96]. Использование кремнекислотного наполнителя вместо технического углерода не только заметно улучшает модуль, но также приводит к лучшим сцепным характеристикам и более низкое сопротивление качению. Этот эффект более выражен в резиновых смесях с рБСК, потому что силика лучше диспергирует в смесях с ДССК в присутствии сшивающего агента по сравнению с эБСК. Тем не менее, использование технического углерода предлагает более длительный срок службы протектора, потому что технический углерод дает большее сопротивление истиранию, чем кремнекислотный наполнитель. Авторам [95,96,100] предложено, что для достижения сбалансированного уровня характеристик шин, ДССК должен применяться с усилением гибридным наполнителем техническим углеродом и диоксидом кремния.

Как уже рассмотрено на главные эксплуатационные характеристики протекторных резин существенное влияние оказывает наполнитель, его тип и количество. В работах [102-104] описаны влияние технического углерода на свойства резиновых смесей и вулканизатов. Традиционные методы улучшения истираемости за счет технического углерода могут ухудшить сопротивление качению из-за роста гистерезиса в протекторных резинах. Решение существующих проблем, а также высокая конкуренция с силикой, заставляет для производителей технического углерода искать новые подходы по усовершенствованию существующих марок технического углерода. Использование технического углерода в качестве наполнителя может уменьшить гистерезис при минимальных потерях в усилении если использовать меньшее количество технического углерода с большой площадью поверхности, что дает преимущество как в износостойкости, так в гистерезисных потерях [104]. Но при применении в протекторных резинах данного подхода необходимо учитывать неко-

торые важные ограничения: с улучшением гистерезиса, может упасть сцепление; в рецептуре должно содержаться достаточное количество масла, чтобы можно было одновременно снизить содержание масла и технического углерода при сохранении значения твердости по Шору; уменьшение масла и использование технического углерода с большой площадью поверхности может увеличить стоимость резины. Существует и другой подход по снижению гистерезиса, но в случае если резина обладает высокими значениями упругопрочностных показателей, сопротивления раздиру, необходимо использовать технический углерод с умеренно высоким значением удельной поверхности, такие как N220, N231 [105].

В случае одновременного повышения содержания технического углерода и пластификатора влечет за собой увеличение гистерезисных потерь, а как следствие существенно повышается сцепление шин на сухой и мокрой дороге (рис. 1.7) [129].

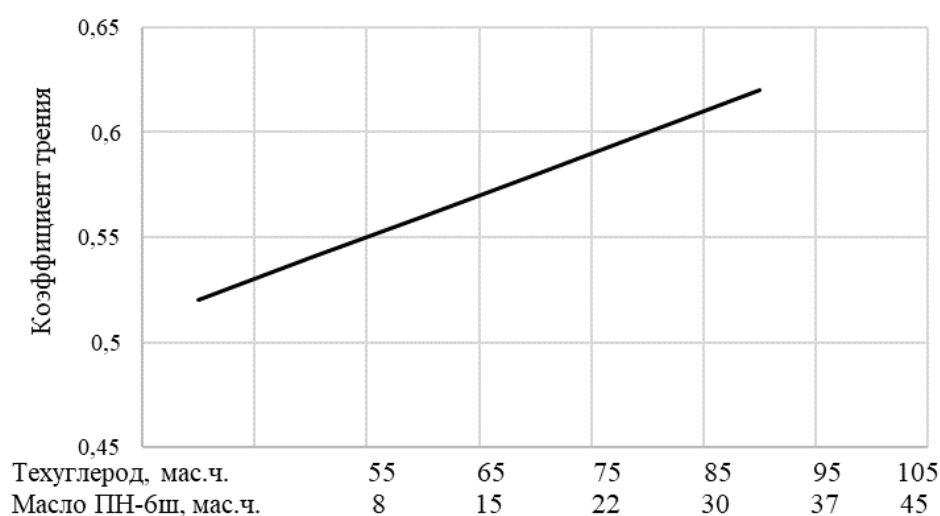


Рисунок 1.7 – Влияние содержания технического углерода и мягчителя на коэффициент трения резин

Наилучшей износостойкостью обладают резины с применением технического углерода марок ISAF [58].

В процессе рецептуростроения протекторных резин необходимо постоянно искать подходы по выполнению противоречивых требований, предъявляемых к автомобильным шинам. В последние годы наиболее распространённым наполнителем в протекторных резинах легковых шин является кремнекислотный наполнитель.

Величина удельной поверхности существенно влияет на эффективность действия кремнекислотного наполнителя существенно влияет на эффективность его действия по отношению к каучуку и обуславливает реакционную способность поверхностного слоя наполнителя, что в свою очередь характеризует количество взаимодействий частиц наполнителя с каучуком. Смачивающая способность полимера определяется увеличением энергии адгезии каучука с наполнителем, а также уменьшением энергии когезии каучука. Более высокое содержание кремнекислотного наполнителя без ухудшения ряда показателей, таких как теплообразование и износостойкость, возможен при использовании агентов сочетания. Улучшение сопротивления качению в рецептурах протектора для легковых шин на основе рБСК и ПБ на 25% без потерь сцепления на мокрой дороге возможен при использовании 30 масс. ч. кремнекислотного наполнителя и меркаптосиланового агента сочетания из расхода 3% от кремнекислоты при общем содержании наполнителя 70 масс.ч. [87]. Применение TESPT, в качестве сшивающего агента, позволяет проводить равномерную вулканизацию протектора, содержащего 20 масс. ч. силики и 40 масс.ч. технического углерода N339, и снижение сопротивления качению при некотором изменении износостойкости и сцепления с мокрой дорогой [45,113].

Резиновые смеси, наполненные кремнекислотным наполнителем, в протекторных резинах для всесезонных шин с улучшенными эксплуатационными характеристиками на основе рБСК и ПБ показали хорошие значения по сцеплению с мокрой/ обледенелой дорогой и сопротивлению качению, при сохранении близкого уровня по износостойкости, что и для резин с техническим углеродом [109]. Улучшение основных эксплуатационных характеристик шин

напрямую зависит от содержания кремнекислотного наполнителя, при этом наилучшие результаты для смесей, напыленных только силикой без технического углерода.

Из литературных источников [99, 130] известно, что механические свойства резин зависят от содержания и типа наполнителя. К основным параметрам, определяющим усиливающую функцию наполнителя являются: размер, форма частиц, склонность к агломерации, диспергированию, химические природы поверхности. Так, при снижении удельной поверхности сажи с 140,0 – 180,0 до 70,0 – 110,0 м²/г снижается теплообразование, твердость, увеличивается эластичность и условное напряжение при 100% деформации. В работе [113] приводятся данные по улучшению сопротивления качению, сцепления с ледяной дорогой при сохранении износостойкости при использовании в протекторных резинах кремнекислотного наполнителя с удельной поверхностью 70,0 – 110,0 м²/г (по методу ВЕТ) в сочетании с силанами.

Ключевым фактором применения кремнезема в резиновых смесях является, то что кремнекислотный наполнитель является гидрофильным, а полимер – гидрофобным. Использование сшивающего агента обеспечивает диспергирование наполнителя в полимерной матрице. С другой стороны, изменение микроструктуры рБСК может обеспечить лучшее сродство с кремнеземом. В работе [90] изучено, что решением может быть модификация ДССК по концу цепи или по всей полимерной цепи. Применение функционализированного бутадиен-стирольного каучука растворной полимеризации в комбинации с полибутадиеновым каучуком и наполнителем силики в сравнении с рБСК, эБСК позволяет увеличить скорость вулканизации. Упруго-прочностные свойства, в частности модуль при 300% удлинении, уменьшается в случае снижения содержания ДССК и увеличения полибутадиенового каучука. Вязкоупругие свойства, а именно tg при 0 °С, существенно не зависит от модификации рБСК, а в большей степени от микроструктуры каучука. С другой стороны, модифи-

кация позволяет получать резины с низким гистерезисом. Поэтому при разработке протекторных резиновых смесей необходимо учитывать полученные результаты [116].

Замена технического углерода на «белую сажу» (силика) обусловлено улучшением ходовых качеств и прочности шины, в следствие чего повышается безопасность транспортных средств, снижается расход топлива и уменьшается загрязнение окружающей среды. За рубежом выпускаемый ассортимент автомобильных шин в основном содержит кремнекислотный наполнитель. Производителями такого типа наполнителя являются ведущие химические фирмы: Evonik, Solvay, PPG и др.

Но существует ряд проблем при изготовлении резиновых смесей с использованием в качестве наполнителя силики. В рецептуростроении протекторных резиновых смесей особое место занимает комплексные подходы использования силики, бифункциональных силанов. Такие подходы направлены на создание резин с низкими потерями на качение и обеспечивающие образование прочных связей между полимером и наполнителем. Наполнители в виде порошков для резиновых смесей должны иметь специфические свойства, такие как высокая дисперсность, низкая насыпная плотность, высокая масло- и влагоемкость. Данные факторы обеспечивают равномерное распределение наполнителя в полимере и образование пространственных сеток, структурирующий основной материал. Степень влияния наполнителя на основные свойства резиновых смесей и резин определяются дисперсностью, структурой и характером распределения частиц по размерам, удельной поверхностью и реакционной способностью [113].

Основные подходы по созданию прочных связей каучука и наполнителя являются изменения структуры наполнителя и использование органических активаторов, кремнеорганических гидрофобизаторов, активных добавок бифункционального действия.

Бифункциональные кремнеорганические добавки обеспечивают более высокую эффективность гидрофобизацией наполнителя с его химической активностью. Особенно эффективными считаются бис (триэтоксисилилпропил) ди- и тетрасульфиды. В промышленности разных стран популярен TESPT бис (триэтоксисилилпропил) тетрасульфид, который выпускается под торговыми названиями Si-69, X-50S, Z-6940, Z-6945 и др. Агенты сочетания типа TESPT имеют ряд недостатков, такие как снижение стойкости резиновых смесей к подвулканизации, реже реверсии, повышенные требования на стадии изготовления резиновой смеси по контролю температуры, выделение летучих веществ во время смешения. В следствии многостадийности синтеза и повышенных требований к чистоте продукта стоимость таких продуктов всегда выше, чем такие ингредиенты как ускорители или противостарители, тогда как применяются они в больших дозировках [113,116].

Улучшение потребительских свойств протекторных резин с применением высокодисперсных кремнекислотных наполнителей проводится в направлении обеспечения хорошей диспергируемости в полимерной матрице и увеличения реакционной способности поверхности. Такое явление одно из самых основных требований для использования в протекторах «зеленых» шин. Существуют направления, позволяющие существенно усилить способность кремнекислотных наполнителей и повысить уровень износостойкости шин. Производители кремнеземов постоянно улучшают качество выпускаемой продукции, а также усовершенствуют методики оценки. В основном производят кремнекислотные наполнители зарубежом и продвигают их на российском рынке.

Реакция взаимодействия между органосиланами и силанольными группами – реакция силанизации, протекает на поверхности кремнекислотного наполнителя при заданных температурах в результате образования прочных ковалентных связей за счет взаимодействия частиц на поверхности кремнезема с образованием этоксисилилпропильных групп, что приводит к изменению гидрофильности на гидрофобность. Авторами [113-116] представлено,

что абсорбция силана на поверхность кремнекислотного наполнителя обеспечивает контакт реагентов и предшествует реакции силанизации, которая протекает в две стадии (рис 1.8).

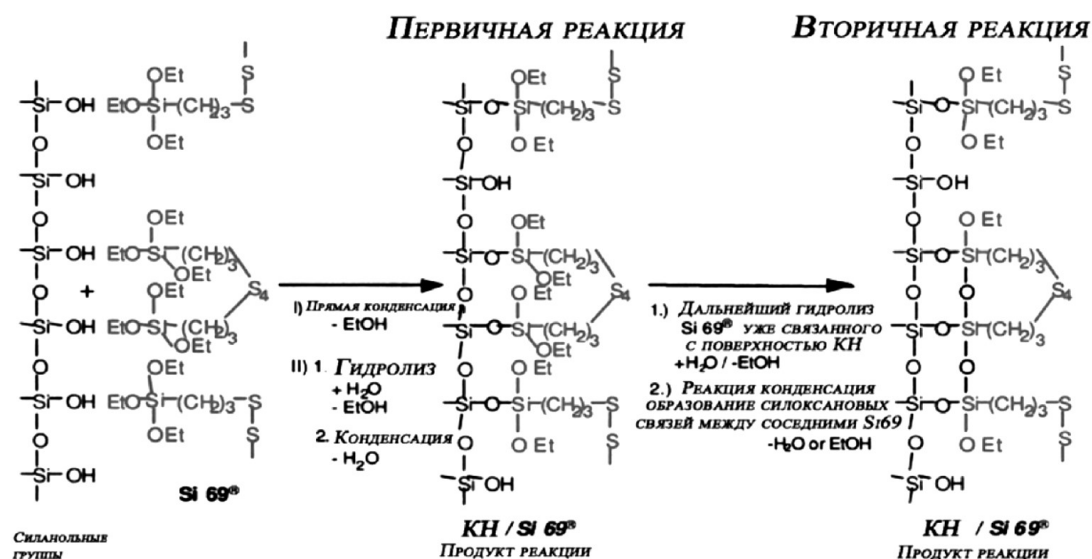


Рисунок 1.8 – Двухстадийная реакция силанизации

В соответствии с приведенной схемой на первом этапе образуется система из слоев наполнителя и слоев полимера, в котором распределены частицы наполнителя. Далее система переходит в дисперсную смесь. Степень диспергирования кремнекислотного наполнителя в резиновых смесях оказывает существенное влияние на физико-механические характеристики и важные эксплуатационные характеристики шин.

Процесс силанизации кремнекислотного наполнителя на стадии изготовления резиновых смесей даёт возможность значительно снизить влияние сетки наполнителя. Модификация поверхности наполнителя улучшает диспергирование, увеличивает скорость вулканизации, во многих случаях связывает наполнитель с полимером во время вулканизации. И в качестве модификации могут использоваться силановые агенты. Наибольший интерес представляет модификация поверхности кремнекислотного наполнителя за счет реакции по силанольным группам. Химическая обработка силики позволяет на ее поверхности органические функциональные группы, которые придают поверхности гидрофобности и способность принимать участие формировании структуры эластомерного материала [113].

В работах [113-116] представлен результат исследования влияния условий смешения на степень диспергирования кремнекислотного наполнителя в резиновых смесях. Показано, что при больших деформациях, создаваемых в камере смесителя, эластичная составляющая крутящего момента стабилизируется, что обеспечивает разрушение агломератов силики и улучшает её диспергирование. Поэтому предлагается увеличить время смешения. После введения в резиновую смесь агента сочетания наблюдается падения крутящего момента и вязкости резиновых смесей, так как разрушаются связи между частицами наполнителя, что следует учитывать при разработке режима смешения в зависимости от применяемого наполнителя. Качество протекторных заготовок формируется на стадии изготовления резиновых смесей и определяется равномерным распределением ингредиентов, поверхности протекторных заготовок (гладкость, сплошность, отсутствие рваных кромок), отсутствием заливания протекторных резиновых смесей к металлическим поверхностям оборудования. При этом могут возникать процессы, которые неоднозначно влияют на реологические и технологические свойства резиновых смесей и физико-механические показатели резин. Так, например, целевые технологические добавки улучшают технологические свойства резиновых смесей могут ухудшать эксплуатационные показатели протекторных резин [117]. Следует учитывать, что с уменьшением времени смешения протекторных резиновых смесей будет происходить увеличение их вязкости, действительной части комплексного модуля при сдвиге и параметра Slope (увеличение эластической составляющей), что указывает на увеличение количества «запертого» каучука (окруженного частицами наполнителя) в резиновых смесях, что приводит к ухудшению качества смешения резиновых смесей. В тоже время несмотря на эти отрицательные явления параметры шприцевания (скорость, производительность) практически не изменяются.

С целью устранения проблем, связанных с смешением и перерабатываемостью резиновых смесей, в современной технологии производства шин воз-

можно с помощью использования технологических добавок. В качестве технологических активных добавок могут использовать химические вещества, которые проявляют свойства структурных и молекулярных пластификаторов, диспергаторов компонентов, облегчая приготовление и переработку резиновых смесей. Обычно в качестве технологических активных добавок используют жирные или смоляные кислоты, ПАВ, эфиры и соли высших карбоновых кислот. В таблице 1.6 представлены группы технологических добавок [58].

Таблица 1.6 – Группы технологических добавок в соответствии с оказываемыми действиями

Группа	Состав
Пластицирующие вещества	Пентахлортиофенол и его цинковые соли Диарилдисульфиды
Диспергаторы	Жирные кислоты Соли жирных кислот Сложные эфиры жирных кислот Углеводороды с низкой молекулярной массой
Гомогенизаторы	Углеводородные смолы Производные жирных кислот Битумы
Повысители клейкости	Фенольные смолы Кумарон-инденовые смолы Углеводородные смолы

Пластицирующие вещества обеспечивают снижение молекулярной массы каучуков за счет снижения химического взаимодействия на полимерную цепь.

Применение пептизаторов в резиновых смесях позволяет сократить время и затраченную энергию на смешение. Но применение химических пептизаторов имеет ряд недостатков: проблемы распределения ввиду небольшого количества, неоднородность маточной смеси, более высокая клейкость маточной смеси.

Авторами [106, 107] изложены результаты исследования протекторных резиновых смесей на основе бутадиен-стирольного каучука растворной полимеризации с применением различных добавок: стеариновые и олеиновые кислоты, амиды стеариновых и олеиновых кислот, соли стеариновых и олеиновых

кислот. Исследовали резиновые смеси с разными наполнителями: 1 – 60 масс.ч. технического углерода марки N339, 2 – 55 масс.ч. кремнекислотного наполнителя Zeosil 1165. В протекторные резиновые смеси вводили технологические активные добавки 1 – 7.5 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука. Установлено, что одни и те же технологические активные добавки по-разному влияют на свойства композиций, наполненных техуглеродом N339 и кремнекислотным наполнителем. Эти различия авторы объясняют отличием природы и поверхности полярного кремнекислотного наполнителя и неполярного технического углерода: в смесях, наполненных техуглеродом N339, лучшие свойства обуславливают применением карбоксилат цинка; резиновые смеси с кремнекислотным наполнителем более эффективны при использовании этаноламида стеариновой кислоты и стеарата цинка.

Авторами [107] предложена технологическая активная добавка, представляющая собой органоминеральную композицию, диатомитов, и оксида цинка, стеарата цинка, в качестве наполнителя содержали технический углерод или кремнекислотный наполнитель в количестве 15-25 %, что обеспечивает удобную выпускную форму в виде непылящего и несслеживающего порошка. Введение в рецептуру резиновой смеси эту технологическую активную добавку обеспечивает улучшение реологических, технологических свойств резиновых смесей, требуемый уровень физико-механических показателей.

При создании резиновых смесей для шин и РТИ, удовлетворяющих современным требованиям, невозможно без применения новых эффективных ингредиентов резиновых смесей, в том числе пластификаторов или мягчителей и защитных восков. Введение пластификаторов в полимеры обуславливает снижение опасности подвулканизации, твердости резин, гистерезисных потерь и теплообразование при многократных деформациях резин. Пластификаторы, которые только облегчают перерабатываемость, снижая температуру текучести резиновых смесей, но при этом не улучшают морозостойкость резин, называются мягчителями. Обычно используют парафино-нафтенные и

ароматические нефтяные масла, парафины, канифоль, продукты взаимодействия растительных масел с серой, нефтяные битумы, кумароно-инденовые смолы.

Основная роль технологических масел при применении в качестве пластификаторов (мягчителей) состоит в снижении вязкости и повышении текучести резиновых смесей. Вследствие чего создаются благоприятные условия во время смешения, более равномерное распределение наполнителей и других ингредиентов в смеси, сокращаются энергозатрат и времени смешения и переработки резиновых смесей. Кроме этого, введение нефтяных масел снижает стоимость резиновых смесей [119].

Наиболее распространено использование для протекторных резиновых смесей масел типа TDAE. Главным преимуществом таких масел является неканцерогенность, высокое содержание ароматики со свойствами близким к DAE, не требует существенных изменений в рецептуре, лучшие свойства резиновых смесей и вулканизатов. Однако недостатками TDAE является высокая стоимость, новая технология нефте-перегонки может сократить наличие сырья DAE, отсутствие достаточного количества в глобальном масштабе [119].

1.3 Влияние характеристик структуры растворного бутадиен-стирольного каучука на эксплуатационные свойства РТИ и шин

Наиболее потребляемыми на сегодняшний день в производстве легковых шин и протекторов являются растворные бутадиен-стирольные каучуки ДССК, получаемые путем анионной полимеризации в растворах литийорганических инициаторов [121,122]. Данный вид полимеризации позволяет управлять микроструктурой полимеров, получать каучуки с узким молекулярно-массовым распределением и практически с любой молекулярной массой [123]. Потребление легковых шин в мире растет, и, вместе с тем растет потребление этих каучуков. Рост стоимости топлива, ужесточение экологических норм, конкуренция на рынке рождает проблему повышения качества шин, а именно

ключевых свойств, так называемого «магического треугольника» в который входит такие показатели как сцепление с мокрой дорогой, сопротивление качению и износостойкость. Установлено [123], что все эти задачи возможно успешно решить путем подбора оптимальной иницирующей системы, условий полимеризации, а также различными подходами к модификации растворных бутадиен-стирольных каучуков, что ведет к изменению состава протекторных резиновых смесей и усовершенствованию рецептур на их основе. Следует отметить, что резиновые смеси, помимо улучшения ряда эксплуатационных характеристик шин, должны обеспечивать хорошую перерабатываемость, шприцевание, каландрование и т.д.

Авторами [30-33, 97] рассмотрено, что применение модифицированных полимеров позволяют получать высоконаполненные резиновые смеси, которые обладают наиболее низкими потерями на качение, высоким показателем устойчивости при движении по мокрой дороге и хорошей износостойкостью. К важнейшим эксплуатационным характеристикам пневматических шин относятся хорошее сцепление с сухим и мокрым дорожным покрытием. Но при этом повышение показателя устойчивости шин против заноса на дорожном покрытии при сохранении и/или одновременном повышении сопротивления качению и износостойкости представляет собой сложную задачу. С увеличением скорости движения автомобиля изменяется коэффициент сопротивления качению шины, что обуславливает сокращение расхода топлива. Показано [111], что при снижении сопротивления качения на 10% расход топлива уменьшается на 2-3%. В работе [121] приведены данные по повышению топливозаконо-мичности для автомобилей с альтернативным источником энергии (электромобиль). Показано, что при снижении сопротивления качению на 10% расход энергии аккумулятора снижается на 6%. К важнейшей эксплуатационной характеристике относится и сопротивление шин истиранию, которое обуславливает долговечность шины. Как полагают авторы [124-126] для повышения износостойкости протекторных резин применяют рБСК, а также кремнекислот-

ный наполнитель при обязательном выполнении условия хорошего диспергирования наполнителя в полимерной матрице, что позволяет улучшить технологические, упруго-гистерезисные свойства и износостойкость. В этой связи возникает многосторонняя проблема, так называемого «магического треугольника» (сопротивление качению, сцепление с мокрой дорогой, износостойкость), когда стремление улучшить какую-либо характеристику, например, снизить износостойкость до нуля, ухудшит другие эксплуатационные характеристики.

На ключевые свойства резиновых смесей и вулканизатов оказывают влияние все ингредиенты, входящие в состав, но с точки зрения наиболее объемных долей важнейшими являются каучуки и наполнители. В связи с этим, одними из важнейших и определяющих для формирования свойств, экономических показателей резин и эластомерных изделий являются протекающие тенденции изменения свойств каучуков.

На данный момент в производстве легковых шин идет процесс по использованию вместо классических полимеров в протекторных резинах на растворные бутадиен-стирольные с различной микроструктурой и модификацией взамен эмульсионным.

По данным зарубежной информации рБСК стали постепенно заменять эмульсионные бутадиен-стирольные каучуки, и потребление рБСК постоянно возрастает, так как полученные шины характеризуются низким сопротивлением качению и улучшенными тягово-сцепными характеристиками.

Особенностью растворных бутадиен-стирольных каучуков является то, что процесс полимеризации более гибок и возможно получать полимер с различной микроструктурой и молекулярно-массовым распределением. А также характерной чертой анионной бутадиен-стирольной полимеризацией является её живой характер, по завершению процесса полимеризации конец полимерной цепи остается активным, что дает возможность проводить дальнейшие реакции сочетания и модификации продукта [119].

Выпускаемые рБСК в сравнении с эмульсионными отличаются высокой частотой, содержат меньшее количество некаучуковых добавок. Меньшее содержание кислот в каучуке обуславливает более высокую скорость вулканизации рБСК. При маслonaполнении растворных бутадиен-стирольных каучуков используют экологически безопасные, нетоксичные масла, не содержащие тяжелых ароматических углеводородов TDAE, MES и DAE. Каучуки, содержащие TDAE, обладают пониженной температурой стеклования, и как следствие в резинах на их основе получаем более низкие значения tg при $+60^\circ\text{C}$ и повышенные при 0°C , что благоприятно повлияет на сопротивление качению и сцепление с мокрой дорогой [126].

Растворные бутадиен-стирольные каучуки, в сравнении с эБСК, обладают более низким гистерезисом, высоким модулем, когезионной прочностью и скоростью вулканизации, что существенно увеличивает производительность оборудования по сравнению с другими каучуками в аналогичных условиях.

Для бутадиен-стирольного каучука растворной полимеризации прослеживаются такие же закономерности в изменении свойств резиновых смесей и вулканизатов, как и для эБСК. Варьирование показателей микроструктуры каучука позволяет изменять температуру стеклования полимера (рис.1.9).

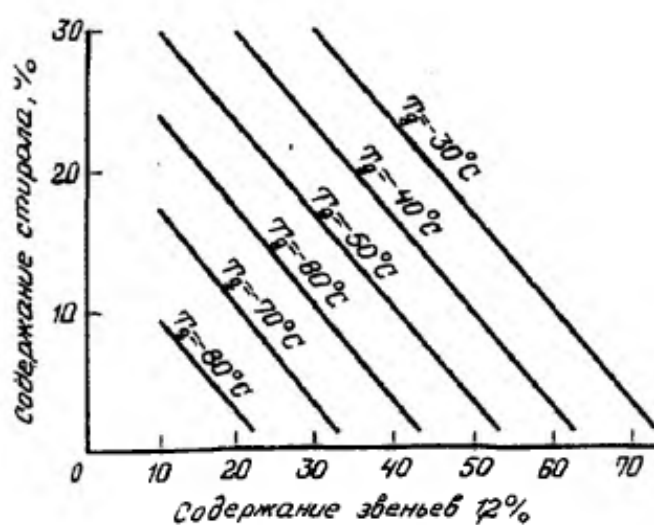


Рисунок 1.9 – Зависимость температуры стеклования (T_g) ДССК от содержания связанного стирола и 1,2-звеньев

Температура стеклования статистических сополимеров бутадиена и стирола описывается уравнением:

$$T_g = 150,5 S + 105,5 V - 104 \text{ (}^{\circ}\text{C)}$$

где S и V – содержание стирола и винила в масс. долях

Увеличение связанного стирола на один процент увеличивает температуру стеклования на $1,5^{\circ}\text{C}$, а один процент винильных звеньев – на 1°C .

Авторами [126,127] установлено, что увеличение содержания стирола в рБСК позволяет улучшать технологические свойства резиновых смесей, снижать модули упругости, эластичности, повышать упруго-прочностные показатели резин, коэффициент трения на мокрой дорожной поверхности, истираемость и гистерезисные потери (рис.1.10). Но следует отметить, что в зависимости от содержания стирола в рБСК сцепные свойства изменяются менее резко, в отличие износостойкости резин. Поэтому необходимо подобрать содержание стирола в ДССК таким образом, чтобы обеспечить удовлетворительные сцепные характеристики, при несущественном ухудшении износостойкости. Одним из основных факторов, определяющий технологические свойства резиновых смесей на основе растворных бутадиен-стирольных каучуков, это молекулярно-массовое распределение. Особенностью рБСК, полученных с применением литийорганических инициаторов, является узкое ММР. Каучуки типа ДССК с низким содержанием винильных звеньев плохо пластицируются при переработке, характеризуются неудовлетворительными технологическими свойствами. Поэтому для улучшения рекомендуется расширение молекулярно-массового распределения. Авторами [128-130, 140] показано, что значение среднечисловой молекулярной массы (M_n) для рБСК по-разному влияет на технологические (вальцуемость, шприцуемость) свойства смесей.

