

УДК 678.049.4

С. Н. Каюшников¹, Н. Р. Прокопчук², Е. П. Усс²¹ОАО «Белшина»²Белорусский государственный технологический университет**ШИННЫЕ ЭЛАСТОМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ
С ЦИНКОСОДЕРЖАЩИМИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ**

Изучено влияние природы и дозировки цинкосодержащих технологических добавок при частичной замене оксида цинка и стеариновой кислоты на динамические свойства наполненных эластомерных композиций на основе каучуков общего назначения. Выявлены более низкие значения показателей комплексного динамического модуля эластомерных композиций с исследуемыми добавками, что свидетельствует о лучшем диспергировании порошкообразных ингредиентов в объеме эластомерной матрицы. Определено, что увеличение содержания цинкосодержащей добавки в составе резиновой смеси приводит к более равномерному распределению наполнителя. Установлено, что введение в эластомерные композиции цинкосодержащих технологических добавок СЦС₂ и СЦС₃ в соотношениях с оксидом цинка 4 : 1 и 3 : 1 позволяет получать резины с вулканизационной структурой, обладающей низкими гистерезисными потерями и не уступающей резинам с промышленными активаторами. Показана целесообразность уменьшения содержания экологически небезопасного оксида цинка в наполненных эластомерных композициях.

Ключевые слова: каучук, эластомерная композиция, цинкосодержащая технологическая добавка, гистерезисные потери, эффект Пейна, динамический модуль.

S. N. Kayushnikov¹, N. R. Prokopchuk², E. P. Uss²¹JSC “Belshina”²Belarusian State Technological University**TIRE ELASTOMER COMPOSITIONS
WITH ZINC CONTAINING TECHNOLOGICAL ADDITIVES**

The influence of nature and dosage of zinc-containing technological additives on the dynamic properties of filled elastomeric compositions based on rubbers of general purpose with partial replacement of zinc oxide and stearic acid was studied. The lower values of the parameters of complex dynamic modulus of elastomeric compositions with technological additives are revealed, which improves the dispersion of powdered ingredients in the volume of the elastomeric matrix. It was determined that an increase in the content of the zinc-containing additive in the rubber mixture leads to a more even distribution of the filler. It has been found that the introduction of zinc-containing technological additives of SCS₂ and SCS₃ in the ratios with zinc oxide 4 : 1 and 3 : 1 to elastomeric compositions makes it possible to obtain rubbers with a vulcanization structure having low hysteresis losses and not inferior to rubber with industrial activators. The expediency of reducing the content of environmentally unsafe zinc oxide in filled elastomeric compositions is shown.

Key words: rubber, elastomeric composition, zinc-containing technological additive, hysteresis losses, Payne effect, dynamic module.

Введение. Технологически активные добавки (ТАД) широко применяются для регулирования реологических и вулканизационных свойств эластомерных композиций, что приводит также к изменению некоторых свойств вулканизатов. Возрастающий интерес к использованию данных добавок вызван, прежде всего, их полифункциональным действием в резиновых смесях. Обладая поверхностно-активными свойствами, эти добавки выполняют в эластомерных композициях одновременно функции диспергатора, гомогенизатора, лубриканта, активатора вулканизации и др. Применение ТАД в рецептуре резиновых смесей улучшает процессы их изготовления и

переработки при сохранении или улучшении ряда показателей резин.

Существенное влияние технологические добавки оказывают на степень диспергирования ингредиентов эластомерных композиций. Качественное и полное распределение ингредиентов позволяет получить более гомогенные смеси с улучшенным комплексом свойств, что в конечном итоге повышает качество готовой продукции [1, 2].

В связи с этим разработка эластомерных композиций с применением технологически активных добавок для улучшения технологических, физико-механических, динамических и эксплуатационных характеристик резиновых смесей и вулканизатов является актуальной задачей.

Основная часть. Целью данной работы являлось исследование влияния природы и дозировки цинкосодержащих технологических добавок при частичной замене оксида цинка и стеариновой кислоты на динамические свойства наполненных эластомерных композиций.

В качестве объектов исследования были выбраны шинные эластомерные композиции на основе синтетического изопренового каучука СКИ-3.

