

УДК 678.028.2

А. А. Габрус¹, С. Н. Каюшников¹, А. Ю. Люштык¹, Ж. С. Шашок², Е. П. Усс²¹ОАО «Белшина»²Белорусский государственный технологический университет**ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВУЛКАНИЗАЦИИ
НА СВОЙСТВА ШИННЫХ РЕЗИН**

В работе изучено влияние температурно-временных параметров на упругопрочностные и структурные характеристики шинных резин до и после теплового старения с целью установления наиболее приемлемого технологического режима вулканизации. Объектом исследования являлась эластомерная композиция на основе натурального каучука с полуэффективной вулканизирующей системой, предназначенная для изготовления протектора автомобильных шин. Анализ вулканизационных параметров исследуемых смесей показал, что температура вулканизации оказывает значительное влияние на физико-химический процесс их структурирования, выражающееся в изменении пластоэластических и технических параметров резиновых смесей и вулканизатов на их основе. Установлено, что с повышением температуры и продолжительности вулканизации преобладающими становятся процессы деструкции, приводящие к формированию менее плотной структуры сетки, снижению ее неоднородности и активной доли сетки, что оказывает негативное влияние на механические свойства протекторных резин. Варьирование параметров вулканизации позволяет регулировать структуру вулканизатов и тем самым изменять основные упругопрочностные свойства и их стойкость к тепловому старению.

Ключевые слова: эластомерная композиция, протектор, вулканизация, упругопрочностные свойства, старение, плотность сшивания.

Для цитирования: Габрус А. А., Каюшников С. Н., Люштык А. Ю., Шашок Ж. С., Усс Е. П. Влияние технологических параметров вулканизации на свойства шинных резин // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 82–87.

A. A. Habrus¹, S. N. Kayushnikov¹, A. Yu. Lyushtyk¹, Zh. S. Shashok², E. P. Uss²¹JSC “Belshina”²Belarusian State Technological University**INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF VULCANIZATION
ON THE PROPERTIES OF TIRE RUBBERS**

The article studies the effect of temperature-time parameters on the elastic and strength and structural characteristics of tire rubbers before and after heat aging in order to establish the most acceptable technological mode of vulcanization. The object of the study was an elastomeric composition based on natural rubber with a semi-effective vulcanizing system, intended for the manufacture of a tread for automobile tires. The analysis of the vulcanization parameters of the studied mixtures showed that the vulcanization temperature has a significant effect on the physicochemical process of their structuring, which is expressed in the change in the plastoelastic and technical parameters of rubber compounds and vulcanizates based on them. It was found that with an increase in the temperature and duration of vulcanization, destruction processes become predominant, leading to the formation of a less dense structure, a decrease in its heterogeneity and the active portion of the network, which has a negative effect on the mechanical properties of tread rubbers. Varying the vulcanization parameters makes it possible to regulate the structure of the vulcanizates and thereby change the basic elastic and strength properties and their resistance to heat aging.

Key words: elastomeric composition, tread, vulcanization, elastic and strength properties, aging, crosslinking density.

For citation: Habrus A. A., Kayushnikov S. N., Lyushtyk A. Yu., Shashok Zh. S., Uss E. P. Influence of technological parameters of vulcanization on the properties of tire rubbers. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 82–87 (In Russian).

Введение. Технологический процесс превращения пластичного каучука или резиновой смеси в эластичную резину называется вулканизацией. Шины вулканизируются при 150–170°C,

так как наиболее употребляемая вулканизирующая система (сера в комбинации с ускорителями и активаторами) взаимодействует с каучуком при повышенных температурах. Эта реакция

протекает с выделением тепла, причем тепловой эффект реакции пропорционален количеству присоединенной к каучуку серы. При вулканизации молекулы каучука связываются между собой, образуя пространственные структуры. Вследствие этого полностью изменяются свойства вулканизата по сравнению с резиновой смесью: значительно уменьшается пластичность, увеличиваются эластичность, прочность, износостойкость, стойкость к набуханию в растворителях, химическая стойкость [1].

