

УДК 678.046

С. Н. Каюшников<sup>1</sup>, Ю. А. Люштык<sup>1</sup>, Ж. С. Шашок<sup>2</sup>, Е. П. Усс<sup>2</sup>, О. А. Кротова<sup>2</sup><sup>1</sup>ОАО «Белшина»<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет**СВОЙСТВА ШИННЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ  
С КРЕМНЕКИСЛОТНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ**

Исследовано влияние кремнекислотных наполнителей с удельной площадью поверхности по цетилтриметиламмоний бромиду (ЦТАБ) 160 м<sup>2</sup>/г в дозировке 75,0 мас. ч. и с удельной площадью поверхности по ЦТАБ 200 м<sup>2</sup>/г в дозировке 65 мас. ч. на технологические свойства шинных эластомерных композиций. Исследуемые наполнители вводились в резиновые смеси на основе комбинации каучуков: растворного бутадиен-стирольного каучука (р-БСК) и бутадиенового каучука (СКД) в соотношении 80 : 20. Выявлено увеличение в 1,4 раза вязкости по Муни эластомерных композиций при замене кремнекислотного наполнителя с меньшей удельной площадью поверхности на более активный наполнитель. Установлено, что применение в рецептуре резиновой смеси высокоактивного ККН оказывает влияние также на процесс образования поперечных связей: увеличивается в 1,5 раза время до начала подвулканизации, при этом индекс вулканизации изменяется всего лишь с 10 до 12 мин. Показано, что введение в эластомерную композицию более активного наполнителя в меньшей дозировке не приводит к увеличению взаимодействия частиц наполнителя друг с другом. Уменьшение показателя комплексного динамического модуля в 1,5 раза свидетельствует о повышении равномерности распределения наполнителя в объеме эластомерной матрицы и, следовательно, улучшении качества изготовления резиновой смеси.

**Ключевые слова:** эластомерная композиция, кремнекислотный наполнитель, силан, технологические свойства, комплексный динамический модуль.

S. N. Kayushnikov<sup>1</sup>, Yu. A. Lyushtyk<sup>1</sup>, Zh. S. Shashok<sup>2</sup>, E. P. Uss<sup>2</sup>, O. A. Krotova<sup>2</sup><sup>1</sup>JSC “Belshina”<sup>2</sup>Belarusian State Technological University**PROPERTIES OF TIRE ELASTOMERIC COMPOSITIONS  
WITH SILICA FILLERS**

The influence of silica fillers with the cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) surface area of 160 m<sup>2</sup>/g at a dosage of 75.0 phr and with the CTAB surface area of 200 m<sup>2</sup>/g in a dosage of 65 phr on the technological properties of the tire elastomeric compositions is investigated. The studied fillers were introduced into rubber mixtures based on combination of rubbers: solution butadiene-styrene rubber (S-SBR) and butadiene rubber (BR) in the proportion of 80 : 20. An increase in the Mooney viscosity of elastomeric compositions by 1.4 times is revealed when replacing a silica filler with a smaller specific surface area with a more active filler. It is established that the use of high-activity silica fillers in the recipe of the rubber mixture also affects the process of cross-linking: it increases by 1.5 times the time before the beginning of the vulcanization, while the vulcanization index changes from only 10 to 12 minutes. It is shown that the introduction of a more active filler in a lower dosage into the elastomeric composition does not lead to an increase in the interaction of the filler particles with each other. A 1.5-fold decrease in the index of the complex dynamic model indicates an increase in the uniformity of the filler distribution in the volume of elastomeric matrix and, consequently, an improvement in the quality of rubber compound manufacturing.

**Key words:** elastomeric composition, silica filler, silane, technological properties, complex dynamic module.

**Введение.** По способу производства различают два основных типа кремнекислотных наполнителей (ККН) – пирогенный и осажденный [1, 2].