Исследуемые цинкосодержащие добавки СЦС_1 , СЦС_2 , СЦС_3 представляют собой смесь цинковых солей жирных кислот, синтезированных с использованием различного вида растительного сырья. Наличие в составе данных добавок солей цинка и жирных кислот позволяет уменьшить в составе резиновых смесей содержание экологически небезопасного оксида цинка и стеариновой кислоты. В связи с этим в резиновые смеси вводили комбинации оксида цинка с различными цинкосодержащими добавками в соотношениях 4 : 1; 3 : 1; 2 : 1 и 1 : 1 при содержании 1,0 и 0,5 мас. ч. стеариновой кислоты, т. е. осуществляли снижение содержания кислоты на 50%. Общая дозировка технологических добавок составляла 4 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Технический углерод является основным усиливающим наполнителем резиновых смесей, с увеличением содержания которого в смеси снижается ее эластическое восстановление и уменьшается усадка при шприцевании, а резины характеризуются высокими показателями напряжения при удлинении, твердостью и рядом других ценных технических свойств. Одним из условий усиливающего действия технического углерода является его максимальное диспергирование в эластомерной композиции. Улучшение диспергирования оказывает благоприятное действие на эластичность и прочность вулканизатов при растяжении, а также на сопротивление истиранию. Чем лучше диспергирован технический углерод, тем больше его поверхность контакта с каучуком и тем сильнее взаимодействие [3]. В то же время главным источником тепловыделений в наполненных резиновых смесях обычно является технический углерод вследствие своей склонности к образованию пространственных сеток в результате сильного взаимодействия наполнитель – наполнитель. Уменьшив взаимодействие наполнитель – наполнитель и повысив взаимодействие наполнитель – эластомер, можно значительно снизить степень структурирования наполнителя и гистерезис в резинах и, таким образом, сопротивление качению шинной протекторной резины и увеличить целостность самой шины.

Обычно сниженное взаимодействие наполнитель – наполнитель или образование пространственной сетки между частицами наполнителя оценивают по уменьшению динамических модулей упругости при низкой деформации и по высокому динамическому модулю упругости при высокой деформации. Данное явление называется эффектом Пейна [4].

Определение качественных характеристик распределения технического углерода в резиновой смеси осуществлялось на динамическом реометре RPA 2000 (фирма Alpha Technologies), который позволяет в процессе испытания одного образца в широком диапазоне варьировать параметры процесса: температуру, величину деформации, частоту колебаний нижней полуформы. Испытание проводилось в течение 3 мин при температуре 100°C и частоте деформации 1 Гц. Испытание выполнялось в соответствии с ASTM D6601-02 [5].

В ходе испытания определялись: модуль эластичности при малых амплитудах деформации $G_0'(1\%)$ и модуль сдвига при большой деформации $G_\infty'(100\%)$. Разность данных показателей – комплексный динамический модуль, количественно характеризующий эффект Пейна. Чем ниже показатель комплексного динамического модуля, тем более эффективно и равномерно распределен наполнитель в объеме эластомерной матрицы.

Эффект Пейна состоит в том, что в условиях циклических синусоидальных нагрузок наблюдается резкая зависимость составляющих комплексного модуля от амплитуды деформации. Падение действительной составляющей в 3–5 раз происходит при увеличении амплитуды деформации от 0 до 50%. Чем выше степень наполнения и чем активнее наполнитель, тем больше проявляется эффект Пейна.

В табл. 1 представлены результаты исследования влияния цинкосодержащих технологических добавок на степень диспергирования технического углерода в эластомерных композициях на основе СКИ-3.

Из представленных данных видно, что значения комплексного динамического модуля G_k для эластомерных композиций, содержащих оксид цинка, несколько выше, чем для композиций с исследуемыми цинкосодержащими технологическими добавками. Так, для резиновых смесей с оксидом цинка и 0,5 мас. ч. стеариновой кислоты G_k имеет значение 245 кПа, а для смесей с цинкосодержащими технологическими добавками максимальное значение данного показателя выявлено для композиции, содержащей комбинацию оксид цинка : СЦС_1 в соотношении 4 : 1, – 221 кПа.