В процессе вулканизации протекает ряд параллельных и последовательных реакций, которые приводят к образованию поперечных связей (вулканизационных узлов). Для получения резиновых изделий высокого качества необходимо соблюдать определенные условия вулканизации, которые характеризуются оптимумом, плато и скоростью вулканизации.

Оптимумом вулканизации в широком смысле называют комплекс условий (продолжительность, температура, давление и др.), при которых получаются лучшие механические показатели резины из смеси данного состава. В узком смысле оптимумом вулканизации называют наименьшее время вулканизации (при данной температуре), в течение которого достигаются наилучшие физико-механические свойства резины. Продолжительность периода вулканизации, в течение которого сохраняются оптимальные показатели резин, называют плато вулканизации. Чем шире плато, тем больше возможность получать резину высокого качества в случае отклонения от заданного режима вулканизации и легче разработать режим вулканизации толстостенных изделий (к которым относятся покрышки), изготавливаемых из разных резин [2].

Выбор температуры вулканизации в большей степени зависит от толщины резинового изделия. Резина как невулканизованная, так и вулканизат имеет низкую теплопроводность, в результате чего при достаточно больших толщинах изделия время прогрева изделия окажется сопоставимым со временем достижения оптимума вулканизации. В результате резина на поверхности, контактирующей с нагретой формой (или теплоносителем), будет хуже свулканизована, а в центре – только достигнет температуры вулканизации. Если же вулканизовать изделие таким образом, чтобы полностью свулканизовать центральные слои, то резина на поверхности изделия окажется перевулканизованной [3].

Основная часть. Цель работы – определить влияние температурно-временных факторов на структуру и свойства протекторной резины для установления наиболее приемлемого режима вулканизации.

Исследования влияния основных параметров вулканизации на структуру и свойства шинных резин проводились с использованием эластомерной композиции на основе натурального каучука с полуэффективной вулканизирующей системой.

Кинетические параметры вулканизации резиновых смесей оценивали по ГОСТ Р 54547–2011 [4] на реометре MDR 2000. Упругопрочностные характеристики резин определяли в соответствии с ГОСТ 270–75 [5]. Стойкость образцов к термическому старению в воздушной среде оценивали по изменению относительного удлинения при разрыве и условной прочности при растяжении после выдержки их в термостате при температуре $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение (72 ± 1) ч по ГОСТ 9.024–74 [6]. Определение плотности поперечного сшивания вулканизатов проводили с использованием метода равновесного набухания [7].

При проведении испытаний на вибрационном реометре образец подвергается сдвиговой деформации, вызываемой колебаниями нижней биконической полуформы с определенной частотой и амплитудой при заданной температуре, что позволяет записать в процессе испытания одного образца непрерывную кривую изменения свойств образца, отражающую не только изменение пластозластических характеристик резиновой смеси, но и ее вулканизационные характеристики [8].

Вулканизационные характеристики протекторных резиновых смесей, полученные при их испытании в течение 120 мин при разных температурах на виброреометре MDR 2000, приведены в табл. 1.

На основании полученных данных установлено, что для исследуемых резиновых смесей значения минимального крутящего момента, характеризующего их вязкость при различных температурах вулканизации, находятся практически на одном уровне в пределах 2,73–3,00 дН·м. Момент при максимальной степени вулканизации M_H используется для оценки свойств вулканизатов. Известна корреляция между показателем M_H и модулем при удлинении 300%, определенным обычным способом [7]. Установлено неоднозначное изменение момента M_H с повышением температурного режима вулканизации. При этом максимальный крутящий момент для опытных резиновых смесей изменяется на $\pm 2,5$ дН·м в зависимости от температуры. Выявлено, что с увеличением температуры процесса структурирования наблюдается резкое снижение стойкости смесей к подвулканизации от 7,31 до 1,29 мин, что может потребовать корректировки качественного и количественного состава вулканизирующей системы.