Пирогенный кремнекислотный наполнитель получают путем взаимодействия тетрахлорида кремния с водой при высоких температурах. Непосредственно после реакции полученный продукт осаждается, отмывается водой и су-

шится. В результате получают очень активный, чистый (содержание SiO<sub>2</sub> > 99%), тонкодисперсный, с размерами частиц 7–15 нм и в основном сферической формы, с минимальным содержанием влаги (менее 1%) кремнекислотный наполнитель. Из-за высокой дисперсности этот наполнитель крайне трудно диспергируется в резиновых смесях, характеризуется высо-

кой стоимостью и применяется главным образом в резинах на основе силиконовых каучуков.

Осажденный кремнекислотный наполнитель, получаемый при химической реакции между силикатом натрия (жидкое стекло) и кислотой, является одним из наиболее распространенных усиливающих наполнителей резин на основе каучуков общего назначения. Как и в случае технического углерода, наименьшей дисперсной единицей ККН являются первичные агрегаты, состоящие из первичных частиц сферической формы, соединенных между собой прочными силоксановыми связями. Размеры первичных частиц ККН в зависимости от показателей удельной поверхности варьируются в диапазоне 10–50 нм, а первичных агрегатов – 50–500 нм. Для активных, усиливающих марок ККН размеры первичных частиц составляют 10–20 нм, а размеры первичных агрегатов менее 100 нм.

Варьируя параметры процесса производства ККН (величину рН, температуру, концентрации реагентов и скорость их дозирования, интенсивность смешения и продолжительность реакции, продолжительность сушки и др.), можно направленно изменять структуру и свойства наполнителя (площадь поверхности, размер частиц и распределение частиц по размерам, структурность и способность к диспергируемости при производстве резиновых смесей концентрацию силоксановых групп, определяющих химическую активность поверхности) [1, 2].

Введение в резиновые смеси кремнекислотных наполнителей дает ряд преимуществ, таких как улучшение сопротивления раздиру, снижение теплообразования и увеличение адгезии в многокомпонентных изделиях, например шинах. Два основных свойства кремнекислотных наполнителей определяют их применение в резиновых композициях – это предельный размер частиц и степень гидратации. Другие физические свойства, такие как рН, химический состав и абсорбция масел имеют вторичное значение. Кремнекислотные наполнители по сравнению с техническим углеродом сходных размеров частиц не обладают той же усиливающей способностью, хотя этот недостаток в значительной степени устраняется, если использовать совместно с кремнекислотными наполнителями агенты сочетания. Введение кремнекислотного наполнителя в протекторную смесь приводит к снижению сопротивления качению и улучшению гистерезисных свойств [3].

Механизм усиления полимера кремнекислотой отличается от механизма усиления техническим углеродом. Это связано с химической природой и энергетикой поверхности кремнекислотных наполнителей, существенно отличной от свойств поверхности технического углерода [4].

Поверхность частиц кремнекислоты сильно насыщена полярными силанольными (SiOH) и силоксановыми (SiOSi) группами. Полярная поверхность имеет меньшее сродство к неполярным каучукам, в результате чего взаимодействие между частицами больше, чем с углеводородными молекулами каучука. Вследствие слабого взаимодействия с полимером кремнекислотные наполнители при равной удельной поверхности уступают техническому углероду по усиливающей способности. Для улучшения взаимодействия кремнекислот с каучуками общего назначения применяют специальные модификаторы – бифункциональные силаны.

Силаны, называемые по механизму действия соединяющими или модифицирующими агентами, при механическом смешении каучука с наполнителем при температуре 120–160°C химически взаимодействуют с силанольными группами поверхности частиц кремнекислоты. В результате поверхность покрывается привитыми молекулами модификатора и меняет свои физические свойства: становится более гидрофобной, а взаимодействие между частицами ослабляется. Наполнитель лучше диспергируется в среде каучука [4].

**Основная часть.** Целью данной работы являлось исследование влияния типа и содержания кремнекислотного наполнителя и силана на основные технологические свойства шинных резиновых смесей.