Таблица 1

**Качественные показатели, характеризующие распределение наполнителя
в объеме эластомерной матрицы СКИ-3**

Наименование компонентов (их соотношение)	Наименование показателя/содержание стеариновой кислоты					
	G_0' , кПа	G_{∞}' , кПа	G_k , кПа	G_0' , кПа	G_{∞}' , кПа	G_k , кПа
	1,0 мас. ч. стеариновой кислоты			0,5 мас. ч. стеариновой кислоты		
Оксид цинка	265	35,9	229	281	35,9	245
Оксид цинка : СЦС ₁ (4 : 1)	215	31,7	184	255	34,2	221
Оксид цинка : СЦС ₁ (3 : 1)	211	30,6	180	244	34,1	210
Оксид цинка : СЦС ₁ (2 : 1)	210	29,7	180	232	32,5	199
Оксид цинка : СЦС ₁ (1 : 1)	197	28,0	169	224	31,4	193
Оксид цинка : СЦС ₂ (4 : 1)	219	32,1	183	247	34,1	213
Оксид цинка : СЦС ₂ (3 : 1)	211	30,1	181	233	32,2	201
Оксид цинка : СЦС ₂ (2 : 1)	199	29,0	170	229	31,8	197
Оксид цинка : СЦС ₂ (1 : 1)	197	27,9	169	222	30,8	192
Оксид цинка : СЦС ₃ (4 : 1)	216	31,1	185	254	35,1	219
Оксид цинка : СЦС ₃ (3 : 1)	213	30,1	182	245	34,1	210
Оксид цинка : СЦС ₃ (2 : 1)	206	29,7	176	236	33,5	203
Оксид цинка : СЦС ₃ (1 : 1)	198	28,1	170	227	31,1	196

Примечание. G_0' – модуль эластичности при 1%, кПа; G_{∞}' – модуль сдвига при 100%, кПа; G_k – комплексный динамический модуль, кПа.

Следует отметить, что с увеличением содержания исследуемых добавок в составе эластомерных композиций наблюдается снижение комплексного динамического модуля, т. е. улучшается диспергирование технического углерода в объеме эластомерной матрицы. Так, для эластомерных композиций с добавкой СЦС₂ значение комплексного динамического модуля находится в пределах от 213 кПа (при комбинации оксид цинка : СЦС₂ в соотношении 4 : 1) до 192 кПа (при комбинации оксид цинка : СЦС₂ в соотношении 1 : 1). Аналогичные зависимости выявлены и для смесей с другими цинкосодержащими технологическими добавками.

Сравнительный анализ данных показал, что смеси, содержащие 1,0 мас. ч. стеариновой кислоты, имеют меньшие значения комплексного динамического модуля, а значит, отличаются лучшим качеством распределения наполнителя. Это, в первую очередь, связано с диспергирующим действием стеариновой кислоты. В данном случае резиновая смесь, содержащая оксид цинка и стеариновую кислоту в указанной дозировке, характеризуется значением комплексного динамического модуля, равным 229 кПа, что, однако, несколько выше показателей резин, содержащих исследуемые технологические добавки. В данном случае также наблюдается улучшение качества распределения наполнителя в объеме эластомерной матрицы с увеличением содержания добавок в составе резиновой смеси. Так, для резины, содержащей комбинацию оксид цинка : СЦС₁ в соотношении 4 : 1, комплексный динамический модуль

составляет 184 кПа, а для соотношения 1 : 1 – до 169 кПа.

Таким образом, выявлено, что частичная замена оксида цинка исследуемыми технологическими добавками на основе смеси цинковых солей способствует улучшению диспергирования порошкообразных ингредиентов в объеме эластомерной матрицы. Причем увеличение содержания добавки в составе резиновой смеси приводит к более равномерному распределению наполнителя. Такой характер изменения свойств обусловлен дифильным строением молекул исследуемой добавки, проявляющей поверхностно-активные свойства. В процессе смешения молекулы цинкосодержащих технологических добавок, вероятно, образуют на поверхности частиц наполнителя адсорбционные оболочки, тем самым препятствуя его агломерации [6, 7] и способствуя более равномерному распределению наполнителя в объеме эластомерной матрицы.

Равномерность распределения наполнителей в смесях является не только характеристикой технологических свойств получаемых композиций, но и тем показателем, от которого зависят эксплуатационные свойства изделий. В частности, улучшение качества смешения наполнителей оказывает благоприятное влияние на эластичность и снижение гистерезисных потерь, которые характеризуются тангенсом угла механических потерь [8].

При динамических измерениях на приборе RPA 2000 можно определять энергию, запасаемую в полимере и обратимо отдаваемую им

в каждом цикле. Мерой этой энергии служит модуль упругости G' . Одновременно определяется доля энергии, рассеянной в единице объема материала за цикл деформирования. Эта часть сопротивления материала деформированию характеризуется модулем потерь G'' . Отношение G'' / G' называется тангенсом угла механических потерь, так как именно вследствие диссипативных потерь в каждом цикле происходит сдвиг деформации относительно напряжения на определенный фазовый угол, притом тем больших, чем больше потери [9, 10].