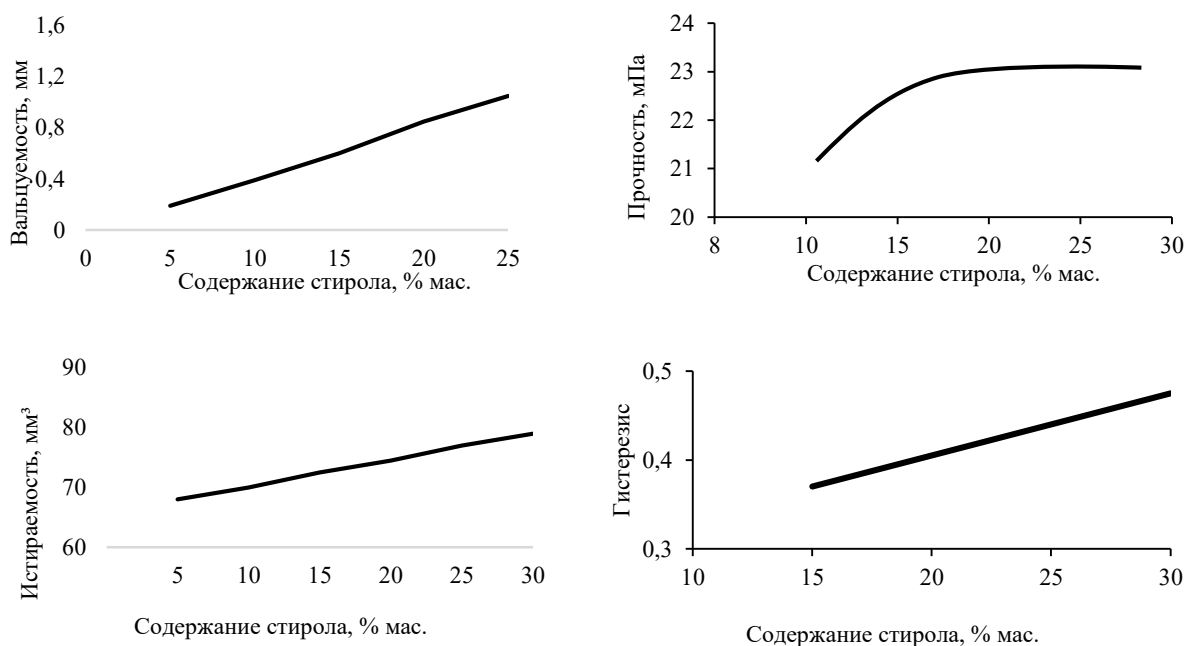


Рисунок 1.10 – Влияние содержания стирола в рБСК на основные свойства протекторных резиновых смесей

Распределение звеньев стирола, наличие и количество блоков стирола приводит к ухудшению прочностных свойств резин, повышению теплообразования. Поэтому при производстве растворных бутадиен-стирольных каучуков стремятся к снижению блочного стирола до нуля.

Резины на основе рБСК с различным содержанием 1,2-звеньев и связанного стирола обладают высоким сопротивлением разрастанию трещин. Следует отметить, что лучшим комплексом выходных характеристик протекторных резин получается при содержании стирола 20-25%, винильных звеньев 45-50%. При дальнейшем увеличении 1,2- или стирольных звеньев приводит к увеличению гистерезисных потерь. Повешение стойкости к истиранию возможно при снижении связанного стирола до 10%. На прочностные показатели также влияет микроструктура каучука [126].

Авторами [128-130] изложено, что бутадиен-стирольный каучук растворной полимеризации, имеющие высокое содержание 1,2-звеньев придают шинам уникальную комбинацию свойств таких как хорошее сцепления с различными типами дорожного покрытия и низкими гистерезисными потерями

[132]. При жесткой эксплуатации шин теплообразование, а как следствие, и сопротивление качению для данного каучука оказалось меньше, чем для полимеров с обычной структурой [133, 134]. Так же низкое теплообразование для протекторов, состоящих из рБСК является существенным преимуществом по сравнению с другими марками каучуков и предпочтительно для длительного безостановочного пробега (рис. 1.11).

Одним из основных факторов, определяющий технологические свойства резиновых смесей на основе растворных бутадиен-стирольных каучуков, это молекулярно-массовое распределение. Особенностью рБСК, полученных с применением литийорганических инициаторов, является узкое ММР. Каучуки типа ДССК с низким содержанием винильных звеньев плохо пластицируются при переработке, характеризуются неудовлетворительными технологическими свойствами. Поэтому для улучшения рекомендуется расширение молекулярно-массового распределения. Авторами [128-130, 140] показано, что значение среднечисловой молекулярной массы (M_n) для рБСК по-разному влияет на технологические (вальцуемость, шприцуемость) свойства смесей.

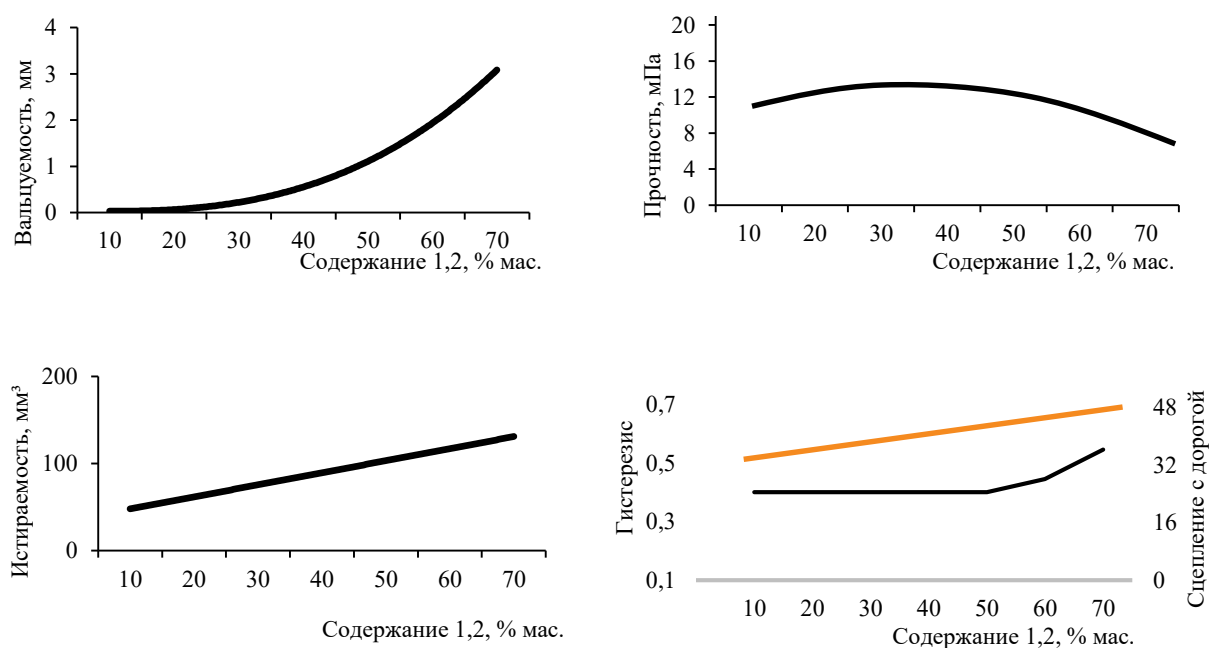


Рисунок 1.11 – Влияние содержания 1,2-звеньев в рБСК на основные свойства протекторных резиновых смесей

Физико-механические свойства резин являются уникальными и не зависят от ММ (рис.1.12). Расширение ММР в определенных пределах позволяют улучшить технологические свойства резин и не ухудшить механические свойства вулканизатов.

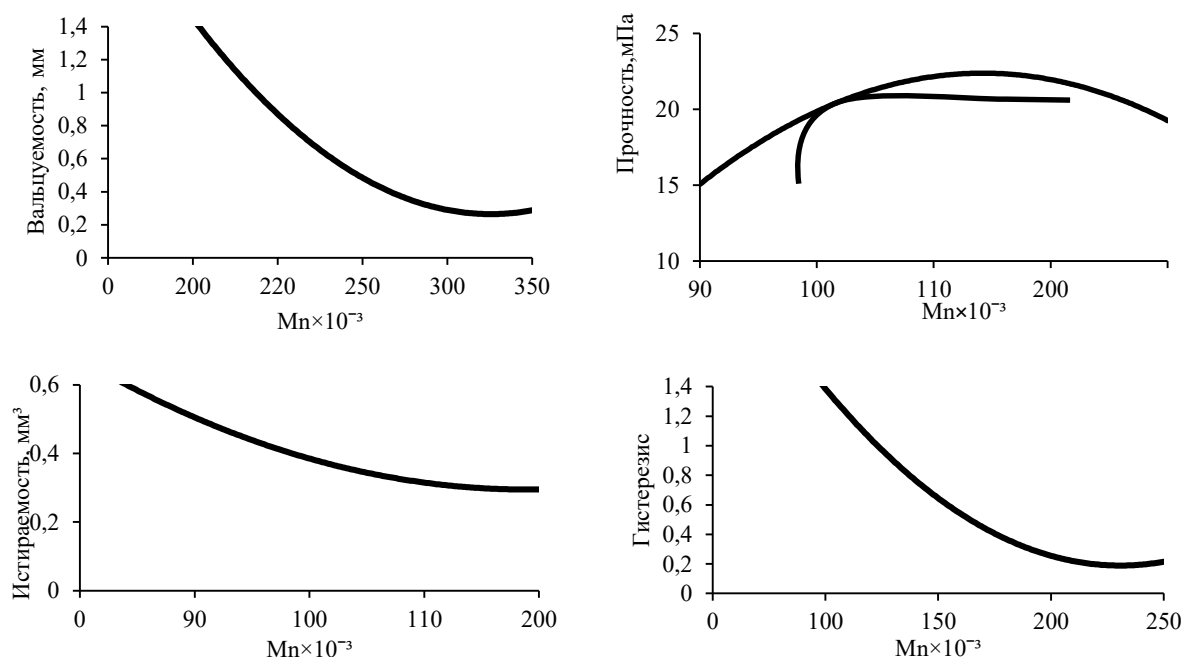


Рисунок 1.12 – Влияние ММ в рБСК на основные свойства протекторных резиновых смесей

Разветвление рБСК позволяет повысить вязкость каучука в массе. Наличие в молекулярной цепи небольшого, дозированного количества разветвляющего агента и наличие звездчатых структур позволяет получать полимер с пониженной хладотекучестью. Однако в последнее время широкое применение получили функционализированные бутадиен-стирольные каучуки [140]. Это объясняется тем, что совместимость наполнителей с рБСК улучшатся при введении соответствующих функциональных групп на концах полимерной цепи, что в свою очередь приводит к лучшему диспергированию наполнителя в полимерной цепи и как следствие улучшенными эксплуатационными характери-

стиками резин на основе ДССК. рБСК, содержащие макромолекулы звездчатой структуры, при переходе от линейных (число лучей $n=2$) макромолекул к молекулам содержащих трех- или четырехфункциональные узлы длинноцепочечного разветвлений ($n=3$ и $n=4$), помимо снижения хладотекучести, ухудшаются технологические свойства. А дальнейшее образование полифункциональных узлов ($n=9\div 15$) приводит к ухудшению свойств резин.

В работе [140] представлено получение каучуков методом растворной анионной полимеризации бутадиен-стирольных с функциональными группами. Предложен способ получения функционализированных сополимеров бутадиена со стиролом сополимеризацией в среде углеводородного растворителя с использованием в качестве иницилирующей системы аминоксодержащего литийорганического соединения, получаемого в режиме «*in situ*» в присутствии сомономеров взаимодействием алкиллития и модификатора – смешанного натрий-цинкового алкоголята ароматического амина, содержащего группу $>NH$, тетрагидрофурфурилового спирта (ТГФС) и электронодонора, выбранного из группы: тетрагидрофуран (ТГФ), или 2,2-дитетрагидрофурилпропан (ДТГФП), или диметиловый эфир диэтиленгликоля (диглим) при мольном соотношении алкиллитий : смешанный натрий-цинковый алкогольат : электронодонор, равном $1,0:(0,1-1,0):(0-20,0)$. Предложенный способ позволяет получать функционализированные сополимеры бутадиена со стиролом с улучшенными упруго-гистерезисными свойствами при сниженном расходе электронодонора и увеличенной за счет отсутствия шлама производительностью оборудования. Функционализированные сополимеры бутадиена со стиролом предназначены для применения в составе протекторных резиновых смесей с кремнекислотным наполнителем.

Автором [133, 134, 142] предложено для повышения содержания 1,2-звеньев в ходе синтеза диеновых каучуков применять полярную координационную добавку, например, ТГФ, линейные и циклические олигомеры оксалонилалканы, например, 2,2'-бис(тетрагидрофурфурилпропан), диалкил-эфиры,

третичные амины и другие соединения, таким образом происходит функционализация макромолекул каучука полимерной цепи. Для получения бифункционального каучука предлагается использовать тетрахлорид олова, R_3SnCl , R_2SnCl_2 , $RSnCl_3$, карбадимины, N-циклические амиды, изоцианиты, 4,4'-бис(диэтиламино)бензофены, которые способствуют образованию концевых функциональных групп. Полученный рБСК с такими функциональными группами имеют сродство с кремнекислотным наполнителем или техуглероду. Подобные функциональные каучуки обеспечивают более низкие гистерезисные потери, сопротивление качению. Каучуки рБСК хорошо смешиваются с любыми типами технического углерода, имеющего площадь поверхности 35-200 м²/г, степень наполнения 5-80 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука.

В работах [144, 145] изложено, что протекторные резины, полученные на основе функционализированного сополимера бутадиена со стиролом, характеризуются низкими значениями гистерезисных потерь, лучшими сцепными характеристиками, износостойкостью и другими важными эксплуатационными свойствами. Эластомеры, содержащие в своей структуре первичную или вторичную аминогруппу, показывают превосходные упруго-гистерезисные свойства в составе протекторных резин, однако, для получения таких продуктов необходимо использовать различные методы «защиты» подвижных атомов водорода в структуре исходного модификатора. В работе [146] установлены подходы по повышению термостабильности функционализированных растворных бутадиен-стирольных каучуков, зависимости термостабильности функционализированного рБСК, содержащего в своей структуре карбонильную и вторичную аминогруппы, от условий выделения каучука, а также природы и количества применяемых антиоксидантов.

Из вышеизложенного следует, что применение в протекторных рецептурах, разветвленных и/или модифицированных растворных бутадиен-стирольных каучуков с целью получения улучшенных выходных характеристик подразумевает разработку рецептурно-технологических решений по их использованию в технологии производства шин

1.4 Выводы из литературного обзора

На основе анализа научной литературы по теме исследования установлено, что ужесточение требований, предъявляемым к пневматическим шинам, как по основным эксплуатационным характеристикам, также и по улучшению перерабатываемости и технологических свойств резиновых смесей, обусловило разработку новых подходов к рецептуростроению и технологических режимов получения протекторных резиновых смесей.

Решение проблемы улучшения эксплуатационных характеристик предлагается совершенствование полимерной основы – применение новых марок рБСК, а также регулирование системы наполнителей: повышение дозировок кремнекислотного наполнителя и комбинирование с техническим углеродом.

Принципиально новым подходом к построению протекторных резиновых смесей является применение растворных бутадиен-стирольных каучуков с определенной микроструктурой и молекулярно-массовым распределением, выбор оптимального соотношения комбинации разных каучуков рБСК в полимерной основе протектора, а также кремнекислотного наполнителя с техническим углеродом и мягчителем, оптимизация технологических процессов изготовления резиновых смесей.

С целью дальнейшего совершенствования рецептур протекторных резин необходима разработка новых рецептурно-технологических решений, включающих:

- применение ДССК с более узким ММР в протекторных резинах с целью улучшения физико-механических показателей и гистрезисных потерь;
- применение ДССК с большим содержанием стирола для обеспечения протекторным резинам лучшие сцепные характеристики на мокрой дороге и упруго-прочностные показатели;
- создание рецептурно-технологических приемов по применению комбинации новых марок каучуков ДССК с изопреновым и высоким содержанием кремнекислотного наполнителя;

- проведение корректировок отдельных операций по приготовлению резиновых смесей с применением опытных каучуков.

Для решения выше указанных задач необходимо проведение исследований по следующим направлениям:

- обоснование выбора полимерной основы, содержащей ДССК с разной микроструктурой и ММР обеспечивающий улучшение эксплуатационных характеристик протекторных резин;

- исследование технологических, пласто-эластических, реологических, упруго-прочностных, упруго-гистерезисных и эксплуатационные свойств протекторных резиновых смесей и резин на основе каучуков с разной микроструктурой и ММР;

- технологически-экономическое обоснование получения рецептурно-технологических решений по практическому применению протекторных резин на основе ДССК в технологии производства шин

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

Растворный бутадиен-стирольный каучук высоковязкий

Объектами исследования являлись статистические бутадиен-стирольные каучуки, резиновые смеси и вулканизаты на их основе. Структурная формула каучуков представлена на рисунке 2.1.

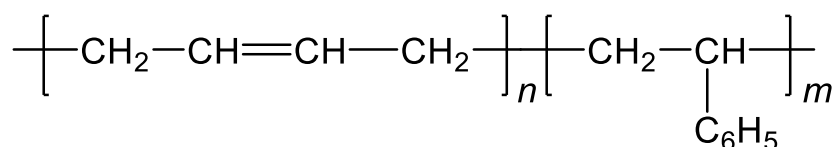


Рисунок 2.1 – Структура опытных образцов

Макромолекула бутадиен-стирольных каучуков характеризуется наличием структур, представленных на рисунке 2.2.

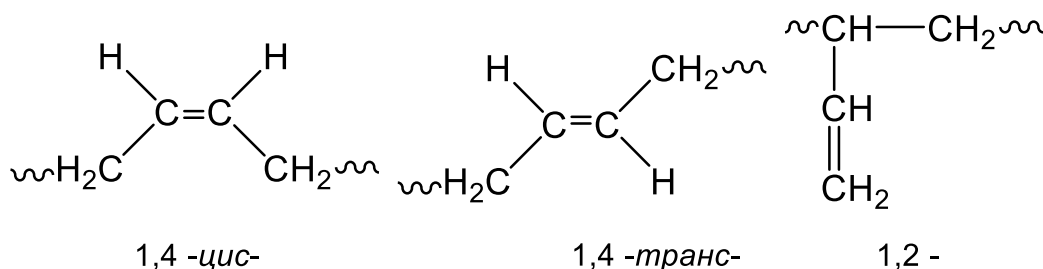


Рисунок 2.2 – Структурные звенья бутадиен-стирольных каучуков

Исследования проводились на образцах опытного растворного бутадиен-стирольного каучука с повышенным значением вязкости по Муни (высоковязкий) марки ДССК-2560-М27ВВ. В соответствии с технологическим регламентом и техническими условиями на каучук ДССК-2560-М27 получены образцы каучука с высокой вязкостью по Муни и повышенным содержанием 1,4-*транс* звеньев ДССК-2560-М27ВВ. Известно [8], что разветвленная структура рБСК обуславливает снижение сопротивления качению и как следствие улучшение топливозаконоичности автомобильных шин.

Отличием высоковязкого ДССК-2560-M27BV от серийного каучука ДССК-2560-M27 являлось то, что при его получении использовали другой электрононор, который обеспечивал более равномерное статистическое распределение стирола по полимерной цепочке и коммерчески доступное соединение. При выпуске каучука ДССК-2560-M27BV за счет использования разветвляющего агента, который подается в конце полимеризации происходит увеличение вязкости по Муни. Разветвление проводится после достижения конверсии мономеров 98-100 %. Регулирование молекулярно-массовых характеристик (ММХ) и вязкости по Муни до сшивки осуществляется дозировкой бутиллития, после сшивки - дозировкой раствора сшивающего агента. В качестве образца сравнения использовали серийный каучук ДССК-2560-M27, технические характеристики которого приведены в табл.2.1. Опытный каучук ДССК-2560-M27BV характеризуется повышенным содержанием 1,4-*транс* звеньев.

Таблица 2.1 – Характеристики структуры и пласто-эластические свойства каучуков ДССК

Наименование показателей	Серийный ДССК-2560-M27	ДССК-2560-M27BV*
Микроструктура		
Массовая доля связанного стирола, %	25,5	25,1
Массовая доля 1,2-звеньев, %	65,0	66,1
Массовая доля 1,4- <i>транс</i> , %	13,5	16,3
Молекулярно-массовые характеристики		
Среднечисловая молекулярная масса (M_n , 10^{-3}), а.е.м.	212	263
Среднемассовая молекулярная масса (M_w , 10^{-3}), а.е.м.	450	498
Полидисперсность (M_w / M_n)	2,12	1,89
Свойства каучука		
Вязкость по Муни, $ML_{1+4}(100\text{ }^{\circ}\text{C})$	50	62
Площадь под релаксационной кривой, усл.ед. Муни/сек	966	889
Температура стеклования, $^{\circ}\text{C}$	-24,6	-26,4
Пластичность, усл.ед.	0,35	0,38
Эластическое восстановление, мм	2,24	1,39

* среднее значение по нескольким партиям каучуков

*Растворные бутадиен-стирольные каучуки с повышенным содержанием
стирольных звеньев*

ДССК-4040-M27 характеризуется повышенным содержанием стирольных звеньев ~40% масс. и меньшим содержанием винильных звеньев. Как и в случае с ДССК-2560-M27, для выпуска растворного бутадиен-стирольного каучука с высоким содержанием стирольных звеньев использован модификатор другой природы (в отличии от серийного) для улучшения статистического распределения. Технические характеристики каучука ДССК-4040-M27 приведены в табл.2.2.

Таблица 2.2 – Характеристики структуры и пласто-эластические свойства каучуков ДССК от разных партий

Наименование показателей	Серийный ДССК-2560-M27	ДССК-4040-M27 партия 1	ДССК-4040-M27 партия 2
Микроструктура			
Массовая доля связанного стирола, %	25,5	40,0	38,0
Массовая доля 1,2-звеньев, %	65,0	38,8	39,0
Массовая доля 1,4- <i>транс</i> , %	13,5	37,0	39,0
Молекулярно-массовые характеристики			
Среднечисловая молекулярная масса (M_n , 10^{-3}), а.е.м.	212	187	197
Среднемассовая молекулярная масса (M_w , 10^{-3}), а.е.м.	450	282	300
Полидисперсность (M_w/M_n)	2,12	1,51	1,52
Свойства каучука			
Вязкость по Муни, $ML_{1+4}(100\text{ }^{\circ}\text{C})$	50	47	48
Площадь под релаксационной кривой, усл.ед. Муни/сек	966	326	344
Температура стеклования, $^{\circ}\text{C}$	-24,6	-28,0	-28,7
Пластичность, усл.ед.	0,35	0,48	0,50
Эластическое восстановление, мм	2,24	0,7	0,6

Испытания опытных каучуков осуществляли в рецептурах стандартных и протекторных резиновых смесей. Состав стандартной резиновой смеси представлен в табл. 2.3. Так как исследуемые каучуки маслonaполненные и содержание масла составляет 27%, содержание каучука составит 137,5 масс. ч.

Таблица 2.3 – Стандартная рецептура ГОСТ Р 54555-2011

Наименование компонента	Массовые части
Каучук ДССК	137,50*
Оксид цинка	3,00
Сера	1,75
Стеариновая кислота	1,00
Технический углерод	68,75
Сульфенамид Т	1,38
Итого	213,38

* содержание масла в каучуке 37,5 масс.ч.

Стандартные резиновые смеси изготавливали в две стадии. Режимы смешения для лабораторного резиносмесителя типа Intermix представлены в табл. 2.4 - 2.5.

Таблица 2.4 – Режим смешения стандартной резиновой смеси (первая стадия)

Показатели	Значения
Скорость роторов, rpm	
Стартовая температура, °C	
Коэффициент загрузки	
Режим	0.0 мин. – 0.5 мин. – загрузка каучука, оксид цинка, технический углерод, стеариновая кислота 3.5 мин. до 4.0 мин. – подъем/опускание плунжера мин. до 6.0 мин. – Опущенный плунжер 6.0 мин. – Выгрузка р/см
Температура выгрузки, °C	н/в 170 °C
Примечание: Вылежка резиновой смеси – 1 - 24 часа	

Таблица 2.5 – Режим смешения стандартной резиновой смеси (вторая стадия)

Показатели	Значения
Скорость роторов, rpm	
Стартовая температура, °C	
Коэффициент загрузки	
Режим	0.0 мин. – Р/см после 2 стадии, сера, ускоритель 3.0 мин. – Опущенный плунжер 3.0 мин. – Выгрузка р/см
Температура выгрузки, °C	
Примечание: Вылежка резиновой смеси – 1 - 24 часа	

На основе серийного и опытных каучуков изготовлены протекторные резиновые смеси согласно рецептуры представленной в табл. 2.6, которые готовили в лабораторном резиносмесителе K1 Mk4 Intermix MIXER (ф. Farrel) в три стадии. Режимы смешения представлены в табл. 2.7 – 2.9.

Таблица 2.6 – Принципиальная рецептура протекторной резиновой смеси ПР1

Наименование компонента	Массовые части
Каучук ДССК	70
Каучук СКИ-3	30
Сера	1,7
Сульфенамид Т	2
ДФГ	2
Технический углерод N339	13
Силика Zeosil 1165MP	86
Si-69	8,0
Компоненты по рецепту	71,5
Итого	284,2

На первой стадии проводили смешение каучуков, силики Zeosil 1165MP, сшивающего агента Si-69, цинковых белил и стеариновой кислоты. Затем в течении 24 часов давали резиновой смеси отдохнуть. На второй стадии в маточную смесь после первой стадии вводили остальные компоненты, за исключением вулканизирующей группы. После смешения вылежка резиновой смеси составляла 4 часа. На третьей стадии проводили смешение маточной резиновой смеси 2 стадии с серой и ускорителя вулканизации.

Таблица 2.7 – Режим смешения протекторной резиновой смеси (первая стадия)

Показатели	Значения
Скорость роторов, г/м	
Стартовая температура, °С	
Коэффициент загрузки	
Режим	0.0 мин мин. – загрузка каучуков 0.5 мин. – загрузка ½ Zeosil 1165 + Si-69 1.20 мин. – загрузка ½ Zeosil 1165 + Технический углерод + Стеариновая кислота + Оксид цинка + технологическая добавка + мягчители 3.0 мин. - 3.1 мин. – подъем/опускание плунжера мин. – 6.0 мин. – Опущенный плунжер 6.0 мин. – Выгрузка р/см
Температура выгрузки, °С	
Примечание: Вылежка резиновой смеси – 24 часа	

Таблица 2.8 – Режим смешения протекторной резиновой смеси (вторая стадия)

Показатели	Значения
Скорость роторов, г/м	
Стартовая температура, °С	
Коэффициент загрузки	
Режим	0.0 мин. – загрузка р/см после 1 стадии + противостарители + антиозонанты 0.80 мин. – 0.92 мин. – подъем/опускание плунжера 0.92 мин. – 3.6 мин. – Опущенный плунжер 3.6 мин. – Выгрузка р/см
Температура выгрузки, °С	
Примечание: Вылежка резиновой смеси – 4 часа	

Таблица 2.9 – Режим смешения протекторной резиновой смеси (третья стадия)

Показатели	Значения
Скорость роторов, г/м	
Стартовая температура, °С	
Коэффициент загрузки	
Режим	0.0 мин. – загрузка р/см после 2 стадии + вулканизационная группа 0.5 мин. – 1.5 мин. – Опущенный плунжер 1.5 мин. – Выгрузка р/см
Температура выгрузки, °С	
Примечание: Вылежка резиновой смеси – 4 часа	

На основе стандартных и протекторных резиновых смесей получены вулканизаты по режимам $145\text{ }^{\circ}\text{C} \times 35\text{ мин.}$ и $160\text{ }^{\circ}\text{C} \times 20\text{ мин.}$, соответственно.

2.2 Методы исследования каучуков, резиновых смесей и вулканизатов

2.2.1 Определение микроструктуры каучуков

Массовую долю связанного стирола, 1,2-звеньев и 1,4-*транс* звенья в образцах ДССК определяли методом ИК-спектроскопии на Фурье-спектрометре инфракрасном в соответствии с ИСО 21561. Определялась интенсивность полосы поглощения при длине волны 700 см^{-1} , соответствующей колебаниям СН-группы бензольного кольца в стироле, а также полосы поглощения при 910 см^{-1} , соответствующей колебаниям 1,2-звеньев полибутадиена.

2.2.2 Определение молекулярно-массовых характеристик

Молекулярно-массовые характеристики каучуков определялись методом гельпроникающей хроматографии по методике ИСО 11344 «Каучук синтетический. Определение молекулярно-массового распределения полимеров, полученных полимеризацией в растворе, методом хроматографии на пронизываемом геле». Измерения проводились на гель-хроматографе «Breeze» ф. Waters с рефрактометрическим детектором. Применяли банк из 4-х колонок с высоким разрешением, заполненных стирогелем. В качестве растворителя использовали тетрагидрофуран. Расчет был проведен с применением универсальной калибровки по полистирольным стандартам с использованием констант Марка-Куна-Хаувинка.