Таблица 1

Вулканизационные характеристики протекторных резиновых смесей

Температура, °C	Показатели								
	M_L , дН · м	M_H , дН · м	t_{s2} , мин	t_{50} , мин	t_{90} , мин	R_h , дН · м/мин	ΔS , дН · м	$\text{tg}\delta(M_H)$	$\text{tg}\delta(M_L)$
143	3,00	16,91	7,31	10,10	16,29	3,74	13,91	0,079	0,617
150	2,84	14,42	5,17	6,33	9,16	4,18	11,82	0,094	0,638
160	2,80	15,37	2,39	3,34	5,06	6,04	12,53	0,094	0,641
170	2,73	15,46	1,29	2,06	3,00	9,42	12,76	0,087	0,674

Примечание. M_L – минимальный крутящий момент, дН · м; M_H – максимальный крутящий момент, дН · м; t_{s2} – время увеличения минимального крутящего момента на 2 единицы, мин; t_{50} – время достижения заданной степени вулканизации, мин; t_{90} – время достижения оптимальной степени вулканизации, мин; R_h – скорость вулканизации, дН · м/мин; ΔS – разница между максимальным и минимальным крутящими моментами, дН · м; $\text{tg}\delta(M_H)$ – тангенс угла механических потерь при максимальном крутящем моменте; $\text{tg}\delta(M_L)$ – тангенс угла механических потерь при минимальном крутящем моменте.

Аналогичная зависимость обнаружена и для времени достижения оптимальной степени вулканизации резин. Наибольшее значение t_{90} , равное 16,29 мин, имеет образец, свулканизованный при температуре 143°C, а наименьшее (3,00 мин) – при температуре 170°C. Показатель разницы между максимальным и минимальным крутящими моментами ΔS позволяет косвенно характеризовать плотность поперечной сшивки вулканизатов [7]. Определено, что температура вулканизации оказывает существенное влияние на процесс формирования пространственной сетки резин. Изменение показателя плотности сшивки находится в диапазоне $\pm 2,1$ дН · м. Показано, что наименьшими значениями тангенса угла механических потерь при минимальном и максимальном крутящих моментах характеризуются протекторные композиции при температуре вулканизации 143°C.

Таким образом, анализ кинетических параметров вулканизации опытных резиновых сме-

сей показал, что температура вулканизации оказывает значительное влияние на физико-химический процесс структурирования исследуемых протекторных смесей, выражающееся в изменении их пластоэластических параметров и технических свойств вулканизатов на их основе. На характер образующихся вулканизационных структур влияют процессы цис-транс-изомеризации, окисления, внутримолекулярного присоединения серы и др., определяемые технологическими параметрами процесса вулканизации. Все эти процессы, как правило, приводят к увеличению неоднородности сетки и к некоторому снижению активной доли сетки, что может оказывать негативное влияние на механические свойства резин [9].

В табл. 2 представлены результаты исследования механических и структурных показателей протекторных резин, свулканизованных при различных температурно-временных параметрах.

Таблица 2

Упругопрочностные характеристики и показатели структуры протекторных резин до и после теплового старения

Показатели	Значения показателей протекторных резин, свулканизованных при различных температурно-временных параметрах															
	143°C				150°C				160°C				170°C			
	30 мин	40 мин	60 мин	90 мин	10 мин	20 мин	30 мин	60 мин	10 мин	20 мин	30 мин	60 мин	5 мин	10 мин	20 мин	40 мин
f_ϵ	11,3	11,3	11,0	10,5	11,4	11,2	11,2	12,1	11,5	9,6	8,2	9,4	10,3	9,9	8,7	8,0
f	26,9	27,1	27,6	27,1	27,9	26,0	25,9	24,5	28,0	26,7	26,8	26,4	27,7	25,1	25,2	23,5
ϵ	540	520	530	530	580	550	560	540	550	540	560	550	570	540	570	600
K_f	0,55	0,49	0,50	0,61	0,19	0,23	0,29	0,60	0,67	0,64	0,57	0,53	0,73	0,72	0,57	0,54
K_ϵ	0,57	0,58	0,64	0,77	0,31	0,36	0,41	0,74	0,71	0,76	0,71	0,73	0,72	0,83	0,72	0,70
$v \cdot 10^{-4}$	2,21	2,20	2,19	2,15	1,85	1,92	1,81	1,73	2,09	2,00	1,91	1,79	2,10	1,94	1,81	1,66
$v' \cdot 10^{-4}$	2,43	2,49	2,38	2,22	2,09	1,93	1,86	1,76	2,48	2,01	1,88	1,65	2,58	2,11	1,82	1,60