Полимерные материалы, находящиеся в высокоэластическом состоянии, при растяжении нагреваются, а не охлаждаются как обычные твердые материалы, построенные из малых молекул. Согласно термодинамике высокоэластического состояния, приложенная к образцу внешняя сила f при деформации расходуется на изменение внутренней энергии U и на изменение энтропии S в условиях постоянной температуры ($T = \text{const}$) и объема ($V = \text{const}$):

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V},$$

где ∂l – изменение длины образца при деформировании.

В случае каучуков преобладает энтропийная составляющая деформации. Это связано с тем, что при растяжении каучуков макромолекулы из множества конформаций клубков разных размеров переходят в небольшое число конформаций выпрямленной формы. Вероятность существования клубков несоизмеримо большая, чем выпрямленных макромолекул. Поскольку энтропия есть мера беспорядка системы, то самопроизвольный процесс идет с увеличением энтропии. При снятии механической силы выпрямленные макромолекулы сворачиваются. Энтропийный механизм деформации ответственен за разогрев эластомеров при их растяжении [11]. В связи с тем, что $\text{tg} \delta$ характеризует долю энергии, рассеянной образцом, то чем больше его значение, тем больше нагревается эластомер при динамическом нагружении (синусоидальных колебаниях).

Для каждой композиции были получены данные по величине комплексного крутящего момента S^* и его эластической S' и пластической S'' составляющей, на основании которых были рассчитаны модуль упругости G' , модуль потерь G'' и соотношение пластической и эластической составляющих (тангенс угла механических потерь $\text{tg} \delta$). В испытательной камере динамического реометра образцы подвергались вулканизации в течение 30 мин при температуре 143°C, деформации 6,98% и ее частоте 1,67 Гц.

Модуль упругости, модуль потерь и тангенс угла механических потерь определялись в оптимуме вулканизации и за 1 мин до окончания процесса вулканизации. Затем образец, оставаясь в полуформах, в течение 10 мин охлаждался до температуры 70°C. После охлаждения на протяжении 2 мин при температуре 70°C, деформации 6,98% и ее частоте 16 Гц определялся тангенс угла механических потерь.

Испытание проводилось в соответствии с ASTM D6601-02 [5].

В табл. 2 представлены данные, характеризующие гистерезисные свойства исследуемых эластомерных композиций на основе СКИ-3.

Из табл. 2 видно, что значение модуля упругости G' в плато вулканизации (на 29-й минуте) увеличивается на 7,6–11,4% для всех исследуемых резин по сравнению с модулем в оптимуме вулканизации, что обусловлено завершением формирования вулканизационной сетки. Так, для резины, содержащей оксид цинка и 1,0 мас. ч. стеариновой кислоты, модуль упругости изменяется с 856 до 941 кПа. При этом максимальное увеличение значения модуля упругости G' выявлено для резины, содержащей комбинацию оксидов цинка : СЦС₃ в соотношении 2 : 1, где в оптимуме значение G' составляет 983 кПа, а в плато – 1109 кПа. Значение модуля потерь G'' практически для всех исследуемых резин в плато вулканизации несколько уменьшается по сравнению со значением в оптимуме вулканизации, за исключением эластомерных композиций с СЦС₃.

Комплексной характеристикой, определяющей гистерезисные потери в объеме эластомерной матрицы, является тангенс угла механических потерь $\text{tg} \delta$, который позволяет наиболее полно охарактеризовать свойства резин в условиях многократных циклических деформаций. Сравнительный анализ полученных данных показал, что тангенс угла механических потерь с увеличением времени вулканизации снижается для всех исследуемых резин. Сформированная в плато вулканизации структура поперечных связей, вероятно, обеспечивает большее сопротивление резин деформированию, о чем и свидетельствует изменение тангенса угла механических потерь. При этом установлено, что наибольшими диссипативными потерями в оптимуме вулканизации характеризуются резины, содержащие технологическую добавку СЦС₁. Значение тангенса угла механических потерь $\text{tg} \delta$ для резины с оксидом цинка в оптимуме вулканизации составляет 0,060, а для резины с СЦС₁ $\text{tg} \delta$ изменяется от 0,060 (для соотношения 4 : 1) до 0,062 (для соотношений 2 : 1 и 1 : 1).

