

УДК 678.046.361

КОНФЕКЦИОННАЯ КЛЕЙКОСТЬ НАПОЛНЕННЫХ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ С НЕФТЕПОЛИМЕРНЫМИ СМОЛАМИ

С.А. Перфильева¹, Ж.С. Шашок², канд. техн. наук, Е.П. Усс², канд. техн. наук,
Н.Р. Прокопчук², д-р хим. наук, А.И. Юсевич², канд. хим. наук, М.В. Колпакова¹, канд. техн. наук,
С.Н. Русанова⁴, д-р хим. наук, О.В. Стоянов⁴, д-р техн. наук

¹ОАО «Белшина» (г. Бобруйск, 213824, Республика Беларусь)

²Белорусский государственный технологический университет (г. Минск, 220006, Республика Беларусь)

³ФГБОУ ВО «Набережночелнинский государственный педагогический университет»
(г. Набережные Челны, 423806, Россия)

⁴Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ
ВО «КНИТУ») (г. Казань, 420015, Россия; *e-mail: ov_stoyanov@mail.ru)

Поступила в редакцию 06.05.2019

После доработки 17.11.2019

Принята к публикации 28.11.2019

DOI: 10.31044/1813-7008-2020-0-3-21-26

Исследовано влияние нефтеполимерных смол на конфекционные свойства наполненных резиновых смесей на основе комбинации синтетических каучуков. Определено, что использование нефтеполимерных смол увеличивает показатели клейкости исследуемых резиновых смесей и обеспечивает их большую стабильность в процессе хранения полуфабрикатов по сравнению с образцами, содержащими стирольно-инденую смолу. Повышенные конфекционные свойства исследуемых смесей позволяют обеспечить достаточно высокую прочность стыка торцов автокамерных заготовок и снизить, тем самым, дефектность готовых камер. Выявлено, что резиновые смеси, содержащие нефтеполимерные смолы, имеют более высокий уровень когезионной прочности, определяемый химическим составом вводимых смол и их влиянием на взаимодействие в системе каучук—наполнитель.

Ключевые слова: каучук, резиновая смесь, повыситель клейкости, нефтеполимерная смола, аутогезия, клейкость, когезионная прочность

Клейкость резиновых смесей предопределяет возможность качественного проведения технологического процесса изготовления многослойных резиновых изделий, обеспечивая хорошее дублирование каландрованных или экструдированных слоев между собой при сборке заготовок из нескольких частей, высокую прочность стыка торцов резиновых заготовок, например кольцеобразных изделий и т.д., что в целом обуславливает высокую монолитность и качество будущих изделий [1—5].

Требуемая клейкость эластомера или резиновой смеси достигается при выполнении трех фундаментальных условий: во-первых, склеиваемые поверхности необходимо приве-

сти в плотный (молекулярный) контакт друг с другом (в пределах нескольких ангстремов); во-вторых, звенья полимерных цепей должны иметь возможность легко диффундировать через межфазную границу; в-третьих, межфазные связи, образовавшиеся при контакте поверхностей, должны выдерживать достаточно большие напряжения перед разрывом, но при этом сила сцепления поверхностей должна оставаться меньше когезионной прочности смеси [4—6].

Большинство синтетических каучуков обладают недостаточной клейкостью, поэтому для ее повышения в резиновые смеси вводят специальные олигомерные добавки — повысители клейкости, содержание которых

в резиновой смеси обычно составляет 1—10 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Несмотря на столь малое содержание в рецептуре резиновых смесей, такие добавки играют важнейшую роль в обеспечении необходимого комплекса пластоэластических, адгезионных, конфекционных и других свойств смесей [4, 5, 7]. В настоящее время ассортимент повысителей клейкости для резиновой промышленности достаточно стабилен. В основном применяют алкилфенолформальдегидные смолы, сосновую канифоль и ее производные, инден-кумароновые и стирольно-инденные смолы (СИС), а также нефтеполимерные смолы (НПС).

Наиболее доступными и экономичными среди приведенных смол являются нефтеполимерные, получаемые главным образом из продуктов пиролиза нефтяных фракций. Основным недостатком применения данных смол является необходимость их повышенного содержания для обеспечения равнозначного эффекта по влиянию на клейкость по сравнению с наиболее эффективными повысителями клейкости — смолами алкилфенольного типа, что может оказать некоторое негативное влияние на деформационно-прочностные, гистерезисные и другие свойства резин [2, 7]. В связи с этим разработка эластомерных композиций с дешевыми нефтеполимерными смолами, обеспечивающих им конфекционные свойства на уровне высокоэффективных повысителей клейкости, является актуальной задачей.