2.2.3 Определение вязкости по Муни

Вязкость по Муни каучуков и резиновых смесей (ML 1+4 при 100 °C) определяли согласно ASTM D 1646 на вискозиметре Муни MV 2000 ротационного типа на большом роторе при температуре испытания ($100 \pm 0,5$ °C) через 4 минуты от начала вращения роторов. Продолжительность предварительного прогрева образца в приборе – 1 минута.

2.2.4 Определение температуры стеклования

Температуру стеклования каучука измеряли с помощью дифференциального сканирующего калориметра согласно ГОСТ Р 55135.

Определяем величину теплового потока в зависимости температуры испытаний и оцениваем характеристические температуры стеклования по полученным кривым.

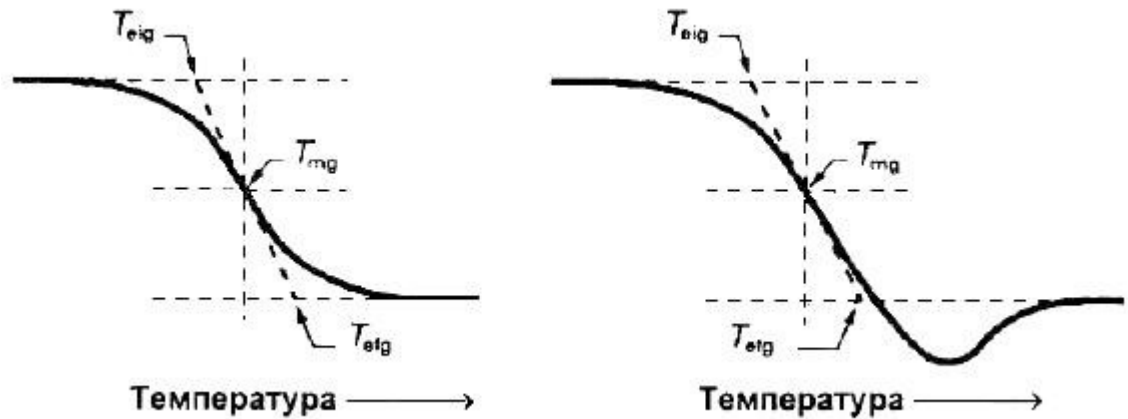


Рисунок 2.3 – Метод определения температуры стеклования по кривой ДСК

2.2.5 Определение вулканизационных характеристик и физико-механических показателей

Вулканизационные характеристики, физико-механические показатели исследуемых каучуков проводили на резиновых смесях и вулканизатах, приготовленных в лабораторном смесителе K1 Mk4 Intermix MIXER (ф. Farrel). Для получения резин резиновые смеси вулканизовали в гидравлическом прессе марки WKP 3000 S (ф. WICKERT). Режим вулканизации протекторных смесей составлял 160 °C, 20 минут, стандартных смесей – 145 °C, 35 минут.

Вулканизационные характеристики резиновых смесей определяли на безроторном вулканометре типа MDR-2000, RPA-2000 ф. Alpha Technologies по ГОСТ Р 54547 при следующих условиях:

Продолжительность выдержки резиновых смесей перед испытанием от 2 до 24 часов при температуре $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$;

Частота колебаний Гц (100 циклов в минуту) – $1,7 \pm 0,1$;

Амплитуда колебаний, ° – $0,50 \pm 0,03$;

Продолжительность испытания, мин. – 30;

Температура испытаний, ° – 160.

За результат принимаем значения вулканизационных характеристик одного образца.

Упруго-прочностные свойства резин определяли по ГОСТ Р 54553. Метод основан на растяжении образцов с постоянной скоростью до разрыва, измеряя при этом силы при заданных условиях, а также в момент разрыва удлинение образца. Для расчетов результатов испытания используют все результаты определений при условии нормального разрыва лопаток. За результат испытания каждого показателя принимают медиану.

Определение твердости по Шору А проводили согласно ГОСТ 263-75. Метод основан на измерении сопротивления резины погружению в нее индикатора.

Эластичность по отскоку определяли на упругомере типа Шоба по ГОСТ 27110-86. Образцы для испытания имели форму шайб с толщиной образцов $(12,5 \pm 0,5)$ мм. Измеряли величину отскока бойка маятника, который падает с заданной высоты на образец.

Определение сопротивления раздира по измерению силы, необходимой для полного раздира указанного образца при разрастании уже имеющегося в образце надреза согласно ГОСТ 262-93. Максимальная сила, приводящая к разрастанию надреза в указанном образце при раздире резины, деленная на толщину образца, причем сила действует, в основном, в направлении, перпендикулярном плоскости надреза. Показатель сопротивления раздиру T_s (кН/м) вычисляли по формуле:

$$T_s = F/d,$$

где F – максимальная сила, Н; d – толщина образца, мм.

Истирание по Шоппер-Шлобаху определяют согласно ГОСТ 23509-79. Метод основан на истирании образца, прижатого к абразивной поверхности вращающегося барабана. Испытуемый образец резины перемещается параллельно оси барабана и вращается вокруг своей оси. За показатели истирания принимают потери объема при истирании (V , мм³), которые рассчитываются по формуле:

$$V = \frac{m}{\rho} \times \frac{80}{m_k},$$

где m – потеря массы испытуемого образца на полном пути истирания, мг; 80 – принятое среднее значение истираемости контрольного образца, мг; ρ – плотность испытуемого образца по ГОСТ 267, г/см³, m_k – потеря массы контрольной резины на полном пути истирания, мг.

Потерю массы образца испытуемого образца (m) и контрольной резины (m_k) вычисляют по формуле:

$$m = m_1 - m_2,$$

где m_1 – масса образца до испытания после притирки, мг; m_2 – масса образца после испытания, мг.

За результат испытания принимают среднеарифметическое значение показателей всех испытуемых образцов.

Сопротивление многократному растяжению при 100 % удлинении определяли по ГОСТ 261-79.

Сопротивление разрастанию трещин испытывали по ГОСТ 9983-74 метод Б. Сущность метода заключается в определении сопротивления разрастанию трещин при испытании на многократный изгиб образцов с проколом.

2.2.6 Определение экструдированности резиновых смесей

Свойства протекторных резиновых смесей при экструзии оценивали с использованием лабораторного экструдера Plastograph EC Plus (L/D 19:10) с головкой типа Гарви (ф. Brabender) в соответствии с ASTM D 2230-96. В таблице 2.10 представлены параметры, при которых проводили испытания.

Таблица 2.10 – Параметры экструдирования исследуемых резиновых смесей

Параметры	Значения
Скорость вращения шнека [об/мин]	30
Температура [°C]:	
Валков на вальцах	50
Цилиндра экструдера	90
Головки Гарви	110

Оценку внешнего вида экструдата по шкалам А, Б проводили в соответствии с методикой ASTM D 2230-96. По шкале А оценивали четыре показателя профиля: усадку и пористость профиля, ребро с острым углом 30°, поверхность, углы и грани (рис.2.4). По шкале Б оценивали качество кромки острого края (рис. 2.5).

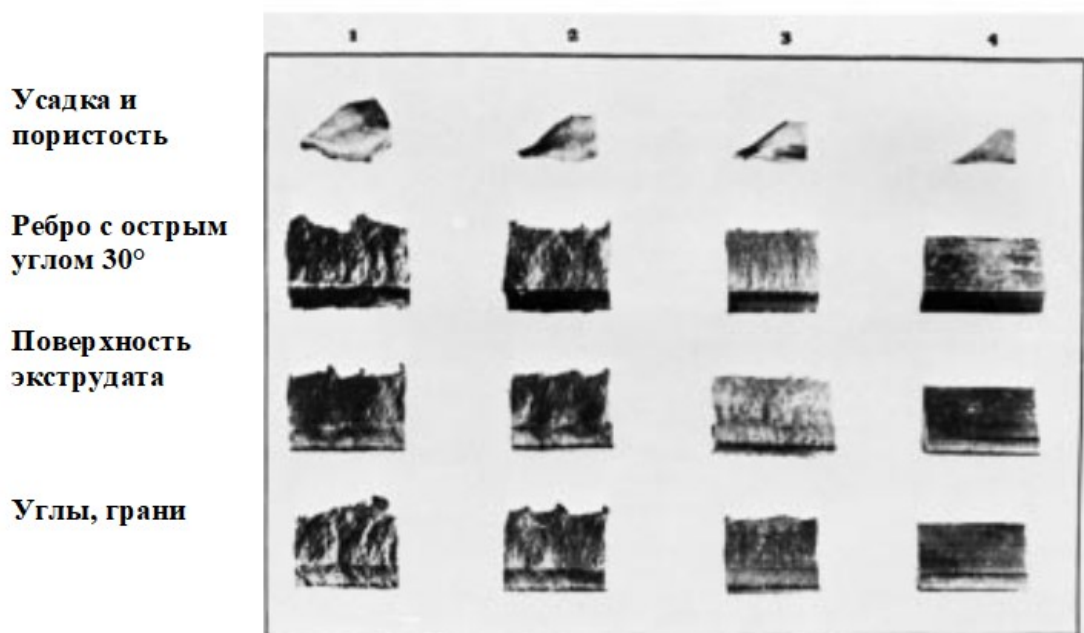


Рисунок 2.4 – Рейтинг внешнего вида качества экструдата по шкале А

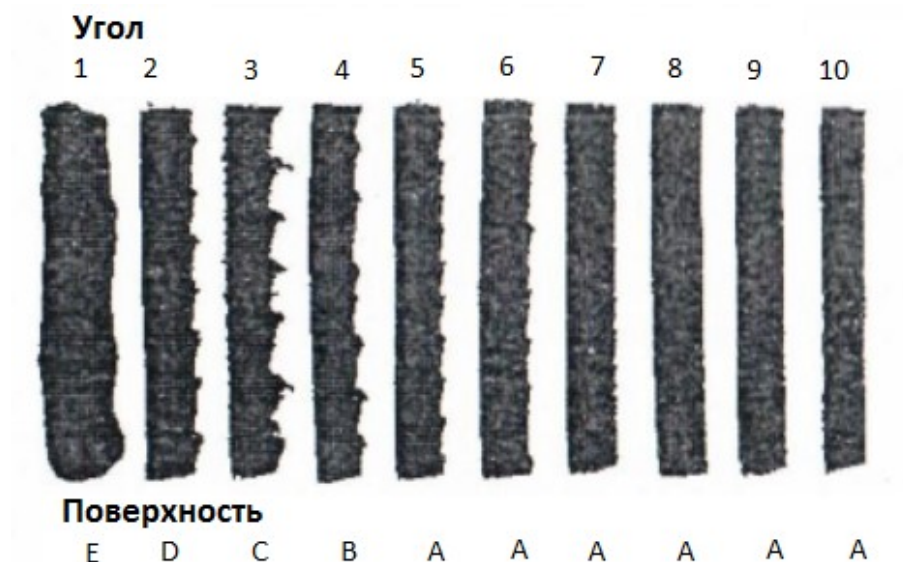


Рисунок 2.5 – Рейтинг внешнего вида качества экструдата по шкале Б

2.2.7 Определение упруго-гистерезисных свойств и динамических показателей вулканизатов

Тангенсы угла механических потерь при различных температурах ($\text{tg } \delta$ при -20°C , $\text{tg } \delta$ при 0°C , $\text{tg } \delta$ при 60°C) определяли с использованием прибора DMA 242 E Artemis (ф. Netzsch) при следующих условиях:

Частота деформации, Гц: 10

Амплитуда динамической деформации, %: 1

Температура испытания, $^\circ\text{C}$: $-40 \div +70$.

Тягово-сцепные характеристики и сопротивление качению определяли на лабораторной установке LAT-100, которая представляет собой многоцелевое устройство, позволяющее оценить важные эксплуатационные свойства шинных резин. Истираемость определяли согласно ИСО 23233.

Математическую обработку результатов эксперимента осуществляли с использованием современных программных обеспечений в среде Excel и Mathcad.

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Рецептурные решения по использованию высоковязкого растворного бутадиен-стирольного каучука ДССК-2560-M27BV в протекторных резинах

Улучшение эксплуатационных характеристик пневматических шин можно достичь за счет рецептурных изменений в протекторной резине. Технические свойства протекторной резины в основном определяются полимерной основой. Как правило рецептура протектора основана на комбинации каучуков: растворного бутадиен-стирольного, изопренового или полибутадиенового. При этом содержание ДССК составляет не менее 70%. Поэтому изменениями структуры и свойств ДССК можно воздействовать на технические свойства резины. Существующие рецептуры, содержащие ДССК-2560-M27, зачастую не удовлетворяет комплексу основных эксплуатационных характеристик. А большее количество ДССК будет ухудшать технологические свойства и износ. В этой связи была предложена модификация полимерной основы протекторной резиновой смеси за счет применения вместо ДССК-2560-M27 каучук высоковязкий ДССК-2560-M27BV.

В соответствии с параметрами технологического процесса получения ДССК-2560-M27 [121,142] в условиях АО «Воронежсинтезкаучук» изготовлены образцы каучука с более высокой вязкостью по Муни и увеличенным содержанием 1,4-*транс* звеньев, предназначенные для улучшения перерабатываемости резиновых смесей. По температуре стеклования опытный образец ДССК-2560-M27BV не отличался от серийного ДССК-2560-M27 (табл.2.1). Значения среднечисловой и среднемассовой молекулярной массы каучука ДССК-2560-M27BV выше, чем у серийного, однако, а полидисперсность ниже. Следствием таких молекулярно-массовых характеристик является ухудшение технологических свойств: вязкости по Муни увеличилась на 10 единиц. Дополнительно были синтезированы высоковязкие каучуки с разными ММХ и

исследованы их свойства. Установлено, что для удовлетворительной перерабатываемости опытного каучука требуются следующие пределы молекулярно-массовых характеристик: $M_w \cdot 10^{-3}$, а.е.м. = 500 ± 50 , $M_w / M_n = 1,9 \pm 0,2$.

На первом этапе проведены исследования резиновых смесей и вулканизатов, приготовленных по стандартной рецептуре ГОСТ Р 54555-2011 [171].

Таблица 3.1 – Вулканизационные характеристики и физико-механические показатели стандартных резиновых смесей и резин (ГОСТ Р 54555-2011)

Наименование показателей	Норма	Серийный ДССК-2560- М27	ДССК-2560- М27ВВ партия 1	ДССК-2560- М27ВВ пар- тия 2
Вулканизационные характеристики, 160 °С × 30 мин.				
Минимальный крутящий момент (ML), дНм	1,6 – 3,3	2,0	2,4	2,3
Максимальный крутящий момент (MH), дНм	10,0 – 18,0	11,2	13,7	13,9
Время начала подвулканизации (ts1), мин.	3,6 – 7,0	5,1	4,1	4,2
Время достижения 50% вулканизации (t' 50), мин	6,7 – 10,5	8,9	8,0	8,0
Время достижения 90% вулканизации (t' 90), мин	12,2 – 20,3	16,9	16,4	16,6
Скорость вулканизации, мин ⁻¹	-	8,4	8,1	8,1
Физико-механические показатели, 145 °С × 35 мин.				
Условное напряжение при удлинении на 100%, МПа	-	1,7	2,8	2,9
Условное напряжение при удлинении на 300%, МПа	н/м 8,8	9,3	13,5	13,6
Условная прочность при растяжении, МПа	н/м 15,0	16,3	18,0	18,5
Относительное удлинение при разрыве, %	н/м 350	460	400	410

На следующем этапе проведены сопоставимые испытания протекторных резиновых смесей для легковых шин, полученных на основе серийного образца ДССК-2560-M27 и ДССК-2560-M27ВВ. В полимерной основе полностью заменяли серийный каучук на опытный. Резиновые смеси изготовлены с использованием лабораторного резиносмесителя K1 Mk4 Intermix MIXER (ф. Farrel) в три стадии (табл. 2.7-2.9).

Опытные каучуки испытывали в разных рецептурах протектора, отличающихся полимерной основой, разным содержанием кремнекислотного наполнителя, технического углерода и мягчителей. Протекторная рецептура ПР1 содержала комбинацию ДССК и изопренового каучука, 86 масс. ч. диоксида кремния (Zeosil 1165MP), 13 масс. ч. технического углерода, 20 масс. ч. масла мягчителя. В протекторе ПР2 использовали каучуки ДССК и полибутадиеновый, 65 масс. ч. Zeosil 1165MP, 5 масс. ч. технического углерода, 6 масс. ч. мягчителя. Рецептура протектора ПР3 отличалась от ПР2 меньшим содержанием Zeosil 1165MP – 55 масс. ч., большим содержанием технического углерода – 15 масс. ч. и отсутствием масла мягчителя.

В табл.3.2 приведены основные параметры процесса резиносмешения и свойства получения резиновых смесей. Процесс смешения на всех стадиях для высоковязкого ДССК характеризуются более высокими температурами. Отмечено, что температура выгрузки резиновых смесей на основе ДССК-2560-M27ВВ выше на 4-5 градусов относительно серийного образца ДССК. Однако общая затраченная энергия существенно не отличается, несмотря что опытные образцы имеют более высокие значения молекулярной массы и узкое ММР. При исследовании для ПР3 температуры выгрузки были ниже чем для остальных опытов ПР1, ПР2 и серийного. В тоже время наблюдали улучшение диспергирования наполнителя для протекторных резиновых смесей ПР1 и ПР2, который оценивали по модулю G' при 1% деформации и эффекту Пейна. В связи с тем, что вязкость опытного каучука превышает показатель серийного (табл.2.1), данная тенденция прослеживается и для показателя вязкости по Муни резиновых смесей на их основе: данный показатель увеличился на $7 \div$

40 единиц, по сравнению с серийным в зависимости от дозировок наполнителя и мягчителя - ПР1, ПР2, ПР3 (табл. 3.2).

Таблица 3.2 – Основные параметры резиносмешения и свойства резиновых смесей на основе исследуемых каучуков

Наименование показателей	Серийный ДССК-2560-M27 (ПР1)	ДССК-2560-M27BV		
		ПР1	ПР2	ПР3
Параметры резиносмещения				
Температура резиновых смесей при выгрузке, °С:				
1 стадия	148	155	154	145
2 стадия	145	150	150	140
3 стадия	100	105	105	102
Энергия затраченная на процесс смешения, кВт/ч:				
1 стадия	0,70	0,72	0,72	0,71
2 стадия	0,43	0,48	0,46	0,47
3 стадия	0,23	0,26	0,24	0,22
Пласто-эластические свойства резиновых смесей, MV 2000				
Вязкость по Муни резиновых смесей ML1+4 (100 °С), ед. Муни	36	45	75	68
Площадь под релаксационной кривой, усл.ед. Муни/сек	477	842	864	1032
Вязкоупругие свойства резиновых смесей, RPA 2000				
G' при 1% деформации, кПа	143	131	200	302
Эффект Пейна, кПа	105	87	102	277

Технологичность протекторных резиновых смесей при экструзии оценивали с использованием лабораторного экструдера Brabender Plastograph EC Plus (L/D 19:10) с головкой типа Гарви. Как видно из полученных данных (табл.3.3, рис.3.1) исследуемые экструдаты имеют близкие баллы шприцуемости.

Таблица 3.3 – Оценка качества экструдатов

Параметры	Серийный ДССК-2560-М27 (ПР1)	ДССК-2560-М27ВВ	
		ПР1	ПР2
Шкала А	4-4-4-3	3-4-4-3	3-4-4-3
Шкала Б	8А	8А	8А



Рисунок 3.1 – Фотографии экструдатов протекторных резиновых смесей на основе ДССК-2560-М27 и ДССК-2560-М27ВВ

Из таблицы 3.4 следует, что вулканизационные характеристики для опытной резиновой смеси ПР1 существенно не отличаются от показателей серийного. Наблюдали относительно серийного образца для резиновых смесей на основе ДССК-2560-М27ВВ увеличение стойкости к преждевременной вулканизации при некотором увеличении общей скорости вулканизации относительно серийного образца. Несмотря на отличия в значениях вязкость по Муни исследуемых каучуков минимальные и максимальные крутящие моменты у этих образцов практически одинаковые. Это объясняется улучшением реологических характеристик высоковязкого каучука при более высокой температуре (160 °С) по сравнению с температурой вискозиметра Муни (100 °С).

Таблица 3.4 – Вулканизационные характеристики протекторных резиновых смесей на основе опытного и серийного (160 °С)

Наименование показателей	Серийный ДССК-2560-M27 (ПР1)	ДССК-2560-M27ВВ		
		ПР1	ПР2	ПР3
Минимальный крутящий момент (ML), дНм	1,4	1,4	2,5	2,2
Максимальный крутящий момент (MH), дНм	12,3	11,8	13,5	12,9
Время начала подвулканизации (ts1), мин.	1,2	1,7	2,3	1,9
Время достижения 25% вулканизации (t' 25), мин	3,2	3,1	3,2	3,7
Время достижения 50% вулканизации (t' 50), мин	4,3	3,9	4,1	5,2
Время достижения 90% вулканизации (t' 90), мин	9,3	9,3	12,2	13,4
Скорость вулканизации, мин ⁻¹	12,34	13,16	10,10	8,70

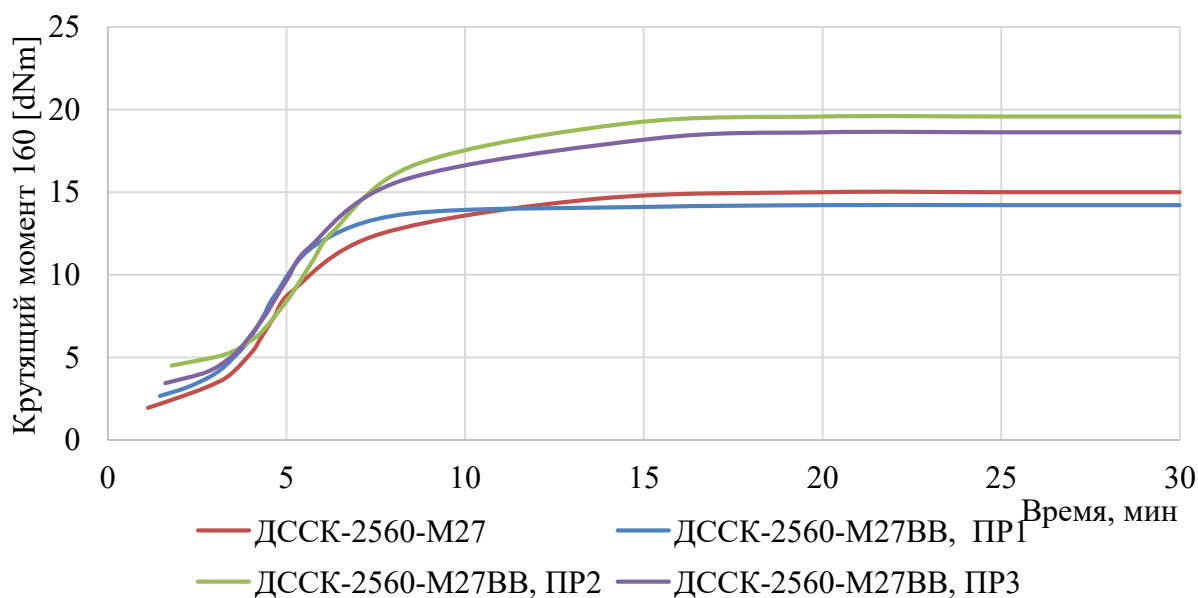


Рисунок 3.2 – Вулканизационные характеристики резиновых смесей (RPA 2000, 160 °С)

В таблице 3.5 представлены результаты физико-механических испытаний опытных каучуков ДССК-2560-М27ВВ.

Таблица 3.5 – Физико-механические показатели протекторных резин на основе серийного и опытного ДССК-2560-М27ВВ

Наименование показателей	Серийный ДССК-2560-М27 (ПР1)	ДССК-2560-М27ВВ		
		ПР1	ПР2	ПР3
Условное напряжение при удлинении на 100%, МПа	2,3	2,3	2,2	2,0
Условное напряжение при удлинении на 300%, МПа	9,1	11,1	12,8	9,7
Условная прочность при растяжении, МПа	16,1	17,2	16,9	17,0
Относительное удлинение при разрыве, %	500	450	380	500
Твёрдость по Шору А, усл.ед.	63	62	64	56
Эластичность по отскоку при 23°C, %	14	17	16	28
Эластичность по отскоку при 70°C, %	31	36	43	46
Потеря объема при истирании по Шоппер-Шлобаху, мм ³	85	89	88	93
Сопротивление раздиру, кН/м	74	71	53	75
Сопротивление многократному растяжению при 100% деформации, тыс. циклов	247,6	236,3	>288,0	>288,0
Увеличение температуры при сжатии Δt_s , °C	36	31	30	40
Стойкость к тепловому старению				
Коэффициент теплоустойчивости при 100 °C по условной прочности при растяжении	0,53	0,49	0,49	0,47
Коэффициент старения при 100 °C × 72 часа по условной прочности при растяжении	0,85	0,97	0,89	0,96

Установлено улучшение упруго-прочностных показателей при использовании в полимерной основе ДССК-2560-М27ВВ. Отмечено улучшение прочностных свойств до 8% и стойкости к тепловому старению на 5%.

По усталостной выносливости отмечено некоторое для протекторных резин ПР1 и улучшение для рецептов ПР2, ПР3. Отмечено некоторое снижение износостойкости для опытных резин, связанное в том числе с пониженным содержанием наполнителя для ПР2, ПР3.

В таблице 3.6 приведены данные упруго-гистерезисных свойств вулканизатов. Наблюдали снижение механических потерь $\text{tg } 60^\circ\text{C}$ при 10% деформации, полученного с прибора RPA 2000, для резин на основе ДССК-2560-М27ВВ, что подтверждается результатами испытаний $\text{tg } \delta$ при $+60^\circ\text{C}$ на приборе DMA.

Известно [9,147], что по $\text{tg } \delta$ при 0°C , характеризует сцепление с мокрой дорогой. Установлено, что применение опытного каучука ДССК-2560-М27ВВ улучшает сцепные характеристики шины, оцененные по изменению $\text{tg } \delta$ разных температурах (рис.3.3).

Таблица 3.6 – Упруго-гистерезисные свойства вулканизатов

Наименование показателей	Серийный ДССК-2560-М27 (ПР1)	ДССК-2560-М27ВВ		
		ПР1	ПР2	ПР3
$\text{tg } \delta$ при -20°C	0,736	0,686	0,607	0,737
$\text{tg } \delta$ при 0°C	0,423	0,499	0,624	0,515
$\text{tg } \delta$ при 60°C	0,150	0,137	0,140	0,140
$\text{tg } \delta_{\text{max}}$	0,776	0,795	0,776	0,824
T_g при $\text{tg } \delta_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	-17	-14	-11	-14
Модуль E' при -20°C , МПа	106	137	167	102
$\text{Tan } \delta$ 60°C при 10% деформации, по данным RPA 2000	0,163	0,133	0,121	0,103

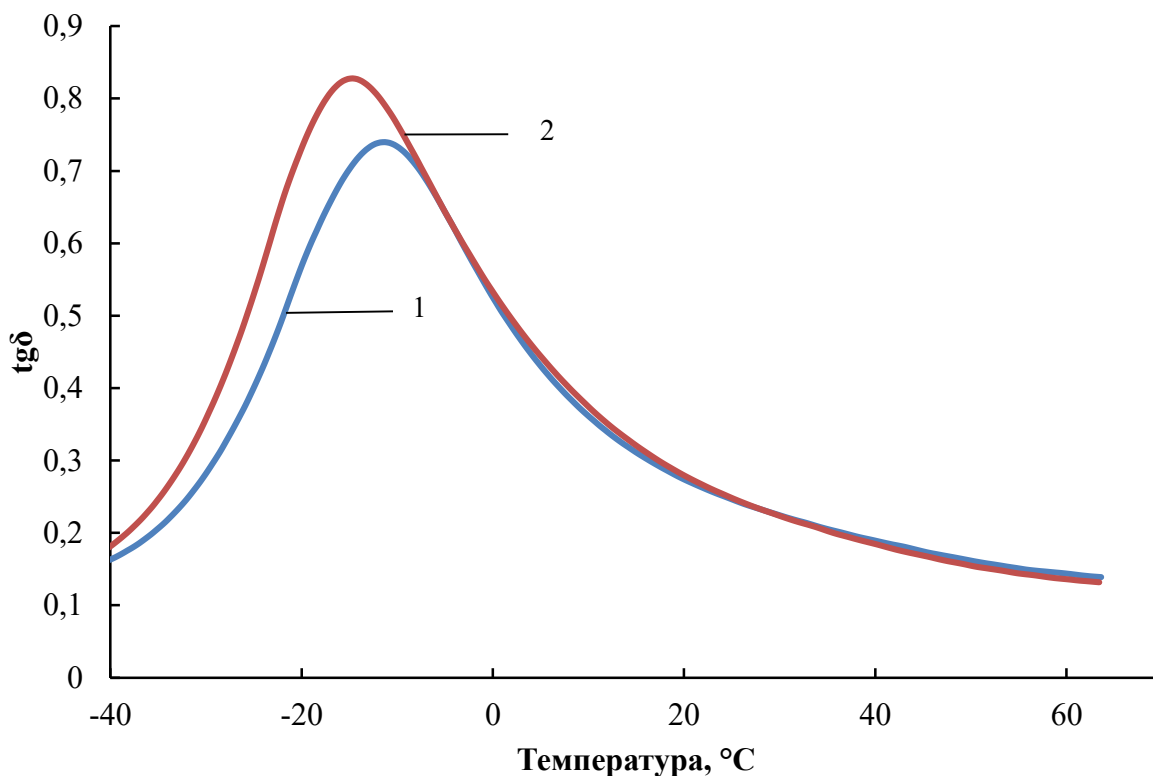


Рисунок 3.3 – Зависимость $\text{tg}\delta$ от температуры испытаний: 1 – ДССК-2560-М27; 2 – ДССК-2560-М27ВВ для рецепта ПР1

Исследования эксплуатационных характеристик проводили на лабораторной установке LAT-100, позволяющей оценить комплекс сцепных характеристик на разной дорожной поверхности, износостойкости и сопротивлению качению. Полученные результаты на данной установке хорошо коррелируются со стендовыми и дорожными испытаниями шин [165,166].