Таблица 2

Гистерезисные потери в исследуемых эластомерных композициях на основе СКИ-3

Наименование компонентов (их соотношение)	Определение параметров при температуре 143°C, деформации 6,98%, частоте 1,67 Гц, времени 30 мин					
	в оптимуме вулканизации			в плато вулканизации (на 29-й мин)		
	G' , кПа	G'' , кПа	$\text{tg}\delta$	G' , кПа	G'' , кПа	$\text{tg}\delta$
Резиновые смеси с 1,0 мас. ч. стеариновой кислоты						
Оксид цинка	856	51,3	0,060	941	49,8	0,053
Оксид цинка : СЦС ₁ (4 : 1)	838	50,2	0,060	921	48,8	0,053
Оксид цинка : СЦС ₁ (3 : 1)	867	52,9	0,061	955	50,6	0,053
Оксид цинка : СЦС ₁ (2 : 1)	841	52,1	0,062	924	49,0	0,053
Оксид цинка : СЦС ₁ (1 : 1)	803	49,8	0,062	881	47,6	0,054
Оксид цинка : СЦС ₂ (4 : 1)	840	50,4	0,060	909	48,3	0,053
Оксид цинка : СЦС ₂ (3 : 1)	838	50,2	0,060	921	48,8	0,053
Оксид цинка : СЦС ₂ (2 : 1)	862	50,9	0,059	941	49,8	0,053
Оксид цинка : СЦС ₂ (1 : 1)	879	52,7	0,060	955	51,6	0,054
Оксид цинка : СЦС ₃ (4 : 1)	974	50,6	0,052	1073	51,0	0,048
Оксид цинка : СЦС ₃ (3 : 1)	1004	48,7	0,048	1105	49,8	0,045
Оксид цинка : СЦС ₃ (2 : 1)	983	48,4	0,049	1109	49,9	0,045
Оксид цинка : СЦС ₃ (1 : 1)	983	48,1	0,049	1097	48,3	0,044
Резиновые смеси с 0,5 мас. ч. стеариновой кислоты						
Оксид цинка	877	55,1	0,063	966	52,7	0,055
Оксид цинка : СЦС ₁ (4 : 1)	888	54,5	0,061	978	55,0	0,056
Оксид цинка : СЦС ₁ (3 : 1)	865	55,7	0,064	954	55,5	0,058
Оксид цинка : СЦС ₁ (2 : 1)	873	58,2	0,067	961	57,5	0,060
Оксид цинка : СЦС ₁ (1 : 1)	840	56,9	0,068	924	56,3	0,061
Оксид цинка : СЦС ₂ (4 : 1)	888	54,5	0,061	978	55,0	0,054
Оксид цинка : СЦС ₂ (3 : 1)	899	55,7	0,062	954	55,5	0,054
Оксид цинка : СЦС ₂ (2 : 1)	915	56,9	0,062	1030	56,8	0,055
Оксид цинка : СЦС ₂ (1 : 1)	873	58,2	0,064	1047	57,5	0,055
Оксид цинка : СЦС ₃ (4 : 1)	1051	57,2	0,054	1155	58,2	0,050
Оксид цинка : СЦС ₃ (3 : 1)	1069	55,6	0,052	1104	58,5	0,053
Оксид цинка : СЦС ₃ (2 : 1)	1037	56,1	0,054	1123	59,7	0,053
Оксид цинка : СЦС ₃ (1 : 1)	1016	56,3	0,055	1119	60,2	0,054

Примечание. G' – модуль упругости, кПа; G'' – модуль потерь, кПа; $\text{tg}\delta$ – тангенс угла механических потерь.

В плато вулканизации для резин с СЦС₁ и СЦС₂ значение $\text{tg}\delta$ составляет 0,053, т. е. такое же как у образца с промышленным активатором (исключение составляет соотношение 1 : 1, для которого $\text{tg}\delta$ равен 0,054). Следует отметить, что резины с СЦС₃ имеют минимальные значения тангенса угла механических потерь как в оптимуме вулканизации, так и в плато. Максимальное значение $\text{tg}\delta$ выявлено для соотношения 4 : 1 и составляет в оптимуме вулканизации 0,052, а в плато – 0,048.