Целью данной работы являлось исследование влияния различного типа смол на изменение конфекционной клейкости в зависимости от условий испытания и когезионной прочности наполненных эластомерных композиций.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали наполненные резиновые смеси на основе комбинации синтетических полиизопренового, полибутадиенового и бутадиен-стирольного каучуков (СКИ-3 + СКД + СКМС-30АРКМ-15 ТДАЕ), предназначенные для изготовления автокамер. Исходя из ранее проведенных исследований [8], были

выбраны наиболее приемлемые типы нефтеполимерных смол (табл. 1).

В резиновые смеси вводили нефтеполимерные смолы с различными физико-химическими характеристиками в количестве 3,5 и 4,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. В качестве образца сравнения использовали резиновые смеси, содержащие применяемый в промышленности продукт переработки каменного угля — стирольно-инденную смолу (СИС) в равноценных с НПС дозировках.

Условную когезионную прочность f_p сырых резиновых смесей определяли в соответствии с ISO 9026—2007. Определение когезионной прочности заключается в растяжении испытываемого образца резиновой смеси с постоянной скоростью до разрыва и измерении силы в момент разрыва.

Конфекционную клейкость резиновых смесей оценивали путем измерения условного напряжения, необходимого для разделения двух идентичных образцов, изготовленных из резиновой смеси, после предварительного контакта в течение определенного времени при контактной нагрузке 16 унций и скорости деформирования 25,44 мм/мин.

Измерение условного напряжения проводили с помощью прибора Tel-Tak для резиновых смесей непосредственно после их изготовления при времени контакта 5; 10; 15; 20; 25 и 30 с, а также после их хранения в течение 3; 5 и 7 сут [9].

Результаты и их обсуждение

Клейкость характеризует способность к прочному адгезионному или аутогезионному (в зависимости от природы контактирующих поверхностей) соединению между собой двух контактирующих образцов в течение заданного времени при умеренной величине приложенного давления. В настоящее время

1. Характеристики исследуемых нефтеполимерных смол в сравнении со смолой СИС

Наименование смолы	Температура размягчения, °С	Йодное число, г I ₂ /100 г
СИС	93,0	27,4
НПС-5	86,8	39,6
НПС-6	92,5	28,4
НПС-7	92,9	33,7

для объяснения такого взаимодействия между полимерами известно несколько теорий адгезии: механическая, адсорбционная, электрическая, химическая, диффузионная, реологическая и другие, однако единой и универсальной теории до сих пор не существует, известные теории рассматривают частные случаи и, как правило, дополняют друг друга.

Считается [10, 11], что процесс аутогезии полимеров имеет диффузионную природу и связан с цепным стрессом и гибкостью полимерных молекул, а прочность образуемого соединения фактически пропорциональна количеству концевых частей макромолекул, продиффундировавших из одного образца в другой, и глубине их проникновения. Кроме того, на прочность адгезионного контакта сильно влияют изменение молекулярной массы компонентов, их вязкости, температуры, продолжительности диффузии, а также добавление пластификаторов [12]. При создании достаточно плотного молекулярного контакта между двумя эластомерными образцами с течением времени происходит частичное взаимопроникновение макромолекулярных цепей через межфазную границу. Таким образом, по мере увеличения времени контакта прочность аутоадгезионного сцепления возрастает, достигая через определенное время прочности полимера [13]. Согласно контактной теории адгезии, отраженной в работах [14, pp. 56—100; 15], длительное время контакта способствует увеличению фактической площади контакта, что также способствует повышению клейкости.

Поскольку поверхность склеиваемых резиновых смесей содержит микронеровности, то для установления плотного молекулярного контакта материал резиновой смеси в зоне контакта должен обладать способностью растекаться под действием сдвигающего напряжения. Ранее нами было установлено [8], что исследуемые нефтеполимерные смолы способствуют некоторому снижению (до 5,5%) значений показателя вязкости по Муни резиновых смесей, предназначенных для изготовления автокамер. Известно [5], что плотный аутоадгезионный контакт для большинства эластомеров устанавливается за время, превышающее 10 с, поэтому было исследовано влияние НПС с различными физико-химическими характеристиками на клейкость наполненных резиновых смесей в зависимости от времени контакта от 5 до 30 с (табл. 2).