Для анализа эксплуатационных характеристик шин применяли методику рейтинговой оценки, которая заключалась в сопоставлении показателей относительно эталона, значение которого приравнивали к 100 %. Показатели рейтинга в процентах, превышающие 100 % указывают на положительный эффект, ниже 100 % - на ухудшение свойств. Так, например, рейтинг показателя сопротивлению качению резины П1 105,9 (табл. 3.7) означает улучшение на 5,9 % данного показателя, а не абсолютное увеличение значения сопротивления качению (что является отрицательным эффектом).

Для оценки сопротивления качению были выбраны следующие контрольные точки: нагрузка (в Н) 20, 60, 100 и скорость (км/ч) 2, 9, 20 [165]. По результату испытаний сопротивления качению (табл. 3.7, 3.8) наблюдали некоторое улучшение данного показателя для опытного каучука ДССК-2560-M27BV.

Таблица 3.7 – Рейтинг (%) сопротивления качению протекторной резины ПР1 на основе ДССК-2560-M27BV

Средний рейтинг улучшения, %	Нагрузка (Н)	Скорость (км/ч)								
		5	10	15	20	25	30	35	40	45
105	20	105,9	105,5	105,3	105,2	105	104,9	104,8	104,8	104,7
	40	106,6	105,8	105,3	105	104,8	104,6	104,4	104,2	104,1
	60	106,9	105,9	105,3	104,9	104,6	104,4	104,1	103,9	103,8
	80	107,2	106	105,4	104,9	104,5	104,2	103,9	103,7	103,5
	100	107,4	106,1	105,4	104,8	104,4	104,1	103,8	103,6	103,3
	120	107,6	106,2	105,4	104,8	104,4	104,0	103,7	103,4	103,2
	140	107,7	106,2	105,4	104,8	104,3	103,9	103,6	103,3	103,1
	160	107,9	106,3	105,4	104,7	104,2	103,8	103,5	103,2	103,0
	180	108	106,3	105,4	104,7	104,2	103,8	103,4	103,1	102,9

Таблица 3.8 – Рейтинг (%) сопротивления качению протекторной резины ПР2 на основе ДССК-2560-M27BV

Средний рейтинг улучшения, %	Нагрузка (Н)	Скорость (км/ч)								
		5	10	15	20	25	30	35	40	45
103	20	109,2	110,0	110,5	110,8	111,1	111,3	111,5	111,6	111,8
	40	108,7	107,9	107,4	107,1	106,8	106,6	106,4	106,3	106,1
	60	108,5	106,7	105,7	105	104,4	103,9	103,5	103,2	102,9
	80	108,3	105,9	104,5	103,5	102,7	102,1	101,6	101,1	100,7
	100	108,2	105,2	103,5	102,3	101,4	100,7	100,1	99,5	99,0
	120	108,1	104,7	102,8	101,4	100,4	99,5	98,8	98,2	97,7
	140	108,0	104,3	102,1	100,6	99,5	98,6	97,8	97,1	96,6
	160	107,9	103,9	101,6	100,0	98,8	97,8	96,9	96,2	95,6
	180	107,9	103,6	101,1	99,4	98,1	97,1	96,2	95,4	94,8

Сцепные характеристики на мокрой поверхности определяли при постоянной нагрузке на образец и скорости при различных температурах. В таблице 3.9 представлены данные по результатам испытаний. Согласно полученным данным наблюдали улучшение для ДССК-2560-M27BV по сцеплению с мокрой дорогой. Следует отметить, что оценку данного показателя проводили в диапазоне температур 15-45°C для летних резин [51].

Таблица 3.9 – Рейтинг (%) сцепления с мокрой поверхностью в зависимости от температуры

Температура	Серийный ДССК-2560-M27 ПР1	ДССК-2560-M27BV ПР1	ДССК-2560-M27BV ПР2
0	100	98,79	95,73
5	100	97,68	98,22
10	100	97,15	99,58
15	100	99,19	100,77
20	100	102,77	102,78
25	100	103,9	103,59
30	100	105,57	105,21
35	100	105,8	105,65
40	100	106,59	106,94
45	100	108,97	112,1
50	100	112,97	118,18
55	100	117,63	125,25
60	100	123,0	133,39
Рейтинг улучшения	100	105	105

Проведено испытание образцов ДССК-2560-M27BV по показателю сцепление с обледенелой дорогой (табл. 3.10). Оценка сцепления с обледенелой поверхностью проводили, измеряя силу трения при различной нагрузке и постоянной скоростью [51]. Из полученного результата следует, что образцы ДССК-2560-M27BV обладают более лучшими сцепными характеристиками на обледенелой поверхности дороги.

Таблица 3.10 – Рейтинг (%) коэффициента силы трения на обледенелой дороге

Нагрузка (Н)	Серийный ДССК-2560-М27 ПР1	ДССК-2560-М27ВВ ПР1	ДССК-2560-М27ВВ ПР2
5	100	93,3706	104,6756
10	100	94,7837	105,1578
15	100	96,2182	105,6423
20	100	97,6744	106,129
25	100	99,1526	106,618
30	100	100,6532	107,1092
35	100	102,1765	107,6026
40	100	103,7229	108,0984
45	100	105,2927	108,5964
50	100	106,8862	109,0967
55	100	108,5039	109,5993
60	100	110,146	110,1043
65	100	110,813	110,6115
70	100	110,5052	111,1211
75	100	112,223	111,6331
80	100	113,9668	112,1474
85	100	112,3432	112,6374
90	100	113,2837	113,4678
95	100	112,228	115,1365
100	100	113,6744	110,7263
105	100	112,1526	109,2645
110	100	110,6532	109,4365
115	100	112,1765	108,2653
120	100	109,728	108,0354
125	100	109,297	108,7254
130	100	109,6537	109,2534
135	100	108,7452	109,5398
140	100	110,357	110,1265
145	100	111,4352	110,2364
150	100	113,2846	111,1726
Средний рейтинг 25-100Н, %	100	108	110

С помощью массива данных, полученных на лабораторной установке LAT-100, была построена диаграмма рейтинговой оценки прогнозируемых

эксплуатационных свойств (рис. 3.4). Установлено, что важнейшие эксплуатационные характеристики: сопротивление качению и сцепление с влажной дорогой, улучшаются с введением ДССК-2560-M27BV в состав протекторных резин.

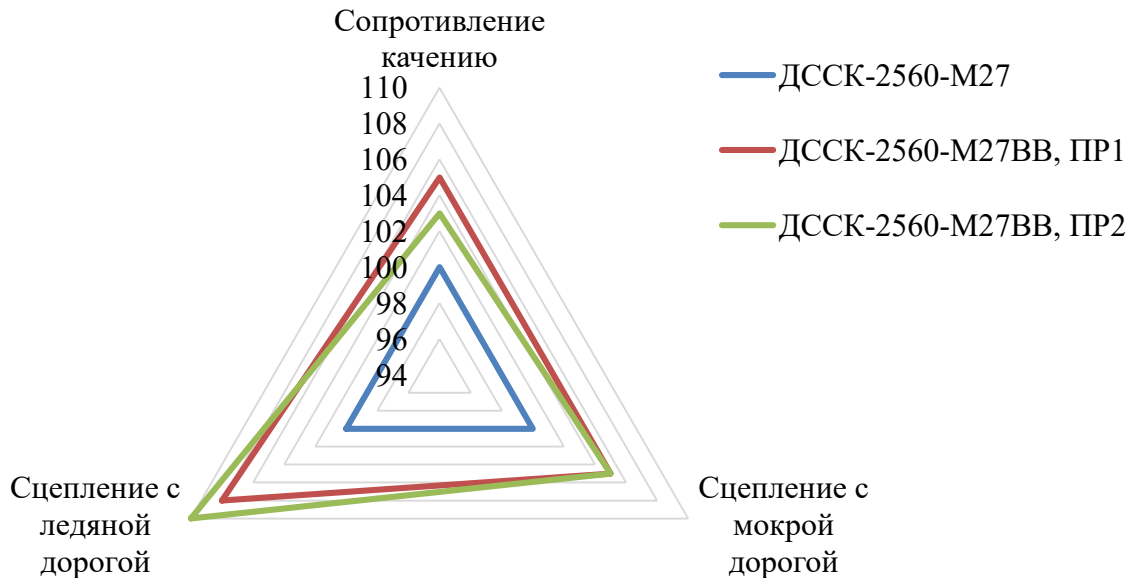


Рисунок 3.4 – Диаграмма рейтинговой оценки эксплуатационных свойств протекторных резин

3.2 Рецепттурные решения по использованию каучука ДССК-4040-M27 в протекторных резинах

В протекторных резинах шифров ПР1, ПР2 в качестве полимерной основы взамен ДССК-2560-M27 использовали каучук с высоким содержанием стирольных звеньев ДССК-4040-M27, технические характеристики которого представлены в табл.2.2. Технологические свойства резиновых смесей зависят от ММР каучука, например, чем шире ММР, тем лучше обрабатываемость на технологическом оборудовании [4,8,111]. В связи с тем, что серийный каучук ДССК-2560-M27 и опытный каучук ДССК-4040-M27 отличаются ММР (табл. 2.2), а именно высокостирольный каучук имеет более узкое ММР, наблюдалось

различия в технологических свойствах (табл.3.12). Более низкое значение температуры стеклования опытного каучука по сравнению с серийный обусловлено также особенностью микроструктуры будет оказывать влияние на сцепные характеристики. Анализ опытных партий каучуков подтвердил, что содержание стирола составляет 38-40%. При этом ДССК-4040-M27 отличается от серийного образца ДССК значительным снижением 1,2-звеньев, что обуславливает изменение технологических свойств резиновых смесей и физико-механических показателей вулканизатов.

Исследование опытного каучука ДССК-4040-M27 проводили в сравнении с серийной маркой ДССК-2560-M27 в стандартной рецептуре ГОСТ Р 54555-2011 (табл.2.3), модельной протекторной рецептуре (табл.2.6).

Резиновые смеси на основе исследуемых каучуков изготавливали в лабораторном резиносмесителе по соответствующим режимам: стандартная резиновая смесь – табл.2.4 – 2.5 [171], протектора – табл.2.7 – 2.9.

Анализ вулканизационных характеристик резиновых смесей (табл. 3.11) показал, что все исследуемые образцы соответствуют нормам контроля. значения между исследуемыми образцами. Для резиновых смесей на основе высокостирольного ДССК установлено некоторое увеличение максимального крутящего момента, индукционного периода вулканизации, обуславливающего стойкость к скорчингу, а также сокращение времени достижения оптимума вулканизации и увеличение общей скорости вулканизации в среднем на 12,5%.

Применение высокостирольного ДССК в стандартной рецептуре резиновых смесей обусловлено лучшими упруго-прочностными показателями резин на их основе: увеличение модуля при растяжении на 300%, условной прочности при растяжении, относительное удлинение при разрыве (табл.3.11).

Таблица 3.11 – Вулканизационные характеристики и физико-механические показатели стандартных резиновых смесей и резин (ГОСТ Р 54555-2011)

Наименование показателя	Норма	Серийный ДССК-2560-М27	ДССК-4040-М27 партия 1	ДССК-4040-М27 партия 2
Вулканизационные характеристики, 160 °С × 30 мин.				
Минимальный крутящий момент (ML), дНм	1,6 – 3,3	2,0	2,0	2,1
Максимальный крутящий момент (MH), дНм	10,0 – 18,0	11,2	13,2	12,8
Время начала подвулканизации (ts1), мин.	3,6 – 7,0	5,1	5,8	6,1
Время достижения 50% вулканизации (t' 50), мин	6,7 – 10,5	8,9	9,5	9,6
Время достижения 90% вулканизации (t' 90), мин	12,2 – 20,3	16,9	16,2	15,7
Скорость вулканизации, мин ⁻¹	-	8,4	9,61	10,41
Физико-механические показатели, 145 °С × 35 мин.				
Условное напряжение при удлинении на 300%, МПа	н/м 8,8	9,3	10,2	9,6
Условная прочность при растяжении, МПа	н/м 15,0	16,3	19,3	19,2
Относительное удлинение при разрыве, %	н/м 350	460	520	530

Продолжением исследования стало изготовление резиновых смесей по рецептуре беговой части протектора по трехстадийному режиму смешения (табл. 2.7 – 2.9).

При одинаковом уровне вязкости по Муни исходных каучуков (табл.2.2) вязкость по Муни резиновых смесей на основе ДССК-4040-М27 (табл.3.12) возрастает на 7 ед. для состава ПР1 и на 27 ед. – ПР2. Для ДССК-4040-М27 состава ПР2 установлено завышенное значение площади под кривые релаксации, что также обусловлено повышенной жесткости и как следствие большим временем релаксации. Данная тенденция прослеживается и при исследовании

вязкоупругих характеристик на приборе RPA 2000. Модуль G' при 1% деформации самый высокий для этого образца.

Таблица 3.12 – Пласто-эластические свойства резиновых смесей и вулканизационные характеристики протекторных резиновых смесей на основе опытного и серийного ДССК (160 °С)

Наименование показате- лей	Серийный ДССК-2560- М27 (ПР1)	ДССК-4040- М27 партия 1	ДССК-4040- М27 партия 2	ДССК-4040- М27
		ПР1		ПР2
Пласто-эластические свойства резиновых смесей, MV 2000				
Вязкость по Муни рези- новых смесей ML1+4 (100 °С), ед. Муни	36	44	44	64
Площадь под релаксаци- онной кривой, усл.ед. Муни/сек	477	498	500	922
Вязкоупругие свойства резиновых смесей, RPA 2000				
G' при 1% деформации, кПа	143	148	153	168
Эффект Пейна, кПа	105	108	111	88
Вулканизационные характеристики (160 °С × 30 мин.)				
Минимальный крутящий момент (ML), дНм	1,4	1,6	1,5	2,1
Максимальный крутя- щий момент (MH), дНм	12,3	11,3	11,2	12,7
Время начала подвулка- низации (ts1), мин.	1,2	1,6	1,8	2,9
Время достижения 25% вулканизации (t' 25), мин	3,2	2,9	3,0	3,2
Время достижения 50% вулканизации (t' 50), мин	4,3	3,7	3,6	4,1
Время достижения 90% вулканизации (t' 90), мин	9,3	8,0	8,1	10,9
Скорость вулканизации, мин ⁻¹	12,34	15,63	15,87	12,50

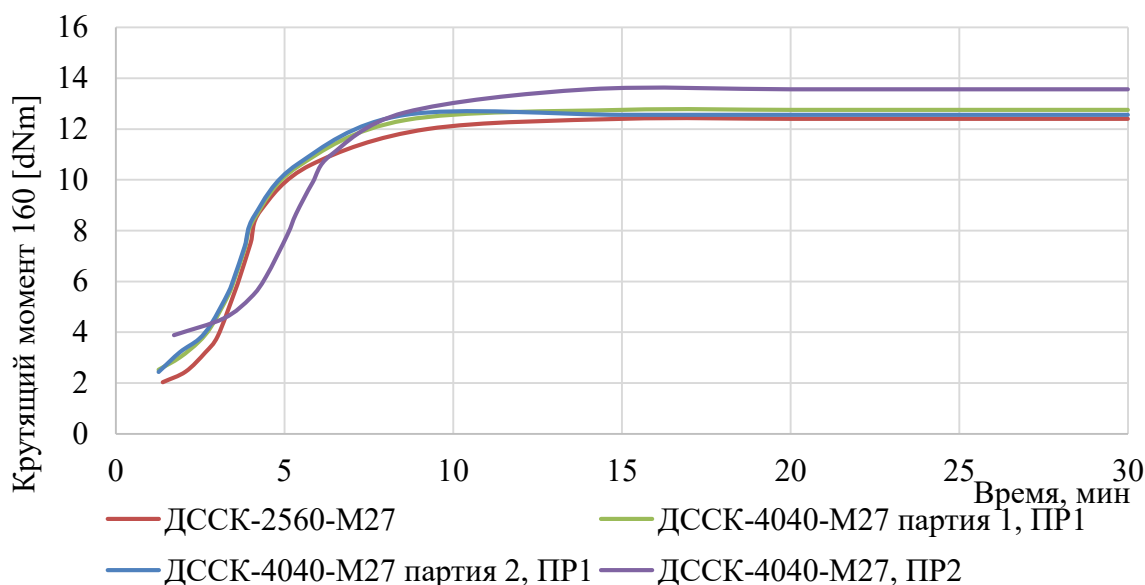


Рисунок 3.5 – Вулканизационные характеристики резиновых смесей (RPA 2000, 160 °C)

Анализ пласто-эластических свойств резиновых смесей установил, что применение ДССК-4040-М27 будет ухудшать перерабатываемость, что скажется на худших упруго-прочностных свойствах. В тоже время эффект Пейна для резиновых смесей ПР2 значительно ниже, чем серийный и опытные ПР1. Эффект Пейна, характеризует в резиновых смесях наличие связей между частицами наполнителя в полимере и интенсивность взаимодействия между частицами наполнителя.

Наблюдали для резиновых смесей на основе высокостирольного ДССК состава ПР2 некоторое увеличение максимального крутящего момента, индукционного периода вулканизации. В то время как для ДССК-4040-М27 ПР1 сокращается время достижения оптимума вулканизации и увеличивается общая скорость вулканизации.

Анализ качества экструдатов, полученных на лабораторном экструдере, показал близкие значения по сумме баллов для резиновой смеси ПР1 по сравнению с серийным образцом (табл.3.13). В то время как для ПР2 наблюдали некоторое ухудшение шприцуемости.

Таблица 3.13 – Оценка качества экструдатов

Параметры	Серийный ДССК-2560- М27 (ПР1)	ДССК-4040-М27 партия 1	ДССК-4040-М27 партия 2	ДССК-4040- М27
		ПР1		ПР2
Шкала А	4-4-4-3	4-4-4-3	4-4-4-3	3-4-4-3
Шкала Б	8А	8А	8А	7А



Серийный ДССК-2560-М27, ПР1



ДССК-4040-М27 партия 1, ПР1



ДССК-4040-М27 партия 2, ПР1



ДССК-4040-М27, ПР2



Рисунок 3.6 – Фотографии экструдатов протекторных резиновых смесей на основе ДССК-2560-М27 и ДССК-4040-М27

При анализе физико-механических свойств (табл.3.14) установлено, что введение ДССК-4040-М27 в протекторную резиновую смесь шифра ПР1 обуславливает повышение модулей при растяжении, условной прочности при растяжении на 12%, сопротивление раздиру на 28%.

Таблица 3.14 – Физико-механические показатели протекторных резин на основе серийного и опытного ДССК

Наименование показателей	Серийный ДССК-2560-М27 (ПР1)	ДССК-4040-М27 партия 1	ДССК-4040-М27 партия 2	ДССК-4040-М27
		ПР1		ПР2
Условное напряжение при удлинении на 100%, МПа	2,3	2,2	2,1	2,0
Условное напряжение при удлинении на 300%, МПа	9,1	9,3	9,1	11,2
Условная прочность при растяжении, МПа	16,1	18,0	18,6	15,9
Относительное удлинение при разрыве, %	500	530	550	390
Твёрдость по Шору А, усл.ед.	63	67	67	62
Эластичность по отскоку при 23°C, %	28	23	22	20
Эластичность по отскоку при 70°C, %	31	32	32	41
Потеря объема при истирании по Шоппер-Шлобаху, мм ³	85	107	109	99
Сопротивление раздиру, кН/м	74	96	92	72
Сопротивление многократному растяжению при 100% деформации, тыс. циклов	247,6	>288,0	287,4	261,0
Сопротивление разрастанию трещин, тыс. циклов	63,9	78,9	75,9	63,9
Стойкость к тепловому старению				
Коэффициент теплостойкости при 100 °С по условной прочности при растяжении	0,53	0,56	0,54	0,55
Коэффициент старения при 100 °С × 72 часа по условной прочности при растяжении	0,85	0,90	0,87	0,87

Отмечено некоторое ухудшение эластичности по отскоку при нормальных условиях и одинаковый уровень при повышенной температуре. При исследовании на износостойкость опытные протекторные резины уступали серийному образцу. Следует отметить, что высокостирольный каучук обеспечивает увеличение сопротивления разрастанию трещин резин на их основе.

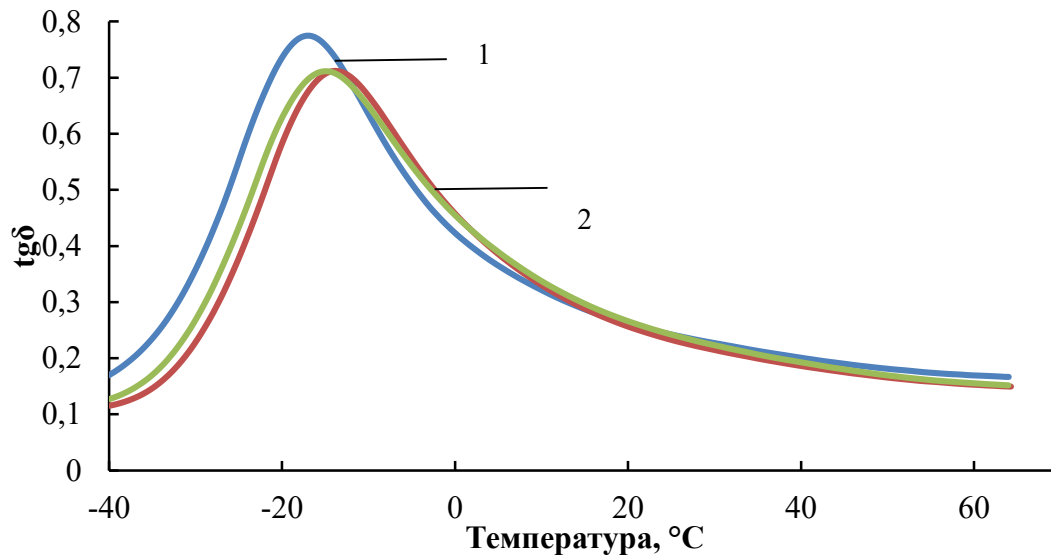
Испытания ДССК-4040-M27 в резине ПР2 с меньшим содержанием кремнекислотного наполнителя и мягчителя показало некоторое снижение комплекса физико-механических показателей за исключением показателя износостойкость.

При исследовании свойств резин в условиях повышенных температур установлено, что резина ПР1 на основе ДССК-4040-M27 характеризуется лучшей теплостойкостью и сопротивлению тепловому старению. Несмотря на заниженное значение показателей прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве для резин ПР2 по сравнению с серийным образцом отмечены высокие коэффициенты теплостойкости.

Анализ упруго-гистерезисных свойств резин на основе опытного каучука показал, что увеличение содержания стирольных звеньев позволяет улучшить $\text{tg } \delta$ при 0°C (табл.3.15), коррелирующий с сцеплением с мокрой дорогой. Для прогноза сопротивления качению шины во время эксплуатации принято оценивать $\text{tg } \delta$ при 60°C . Считается [4,147], что чем тангенс потерь ниже, тем меньше потери на качение. Установлено, что опытные резины на основе ДССК-4040-M27 не уступают серийному образцу ДССК-2560-M27. Обобщенные зависимости по значениям $\text{tg } \delta$ при разных температурах приведены на рис. 3.7. Видно, что при пониженных температурах резины на основе ДССК-4040-M27 уступает серийному, поэтому каучук не рекомендовано применять для зимних шин. При 0°C значения $\text{tg } \delta$ несколько выше, при нормальных условиях практически одинаковы.

Таблица 3.15 – Упруго-гистерезисные свойства вулканизатов

Наименование показателей	Серийный ДССК-2560- М27 (ПР1)	ДССК-4040- М27 партия 1	ДССК-4040- М27 партия 2	ДССК-4040- М27
		ПР1		ПР2
$\text{tg } \delta$ при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$	0,736	0,583	0,628	0,531
$\text{tg } \delta$ при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$	0,423	0,456	0,455	0,679
$\text{tg } \delta$ при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$	0,150	0,154	0,156	0,154
$\text{tg } \delta_{\text{max}}$	0,776	0,712	0,712	0,821
T_g при $\text{tg } \delta_{\text{max}}$, $^{\circ}\text{C}$	-17	-14	-15	-9
Модуль E' при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, МПа	106	174	143	209
$\text{Tan } \delta$ $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ при 10% деформации, по данным RPA 2000	0,163	0,159	0,163	0,140

Рисунок 3.7 – Зависимость $\text{tg } \delta$ от температуры испытаний: 1 – ДССК-2560-М27; 2 – ДССК-4040-М27, ПР1

Дополнительно проведены испытания по показателю сцепления с мокрой дорогой на лабораторной установке LAT-100. Из результатов, приведенных в табл. 3.16 следует, что протекторные резины на основе опытных каучуков обладают лучшими сцепными характеристиками: рейтинг улучшения составляет на 6-9%.

Таблица 3.16 – Рейтинг (%) сцепления с мокрой поверхностью в зависимости от температуры

Температура	Серийный ДССК-2560-M27 (ПР1)	ДССК-4040-M27 партия 1	ДССК-4040-M27 партия 2
0	100	110.5	111.7
5	100	109.1	112.6
10	100	109.9	112.1
15	100	108.4	111.6
20	100	107.7	110.6
25	100	106.9	109.6
30	100	106.2	108.7
35	100	105.5	107.8
40	100	104.8	106.9
45	100	104.1	106.1
50	100	103.2	105.7
55	100	103.1	104.4
60	100	102.0	103.8
Рейтинг улучшения	100	106	109

Сопоставительный анализ результатов испытания высокостирольного каучука в рецептурах протекторных резин разных шифров показал, что его применение обуславливает удовлетворительные технологические свойства, улучшенные физико-механические показатели и упруго-гистерезисные свойства вулканизатов, но некоторое ухудшение износостойкости. Для улучшения показателя сопротивления истиранию предложены рецептурно-технологические решения по использованию комбинации опытных каучуков ДССК-4040-M27 и ДССК-2560-M27ВВ.

Протекторные резиновые смеси легковых радиальных шин в качестве полимерной основы содержат комбинацию каучуков СКИ-3 и ДССК, каждый из которых отвечает за важный комплекс технологических и эксплуатационных свойств. СКИ-3 обеспечивает в резинах хорошие прочностные показатели, истирание, эластичность по отскоку. В то время как ДССК обеспечивает в резинах лучшие динамические свойства резин, низкая усадка резиновых смесей, более высокая износостойкость и отличная морозостойкость.