Эластомерные композиции, содержащие уменьшенное количество стеариновой кислоты (0,5 мас. ч.), характеризуются несколько более повышенными значениями модуля упругости, модуля потерь и тангенса угла механических потерь по сравнению с резинами с промышленной системой активаторов. В то же время характер изменения данных показателей резин с различными цинкосодержащими технологическими добавками практически аналогичен резинам с 1,0 мас. ч. стеариновой кислоты. Уста-

новлено увеличение значения модуля упругости резин в плато вулканизации по сравнению с оптимумом вулканизации и снижение модуля потерь для всех резин, за исключением композиций с СЦС₃. На основании полученных данных выявлено, что резины с добавкой СЦС₁ характеризуются несколько повышенными диссипативными потерями по сравнению с другими исследуемыми резинами. Так, значение $\text{tg}\delta$ для резины с оксидом цинка составляет 0,063 в оптимуме вулканизации и 0,055 в плато вулканизации, а для композиций с СЦС₁ $\text{tg}\delta$ в оптимуме вулканизации находится в пределах 0,061–0,068, а в плато вулканизации – 0,056–0,061. Резины, содержащие добавку СЦС₃, характеризуются наименьшими значениями тангенса угла механических потерь по сравнению с остальными вулканизатами. В данном случае $\text{tg}\delta$ для резин с СЦС₃ в оптимуме вулканизации составляет 0,052–0,055, а в плато вулканизации – 0,050–0,054. Как известно [12, 13], при малых

деформациях основными факторами, оказывающими влияние на гистерезис наполненных резин, являются разрушение вторичных образований частиц наполнителя и перестройка молекулярной сетки без разрушения ее структуры. В связи с этим можно предположить, что разрушение пространственной сетки наполнителя и улучшение степени его диспергирования будут облегчать протекание релаксационных процессов в резинах. В результате молекулы полимера успевают реагировать на приложенное напряжение, что приводит к росту модуля упругости материала и снижению диссипативных потерь.

Несмотря на то, что пневматическая шина благодаря наличию в ней сжатого воздуха и упругих свойств резины способна во время деформации поглощать большое количество энергии в обратимой форме, некоторая часть энергии все же поглощается необратимо. Данная энергия расходуется на внутримолекулярное и механическое трение в материалах шины, между ее слоями и на трение в контакте шины с дорогой. В результате внутреннего трения температура в шине значительно возрастает и может достигать критической отметки, при которой происходит разрушение шины [14]. В связи с этим определение гистерезисных потерь в материалах шины позволяет прогнозировать работоспособность ее элементов при качении.

Для изучения теплообразования определяли тангенс угла гистерезисных потерь $tg\delta$ при температуре 70°C, деформации 6,98%, частоте 16 Гц в течение 2 мин (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что при использовании в эластомерных композициях добавки СЦС₁ гис-

терезисные потери резин несколько выше, чем для резин с другими добавками. Так, для резины с 1,0 мас. ч. стеариновой кислоты и оксидом цинка значение $tg\delta_{max}$ составляет 0,098, а для вулканизатов с добавкой СЦС₁ значение $tg\delta_{max}$ находится в пределах 0,097–0,106. При этом, в случае частичной замены оксида цинка в минимальном количестве (при комбинации оксид цинка с технологической добавкой в соотношении 4 : 1), получаемые резины характеризуются более низкими показателями гистерезисных потерь, чем резина с промышленными активаторами. В то же время резины с цинкосодержащими добавками СЦС₂ и СЦС₃ отличаются повышенными гистерезисными потерями только при использовании в составе резиновых смесей комбинаций с оксидом цинка в соотношении 1 : 1.

Аналогичные зависимости изменения гистерезисных свойств резин от природы и количественного содержания технологических добавок выявлены и для композиций с уменьшенным содержанием стеариновой кислоты. В данном случае для резины с оксидом цинка значение $tg\delta_{min}$ составляет 0,104, $tg\delta_{max}$ – 0,109, а для резин с СЦС₁ $tg\delta_{min}$ находится в пределах 0,103–0,106, а значение $tg\delta_{max}$ – 0,109–0,110, причем повышение гистерезисных потерь происходит с увеличением содержания технологической добавки в смеси. Резины с цинкосодержащими технологическими добавками СЦС₂ и СЦС₃ характеризуются наилучшим комплексом гистерезисных свойств, за исключением резин, содержащих комбинации с оксидом цинка в соотношении 1 : 1 ($tg\delta_{min} = 0,105$, $tg\delta_{max} = 0,109$).