Объектами исследования выступали шинные резиновые смеси на основе комбинации каучуков: растворного бутадиен-стирольного каучука (р-БСК) и бутадиенового каучука (СКД) в соотношении 80 : 20. Композиции отличались содержанием наполнителя: 75,0 мас. ч. ККН с удельной площадью поверхности по цетиламинметиламмоний бромиду (ЦТАБ) 160 м<sup>2</sup>/г и 65 мас. ч. ККН с удельной площадью поверхности по ЦТАБ 200 м<sup>2</sup>/г, а также дозировкой бифункционального силана – 8,5 мас. ч. и 15,6 мас. ч. соответственно.

Испытание исследуемых шинных эластомерных композиций по определению вязкости по Муни и характеристик подвулканизации резиновых смесей на сдвиговом дисковом вискозиметре MV 2000 проводились в соответствии с ГОСТ Р 54552-2011 [5]. Определение качественных характеристик распределения наполнителя в резиновой смеси осуществлялось на приборе RPA 2000 в течение 3,0 мин при температуре 100°C и различной частоте деформации по ASTM D6601-02 [6].

Одним из важнейших методов оценки технологических свойств резиновых смесей является определение их вязкости по Муни [7]. Вязкость резиновых смесей служит мерой усилия,

которое необходимо приложить к материалу для осуществления течения его с заданной скоростью на той или иной стадии процесса. К преимуществам метода ротационной вискозиметрии, который наиболее часто используется для оценки пластоэластических (упруго-вязких) свойств резиновых смесей, относится возможность количественной оценки показателей нестационарного режима деформирования (мгновенно-упругого модуля сдвига, предела прочности тиксотропной структуры, периода релаксации и др.) [8].

При переработке эластомерных композиций важной характеристикой является стойкость резиновых смесей к преждевременной вулканизации, или скорчинг. Величина данного периода зависит от состава смеси и вулканизирующей системы, температурных параметров технологических процессов, а также режимов механического нагружения. Для количественной оценки склонности резиновых смесей к подвулканизации используются показатели времени до начала подвулканизации ( $t_5$ ), время до начала вулканизации ( $t_{35}$ ) и индекс вулканизации ( $\Delta t$ ) [5]. В таблице приведены результаты исследований вязкости по Муни резиновых смесей и их склонности к преждевременной подвулканизации.

**Вязкость по Муни и склонность к подвулканизации исследуемых шинных эластомерных композиций**

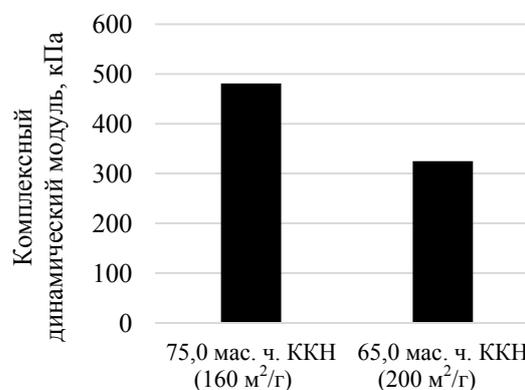
Наименование показателя	Резиновая смесь с 75,0 мас. ч. ККН	Резиновая смесь с 65,0 мас. ч. ККН
Вязкость по Муни, усл. ед. Муни	66,0	92,0
Склонность к подвулканизации:		
время до начала подвулканизации $t_5$ , мин	27	41
время до начала вулканизации $t_{35}$ , мин	37	53
индекс вулканизации $\Delta t$ , мин	10	12

Из представленных данных видно, что замена кремнекислотного наполнителя с меньшей удельной площадью поверхности на более активный наполнитель в меньшей дозировке приводит к увеличению вязкости по Муни резиновых смесей в 1,4 раза. Такой характер изменения пластоэластических свойств может быть обусловлен повышением межфазного взаимодействия наполнителя с полимером, что обуславливает увеличение доли связанного каучука в эластомерной композиции и как следствие приводит к росту вязкости [2]. Введение в состав резиновой смеси высокоактивного

ККН оказывает влияние также на процесс образования поперечных связей. В данном случае увеличивается время до начала подвулканизации (в 1,5 раза) и время начала вулканизации (в 1,4 раза), при этом индекс вулканизации изменяется всего лишь с 10 до 12 мин. Влияние кремнекислотного наполнителя на стойкость резиновых смесей к подвулканизации может быть связано с количественным содержанием функциональных групп на поверхности наполнителя, их участием в процессе силанизации и способности связующего агента при температуре взаимодействовать с макромолекулами каучука [2, 4].