Таблица 3.17 – Значения температуры стеклования для исследуемых каучуков и их смесей

Наименование образцов	Индивидуальные каучуки				Смеси каучуков			
	T _g , °C		C _p , Дж/г*К		T _g , °C		C _p , Дж/г*К	
	T _{g1}	T _{g2}	C _{p1}	C _{p2}	T _{g1}	T _{g2}	C _{p1}	C _{p2}
СКИ-3	-60,3	-	0,531	-	-	-	-	-
ДССК-2560-M27	-24,6	10,0	0,508	0,025	-	-	-	-
ДССК-2560-M27BV	-26,4	12,0	0,489	0,036	-	-	-	-
ДССК-4040-M27	-28,0	9,6	0,407	0,015	-	-	-	-
Смесь ДССК-2560-M27 + СКИ-3	-	-	-	-	-61,1	-21,9	0,200	0,193
Смесь ДССК-2560-M27BV + СКИ-3	-	-	-	-	-60,2	-23,4	0,170	0,181
Смесь ДССК-4040-M27 + СКИ-3	-	-	-	-	60,8	-23,2	0,190	0,291

Для обоснования влияния замены ДССК-2560-M27 на ДССК-2560-M27BV и ДССК-4040-M27 проведены исследования температурных переходов в индивидуальных каучуках и их смесях.

В протекторных резинах легковых шин полимерная основа представлена в комбинации каучуков СКИ-3 : ДССК = 30 : 70 масс.ч. На лабораторных вальцах получены экспериментальные образцы смесей каучуков ДССК-2560-M27 (ДССК-2560-M27BV, ДССК-4040-M27) : СКИ-3 = 70 : 30 масс.ч. Температурные переходы определяли с помощью ДСК для индивидуальных каучуков и смеси каучуков (табл. 3.17, Приложение В).

Анализ данных табл. 3.17 показал, что при замене ДССК-2560-M27 на ДССК-2560-M27BV или ДССК-4040-M27 в двухфазной системе СКИ-3 + ДССК сближаются температуры стеклования, что обуславливает лучшие релаксационные свойства.

Известно [21, 61], что по T_g каучуков трудно сделать однозначное заключение о фазовой структуре резины при эксплуатации, а тем более при переработке. Однако, слабая [60] или сильная [67] вулканизация позволяет затормозить и даже устранить изменение фазовой структуры (в основном, разделение фаз) при охлаждении образцов. Оцененная по величинам T_g фаз структура вулканизата смеси зачастую согласуется с таковой несшитых образцов при обычных температурах применения эластомеров.

Большинство экспериментальных данных, имеющих в настоящее время [62], показывают, что в двухфазной системе вулканизация фиксирует ту фазовую структуру, которая имела в системе к моменту возникновения пространственной сетки химических связей, однако существуют предположения об изменении фазовой структуры в ходе сшивания [59].

По данным табл. 3.17 можно предположить, что в процессе вулканизации протекторных резиновых смесей на основе опытных каучуков формируется более равномерная вулканизационная структура.

3.3 Рецептурно-технические решения по созданию протекторных резин с применением высоковязкого и высокостирольного ДССК

С целью улучшения износостойкости протекторных резин, содержащих высокостирольный ДССК предложено использование комбинации каучуков опытного ДССК-4040-M27 и ДССК-2560-M27BV. Для разработки рецептурно-технологических решений проведены сравнительные исследования свойств протекторных резин на основе ДССК-4040-M27 при частичной замене каучука на ДССК-2560-M27BV. В полимерной основе протекторной резине ДССК представлен следующими соотношениями (% масс.) ДССК-4040-M27/ДССК-2560-M27BV – 100:1; 70:30; 60:40; 50:50 и 40:60. Изготовление резиновых смесей осуществлялось в три стадии. Режимы смешения приведены в табл. 2.7 – 2.9.

После каждой стадии смешения проведены испытания по оценке качества смешения резиновых смесей с наполнителями на приборе RPA 2000

[$T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Частота - 0,1Гц; деформация: 1-450%] (табл.3.18). Модуль сдвига G' при малых деформациях позволяет оценивать распределение наполнителей в полимерной матрице, а при больших деформациях отражает взаимодействие наполнителя с полимером [48]. На рис. 3.8 представлена зависимость эффекта Пейна от процентного содержания каучука ДССК-4040-M27. Установлено, что модуль сдвига обеспечивает низкие значения при содержании высокостирольного каучука до 70% масс., характеризует лучшее диспергирование наполнителей в полимерной матрице.

Таблица 3.18 – Свойства протекторных резиновых смесей на основе комбинации ДССК-4040-M27, ДССК-2560-M27BV

Наименование показателей	ДССК-4040-M27/ДССК-2560-M27BV				
	100 : 0	70 : 30	60 : 40	50 : 50	40 : 60
Вязкость по Муни резиновых смесей ML1+4 ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$), ед. Муни	46	47	44	44	45
RPA 2000					
1 стадия					
$G' 1\%$, кПа	363	308	308	300	311
$\Delta (G'1\% - G'100\%)$, кПа	328	271	273	266	276
$S' 450\%$, дНм	8,7	9,5	9,1	8,8	9,0
2 стадия					
$G' 1\%$, кПа	226	214	213	209	214
$\Delta (G'1\% - G'100\%)$, кПа	206	192	189	185	190
$S' 450\%$, дНм	5,4	7,0	6,4	6,5	6,4
3 стадия					
$G' 1\%$, кПа	210	192	189	171	193
$\Delta (G'1\% - G'100\%)$, кПа	183	170	162	145	166
$S' 450\%$, дНм	7,1	7,8	7,5	7,1	7,5
Вязкоупругие свойства резиновых смесей:					
G' при 1% деформации, кПа	265	226	235	229	237
Эффект Пейна $\Delta (G'1\% - G'50\%)$, кПа	238	204	208	203	210

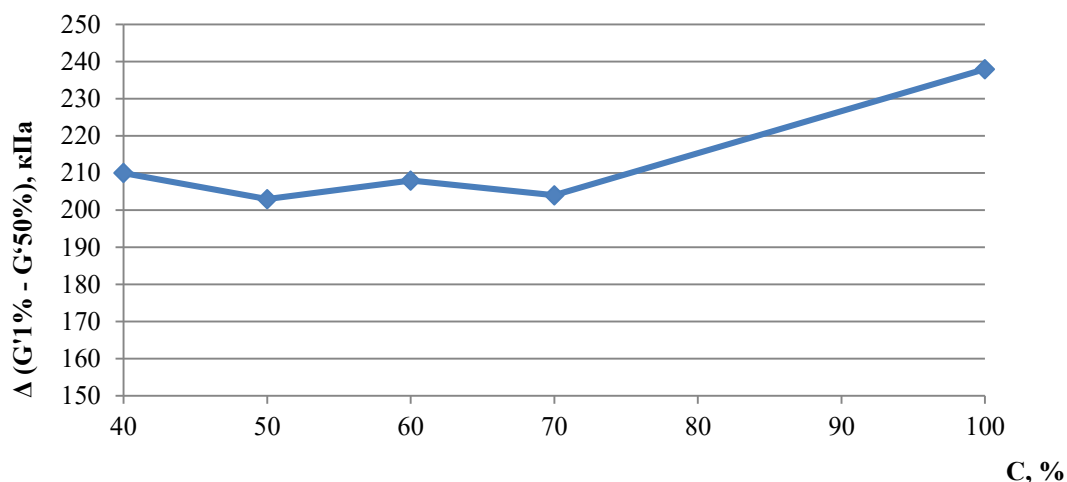


Рисунок 3.8 – Зависимость эффекта Пейна от содержания (С) опытного ДССК-4040-M27 в резиновых смесях

Вулканизационные характеристики (табл.3.19) определяли с использованием прибора MDR 2000 ф. Alpha Technologies в соответствии с ГОСТ Р 54547 [172].

Таблица 3.19 – Вулканизационные характеристики протекторных резиновых смесей на основе опытного и серийного (160 °С)

Наименование показателей	ДССК-4040-M27/ДССК-2560-M27ВВ				
	100 : 0	70 : 30	60 : 40	50 : 50	40 : 60
Минимальный крутящий момент (ML), дНм	1,6	1,7	1,7	1,6	1,5
Максимальный крутящий момент (MH), дНм	12,5	12,7	12,5	12,3	12,7
Время начала подвулканизации (ts1), мин.	1,1	1,1	1,2	1,0	1,3
Время достижения 25% вулканизации (t' 25), мин	2,9	3,2	3,4	3,3	3,4
Время достижения 50% вулканизации (t' 50), мин	3,9	4,3	4,5	4,6	4,5
Время достижения 90% вулканизации (t' 90), мин	9,1	8,5	9,0	8,8	9,2
Скорость вулканизации, мин ⁻¹	12,5	13,5	12,8	12,8	12,7

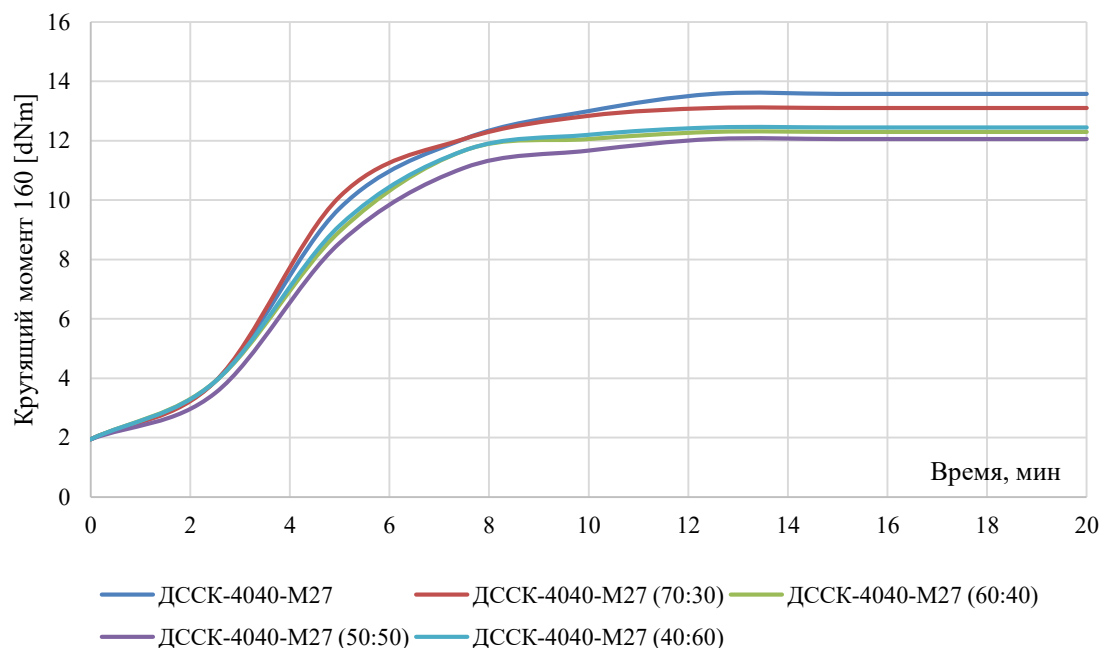


Рисунок 3.9 – Вулканизационные характеристики резиновых смесей (RPA 2000, 160 °C)

Установлено, что изменение соотношения исследуемых каучуков в полимерной основе протекторных резиновых смесей практически не влияет на их реологические свойства, оцененные по минимальному и максимальному крутящему моменту; не влияет на продолжительность индукционного периода, обуславливает некоторое сокращение времени достижения оптимума вулканизации и увеличение общей скорости вулканизации.

Ранее установлено [155-159], что применение высокостирольного ДССК оказывает влияние на упруго-прочностные характеристики резин. В связи с этим, важно было оценить при каком процентном содержании ДССК-4040-M27 упруго-прочностные показатели резин не будут снижаться. В табл. 3.20 представлены результаты физико-механических испытаний. Показано, что при содержании в резинах до 50 % опытного ДССК-4040-M27 сохраняют высокие значения упруго-прочностных свойств. Согласно данным представленным на рис. 3.10 установлено, что увеличение содержания высокостирольного ДССК при комбинировании его с ДССК-2560-M27ВВ приводит к снижению истираемости на 12-18%.

Таблица 3.20 – Физико-механические показатели протекторных резин

Наименование показателей	ДССК-4040-M27/ДССК-2560-M27BV				
	100 : 0	70 : 30	60 : 40	50 : 50	40 : 60
Условное напряжение при удлинении на 100%, МПа	2,3	2,2	2,0	2,2	2,2
Условное напряжение при удлинении на 300%, МПа	8,7	8,8	8,3	8,8	8,6
Условная прочность при растяжении, МПа	17,1	17,3	17,1	16,5	16,3
Относительное удлинение при разрыве, %	530	520	520	510	520
Твёрдость по Шору А, усл.ед.	67	66	65	65	65
Эластичность по отскоку при 23°C, %	16	16	18	19	19
Эластичность по отскоку при 70°C, %	38	38	40	39	39
Потеря объема при истирании по Шоппер-Шлобаху, мм ³	105	94	95	92	88
Сопротивление раздиру, кН/м	95	92	90	94	92
Сопротивление многократному растяжению при 100% деформации, тыс. циклов	>288,0	>288,0	>288,0	>288,0	>288,0
Сопротивление разрастанию трещин, тыс. циклов	78,9	75,9	75,9	68,2	68,2
Стойкость к тепловому старению					
Коэффициент теплоустойчивости при 100 °C по условной прочности при растяжении	0,58	0,57	0,58	0,58	0,58
Коэффициент старения при 100 °C × 72 часа по условной прочности при растяжении	0,92	0,93	0,91	0,92	0,92

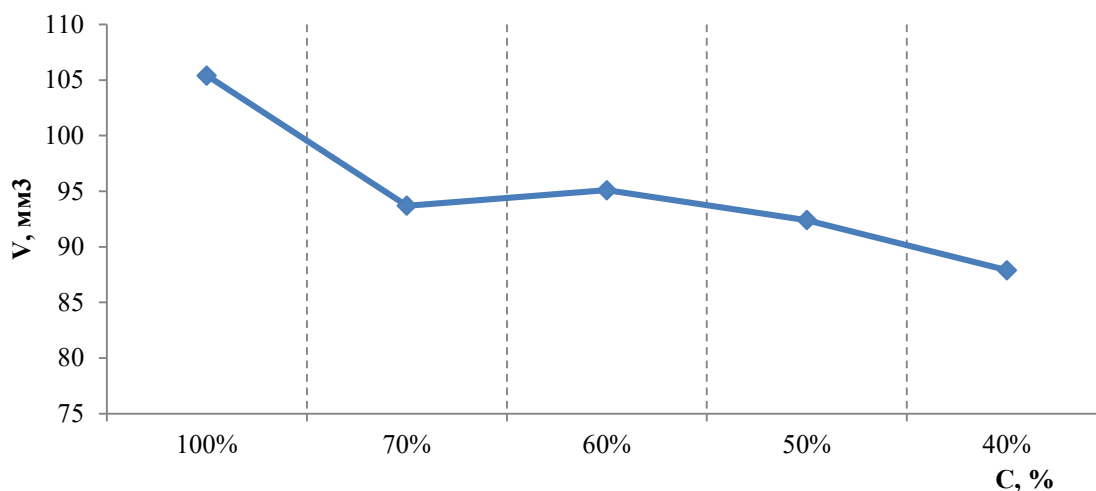


Рисунок 3.10 – Зависимость истирания по Шоппер-Шлобах от содержания (C) опытного ДССК-4040-M27 в вулканизатах

Упруго-гистерезисных свойства резин (табл.3.21) определяли на приборе DMA 242 E Artemis® (ф. Netzsch), с погрешностью – не более 2%. Установлено, что при близких значениях $\text{tg } \delta$ при 60 °С всех исследуемых образцов, показатель $\text{tg } \delta$ при 0 °С возрастает при введении в полимерной основе высокоэтированного ДССК > 60 %.

Таблица 3.21 – Упруго-гистерезисные свойства вулканизатов

Наименование показателей	ДССК-4040-M27/ДССК-2560-M27BV				
	100 : 0	70 : 30	60 : 40	50 : 50	40 : 60
$\text{tg } \delta$ при -20 °С	0,524	0,577	0,564	0,581	0,589
$\text{tg } \delta$ при 0 °С	0,411	0,410	0,404	0,390	0,395
$\text{tg } \delta$ при 60 °С	0,157	0,160	0,161	0,156	0,158
$\text{tg } \delta_{\text{max}}$	0,629	0,639	0,654	0,637	0,654
T_g при $\text{tg } \delta_{\text{max}}$, °С	-14	-15	-16	-15	-15
Модуль E' при -20 °С, МПа	164	136	142	128	126
$\text{Tan } \delta$ 60 °С при 10% деформации, по данным RPA 2000	0,160	0,161	0,155	0,162	0,155

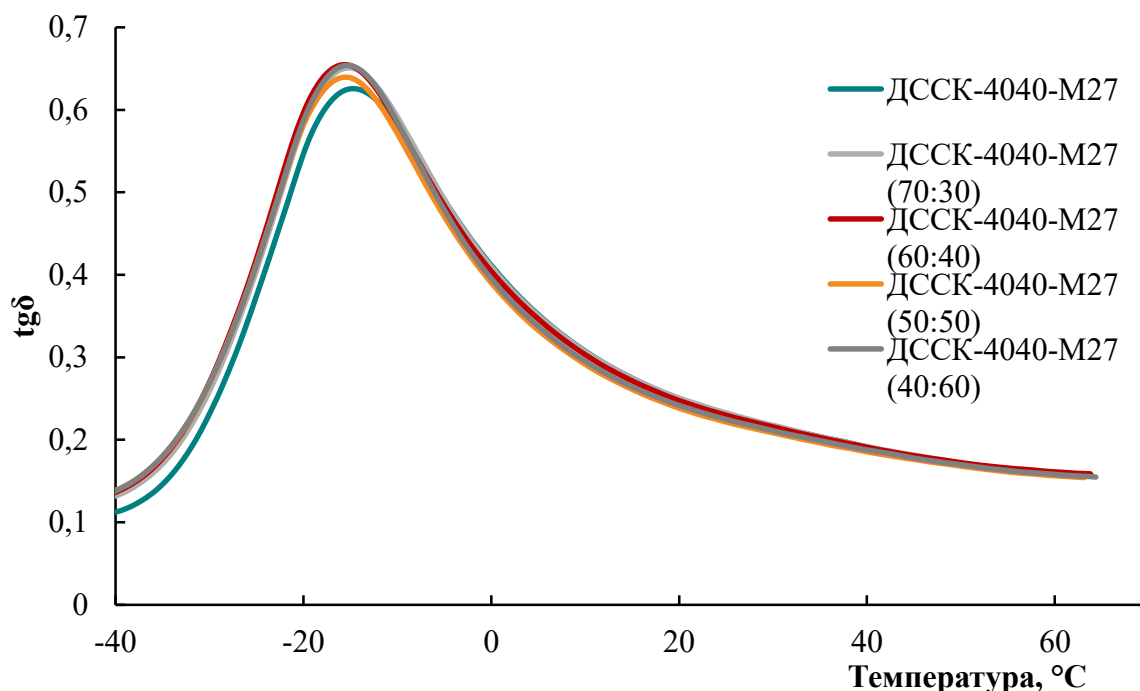


Рисунок 3.11 – Зависимость $\text{tg}\delta$ от температуры испытаний

Таким образом, на основе анализа пласто-эластических, вулканизационных свойств стандартных и протекторных резиновых смесей на основе исследуемых каучуков, а также упруго-прочностных и упруго-гистерезисных свойств вулканизатов на их основе установлено, что использование ДССК-4040-М27 и ДССК-2560-М27ВВ в том числе при их комбинировании, а также при разных соотношениях каучук-наполнитель обуславливает изменение, в основном улучшение, комплекса технических свойств. Выявленные отклонения опытных образцов от серийного по некоторым показателям удастся исключить рецептурно-технологическими приемами. Так предложено для улучшения истираемости резин применять комбинацию каучуков, для улучшения вязкости резиновых смесей предложены корректировки отдельных операций в технологический регламент изготовления резиновых смесей.

Проведены расчеты комплексного показателя качества K . Показатель рассчитывается по следующей формуле:

$$K = \sqrt[\sum \beta_n]{K_1^{\beta_1} K_2^{\beta_2} \dots K_n^{\beta_n}}$$

где K_n – отношение значения тех или иных механических, технологических и других свойств резин к базовой величине; β_n – натуральные числа (в большинстве случаев $\beta = 1$).

В таблице 3.22 приведены абсолютные и относительные значения упруго-гистерезисных свойств протекторных резин. Проведен расчет комплексного показателя.

Таблица 3.22 – Упруго-гистерезисные свойства вулканизатов

Наименование показателей	ДССК-4040-M27/ДССК-2560-M27BV				
	100 : 0	70 : 30	60 : 40	50 : 50	40 : 60
Абсолютные значения					
Вязкость по Муни резиновых смесей ML1+4 (100 °C), ед. Муни (K_1)	46	47	44	44	45
Условная прочность при растяжении, Мпа (K_2)	17,1	17,3	17,1	16,5	16,3
Потеря объема при истирании по Шоппер-Шлобаху, мм ³ (K_3)	105	94	95	92	88
tg δ при 0 °C (K_4)	0,411	0,410	0,404	0,390	0,395
Относительные значения					
K_1	1,0	0,98	1,04	1,04	1,02
K_2	1,0	1,01	1,0	0,95	0,95
K_3	1,0	1,12	1,11	1,14	1,19
K_4	1,0	1,0	0,98	0,95	0,96
$K = \sqrt[4]{K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4}$	1,0	1,03	1,03	1,02	1,02

Анализ данных табл.3.22 показал, что лучшими упруго-гистерезисными свойствами характеризуется протекторная резина на основе комбинации каучуков высокостирольного и высоковязкого ДССК в соотношении 70:30, так как показатель качества имеет максимальное значение.

Следует отметить, что при использовании в качестве полимерной основы комбинации каучуков высокостирольного и высоковязкого ДССК протекторные резины имеют высокий уровень комплексного показателя качества, который выше единицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что применение высоковязкого каучука с высокой молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением обеспечивает улучшение упруго-гистерезисных свойств протекторных резинах на их основе. Выявлено, что для улучшения упруго-прочностных показателей, сцепления с мокрой дорогой, сопротивления качению среднемаховая молекулярная масса должна составлять $M_w \cdot 10^{-3} = 500 \pm 50$ а.е.м., а полидисперсность – $M_w / M_n = 1,9 \pm 0,2$.

2. Исследования протекторных резиновых смесей, отличающиеся системой наполнения, показали, что при увеличении вязкости по Муни каучуков ДССК-2560-М27ВВ на 10 усл.ед. и вязкости по Муни резиновых смесей на

7 усл.ед., технологические параметры смешения находятся на одном уровне с серийным ДССК-2560-М27. При этом технологический режим изготовления исследуемых резиновых смесей практически не отличается от серийного.

3. Показано, что применение в протекторной рецептуре высоковязкого каучука с повышенным содержанием 1,2 -, 1,4-транс-звеньев обеспечивает улучшение распределения наполнителей в матрице каучука, что подтверждается значениями показателя эффекта Пейна и обуславливает снижение $\text{tg } \delta$ при $+60^\circ\text{C}$ на 5%, характеризующего сопротивление качению.

4. Установлено, что применение каучука ДССК с высоким содержанием стирола 38-40% позволяет улучшить $\text{tg } \delta$ при 0°C , а, следовательно, и сцепление с мокрой дорогой, в среднем на 7-29 % для протекторных резин разного наполнения.

5. Предложено рецептурное решение по использованию смеси каучуков ДССК-2560-М27ВВ и ДССК-4040-М27 для повышения на 11% износостойкости протекторных резин при сохранении показателей сопротивления качению и сцепление на мокрой дороге. Сравнительный анализ диспергирова-

ния наполнителей в каучуковой матрице показал, что использование комбинации каучуков обеспечивает их лучшее распределение - показатель эффект Пейна улучшается на 13 %.

6. Показано преимущество предложенных рецептурно-технологических решений для протекторных резин на основе опытных каучуков по результатам рейтинговой оценке эксплуатационных показателей. Промышленная апробация в условиях ПАО «Нижнекамнефтехим» и АО «Белшина» показала их эффективность и целесообразность для технологии пневматических шин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Куперман Е.Ф. Новые каучуки для шин. Приоритетные требования. Методы оценки. [Текст] / Ф.Е. Куперман. – Москва, 2005. – 329с.
2. Володина, Т.Н. Исследование характеристик пневматических шин для прогнозирования их износостойкости: автореф. дис. канд. техн. наук: 01.02.06 / Володина Татьяна Николаевна. – М., 2002. – 52с.
3. Ильясов, Р.С. Шины. Некоторые проблемы эксплуатации и производства / Р.С. Ильясов, В.П. Дорожкин, Г.Я. Власов, А.А. Мухутдинов. – Казань: НИИШП, 2000. – 576с.
4. Пичугин А.М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин, Научное издание, Москва, 2008г.
5. Гришин, Б.С. Физико-химические основы регулирования структуры и свойств резиновых смесей в процессах их изготовления переработки: автореферат диссертации доктора технических наук. –М.: МИТХТ, 1990. – 44с.
6. Гришин, Б.С. Материалы резиновой промышленности / Б.С. Гришин. – Казань: Изд-во КГТУ. 2010. – ч.1. – 506с.
7. Гришин, Б.С. Материалы резиновой промышленности / Б.С. Гришин. – Казань: Изд-во КГТУ. 2010. – ч.2. – 488с.
8. Куперман Е.Ф. Новые каучуки для шин. Растворные каучуки с повышенным содержанием винильных звеньев, альтернативные эмульсионному БСК. Транс-полимеры и сополимеры изопрена и бутадиена. Москва 2011. – 367с.
9. Основные направления рецептуростроения резин для легковых шин./ Под ред. Б.С. Гришина, Г.Я. Власова Москва: ЦНИИТ-Энефтехим 1996, 173 с.
10. Аверко-Антонович, Л.А. Химия и технология синтетического каучука/ Л.А. Аверко-Антонович, Ю.О. Аверко-Антонович, И.М. Давлетбаева, П.А. Кирпичников. – М.: Химия, Колос, 2008. – 357с.
11. Догадкин, Б.А. Химия эластомеров / Б.А. Догадкин, А.А. Донцов, В.А. Шершнева. – М.: Химия, 2-ое изд., перераб. и доп., 1981. – 376с.

12. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов : учеб. для вузов. М. : Эксим, 2000. 288 с.
13. Вострокунтов, Е.Г. Переработка каучуков и резиновых смесей (реологические основы, технология оборудования) [Текст]/ Е.Г. Вострокунтов, М.И. Новиков, Н.В. Прозовская// М.:Химия, 1980. – 280с.
14. Гармонова, И.В. Синтетический каучук/ И.В. Гармонова: 2-ое изд., Химия, 1983. – 560с.
15. Марк, Дж. Каучук и резина. Наука и технология / Дж. Марк, Б. Эрман, Ф. Эйрич, пер. с англ. – Долгопрудный: Интеллект, 2011. – 768с.
16. Кошелев, Ф.Ф. Общая технология резины / Ф.Ф. Кошелев, А.Е. Корнев, И.М. Буканов. – М: Химия, 1978. – 528с.
17. Шутилин Ю.Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров: Монография./Ю.Ф. Шутилин Воронеж. гос. технол. акад. Воронеж 2003. – 871с.
18. Y.-X. Wang, J.-H. Ma, L.-Q. Zhang, and Y.-P. Wu, “Revisiting the correlations between wet skid resistance and viscoelasticity of rubber composites via comparing carbon black and silica fillers,” *Polymer Testing*, vol. 30, no. 5, pp. 557–562, 2011.
19. H.-G. Lee, H.-S. Kim, S.-T. Cho, I.-T. Jung, and C.-T. Cho, “Characterization of solution styrene butadiene rubber (SBR) through the evaluation of static and dynamic mechanical properties and fatigue in silica-filled compound,” *Asian Journal of Chemistry*, vol. 25, no. 9, pp. 5251–5256, 2013.
20. Розина, О.А. Высокомолекулярные соединения [Текст]/ О.А. Розина, Э.Р. Долинская, Г.Б. Ерусалимский и др.// Сер. А., Т35, №4, 1993. – с.378.
21. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров /А. А. Тагер. – М.: Химия, 1968. – 536 с.
22. Тугов, И. И. Химия и физика полимеров / И. И. Тугов, Г. И. Кострыкина – М.: Химия, 1989. – 432 с.
23. Самоцетов, А.Р. Высокомолекулярные соединения [Текст]/ А.Р. Самоцетов, И.Ю. Кирчевская, А.И. Кузаев // Сер. Б. Т.31, №2, 1989. – С. 83.

24. Лосев, И.П. Химия синтетических каучуков [Текст]/ И.П. Лосев, Е.Б. Тростянская// М.: издательство Химия, 1964. – 640 с.

25. Пат. № 2459844, RU, C 08 L 21/00, 9/00, C 08 K 5/372, B 60 C 1/00, 19/20. Эластомерные полимеры, модифицированные сульфидом / Тиле С., Кизекамп Й. № 2009127763/05; Заявл. 2009127763; Оpubл. 27.08.2012, Бюлл. № 24.