Таблица 3

Результаты определения гистерезисных свойств резин на основе СКИ-3

Наименование компонентов (их соотношение)	Наименование показателя/содержание стеариновой кислоты			
	$tg\delta_{min}$	$tg\delta_{max}$	$tg\delta_{min}$	$tg\delta_{max}$
	1,0 мас. ч. стеариновой кислоты		0,5 мас. ч. стеариновой кислоты	
Оксид цинка	0,095	0,098	0,104	0,109
Оксид цинка : СЦС ₁ (4 : 1)	0,094	0,097	0,103	0,109
Оксид цинка : СЦС ₁ (3 : 1)	0,095	0,099	0,104	0,109
Оксид цинка : СЦС ₁ (2 : 1)	0,101	0,106	0,105	0,109
Оксид цинка : СЦС ₁ (1 : 1)	0,102	0,105	0,106	0,110
Оксид цинка : СЦС ₂ (4 : 1)	0,094	0,096	0,099	0,104
Оксид цинка : СЦС ₂ (3 : 1)	0,094	0,097	0,101	0,106
Оксид цинка : СЦС ₂ (2 : 1)	0,095	0,098	0,103	0,108
Оксид цинка : СЦС ₂ (1 : 1)	0,096	0,099	0,105	0,109
Оксид цинка : СЦС ₃ (4 : 1)	0,094	0,096	0,101	0,105
Оксид цинка : СЦС ₃ (3 : 1)	0,095	0,098	0,102	0,108
Оксид цинка : СЦС ₃ (2 : 1)	0,096	0,098	0,103	0,109
Оксид цинка : СЦС ₃ (1 : 1)	0,100	0,102	0,105	0,109

Примечание. $tg\delta_{min}$ – минимальный тангенс угла механических потерь; $tg\delta_{max}$ – максимальный тангенс угла механических потерь.

Однако следует отметить, что уменьшение дозировки стеариновой кислоты приводит к некоторому увеличению гистерезисных потерь для всех исследуемых резин. Такой характер изменения динамических свойств резины, возможно, обусловлен влиянием исследуемых технологических добавок на процессы распределения наполнителя в объеме эластомерной матрицы, формирования пространственной сетки вулканизаторов, а также протекания релаксационных явлений в наполненных вулканизатах при действии малых деформаций.

Заключение. Установлено, что частичная замена оксида цинка исследуемыми технологическими добавками на основе смеси цинковых солей способствует улучшению диспергирования порошкообразных ингредиентов в объеме эластомерной матрицы. При этом увеличение содержания технологической добавки в составе резиновой смеси приводит к более равномерному распределению наполнителя. Определено,

что введение цинкосодержащих технологических добавок при уменьшенном содержании оксида цинка позволяет получать резины с вулканизационной структурой, обладающей низкими диссипативными потерями. Выявлено, что наиболее целесообразно в составе шинных эластомерных композиций применение цинкосодержащих технологических добавок СЦС₂ и СЦС₃ при частичной замене оксида цинка в соотношениях 4 : 1 и 3 : 1, поскольку введение данных компонентов позволяет получать резины с более низкими показателями комплексного динамического модуля, тангенса угла механических потерь и пониженным теплообразованием.

Результаты проведенных исследований показали целесообразность снижения содержания экологически небезопасного оксида цинка при введении исследуемых цинкосодержащих технологических добавок в эластомерные композиции на основе каучуков общего назначения.

Литература

1. Гришин Б. С. Влияние ПАВ на реологические свойства резиновых смесей на основе СКИ-3 // Каучук и резина. 1988. № 9. С. 17–18.
2. Лимпер А. Производство резиновых смесей. СПб.: ЦОП «Профессия», 2013. 264 с.
3. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов. М.: НППА «ИСТЕК», 2009. 504 с.
4. Use of surface-treated carbon blacks in an elastomer to reduce compound hysteresis and tire rolling resistance and improve wet traction: pat. EP2470604 A2 / Charles Herd, Charles Edwards, John Curtis, Steve Crossley, K. Cory Schomberg, Thomas Gross, Norbert Steinhauser, Heike Kloppenberg, David Hardy, Alex Lucassen. № EP20100814124; filling date 27.07.2010; publ. date 04.07.2012.
5. Standard Test Method for Rubber Properties – Measurement of Cure and After-Cure Dynamic Properties Using a Rotorless Shear Rheometer: ASTM D6601-02 (2008). URL: <http://www.astm.org> (date of access: 28.06.2016).
6. Толстая С. Н. Применение ПАВ в полимерных материалах. М.: Химия, 1976. 176 с.
7. Борисов В. И. Механизм действия Zn-солей жирных кислот при вулканизации каучуков: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / МИТХТ им. Ломоносова. М., 1980. 16 с.
8. Шайдаков В. В. Свойства и испытания резин. М.: Химия, 2002. 235 с.
9. Шершнева В. А., Емельянов С. В. Реокинетические исследования формирования сетчатых структур в полимерах // Вестник МИТХТ. 2006. № 5. С. 3–18.
10. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М.: Новый мир, 2007. 516 с.
11. Аскадский А. А. Лекции по физико-химии полимеров. М.: Физический факультет МГУ, 2001. 224 с.
12. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.
13. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.
14. Евзович В. Е., Райбман П. Г. Автомобильные шины, диски и ободья. М.: Автополис-плюс, 2010. 146 с.