Одним из условий усиливающего действия наполнителя является его максимальное диспергирование в эластомерной композиции. Улучшение диспергирования оказывает благоприятное действие на эластичность и прочность вулканизатов при растяжении, а также сопротивление истиранию [9]. Снижение взаимодействия наполнителя – наполнителя или образование его пространственной сетки в эластомерной композиции оценивается по снижению динамических модулей упругости при низкой деформации и высокому динамическому модулю упругости при высокой деформации. Данное явление называется эффектом Пейна [10, 11]. Прибор RPA 2000 позволяет определить качественные характеристики эффекта Пейна на основании расчета комплексного динамического модуля. Комплексный динамический модуль  $G_k$  определяется как разность модуля эластичности  $G_0'$  и модуля сдвига  $G_\infty'$ . Чем ниже показатель комплексного динамического модуля, тем более эффективно и равномерно распределен наполнитель и менее структурирован в объеме эластомерной матрицы.

На рисунке представлены результаты определения комплексного динамического модуля для композиций с различными кремнекислотными наполнителями.



**Зависимость комплексного динамического модуля эластомерных композиций от типа и дозировки ККН**

На основании полученных данных выявлено, что введение в резиновую смесь более активного наполнителя в несколько меньшей дозировке не приводит к увеличению взаимодействия частиц наполнителя друг с другом. Уменьшение показателя комплексного динамического модуля в 1,5 раза свидетельствует о повышении равномерности распределения наполнителя в объеме эластомерной матрицы и, следовательно, улучшении качества изготовления резиновой смеси [10].

**Заключение.** Таким образом, результаты исследования шинных резиновых смесей с кремне-

кислотными наполнителями показали, что при соответствующей корректировке состава композиций в случае применения наполнителя с более высокой активностью можно повысить межфазное взаимодействие полимера с поверхностью кремнекислоты и уменьшить взаимодействие полярных частиц наполнителя друг с другом. При этом увеличение дозировки связующего агента не приводит к ухудшению перерабатываемых резиновых смесей при повышенной температуре, о чем свидетельствует повышение стойкости к подвулканизации исследуемой смеси с высокоактивным кремнекислотным наполнителем.

### Литература

1. Гришин Б. С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных): в 2 ч. Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2010. Ч. 1. 506 с.
2. Гришин Б. С. Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития: монография. Казань: КНИТУ, 2016. 420 с.
3. Mark J. *Science and Technology of Rubber*. Academic Press, 2005. 768 p.
4. Пичугин А. М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. М.: Научное издание, 2008. 383 с.
5. Каучуки и резиновые смеси. Определение вязкости, релаксации напряжения и характеристик подвулканизации с использованием вискозиметра Муни: ГОСТ Р 54552-2011. Введ. 1.07.2013. М.: Стандартиформ, 2013. 22 с.
6. Standard test method for rubber properties – measurement of cure and after-cure dynamic properties using a rotorless shear rheometer: ASTM D6601–02 (2008). Взамен ASTM D6601–02 (2002); введ. 01.06.08. Режим доступа: <http://www.astm.org>. Дата доступа: 28.06.2016.
7. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация / В. И. Овчаров [и др.]. М.: САНТ-ТМ, 2001. 400 с.
8. Переработка каучуков и резиновых смесей / Е. Г. Вострокнутов [и др.]. М.: НИИШП, 2005. 369 с.
9. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов. М.: Истерик, 2009. 504 с.
10. Лимпер А. Производство резиновых смесей. СПб.: Профессия, 2013. 264 с.
11. Use of surface-treated carbon blacks in an elastomer to reduce com-pound hysteresis and tire rolling resistance and improve wet traction : пат. 028337 WO / C. Herd, C. Edwards, J. Curtis, S. Crossley, K. Schomberg, T. Gross, N. Steinhauser, H. Kloppenberg, D. Hardy, A. Lucassen. Оpubл. 04.07.2012.