Примечание. f_ϵ – условное напряжение при удлинении 300%, МПа; f – условная прочность при растяжении, МПа; ϵ – относительное удлинение при разрыве, %; K_f – коэффициент старения по условной прочности при растяжении; K_ϵ – коэффициент старения по относительному удлинению при разрыве; v и v' – плотность сшивания до и после теплового старения соответственно, моль/см³.

Анализ приведенных данных показал, что при температуре вулканизации 143°C время вулканизации не оказывает существенного влияния на упругопрочностные показатели резин (изменение не превышает 7,1%). Полученные данные в целом согласуются с показателями, характеризующими пространственную структуру исследуемых вулканизатов. Однако с увеличением длительности процесса вулканизации стойкость резин к тепловому старению возрастает. Так, коэффициенты старения по условной прочности при растяжении и относительному удлинению при разрыве увеличиваются до 0,61 и 0,77 соответственно.

С повышением температуры до 150°C выявлены аналогичные зависимости изменения механических показателей до теплового старения от времени вулканизации, за исключением образца, полученного при 60 мин. В этом случае наблюдается падение прочности на 12,2%. Необходимо отметить, что при данной температуре вулканизации выявлена менее плотная структура сетки поперечных связей по сравнению с температурой 143°C. Так, для образцов, свулканизованных при 150°C, плотность сшивки до старения составляет $(1,73-1,85) \cdot 10^{-4}$ моль/см³, а при температуре 143°C – $(2,15-2,21) \cdot 10^{-4}$ моль/см³. При этом стойкость к тепловому старению протекторных резин, полученных при 150°C в течение 10–30 мин, примерно в 2 раза ниже, чем у резин, свулканизованных при более низкой температуре.

Наибольшей теплостойкостью обладает образец, свулканизованный в течение 60 мин при температуре 150°C. Такой характер изменения свойств резин до и после старения может быть связан со скоростью процессов распада и перегруппировки полисульфидных поперечных связей, а также формированием пространственной структуры с большим содержанием моно- и дисульфидных связей при увеличении продолжительности вулканизации.

Установлено, что при температуре 160°C наиболее чувствительным параметром ко времени вулканизации является условное напряжение при 300%-ном удлинении. Изменение условного напряжения резин в данном

случае составляет 16,5–28,7%. Следует отметить, что резины, свулканизованные при данной температуре независимо от времени структурирования, характеризуются в целом стабильными значениями механических и структурных характеристик и обладают достаточно высокой теплостойкостью по сравнению с описанными выше режимами вулканизации.

С увеличением температуры до 170°C и продолжительности вулканизации до 40 мин проявляется тенденция не только к падению условного напряжения при удлинении 300% (от 10,3 до 8,0 МПа), но и условной прочности при растяжении (от 27,7 до 23,5 МПа). При этом относительное удлинение при разрыве находится в пределах 540–600%. Коэффициенты старения резин, полученных при данных технологических параметрах, имеют достаточно высокие значения и изменяются в диапазоне 0,54–0,83. Определено, что с увеличением времени вулканизации наблюдается также уменьшение густоты вулканизационной сетки от $2,10 \cdot 10^{-4}$ до $1,66 \cdot 10^{-4}$ моль/см³.

Таким образом, с повышением температуры и продолжительности вулканизации преобладающими становятся процессы деструкции, что отражается в снижении прочностных характеристик резин. Кроме того, при более высоких температурах активизируются побочные процессы циклизации, окисления, модификации полимерных цепей и др., что сказывается на уменьшении плотности сшивания и ухудшении свойств резин. При этом высокую теплостойкость резин, полученных при данных режимах, можно объяснить формированием более термостойких связей низкой сульфидности.