References

1. Grishin B. S. The influence of surfactants on the rheological properties of rubber compounds based on SKI-3. *Kauchuk i rezina* [Kauchuk and rubber], 1988, no. 9, pp. 17–18 (In Russian).
2. Limper A. *Proizvodstvo rezinovykh smesey* [Production of rubber compounds]. St. Petersburg, TSOP “Professiya” Publ., 2013. 264 p.
3. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdyayev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Technology of elastomeric materials]. Moscow, NPPA “ISTEK” Publ., 2009. 504 p.
4. Charles Herd, Charles Edwards, John Curtis, Steve Crossley, K. Cory Schomberg, Thomas Gross, Norbert Steinhauser, Heike Kloppenberg, David Hardy, Alex Lucassen. Use of surface-treated carbon

blacks in an elastomer to reduce compound hysteresis and tire rolling resistance and improve wet traction. Patent EP, no. 2470604 A2, 2012.

5. Standard Test Method for Rubber Properties – Measurement of Cure and After-Cure Dynamic Properties Using a Rotorless Shear Rheometer: ASTM D6601-02 (2008). Available at: <http://www.astm.org> (accessed 28.06.2016).

6. Tolstaya S. N. *Primeneniye PAV v polimernykh materialakh* [The use of surfactants in polymeric materials]. Moscow, Khimiya Publ., 1976. 176 p.

7. Borisov V. I. *Mekhanizm deystviya Zn-soley zhirnykh kislot pri vulkanizatsii kauchukov. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [The mechanism of action of Zn-salts of fatty acids in the vulcanization of rubbers. Abstract of thesis cand. of techn. sci.]. Moscow, 1980. 16 p.

8. Shaydakov V. V. *Svoystva i ispytaniya rezin* [Properties and tests of rubbers]. Moscow, Khimiya Publ., 2002. 235 p.

9. Shershnev V. A., Emel'yanov S. V. Reokinetic studies of the formation of network structures in polymers. *Vestnik MITKht* [Herald of MITHT], 2006, no. 5, pp. 3–18 (In Russian).

10. Tager A. A. *Fiziko-khimiya polimerov* [Physicochemistry of polymers]. Moscow, Novyy mir Publ., 2007. 516 p.

11. Askadskiy A. A. *Lektsii po fiziko-khimii polimerov* [Lectures on the physicochemistry of polymers]. Moscow, Fizicheskiy fakul'tet MGU Publ., 2001. 224 p.

12. Lipatov Yu. S. *Fizicheskaya khimiya napolnennykh polimerov* [Physical chemistry of filled polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1977. 304 p.

13. Zhovner N. A., Chirkova N. V., Khlebov G. A. *Struktura i svoystva materialov na osnove elastomerov* [Structure and properties of materials based on elastomers]. Omsk, Filial RosZITLP Publ., 2003. 276 p.

14. Evzovich V. E., Raybman P. G. *Avtomobil'nyye shiny, diski i obod'ya* [Car tires, wheels and rims]. Moscow, Avtopolis-plus Publ., 2010. 146 p.

Информация об авторах

Каюшников Сергей Николаевич – первый заместитель генерального директора – главный инженер ОАО «Белшина» (213824, г. Бобруйск, ул. Минское шоссе, Республика Беларусь). E-mail: v.d.v90@mail.ru

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tnsippm@belstu.by

Усс Елена Петровна – кандидат технических наук, ассистент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: uss@belstu.by

Information about the authors

Kayushnikov Sergey Nikolaevich – First Deputy Director General – Chief Engineer JSC “Belshina” (Minskoye shosse str., 213824, Bobruisk, Republic of Belarus). E-mail: v.d.v90@mail.ru

Prokopchuk Nikolay Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tnsippm@belstu.by

Uss Elena Petrovna – PhD (Engineering), assistant lecturer, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: uss@belstu.by

Поступила 29.04.2017