Проведенные исследования показали, что исследуемые нефтеполимерные смолы оказывают неоднозначное влияние на показатель клейкости эластомерных композиций по Тель-Так. Установлено, что с увеличением времени контакта от 5 до 30 с повышается прочность сцепления дублируемых образцов резиновых смесей (с 0,17 до 0,25 МПа), содержащих промышленную смолу СИС, независимо от ее дозировки. Аналогичный характер изменения склеивающей способности резиновых смесей от времени контакта наблюдается при введении 3,5 и 4,0 мас. ч. НПС-5 и 3,5 мас. ч. НПС-6. Такое изменение показателей клейкости эластомерных композиций, вероятно, связано с усилением

2. Результаты исследования клейкости наполненных резиновых смесей в зависимости от времени контакта и типа смолы-повысителя клейкости

Наименование смолы	Склеивающая способность, МПа, при времени контакта, с					
	5	10	15	20	25	30
<i>Дозировка смол 3,5 мас. ч.</i>						
СИС	0,17	0,18	0,20	0,21	0,22	0,25
НПС-5	0,17	0,19	0,19	0,21	0,22	0,25
НПС-6	0,19	0,19	0,20	0,22	0,22	0,24
НПС-7	0,19	0,20	0,21	0,23	0,24	0,23
<i>Дозировка смол 4,0 мас. ч.</i>						
СИС	0,21	0,21	0,22	0,25	0,25	0,26
НПС-5	0,21	0,22	0,21	0,25	0,25	0,26
НПС-6	0,22	0,22	0,22	0,26	0,25	0,25
НПС-7	0,22	0,22	0,23	0,27	0,27	0,25

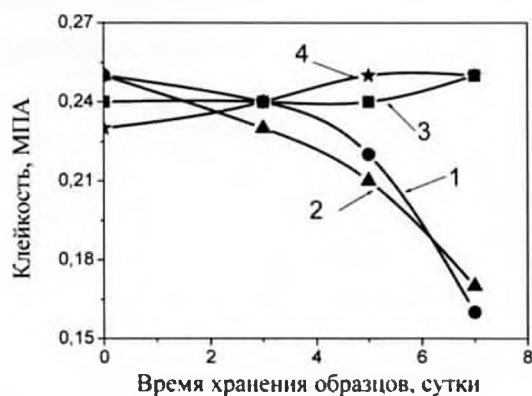
диффузионных процессов на границе раздела между сдублированными смесями.

Однако для резиновых смесей, содержащих НПС-6 и НПС-7, и вне зависимости от их дозировки, выявлен экстремальный характер изменения значений показателей клейкости от времени контакта. Так, при времени контакта 20–25 с наблюдаются максимальные значения показателя клейкости, на 8–9% превышающие склеивающую способность резиновых смесей с СИС. Дальнейшее же увеличение времени контакта (до 30 с) приводит к некоторому уменьшению их клейкости: на 4–8% ниже, чем у образца сравнения. Экстремальный характер зависимости изменения клейкости, по-видимому, обусловлен частичной совместимостью данных смол с каучуковой матрицей и их влиянием на протекание диффузионных процессов звеньев полимерных цепей через межфазную границу [4, 5]. Следует отметить, что введение как НПС, так и СИС в количестве 4,0 мас. ч. в исследуемые композиции приводит к несколько большему повышению показателя клейкости, что будет способствовать более качественному проведению сборочных операций.

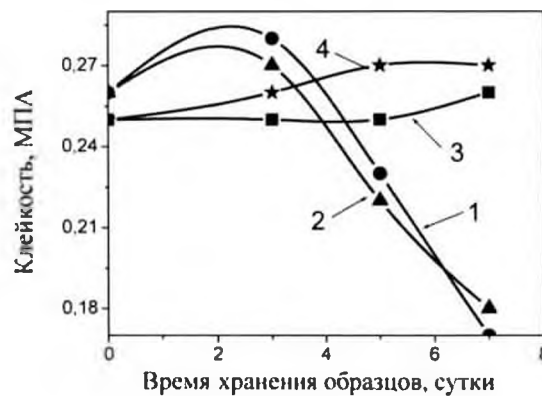
Таким образом, химический состав смол, определяющий их молекулярное строение и подвижность их олигомерных молекул, дозировка смол, а также их совместимость с каучуком могут оказывать некоторое влияние на скорость взаимодиффузии полимерных цепей через поверхность соприкосновения двух сдублированных образцов резиновых смесей.