26. Пат. № 2491297, RU, C 08 C 19/00, C 08 F 36/00, 36/04, C 08 L 9/00. Функционализированные полимеры / Янь Ю. № 2008144620/04; Заявл. 2008144620; Оpubл. 27.08.2013, Бюлл. № 24.

27. Пат. №2491307, RU, C08L 19/00, C08L 13/00, C08K 3/00. Функционализированные диеновые каучуки с высоким содержанием виниловых групп / Штайнхаузер Норберт, Гросс Томас, Лукассен Алекс заявитель и патенто-обладатель ЛЕНКСЕСС Дойчланд ГмбХ. – № 2014124466/04, заявл. 12.11.2012, опубл. 10.07.2016.

28. Пат. №2608764, RU, C08L 9/06, C08L 21/02, C08J 3/22, C08J 3/24. Модифицированная каучуковая маточная смесь, и резиновая смесь, и вулканизированная резина, изготовленная из нее, и способы их изготовления / ЦЯО Цзиньян, № 2014121083, заявл. 26.10.2012, опубл. 24.01.2017.

29. Пат. №2659791, RU, C08F 2/44, C08F 292/00, C08L 21/00, C08K 3/34, B60C 1/00. Способ получения эластомерных композитов на основе растворных каучуков общего назначения, предназначенные для использования в протекторной резине / Елисеева И.В., № 2017127154, заявл. 30.12.2014, опубл. 04.07.2018.

30. Пат. №2700937, RU, C08F 4/48, C08F 36/14, C08F 136/14, C08F 236/14, C08C 19/25, C08L 9/00. Способ получения разветвленно-модифицированного каучука и резиновая смесь, содержащая полученный данным способом разветвленно-модифицированный каучук, а также ее применение / Аверков А.М., № 2019103106, заявл. 22.07.2016, опубл. 24.09.2019.

31. Пат. №2611511, RU, C08L 7/00, C08L 47/00, C08K 3/04, B60C 1/00. Каучуковая композиция и шина / Кувахара Сигенао, № 2014112226, заявл. 21.09.2012, опубл. 27.02.2017.

32. Пат. №2200740, RU, C08F 236/10. Способ получения бутадиен-стирольного каучука / Аксенов В.И., № 2001122064/04, заявл. 06.08.2001, опубл. 20.03.2003.

33. Пат. №2709530, RU, C08F 36/04, C08F 136/04, C08F 236/10, C08F 112/04, C08F 4/48, C08F 4/50, C08L 9/00, C08L 9/06, C08L 25/04, B60C 1/00. Способ получения каучука, резиновая композиция, содержащая полученный данным способом каучук, а также применение резиновой композиции / Аверков А.М., № 2019103407, заявл. 22.07.2016, опубл. 18.12.2019.

34. Пат. №94024321, RU, C08F 236/10. Способ получения бутадиен-стирольных каучуков / Щербань Г.Т., № 94024321/04, заявл. 29.06.1994, опубл. 27.05.1997.

35. Пат. №2667061, RU, C08F 4/48, C08F 36/06, C08F 36/08, C07F 1/02. Дилитиевый инициатор для анионной (со)полимеризации, способ его получения, способ получения диеновых каучуков на его основе / Будеева А.В., № 2017127150, заявл. 30.12.2014, опубл. 14.09.2018 Бюл. № 26.

36. Пат. №2707102, RU, C08F 4/48, C08F 36/14, C08F 136/14, C08F 236/14, C08C 19/25, C08L 9/00, B60C 1/00. Способ получения модифицированного каучука методом растворной анионной полимеризации, резиновая композиция, содержащая каучук, и ее применение / Аверков А.М., № 2019103099, заявл. 22.07.2016, опубл. 22.11.2019 Бюл. № 33.

37. Пат. №2285701, RU, C08F 236/10, C08F 297/04, C08F 4/48. Способ получения бутадиен-стирольного каучука / Бусыгин В.М., № 2005117312/04, заявл. 06.06.2005, опубл. 20.10.2006 Бюл. № 29.

38. Пат. №2666724, RU, C08F 36/06, C08F 136/06, C08F 236/10, C08F 2/38. Способ получения полимеров бутадиена или сополимеров бутадиена со стиролом с низким содержанием 1,2-звеньев в бутадиеновой части / Хусаинова Г.Р., № 2018117994, заявл. 15.05.2018, опубл. 12.09.2018 Бюл. № 26.

39. Пат. №2255947, RU, C08L 21/00, C08L 61/02, C08L 91/06, C08K 13/02, C08K 13/02, C08K 3/04, C08K 3/06, C08K 3/22, C08K 5/09, C08K 5/18,

C08K 5/20. Резиновая смесь / Рахматуллина А.П., № 2003137717/04, заявл. 26.12.2003, опубл. 10.07.2005 Бюл. № 19.

40. Пат. №2235105, RU, C08L 9/00, C08L 9/02, C08L 9/06, C08K 13/02, C08K 13/02, C08K 3/04, C08K 3/06, C08K 3/22. Резиновая смесь / Юдин В.П., № 2002125624/04, заявл. 25.09.2002, опубл. 27.03.2004 Бюл. № 9.

41. Уэйкфилд Б. Методы синтеза с использованием литийорганических соединений. Москва: Мир, 1991. С. 184.

42. Nagafuji P., Cushman M. A General Synthesis of Pyrroles and Fused Pyrrole Systems from Ketones and Amino Acids // Journal of Organic Chemistry. 1996. V. 61. № 15. P. 4999-5003.

43. Varma R.S., Dahiya R., Kumar S. Clay Catalyzed Synthesis of Imines and Enamines under Solvent-free Conditions Using Microwave Irradiation // Tetrahedron Letters. 1997. V. 38. № 12. P. 2039-2042.

44. Stirewalt Edvard N.// Solar Age. 1981. v.6 №9, p.22-27

45. S.Wolff, Tire Sci. Technol., 15, 276 (1987).

46. Сизиков Н.Ню, Пичугин А.М., Калининский В.С. С. Сб. «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии». XIV Межд. научно-практическая конференция. Москва, 2008, с.175.

47. Kamal K. Kar, Anil K. Bhownick. Medium strain hysteresis loss of natural rubber and styrene-butadiene rubber vulcanizates: a predictive model. Polymer, 1999, T.40, с.683-694.

48. Payne, A. R. A note on the existence of a yield point in the dynamical modulus of loaded vulcanizates / A. R. Payne // J. Appl. Polym. Sci. – 1959. – Vol.3. – P. 127

49. K.A. Grosh (1996) Kautsch. Gummi Kunstst. 49, 432.

50. K.A. Grosh (1996) Rubber chem. technol. 69, 495.

51. K. A. Grosch (1996) The Rolling Resistance, Wear and Traction Properties of Tread Compounds. Rubber Chemistry and Technology: July 1996, Vol. 69, No. 3, pp. 495-568.

52. M. Heinz. A Predictive Test Method for Wet Traction as a Time-Dependent Material Property of Tire Tread Rubber Compounds, TDM 2000. 3rd International Conference of Time Dependent Materials. Erlangen, Germany.

53. K.A. Grosch, H. Moneypenny, I. Wallace. A Correlation between Truck Tyre Road Wear Performance and a system a Laboratory Abrasion Test. IRC 2001, Proc. Conf. Birmingham, June 12-14, 2001, p.307

54. H. Moneypenny. Correlation between truck tire tread Wear and cut Growth Characteristics. IRC 2000, Int. Rubber Cont., Helsinki 2000.

55. Родионов Д. А., Суворина И. В., Шашков И. В., Князев Ю. В. Современное состояние в области роторного смесительного оборудования для переработки полимеров // Молодой ученый. — 2015. — №11. — С. 413-417.

56. Золотарев, В.Л. Исследование возможности получения каучуков типа ДССК с различным содержанием стирола на натрийорганическом катализаторе в углеводородном растворителе [Текст]/В.Л. Золотарев, В.С. Глуховской и др.//в.ф. ВНИИСК, Воронеж: 1991. – 25с.

57. Рахматуллин, А.И. Применение анионных каталитических систем в синтезе растворных БСК [Текст]/ А.И. Рахматуллин, Ю.В. Казаков, В.И. Аксенов, А.С. Новикова и др.//Каучук и резина №4 2010. – с.9-11.

58. Дик, Дж.С. Технология резины: Рецептuroстроение и испытания. Практическое руководство/ пер. с англ. под ред. Шершнева В.А. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 620с.

59. Роланд, М. // Каучук и резина [текст] / М. Роланд - 1991.-№ 6.- С.34-35.

60. Кулезнев, В.Н. Многокомпонентные системы [текст] / В.Н. Кулезнев - М.:Химия, 1974.-С.10-60.

61. Шутилин, Ю.Ф. Современные представления о смесях каучуков [текст] / Ю.Ф. Шутилин -М.:ЦНИИТЭнефтехим.-1988.-62 с.

62. Плеханова, А.Л. Влияние распределения технического углерода в смеси на основе комбинации СКН-40М + СКЭПТ на свойства вулканизатов // Каучук и резина [текст] / А.Л. Плеханова, А.А. Чеканова, Н.Д. Захаров, Н.А. Поляк -1982.-№ 9.-С.21-23.

63. Landi, V.R. // Rubber Chem. Technol. [текст] / V.R. Landi - 1972.- V.45.- № 1.- P.222- 240.
64. Липатов, Ю.С. Коллоидная химия полимеров [текст] / Ю.С. Липатов - Киев: Наукова думка, 1980.-260 с.
65. Кулезнев, В.Н. // Коллоид. журнал [текст] / В.Н. Кулезнев - 1983.- Т.45.-№ 4.-С.627 - 635.
66. Воюцкий, С.С. // Механика полимеров [текст] / С.С. Воюцкий, А.Н. Калинин, Н.М. Фодиман - 1966.-№ 3.-С.446-452.
67. Шутилин, Ю.Ф. О релаксационно-кинетических особенностях структуры и свойств эластомеров и их смесей. // Высокомол. соедин. [текст] / Ю.Ф. Шутилин - 1987.- Т.29А.- № 8.- С. 1614-1619.
68. Ougizawa T., Inowe T., Kammer H.W. // Macromol. [текст] / - 1985.- V.18.- № 10.-P.2089-2092.
69. Чалых, А.Е. // Успехи химии [текст] / А.Е. Чалых, И.Н. Сапожникова - 1984.- Т.53.- № 11.-С.1827-1851.
70. Кравцов, Е.И. // Коллоид. журнал [текст] / Е.И. Кравцов, В.А. Шершнева, В.Д. Юловская, Ю.П. Мирошников - 1987.-Т.49XLIX.-№ 5.-С.1009-1012.
71. Gardiner J. Brooke // American Chem. Society. [текст] / - 1989.- Oct.14-17.-Prepr.
72. Zapper A. Mrie, KolnigJackL. // Macromol.Chem. [текст] / -1988.- V.189.-№ 6.-P.1239-1251.
73. Шварц, А.Г. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами [текст] / А.Г. Шварц, Б.Н. Динсбург - М.: Химия, 1972.-224 с.
74. Кулезнев, В.Н. Смесей полимеров [текст] / В.Н. Кулезнев -М.:Химия, 1980.-304 с.
75. Липатов, Ю.С. // Высокомол.соед. [текст] / Ю.С. Липатов, В.Ф. Росовицкий, Ю.В. Маслак - 1984.-Т.26А.-№ 5.-С.1029-1032.
76. Шутилин, Ю.Ф. // Каучук и резина [текст] / Ю.Ф. Шутилин - 1986.- № 11.-С.9-12.

77. Beniska J., Sain M., Hudec I. // Amer. Chem. Soc. Polim. Prepr. [текст] / -1987.- V.28.- № 2.- P.379-380.
78. Чиркова, Н.В. Резиновые смеси на основе комбинаций каучуков [текст] / Н.В. Чиркова, С.В. Орехов, Н.Д. Захаров - М.: ЦНИИТЭнефтехим.- 1974.-48 с.
79. Y.-X. Wang, Y.-P. Wu, W.-J. Li, and L.-Q. Zhang, "Influence of filler type on wet skid resistance of SSBR/BR composites: Effects from roughness and micro-hardness of rubber surface," Applied Surface Science, vol. 257, no. 6, pp. 2058–2065, 2011.
80. S. Laube, S. Monthey, M.-J. Wang. Rubber Technology compounding and testing performance. Hanser Gardner Publications, Inc., Cincinnati, USA, p.317, 2001.
81. Мустафаева Р.Э. Получение и исследование резиновой смеси на основе изопренового и модифицированного бутадиен-стирольного каучука. Каучук и Резина, 2015, №3, с.18-21
82. P.T. Hao, H. Ismail, A.S. Hashim. Study of two types of styrene butadiene rubber in tire tread compounds. Polymer Testing, 2001, T.20, №5, с.539-544.
83. K. Aniskevich, O. Starkova, J. Jansons, A. Aniskevich. Viscoelastic properties of a silica-filled styrene-butadiene rubber under uniaxial tension. Mechanics of Composite Materials, 2010, T.46, №4, с.375-386.
84. R. Yang, Y. Song, Q. Zheng. Payne effect of silica-filled styrene-butadiene rubber. Polymer, 2017, T.116, с.304-313.
85. Galimova E.M., Akhmetov I.G., Borisenko V.N., Galimov R.R., Sashabutdinov A.G., Mokhnatkina E.G. The influence of the styrene content and features of the molecular structure of solution-polymerized styrene butadiene rubber on the service properties of tread rubbers. International Polymer Science and Technology, 2018, T.42, №10, с.7-12.
86. Аверко-Антонович И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров: учеб. пособие / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. Казань: КГТУ, 2002. 604 с.

87. S.Ahmad, R.J. Schaefer to B.F. Goodrich, United States Patent 4,519,430 (5/28/85).

88. Y.P. Wu, H.D. Zhou, J.M. Chen, J.L. Li, H.C. Zhoo. A comparative study on wear behavior and mechanism of styrene butadiene rubber under dry and wet conditions. *Wear*, 2016, T.356-357, c.1-8.

89. Raman V.S. Improvement of mechanical performance of solution styrene-butadiene rubber by controlling the concentration and the size of in situ derived sol-gel silica particles. *RSC Advances*, 2016, T.6, №40, c.33643-33655.

90. Куперман, Ф.Е. Состояние и перспективы работ по новым каучукам для шин [Текст]// Производство и использование эластомеров, №10,11 М.: 1997. – С.5-19.

91. Pat. № US4737535, Tire tread rubber composition

92. Pat. № US6939910, Rubber composition

93. Pat. № US8053542, Styrene-butadiene polymers with styrene gradient and methods of making the same

94. Pat. № US8173741, Rubber mixture with functionalized diene rubbers and with microgels, a production process, and use of the mixtures

95. Pongdhorn Sae-oui. Effects of Blend Ratio and SBR type on properties of carbon black-filled and silica-filled SBR/BR tire tread compounds. *Hindawi*, Vol. 2017, 8 pages.

96. J.H. Ma, L.Q. Zhang, Y.P. Wu. Characterization of filler-rubber interaction. Filler network structure and their effects on viscoelasticity for styrene-butadiene rubber filled with different fillers. *Journal of macromolecular science. Part B: Physics*, 2013, T.52, №8, c.1128-1141.

97. L. Wang, S. Zhao, A. Li, X. Zhang. Study on the structure and properties of SSBR with large-volume functional groups at the end of chains. *Polymer*, 2010, T.51, №9, c.2084-2090.

98. T.Nakazono, A. Matsumoto. Mechanical aging behavior of styrene-butadiene rubbers evaluated by abrasion test. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, T.120, №1, c.379-389.

99. Охотина Н.А., Вольфсон С.И., Кузнецова О.А., Карпунин Р.В., Новикова Е.В. Влияние структуры бутадиен-стирольных каучуков на упруго-гистерезисные свойства протекторных резин. Вестник Казанского технологического университета, 2013, Т.16, №19, с.183-185.

100. H.G. Lee, H.S. Kim, S.T. Cho, I.T. Jung, C.T. Cho. Characterization of solution styrene rubber (SBR) through the evaluation of static and dynamic properties and fatigue in silica-filled compound. Asian Journal of Chemistry, Vol.25, No.9, 2013, с.5251-5256.

101. J. John, S. Paul. Study on properties of polymer modified mortars used as repair materials. International Journal of Science Technology and Engineering, Vol.2, №5, 2015, с.52-57.

102. Наполнители для резин : учебное пособие / С. В. Туренко, А. Ф. Пучков, В.Ф. Каблов, М. П. Спиридонова. Волгоград : РПК «Политехник», 2005. 72 с.

103. Меледина Л.А. Новые наполнители и промоторы адгезии для резин, полученные на основе синтетических слоистых силикатов : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 2006. 24 с.136

104. Печковская К. А. Сажа как усилитель каучука. М. : Химия, 1968. 216 с.

105. Ciullo P. A., Robinson S. Wollastonite - versatile functional filler // Paint and Coatings Industry. 2009. № 11. P. 50.

106. Ситникова Д.В., Буканов А.М. Влияние технологических добавок на свойства резин на основе растворного бутадиен-стирольного каучука. Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2011, Т.6, №5, с.143-145.

107. Пат. №2396293, RU, C08K 13/06. Технологическая добавка для резиновых смесей/ Битюков В.К., Карманова О.В., № 2008138138/04, заявл. 24.09.2008, опубл. 10.08.2010 Бюл. № 22.

108. Гусев, А.В. Свойства статистических бутадиен-стирольных сополимеров с различным содержанием 1,2-звеньев [Текст]// Международная конференция по каучуку и резине IRC'04. Москва, 2004. – С.10-12.

109. R.Rauline to Michelin, United States Patent 5,227,425 (7/13/93).
110. Burhin H.G. Практическое применение линейного и нелинейного участков вязкоупругих свойств полимеров для оценки их свойств / Henri G. Burhin, Chris Stevens // Alpha Technologies. United Kingdom, 2006. 12 с
111. Пичугин А.М. Новые виды синтетических каучуков для шинных резин различного назначения. Промышленное производство и использование эластомеров. 2009. № 6. С. 3-8.
112. H. Kloppenburg, D. Hardy, A. Lucassen, T. Grob, J. Kroll, A. Lissy. Processing behavior of high-*cis* polybutadien in rubber compound. Gummi Fasern Kunststoffe, No.1, 2010, pp. 44-49.
113. S. Wolff. Кремнезёмы и силаны в резиновой промышленности – оптимизированные усиливающие системы. Доклад на выставке Шина-91. М., март 1991.
114. Хомич В.А, Карпова. Кремнеземные наполнители для «зеленых» шин. Тезис доклада VII Всероссийской научно-практической конференции (с международным участием). 2012. С. 208-211.
115. Дементьев С.А., Махотин А.А., Мохнаткина Е.Г., Вольфсон С.И. Исследование резиновых смесей на основе различных каучуков, наполненных кремнеземным наполнителем. // Вестник Казанского технологического университета. – 2006, № 4, с. 222-228.
116. Каблов В.Ф., Куракин А.Ю., Александрина А.Ю. Исследование влияния типа наполнителя и продолжительности смешения протекторных резиновых смесей легковых шин на показатели шприцуемости. Известия Волгоградского государственного технического университета. 2017. № 11 (206). с.130-135.
117. Карманова, О. В. Влияние параметров смешения на реологические и внешневидовые характеристики резиновых смесей неформовых профилей / О. В. Карманова, Д. Н. Муромцев, С. Я. Пичхидзе // Вестник ВГУИТ. – 2014. – № 3. – С. 118–121.

118. Каблов В.Ф., Аксенов В.И. Современные тенденции применения каучуков и наполнителей в рецептуре резин // Промышленное производство и использование эластомеров. Москва 2018. Выпуск 3 С. 24-34.

119. Шестакова Е.П., Гольцова Г.Г. Экологические проблемы производства СК. Тезисы докладов ВНТК (24-28 сентября 1990г., Воронеж). М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990, с.30.

120. Борисенко В.Н., Ахметов И.Г., Галимов Р.Р., Сахабутдинов А.Г. Влияние молекулярно-массового распределения растворного бутадиен-стирольного каучука на свойства резиновых смесей и вулканизатов. Каучук и Резина, 2015, №6, с.4-7.

121. Ткачев А.В., Седых В.А. Современные технологии анионной полимеризации мономеров. // Вестник ВГУИТ, 2013. №3. С. 143 – 156.

122. Глуховской, В.С. Выпуск опытно-промышленных партий маслонатянутого каучука ДССК-2545М-27 по непрерывной схеме полимеризации [Текст]// В.ф. ВНИИСК, Воронеж: 2003. – 25 с.

123. Шварц, М. Анионная полимеризация [Текст]// перевод с англ. под ред. Н.С. Еникопеляна, М., 1971. – 672с.

124. Галимова Е.М., Ахметов И.Г., Борисенко В.Н., Галимов Р.Р., Сахабутдинов А.Г., Мохнаткина Е.Г. Влияние содержания стирола и особенностей молекулярной структуры растворного бутадиен-стирольного каучука на эксплуатационные свойства протекторных резин. Каучук и Резина, 2015, №2, с.6-9.

125. Галимова Е.М., Ахметов И.Г., Борисенко В.Н., Сахабутдинов А.Г. Влияние молекулярных масс и вязкости растворного бутадиен-стирольного каучука на свойства резиновых смесей и вулканизатов, наполненных кремнекислотным наполнителем. Каучук и Резина, 2015, №1, с.4-9.

126. Куперман, Ф.Е. Свойства шин, получаемых с применением бутадиен-стирольного каучука с повышенным содержанием бутадиена структуры 1,2 [Текст]/ Ф.Е. Куперман, Л.И. Степанова, Г.Г. Пилинкевич// Каучук и резина, №2, М.: 1994. – С. 12-14.

127. Куперман, Ф.Е. Свойства и применение растворного БСК в шинной промышленности [Текст]/ Ф.Е. Куперман, Ф.С. Кантор, Л.В. Масагутова, В.А. Сапронов//М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982. – 60 с.

128. Куперман, Ф.Е. Получение и применение бутадиен-стирольного каучука с повышенным содержанием бутадиена структуры 1,2 [Текст]/ Ф.Е. Куперман, Л.И. Степанова, Н.Л. Санховский// Каучук и Резина, №2, 1994. – С.8-12.

129. Куперман, Ф.Е. Влияние 1,2-синдиотактического полибутадиена на свойства протекторных резин [Текст]// Производство и использование эластомеров, №1, 2005. – С.3-6.

130. Куперман, Е.Ф. Бутадиен стирольные каучуки: вчера сегодня завтра [Текст]// Производство и использование эластомеров, №1, 2005. – С.3-12.

131. Пичугин А.М. Релаксационные свойства резин/ А.М. Пичугин, Степанова Л.И., Щербаков Ю.М.// Каучук и резина, 2006. - №2. – с. 13-16.

132. Ковтуненко, Л.В. Изучение статистических бутадиен-стирольных каучуков [Текст]/ Л.В. Ковтуненко, В.С. Глуховской, А.В. Гусев, А.В. Рачинский и др.// Тезисы докладов восьмой научно-практической конференции «Резиновая промышленность» 14-18 мая, Москва: 2001. – С.60-61.

133. Пат. №2632867, RU, C08F 236/10. Стирол-бутадиеновый каучук с высоким содержанием звеньев стирола и винила и узким распределением молекулярного веса и способы его приготовления/ Хаманн Э., Валенти С., Хольтц Г. № 2014101725, заявл. 22.06.2012, опубл. 11.10.2017 Бюл. № 21.

134. Пат. №2606129, RU, C08F 236/10. Стирол-бутадиеновый каучук с высоким содержанием звеньев стирола и винила и способы его приготовления/ Хаманн Э., Валенти С., Шмидель К. № 2013144577, заявл. 01.03.2012, опубл. 10.01.2017 Бюл. № 1.

135. 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.

136. Алексеева И.К., Сахновский Н.Л., Шварц А.Г. Современные принципы построения рецептуры шинных резин. Тем. обзор, М. ЦНИИТЭНефтехим, 1983, 72 с.

137. 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.

138. Дементьев С.А., Махотин А.А., Мохнаткина Е.Г., Вольфсон С.И. Исследование упруго-гистерезисных и технологических свойств резиновых смесей, наполненных различными наполнителями // Вестник Казанского технологического университета. – 2006, № 4, с. 203-210.

139. NipponGomuKyokaishi, (2007), 80 (1), 8-12.

140. Пат. №2644775, RU, C08F 236/06. Способ получения функционализированных сополимеров бутадиена со стиролом/ Глуховской В.С. и др. № 2016132535, заявл. 05.08.2016, опубл. 12.02.2018 Бюл. № 5.

141. Polymer, 43, N25, 2002, 714-718.

142. Ткачев А.В. Разработка промышленной технологии получения статистических бутадиен-стирольных каучуков: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева. Москва, 2016

143. Талаева Т.В., Кочешков К.А. Методы элементоорганической химии. Москва: Наука, 1971. Т. 1. С. 536.

144. Pat. № 20140213721, US, C 08 C 19/44, C 08 F 36/04, B 60 C 1/0016, C 08 F 236/10, C 08 K 3/36. Method for Producing Modified Conjugated Diene-based Polymer, Modified Conjugated Diene-based Polymer, Modified Conjugated Diene-based Composition, Rubber Composition and Tire / Chigusa Yamada, Junichi Yoshida. № 14/342555, Pub. date 31.07.2014.

145. Pat. № 3045495, EP, C 08 L 9/06, C 08 C 19/22, C 08 C 19/25. Functionalized Elastomeric Polymer Compositions, Their Preparation Methods and

Crosslinked Rubber Compositions Thereof / Thiele Sven, Heidenreich Daniel, Rossle Mihael. № 15151112.8 Pub. date 20.07.2016.

146. Lowe H., Hessel V., Lob P., Hubbard S. Addition of Secondary Amines to α , β -Unsaturated Carbonyl Compounds and Nitriles by Using Microstructure Reactors // Organic Process Research & Development. 2006. V. 10. № 10. P. 1144-1152.

147. Пичугин А.М., Степанова Л.И., Щербаков Ю.В. Связь между температурной зависимостью тангенса угла механических потерь и выходными характеристиками протекторных резин разного состава // Каучук и резина. 2008. № 4. С. 2-5.

148. Фаляхов М.И., Лынова А.С., Карманова О.В., Михалева Н.А. Исследование эксплуатационных свойств резин на основе синтетического бутадиен-стирольного каучука ДССК-2560-М27 ВВ // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2016. №1 (67). С. 146-150.

149. Ярцева Т.А., Лагунова С.А., Лынова А.С., Ткачев А.В. Неодимовый полибутадиен, модифицированный тетрахлоридом олова и тетрахлоридом кремния. Свойства каучука и резин на их основе // Промышленное производство и использование эластомеров. Москва 2017. Выпуск 3-4 С. 45-49.

150. Румянцева А.Л., Попова С.Б., Полухин Е.Л., Ткачев А.В., Лынова А.С. Изучение способов термостабильности функционализированных бутадиен-стирольных каучуков // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2018. №1 (75). С. 245-250.

151. Лынова А.С., Карманова О.В., Михалева Н.А., Румянцева А.Л. Ткачев А.В. Разработка рецептурного решения по применению растворного бутадиен-стирольного каучука с высоким содержанием стирола в протекторной рецептуре // Каучук и Резина. 2019, Т.78, №3. С.168-171.

152. Лынова А.С., Карманова О.В., Михалева Н.А., Ткачев А.В. Влияние винильных звеньев в растворных бутадиен-стирольных каучуках на свойства в резинах // Каучук и Резина. 2019, Т.78, №3. С.172-175.

153. Лынова А.С., О.В. Карманова, М.И. Фаляхов, Н.А. Михалева. Свойства протекторных резин на основе высоковязкого бутадиен-стирольного каучука ДССК-2560-М27 ВВ. Материалы I Международной студенческой научно-практической конференции «Инновации в химических и нефтехимических производствах и биотехнологии». Воронеж 10-11 декабря 2015 г., с.34

154. Лынова А.С., Фаляхов М.И., Михалева Н.А, Ткачев А.В., Глебова Е.А. Влияние содержания 1,4-транс звеньев в растворном бутадиен-стирольном каучуке на выходные характеристики резин. Тезисы докладов XXI Научно-практическая конференция «Резиновая промышленность: Сырье, материалы, технологии». Москва 2016, с.84

155. Лынова А.С., Фаляхов М.И., Михалева Н.А, Ткачев А.В., Глебова Е.А. Разработка рецептурного решения по применению ДССК-4040-М27 в протекторной рецептуре. Тезисы докладов XXI Научно-практическая конференция «Резиновая промышленность: Сырье, материалы, технологии». Москва 2016, с.85-86.