Заключение. Проведенные исследования показали, что варьирование температурно-временных параметров вулканизации позволяет регулировать структуру вулканизатов и тем самым изменять основные упругопрочностные свойства шинных резин и их стойкость к тепловому старению. Однако для установления наиболее приемлемого режима вулканизации шин следует проводить комплексную оценку специфических эксплуатационных свойств.

Список литературы

1. Осошник И. А., Карманова О. В., Шутилин Ю. Ф. Технология пневматических шин. М.: Воронеж, 2004. 508 с.
2. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов. М.: Истерик, 2009. 504 с.
3. Аветисян А. Л., Вольнов А. А. Методы нагрева и прессования шин при вулканизации и перспективы их использования в условиях роста цен на энергоресурсы // ИАС «Вопросы практической технологии изготовления шин». 2002. № 2. С. 89–92.

4. Смеси резиновые. Определение вулканизационных характеристик с использованием безроторных реометров: ГОСТ Р 54547–2011. Введ. 29.11.2011. М.: ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2015. 16 с.
5. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении: ГОСТ 270–75. Взамен ГОСТ 270–64. Введ. 01.01.1978. М.: Изд-во стандартов, 1975. 29 с.
6. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению: ГОСТ 9.024–74. Взамен ГОСТ 271–67. Введ. 01.07.1975. М.: Изд-во стандартов, 1974. 12 с.
7. Аверко-Антонович И. Ю., Бикмуллин Р. Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Казань: КГТУ, 2002. 604 с.
8. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация / В. И. Овчаров [и др.]. М.: САНТ-ТМ, 2001. 400 с.
9. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.

References

1. Ososhnik I. A., Karmanova O. V., Shutilin Yu. F. *Tekhnologiya pnevmaticheskikh shin* [Technology of pneumatic tires]. Moscow, Voronezh Publ., 2004. 508 p.
2. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdyayev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Technology elastomeric materials]. Moscow, Isterik Publ., 2009. 504 p.
3. Avetisyan A. L., Volnov A. A. Methods of heating and pressing tires during vulcanization and the prospects for their use in conditions of rising prices for energy resources. *IAS "Voprosy prakticheskoy tekhnologii izgotovleniya shin"* [IAS "Questions of practical tire manufacturing technology"], 2002, no. 2, pp. 89–92 (In Russian).
4. GOST 54547–2011. Rubber mixtures. Determination of vulcanization characteristics using rotorless rheometers. Moscow, FGUP "STANDARTINFORM" Publ., 2015. 16 p. (In Russian).
5. GOST 270–75. Rubber. Method for determining elastic tensile properties. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1975. 29 p. (In Russian).
6. GOST 9.024–74. Rubber. Test methods for resistance to thermal aging. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1974. 12 p. (In Russian).
7. Averko-Antonovich I. Yu., Bikmullin R. T. *Metody issledovaniya struktury i svoystv polimerov* [Methods for studying the structure and properties of polymers]. Kazan, KGTU Publ., 2002. 604 p.
8. 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, SАНТ-ТМ Publ., 2001. 400 p.
9. 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.

Информация об авторах

Габрусь Александра Александровна – инженер-технолог технологического сектора массовых шин центральной заводской лаборатории инженерно-технического центра. ОАО «Белшина» (213824, г. Бобруйск, ул. Минское шоссе, Республика Беларусь). E-mail: sasha21596@mail.ru

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, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: uss@belstu.by

Information about the authors

Habrus Aleksandra Aleksandrovna – process engineer of the Technological Sector of Mass Tires of Central Factory Laboratory of Engineering and Technical Center. JSC "Belshina" (Minskoye shosse str., 213824, Bobruisk, Republic of Belarus). E-mail: sasha21596@mail.ru

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

Lyushtyk Andrey Yur’yevich – Chief Chemist – Head of the Laboratory. JSC “Belshina” (Minskoye 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), Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: uss@belstu.by

Поступила 11.11.2020