### References

1. Grishin B. S. *Materialy rezinovoy promyshlennosti* [The materials of rubber industry]. Kazan', KGTU Publ., 2010. Part. 1. 506 p.
2. Grishin B. S. *Teoriya i praktika usileniya elastomerov. Sostoyaniye i napravleniya razvitiya* [Theory and practice of elastomer strengthening. Status and directions of development]. Kazan', KNITU Publ., 2016. 420 p.
3. Mark J. *Science and Technology of Rubber*. Academic Press, 2005. 768 p.
4. Pichugin A. M. *Materialovedcheskiye aspekty sozdaniya shinnykh rezin* [Material science aspects of creating tire rubber]. Moscow, Nauchnoye izdaniye Publ., 2008. 383 p.
5. GOST R 54552-2011. Kauchuks and rubber compounds. Determination of viscosity, stress relaxation, and prevulcanization characteristics by using a Mooney viscometer. Moscow, Standartinform Publ., 2013. 22 p. (In Russian)
6. ASTM D6601–02 (2008). Standard test method for rubber properties – measurement of cure and after-cure dynamic properties using a rotorless shear rheometer. Available at: <http://www.astm.org> (accessed 28.06.2016).
7. Ovcharov V. I., Burmistr M. V., Smirnov A. G., Tyutin V. A., Verbas V. V., Naumenko A. P. *Svoystva rezinovykh smesey i rezin: otsenka, regulirovaniye, stabilizatsiya* [Properties of rubber compounds and rubber: assessment, management, stabilization]. Moscow, SANT-TM Publ., 2001. 400 p.
8. Vostroknutov E. G., Novikov M. I., Novikov V. I., Prozorovskaya N. V. *Pererabotka kauchukov i rezinovykh smesey* [Processing of kauchuks and rubber compounds]. Moscow, NIISHP Publ., 2005. 369 p.

9. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdyayev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Technology of elastomeric materials]. Moscow, Isterik Publ., 2009. 504 p.

10. Limper A. *Proizvodstvo rezinovykh smesey* [Manufacture of rubber compounds]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2013. 264 p.

11. Herd C., Edwards C., Curtis J., Crossley S., Schomberg K., Gross T., Steinhauser N., Kloppenberg H., Hardy D., Lucassen A. Use of surface-treated carbon blacks in an elastomer to reduce compound hysteresis and tire rolling resistance and improve wet traction. Patent WO, no. 028337, 2012.

#### Информация об авторах

**Каюшников Сергей Николаевич** – кандидат технических наук, начальник инженерно-технического центра. ОАО «Белшина» (213824, г. Бобруйск, ул. Минское шоссе, Республика Беларусь). E-mail: vdv90@mail.ru

**Люштык Андрей Юрьевич** – главный химик, начальник лаборатории. ОАО «Белшина» (213824, г. Бобруйск, ул. Минское шоссе, Республика Беларусь). E-mail: jb133xxxx@gmail.com

**Шашок Жанна Станиславовна** – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shashok@belstu.by

**Усс Елена Петровна** – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: uss@belstu.by

**Кротова Ольга Александровна** – кандидат технических наук, ассистент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: o.krotova@belstu.by

#### Information about the authors

**Kayushnikov Sergey Nikolayevich** – PhD (Engineering), Head of Engineering and Technical Center. JSC “Belshina” (Minskoe shosse str., 213824, Bobruisk, Republic of Belarus). E-mail: vdv90@mail.ru

**Lyushtyk Andrey Yur'yevich** – Chief Chemist, Head of Laboratory. JSC “Belshina” (Minskoe shosse str., 213824, Bobruisk, Republic of Belarus). E-mail: jb133xxxx@gmail.com

**Shashok Zhanna Stanislavovna** – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shashok@belstu.by

**Uss Elena Petrovna** – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: uss@belstu.by

**Krotova Ol'ga Aleksandrovna** – PhD (Engineering), assistant lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: o.krotova@belstu.by

Поступила 03.04.2019