156. Лынова А. С., Карманова О. В. и др. Влияние структурных характеристик высоко стирольного каучука на свойства резиновых смесей и вулканизатов на их основе. Тезисы докладов 80-ой научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием): 1-12 февраля 2016 г., БГТУ, Минск.

157. Лынова А.С., Карманова О.В., Фаляхов М.И. Изучение свойств резиновых смесей и вулканизатов на основе высокостирольного ДССК. Материалы 54 Отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2015 год. Воронеж 2016.

158. Лынова А. С., Карманова О. В., Фаляхов М. И. Изучение свойств резиновых смесей и вулканизатов на основе высокостирольного ДССК. Материалы 55 Отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2016 год.

159. Карманова О.В., Лынова А.С. Рецептурные решения по применению высокостирольного каучука ДССК в протекторной резине. Материалы LVI Отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2017 год. Часть 1. Воронеж, 2018, с.148.

160. Лынова А.С., Михалева Н.А., Ткачев А.В., Карманова О.В. Влияние содержания 1,2-звеньев в растворном бутадиен-стирольном каучуке на свойства резиновых смесей и вулканизатов. Тезисы докладов XXIV Научно-практическая конференция «Резиновая промышленность: Сырье, материалы, технологии». Москва 2019, с.53-54.

161. Лынова А.С., Ткачев А.В., Михалева Н.А., Карманова О.В. Влияние винильных звеньев в растворных бутадиен-стирольных каучуках на свойства резиновых смесей и вулканизатов. Тезисы докладов IX Всероссийская конференция «Каучук и Резина – 2019: традиции и новации». Москва 2019.

162. Карманова О.В., Лынова А.С., Михалева Н.А. Улучшение эксплуатационных характеристик легковых шин. Материалы LVII отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2018. Воронеж. 2019, с.121.

163. Лынова А.С., Карманова О.В. и др. Высокостирольный растворный бутадиен-стирольный каучук и его влияние на свойства в протекторных резинах. Тезисы докладов Проблемы и инновационные решения в химической технологии (ПИРХТ-2019). Воронеж, 2019 г., с.271-272.

164. Карманова О.В., Подвальный С.Л., Шутилин Ю.Ф., Тихомиров С.Г., Лынова А.С. Особенности релаксационно-кинетического характера вулканизации смесей каучуков. Тезисы докладов XXIV Международной конференции: Релаксационные явления в твердых телах. 2019 г., с.183-185.

165. M. Heinz, K.A. Grosch. A laboratory method to comprehensively evaluate abrasion, traction and rolling resistance of tire tread compounds. Rubber Chemistry and Technology: September 2007, Vol. 80, No.4, pp.580-607.

166. K.A. Grosch. Correlation between road wear of tires and computer road wear simulation using laboratory abrasion. Rubber chemistry and technology. Vol.77, pp. 791-814.

167. ИСО 21561 Каучук бутадиенстирольный (SBR). Определение микроструктуры растворного SBR. Часть 1. ¹H-ЯМР-спектроскопия и ИК-спектроскопия с применением поливных пленок

168. ИСО 11344 Каучук синтетический. Определение молекулярно-массового распределения полимеров, полученных полимеризацией в растворе, методом хроматографии на проницаемом геле

169. ASTM D 1646-07 Стандартная методика испытания каучуков – Оценка вязкости, релаксации внутренних напряжений и характеристик вулканизации (вискозиметр Муни)

170. ГОСТ Р 55135 (ИСО 11357-2:1999) Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 2. Определение температуры стеклования

171. ГОСТ Р 54555-2011 Каучуки бутадиен-стирольные (SBR). Приготовление и испытание резиновых смесей

172. ГОСТ Р 54547 Смеси резиновые. Определение вулканизационных характеристик с использованием безроторных

173. ГОСТ Р 54553 Резина и термопластичные эластомеры. Определение упругопрочностных свойств при растяжении

174. ГОСТ 263-75 Резина. Метод определения твердости по Шору А

175. ГОСТ 27110-86 Резина. Метод определения эластичности по отскоку на приборе типа Шоба

176. ГОСТ 262-93 Резина. Метод определения сопротивления раздиру

177. ГОСТ 23509-79 (ИСО 4649-85) Резина. Метод определения сопротивления истиранию при скольжении по возобновляемой поверхности

178. ГОСТ 261-79 Резина. Методы определения усталостной выносливости при многократном растяжении

179. ГОСТ 9983-74 Резина. Методы испытаний на многократный продольный изгиб образцов с прямой канавкой

180. ASTM D 2230-96 Стандартный метод испытания резин – Оценка экструдирруемости резиновых смесей

181. ИСО 23233-2009 Резина или термопластик. Определение сопротивления истиранию с использованием приводного вертикального абразивного диска

182. Карманова О.В., Лынова А.С., Фатнева А.Ю. Исследование свойств протекторных резин при введении нового активатора вулканизации. Тезисы докладов 84-й научно-технической конференции, посвященной 90-летию БГТУ и Дню белорусской науки (с международным участием): 3-14 февраля 2020 г., БГТУ, Минск, с.271

183. Осошник И.А., Карманова О.В., Шутилин Ю.Ф. Технология пневматических шин: учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по специальности "Технология пласт. масс и эластомеров" Воронеж: Воронеж. гос. тех. хол. акад., 2004 (УОП ВГТА) 507 с.

184. Седых В. А., Гусев А. В., Разумов В. В., Жвакин А. Е., Шутилин Ю. Ф., Карманова О. В Технология производства каучуков растворной полимеризации [Текст] : учебное пособие / В. А. Седых [и др.]; ВГТА ; науч. ред. Ю. Ф. Шутилин. - Воронеж, 2010. - 308 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Гель-хроматограммы опытных каучуков ДССК-2560-M27BB и ДССК-4040-M27

ДССК-2560-M27BB

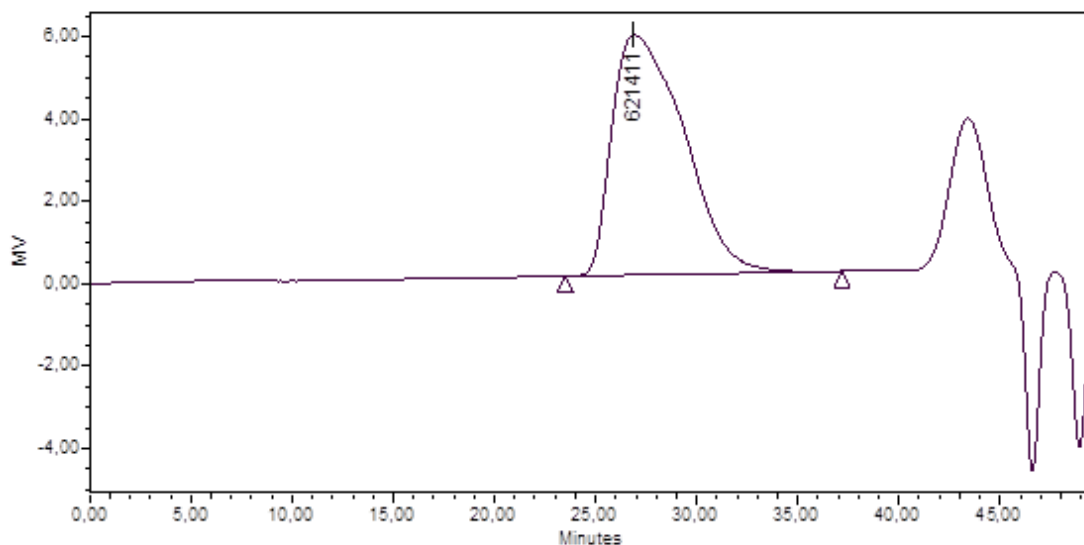
Project Name: GPC1
Reported by User: System



SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	c14753	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	13.10.2014 15:16:53
Vial:	1	Acq. Method:	GPC
Injection #:	5	Date Processed:	13.10.2014 16:08:22
Injection Volume:	50,00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	50,00 Minutes	Channel Desc.:	RI Detector
Column Type:		Sample Set Name:	

Broad Unknown Modified Universal Chromatogram



Broad Unknown Modified Universal Peak Table

	Distribution Name	Mv (Daltons)	K (dl/g)	alpha	Intrinsic Viscosity (dl/g)	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)
1		460662	0,000410000	0,693000	3,447527	263145	498025	621411	759507	995117

Broad Unknown Modified Universal Peak Table

	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw	K (dl/g)	alpha	Intrinsic Viscosity (dl/g)
1	1,892588	1,525036	1,998124	0,000410000	0,693000	3,447527

ДССК-4040-M27 обр.1

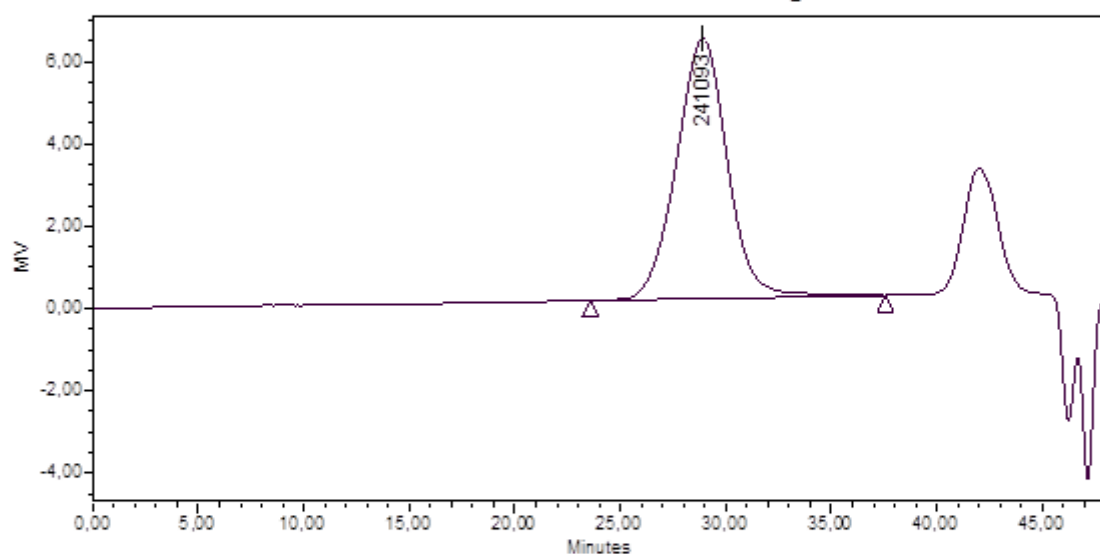
Project Name: GPC2
Reported by User: System



SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	c15541	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	07.05.2015 13:17:26
Vial:	1	Acq. Method:	GPC
Injection #:	5	Date Processed:	07.05.2015 14:06:22
Injection Volume:	50,00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	50,00 Minutes	Channel Desc.:	RI Detector
Column Type:		Sample Set Name:	

Broad Unknown Modified Universal Chromatogram



Broad Unknown Modified Universal Peak Table

	Distribution Name	Mv (Daltons)	K (dl/g)	alpha	Intrinsic Viscosity (dl/g)	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)
1		268465	0,000410000	0,693000	2,371390	187365	282195	241093	391616	573434

Broad Unknown Modified Universal Peak Table

	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw	K (dl/g)	alpha	Intrinsic Viscosity (dl/g)
1	1,506128	1,387751	2,032050	0,000410000	0,693000	2,371390

ДССК-4040-M27 обр.2

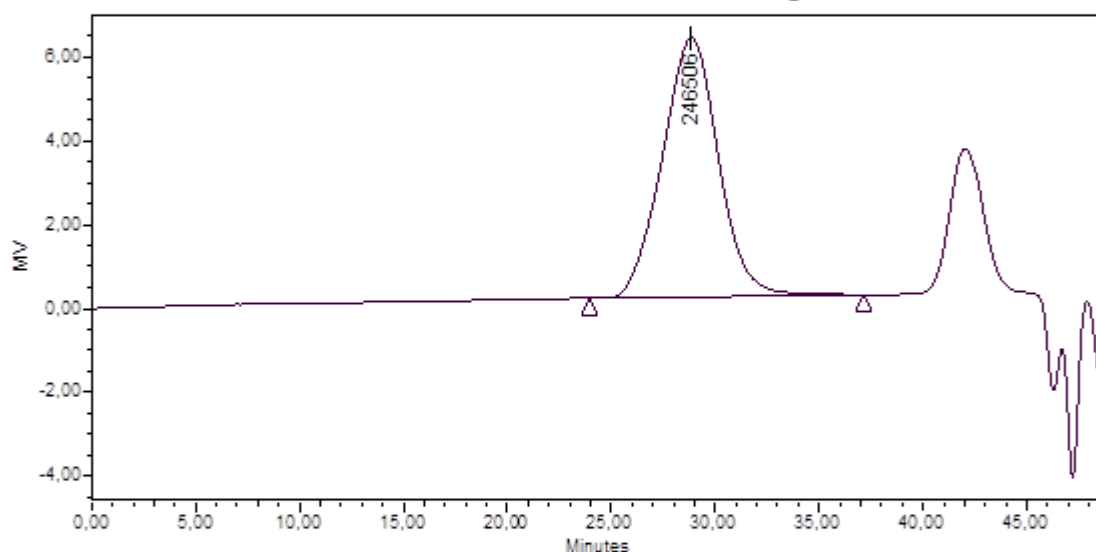
Project Name: GPC2
Reported by User: System



SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	c15542	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	07.05.2015 14:07:08
Vial:	1	Acq. Method:	GPC
Injection #:	6	Date Processed:	07.05.2015 14:56:34
Injection Volume:	50,00 μ l	Channel Name:	410
Run Time:	50,00 Minutes	Channel Desc.:	RI Detector
Column Type:		Sample Set Name:	

Broad Unknown Modified Universal Chromatogram



Broad Unknown Modified Universal Peak Table

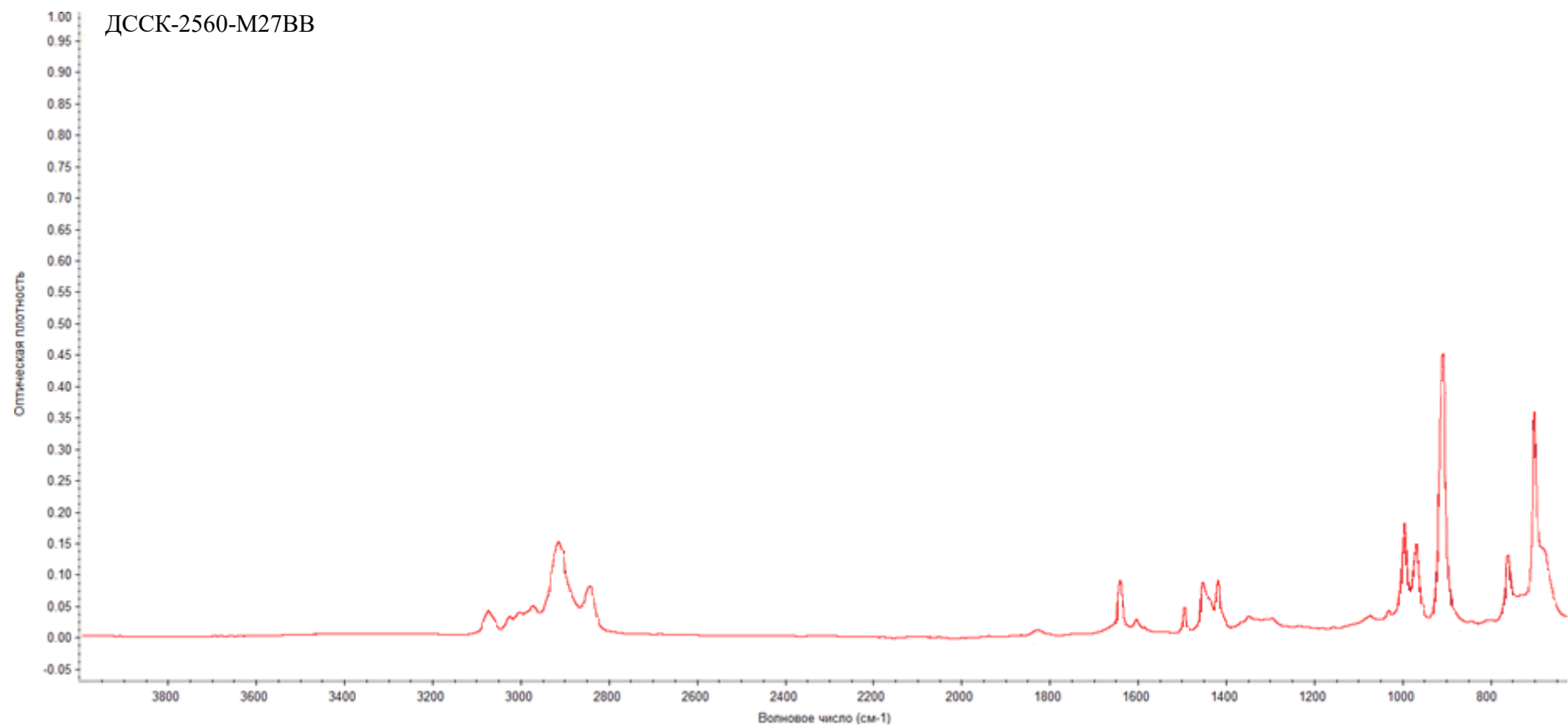
	Distribution Name	Mv (Daltons)	K (dl/g)	alpha	Intrinsic Viscosity (dl/g)	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)
1		282984	0,000410000	0,893000	2,459545	196559	299514	246506	428242	595013

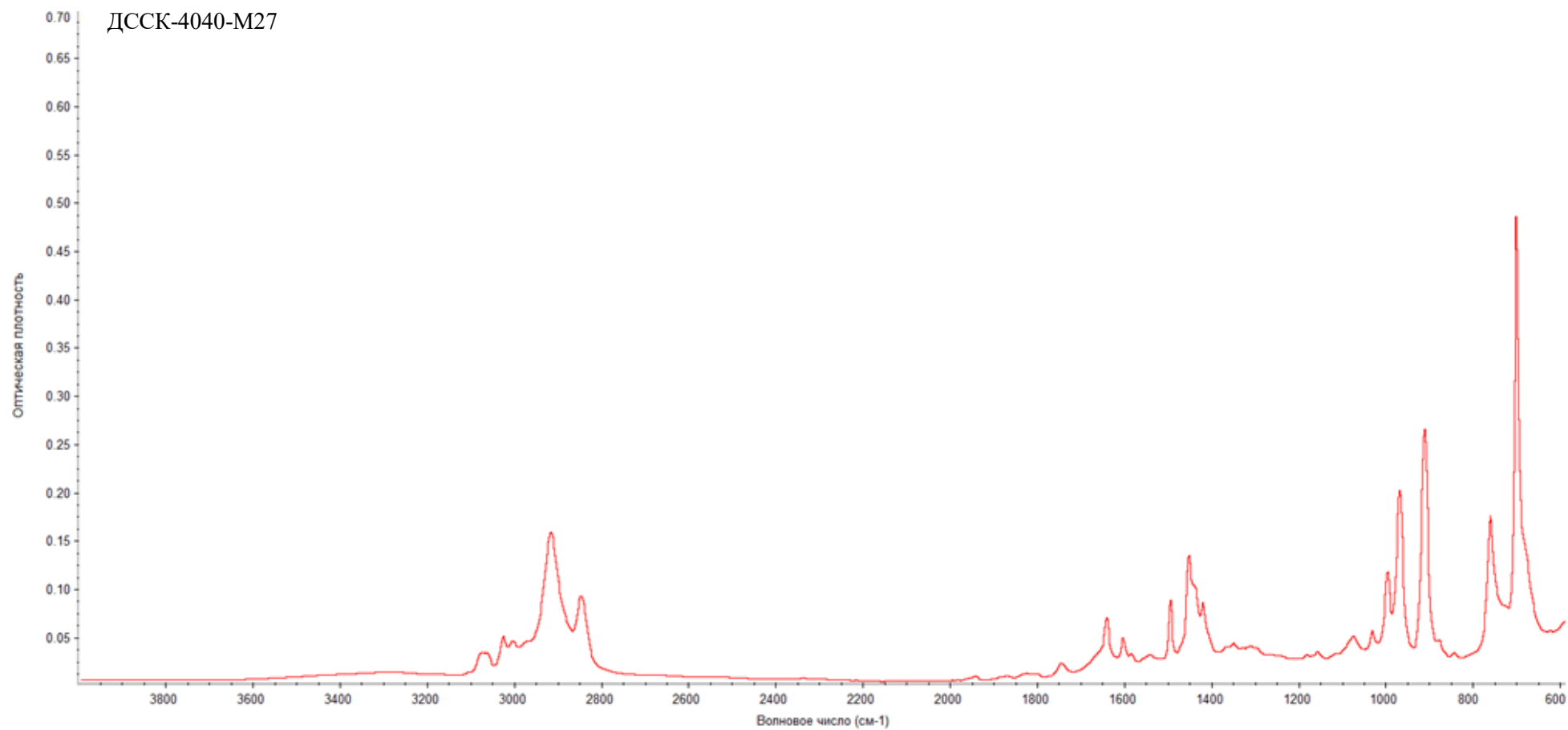
Broad Unknown Modified Universal Peak Table

	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw	K (dl/g)	alpha	Intrinsic Viscosity (dl/g)
1	1,523792	1,429786	1,988593	0,000410000	0,893000	2,459545

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

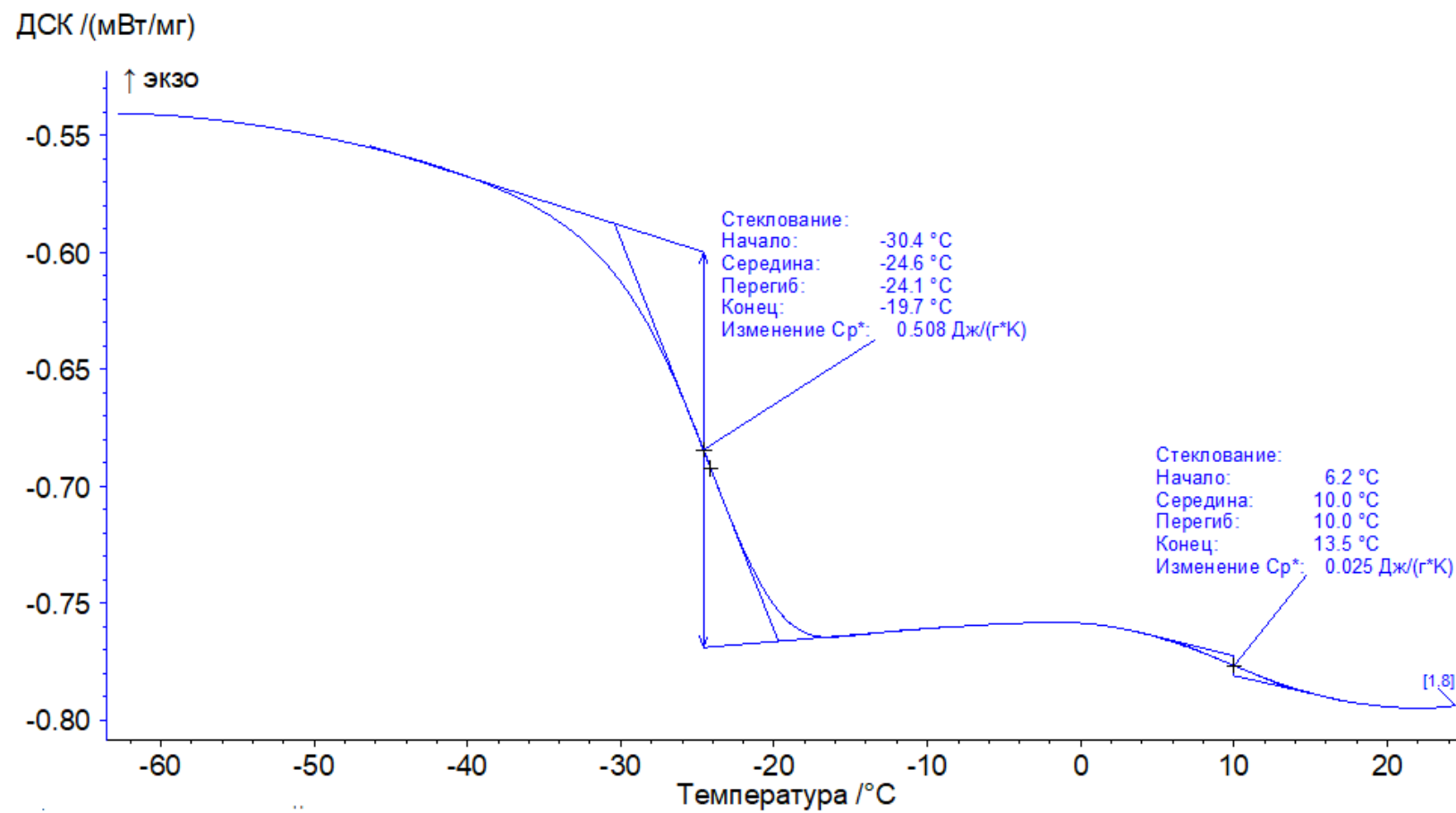
ИК-спектры опытных каучуков ДССК-2560-M27ВВ и ДССК-4040-M27





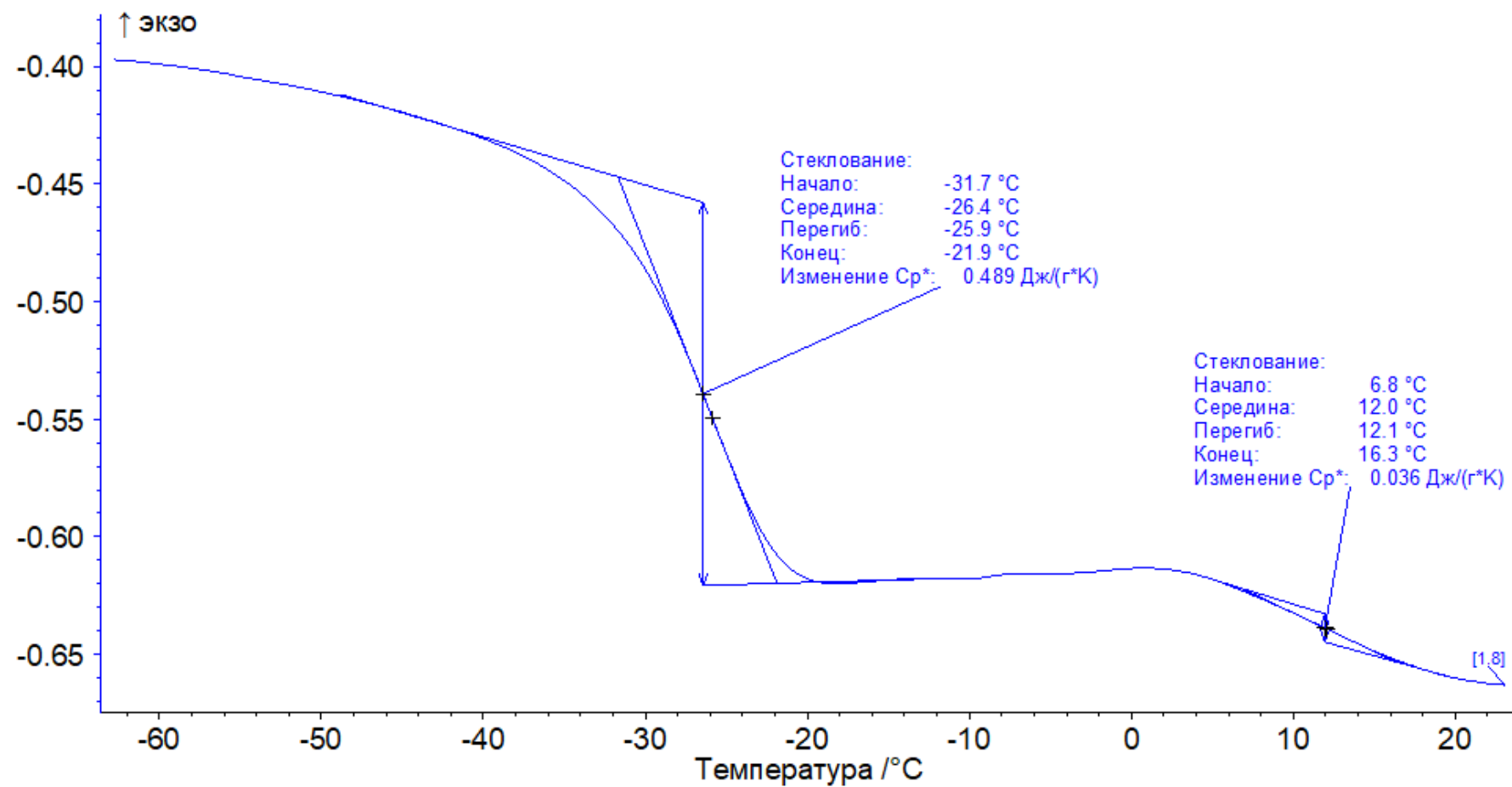
ПРИЛОЖЕНИЕ В

Температура стеклования по кривой ДСК для ДССК-2560-М27

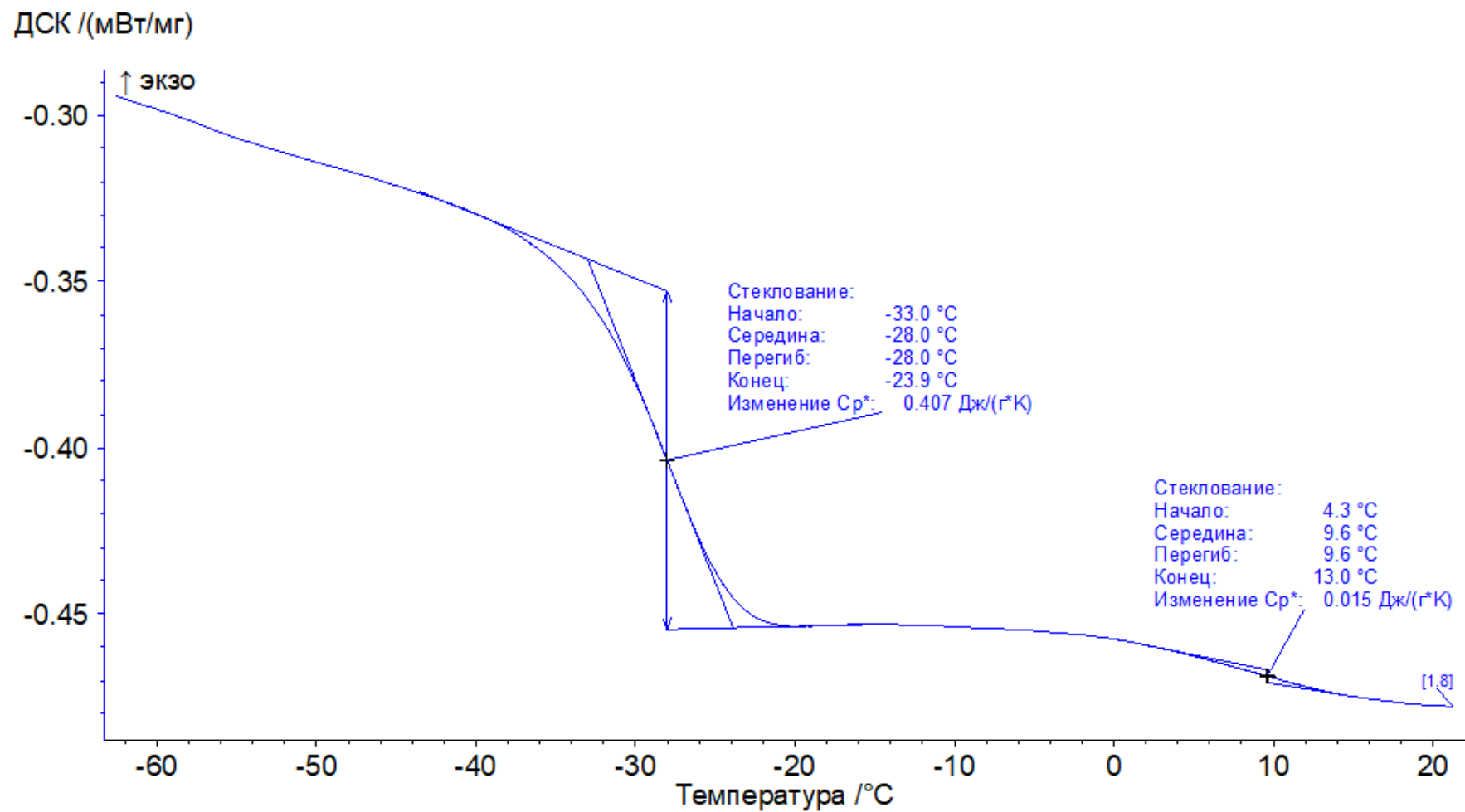


Температура стеклования по кривой ДСК для ДССК-2560-М27ВВ

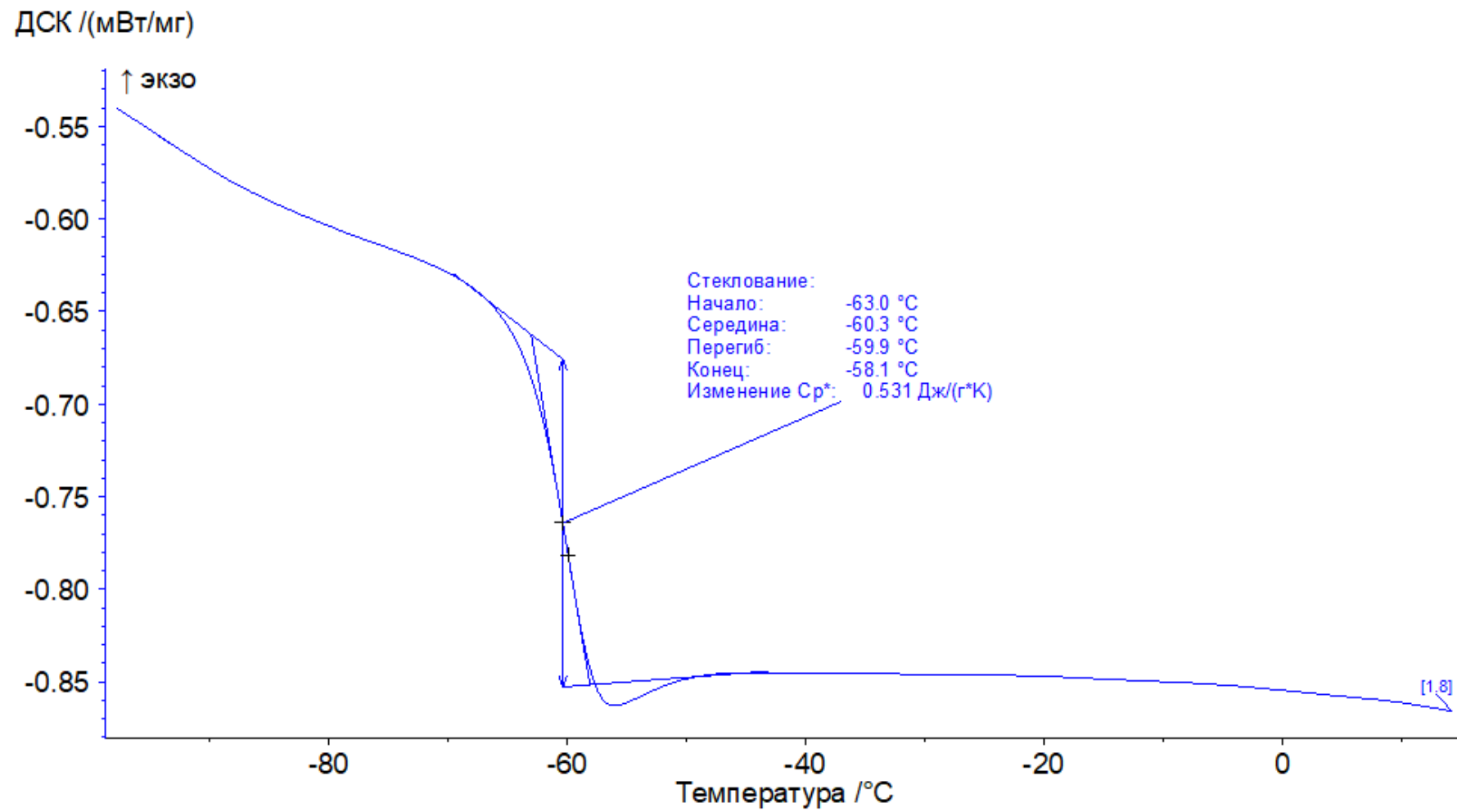
ДСК /(мВт/мг)



Температура стеклования по кривой ДСК для ДССК-4040-M27

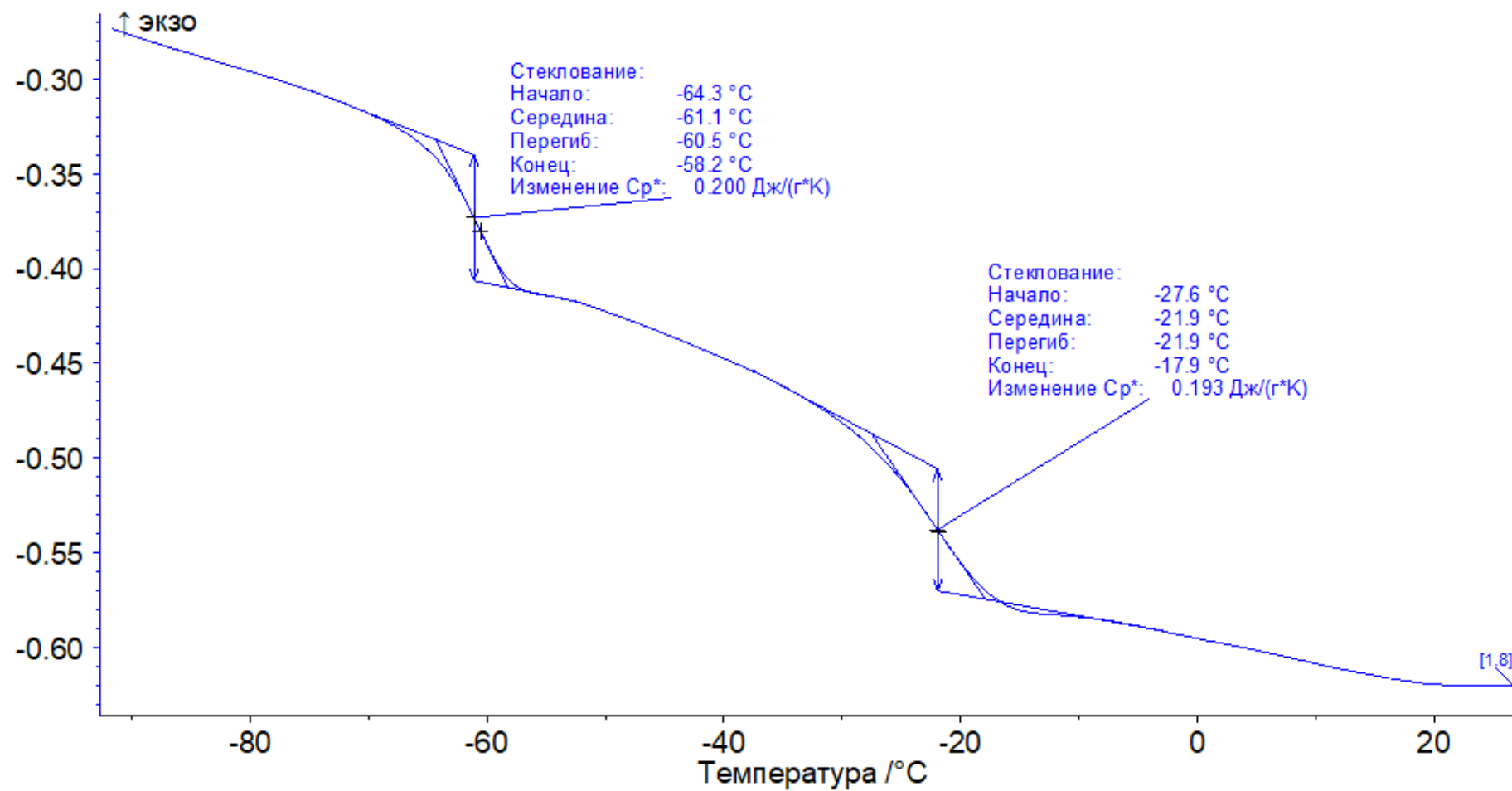


Температура стеклования по кривой ДСК для СКИ-3



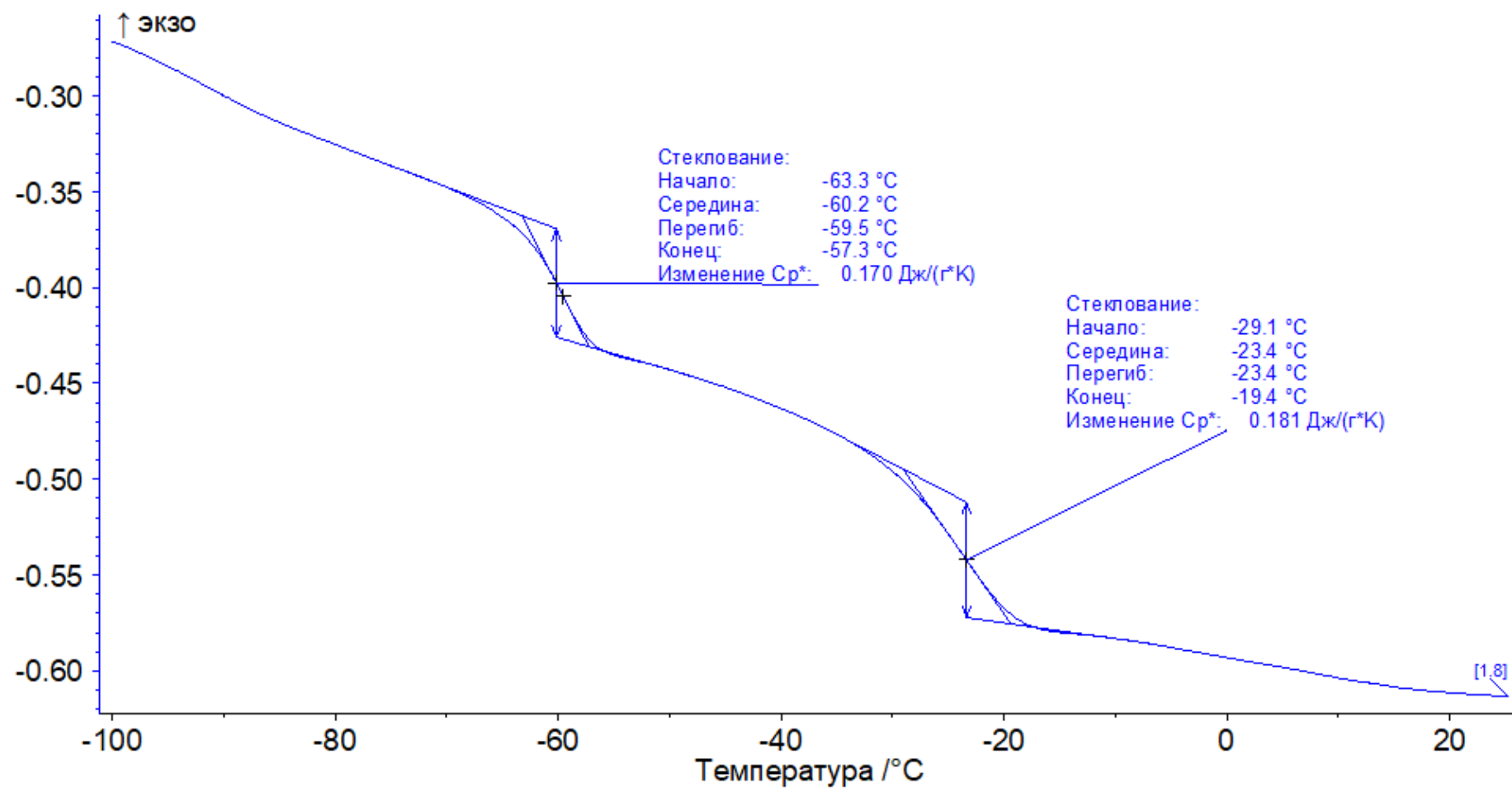
Температура стеклования по кривой ДСК для смеси ДССК-2560-М27 и СКИ-3

ДСК /(мВт/мг)



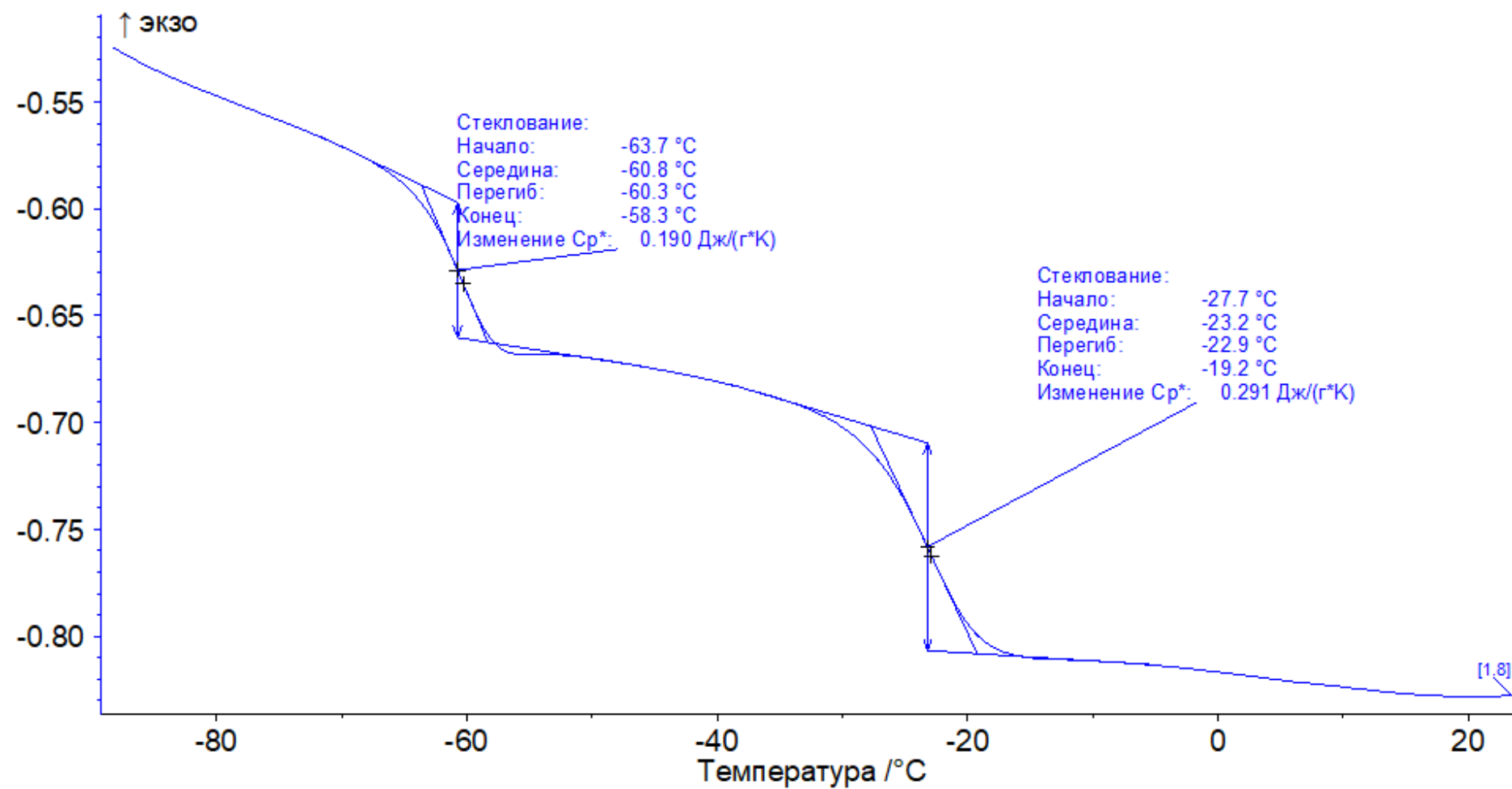
Температура стеклования по кривой ДСК для смеси ДССК-2560-М27ВВ и СКИ-3

ДСК /(мВт/мг)



Температура стеклования по кривой ДСК для смеси ДССК-4040-М27 и СКИ-3

ДСК /(мВт/мг)



ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Г.1 – Заключение по результатам опытно-промышленного выпуска каучуков марок ДССК-2560-M27BV, ДССК-4040-M27 на АО «Воронежсинтезкаучук»



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
**ВОРОНЕЖСКИЙ
СИНТЕТИЧЕСКИЙ КАУЧУК**
(АО «ВОРОНЕЖСИНТЕЗКАУЧУК»)

Заключение по результатам опытно-промышленного выпуска каучуков марок

ДССК-2560-M27 BV, ДССК-4040-M27

На АО «Воронежсинтезкаучук» были выпущены опытные партии каучуков ДССК-2560-M27BV, ДССК-4040-M27. В Центре Технического сервиса клиентов под руководством Михалевой Н.А., аспирантом ВГУИТ Лыновой А.С. были проведены исследования опытных каучуков в стандартной рецептуре ASTM 3185 2B и модельной рецептуре протектора.

Испытание ДССК-2560-M27BV проводили в сравнении с ДССК-2560-M27 серийного производства. Установлено, что применение опытного каучука ДССК-2560-M27BV позволяет улучшить физико-механические показатели и упруго-гистерезисные свойства протекторных резин.

Опытный каучук ДССК-4040-M27 испытывали в сравнении с ДССК-2560-M27 серийного производства. Отмечено, что замена стандартной марки на опытный каучук позволяет улучшить сцепление на мокрой дороге.

Таким образом, рекомендовано применение новых каучуков ДССК-2560-M27BV, ДССК-4040-M27 в производстве легковых шин.

Главный технолог -
начальник
технического отдела



А.В. Ткачев

Исп.: Лынова Анна Сергеевна (тел. * 66-35)

ОКПО	00148889	тел.:	+7 (473) 220-68-88	Ленинский проспект, д.2, г.Воронеж
ОГРН	1023602096539	факс:	+7 (473) 220-68-69	Воронежская область.
ИНН	3663002167	e-mail:	VSK-office@vsk.sibur.ru	394014, Россия
КПП	660850001	сайт:	http://www.sibur.ru/voronejkauchuk/	

Передаваемая информация не предназначена для публичного использования. Прямое публичное раскрытие прилагаемых данных через распространение в средствах массовой информации, размещение на сайтах или иным способом требует предварительного согласия со стороны АО «Воронежсинтезкаучук»

Г.2 – Заключение по результатам промышленных испытаний ДССК-2560-М27ВВ, ДССК-4040-М27 на ПАО «Нижекамскшина»

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Каучука синтетического бутадиен-стирольного статистического, маслонаполненного марки ДССК-2560-М27 ВВ производства АО «Воронежсинтезкаучук» (г. Воронеж) на предприятиях шинного бизнеса Группы «Татнефть» - KAMA TYRES (площадка по производству легковых и легкогрузовых шин ПАО «Нижекамскшина»)

Начиная с 2018 года по настоящее время рецептурах шинных резин ПАО «Нижекамскшина» серийно применяется каучук синтетический бутадиен-стирольный статистический, маслонаполненный марки ДССК-2560-М27 ВВ производства АО «Воронежсинтезкаучук» (г. Воронеж) взамен импортного каучука синтетического бутадиен-стирольного статистического с добавлением масла типа TDAE Buna VSL 4526-2 HM производства фирмы «ARLANXEO» (Германия).

Технологические свойства резиновых смесей с применением каучука марки ДССК-2560-М27 ВВ в процессе изготовления и переработки на всех переделах производства, технические характеристики шин удовлетворительные.

За период применения в рецептурах шинных резин ПАО «Нижекамскшина» каучука синтетического бутадиен-стирольного статистического, маслонаполненного марки ДССК-2560-М27 ВВ производства АО «Воронежсинтезкаучук» (г. Воронеж) взамен импортного каучука синтетического бутадиен-стирольного статистического с добавлением масла типа TDAE Buna VSL 4526-2 HM производства фирмы «ARLANXEO» (Германия) выпущено более 1000000 штук легковых шин.

Главный технолог
ООО «Научно-технический центр «Кама»



АКТ ВНЕДРЕНИЯ

**Каучука синтетического бутадиен-стирольного статистического,
маслонаполненного марки ДССК-4040-M27
производства АО «Воронежсинтезкаучук» (г. Воронеж)
на предприятиях шинного бизнеса Группы «Татнефть» - KAMA TYRES
(площадка по производству легковых и легкогрузовых шин
ПАО «Нижнекамскшина»)**

Начиная с 2018 года по настоящее время рецептурах шинных резин ПАО «Нижнекамскшина» для изготовления спортивных шин серийно применяется каучук синтетический бутадиен-стирольный статистический, маслонаполненный марки ДССК-4040-M27 производства АО «Воронежсинтезкаучук» (г. Воронеж) взамен каучука синтетического бутадиен-стирольного СКС-30 АРКМ-27 с добавлением масла типа TDAE производства АО «Воронежсинтезкаучук» (г. Воронеж).

Технологические свойства резиновых смесей с применением каучука марки ДССК-4040-M27 в процессе изготовления и переработки на всех переделах производства, технические характеристики шин удовлетворительные.

За период применения в рецептурах шинных резин ПАО «Нижнекамскшина» каучука синтетического бутадиен-стирольного статистического, маслонаполненного марки ДССК-4040-M27 производства АО «Воронежсинтезкаучук» (г. Воронеж) взамен каучука синтетического бутадиен-стирольного СКС-30 АРКМ-27 с добавлением масла типа TDAE производства АО «Воронежсинтезкаучук» (г. Воронеж) выпущено около 500 штук спортивных шин.

Главный технолог
ООО «Научно-технический центр «Кама»

Э.А. Горелова

ДЛЯ
ДОКУМЕНТОВ



Г.3 – Заключение по результатам промышленных испытаний ДССК-2560-M27BV, ДССК-4040-M27 на ОАО «Белшина»

УТВЕРЖДАЮ

Начальник ИТЦ ОАО «Белшина»,
К.С.Н. Каюшников С.Н.

«15» 11 2019 г.

ИТЦ
инженерно-технический
центр
г. Бобруйск

АКТ

испытаний каучуков ДССК-4040-M27 и ДССК-2560-M27BV
в протекторных резиновых смесях автомобильных шин

По заявке ФГБОУ ВО «ВГУИТ» в октябре 2019 г. проведены испытания протекторных резиновых смесей на основе каучуков опытных партий ДССК-4040-M27 и ДССК-2560-M27BV, изготовленных на АО «Воронежсинтезкаучук». В качестве образца сравнения использовали протекторные резиновые смеси на основе каучука ДССК-2560-M27BV и ДССК-4040-M27.

Резиновые смеси были изготовлены в резиносмесителе по рецепту беговой части протектора легковых шин на основе изопренового и бутадиен-стирольного каучуков с применением кремнекислотного наполнителя. В опытных рецептурах заменяли ДССК-2560-M27BV и ДССК-4040-M27 комбинацией каучуков ДССК-4040-M27 и ДССК-2560-M27BV в соотношении 70:30 и 60:40. В таблице (Приложение) приведены результаты испытаний основных резин и резиновых смесей.

Согласно полученным данным протекторные резины на основе комбинации опытных каучуков ДССК-4040-M27/ДССК-2560-M27BV характеризуются лучшим комплексом физико-механических показателей и упруго-прочностных свойств по сравнению с серийным образцом и могут быть рекомендованы для производства легковых шин.

ПРИЛОЖЕНИЕ

к акту испытаний каучуков ДССК-4040-М27 и ДССК-2560-М27ВВ

Таблица – Свойства протекторных резиновых смесей и резин

Наименование показателей	ДССК-2560- М27ВВ	ДССК-4040- М27/ДССК- 2560-М27ВВ (70/30)	ДССК-4040- М27/ДССК- 2560-М27ВВ (60/40)
Вязкость по Муни резиновых смесей ML1+4 (100 °С), ед. Муни	38	42	44
Время начала вулканизации, мин	1,4	1,3	1,4
Время оптимума вулканизации, мин	10,5	8,38	8,5
Условное напряжение при удлинении на 100%, МПа	2,4	2,3	2,2
Условное напряжение при удлинении на 300%, МПа	9,4	9,6	9,2
Условная прочность при растяжении, МПа	16,8	17,2	17,0
Относительное удлинение при разрыве, %	500	530	520
Сопротивление раздиру, кН/м	75	86	88
Твёрдость по Шору А, усл.ед.	64	66	65
Эластичность по отскоку при 23°С, %	15	17	18
Эластичность по отскоку при 70°С, %	30	36	38
Потеря объема при истирании, мм ³	87	89	92
Коэффициент теплостойкости по прочности	0,6	0,6	0,6
Сопротивление многократному растяжению при 100% деформации, тыс. циклов	250	>288	>288
tg δ -20 °С	0,590	0,614	0,620
tg δ 0 °С	0,545	0,580	0,565
tg δ 60 °С	0,140	0,134	0,138

Начальник испытательного центра
ЦЗЛ ОАО «Белшина»



С.А. Перфильева