Выдержка полуфабрикатов для изготовления многослойных изделий может приводить к снижению их конфекционных свойств из-за окисления поверхностного слоя, миграции серы и других ингредиентов на поверхность, а также осаждения производственной пыли [16]. Одним из способов сохранения высокого уровня конфекционной клейкости при длительном хранении заготовок является введение в резиновые смеси эффективных повысителей клейкости. На рисунке представлены зависимости изменения клейкости образцов резиновых смесей в процессе их хранения в течение 7 сут при времени контакта 30 с и $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Как видно из данных, представленных на рисунке, с увеличением времени вылежки образцов резиновых смесей, содержащих 3,5 мас. ч. смолы СИС и НПС-5, закономерно наблюдается уменьшение значения показателя клейкости смесей. Это, вероятно, связано с миграцией некоторых ингредиентов, таких как сера, защитные воска и другие, к поверхности резиновой смеси, что приводит к нарушению формирования приповерхностного слоя, обогащенного олигомерными молекулами смолы, и препятствует контакту склеиваемых поверхностей. Увеличение дозировки как СИС, так и НПС-5 до 4,0 мас. ч., вероятно, препятствует миграции других компонентов резиновой смеси на поверхность образцов, и показатель клейкости в течение 3 сут хранения даже несколько возрастает. Дальнейшее увеличение времени выдержки



а



б

Изменение клейкости образцов резиновых смесей, содержащих повысители клейкости в количествах 3,5 мас. ч. (а) и 4,0 мас. ч. (б), в зависимости от времени их хранения.

Повысители клейкости: 1 — СИС; 2 — НПС-5; 3 — НПС-6; 4 — НПС-7

приводит к значительному (до 36,0%) падению показателей клейкости. Однако использование НПС-5 по сравнению с СИС является предпочтительным, так как, несмотря на одинаковый экстремальный характер зависимости клейкости резиновой смеси от времени выдержки, клейкость с увеличением времени при использовании НПС-5 снижается в меньшей степени (на 6%), чем у образца сравнения.

В то же время для образцов резиновых смесей, содержащих НПС-6 и НПС-7, наблюдается постоянный рост показателя клейкости при хранении смесей. При этом максимальные его значения наблюдаются при времени выдержки 7 сут и на 60% превышают клейкость смеси с СИС при данном времени хранения. Дозировка 4,0 мас. ч. НПС-6 и НПС-7 обеспечивает более высокие значения клейкости смесей, чем введение 3,5 мас. ч. смол.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что с увеличением времени хранения образцов смесей с НПС-6 и НПС-7 проявляется тенденция к сохранению конфекционных свойств на достаточно высоком уровне, что может быть обусловлено в первую очередь молекулярным строением данных нефтеполимерных смол, а именно: содержанием алифатических и ароматических углеводородов; наличием полярных функциональных групп, которое оказывает непосредственное влияние на свойства их растворов или дисперсий в каучуках и резиновых смесях. Использование данных типов нефтеполимерных смол, по-видимому, обеспечивает лучший контакт дублируемых поверхностей за счет обогащения межфазной границы молекулами олигомера, способного к более интенсивному межмолекулярному взаимодействию. Возможно также обогащение полимерной матрицы молекулами модификатора клейкости за счет повышенной взаимной растворимости компонентов.

Необходимо отметить, что при выборе повысителя клейкости исходят из того, что наряду с повышением адгезии и аутогезии резиновой смеси ее когезионная прочность должна сохраняться на достаточном уровне, обеспечивающем качественную сборку заго-

товок. Клейкость обычно ниже когезионной прочности, так как зависит от условий контакта, однако при длительном соприкосновении одинаковых поверхностей и установлении в зоне контакта структуры, характерной для любой точки в объеме тела, прочность аутогезионного соединения приближается к когезионной прочности материала [1, 5].

Когезионная прочность сырых резиновых смесей — важное технологическое свойство, влияющее на характеристики смесей при их экструзии, каландровании, сохранении целостности резиновых заготовок, а также при сборке крупногабаритных изделий сложной конструкции, например покрышек пневматических шин. Если шины собирают из полуфабрикатов на основе резиновых смесей с низкой когезионной прочностью, то они могут пропускать воздух в процессе формования, например при сборке радиальных шин, предшествующей вулканизации. Большая молекулярная масса полиизопрена, достаточная скорость его кристаллизации при деформации и другие факторы обуславливают хорошую когезионную прочность этого полимера и резиновых смесей на его основе [9, 16]. Введение повысителей клейкости может оказывать существенное влияние на показатель когезионной прочности резиновых смесей вследствие их возможного пластифицирующего действия, что и определило исследование влияния нефтеполимерных смол на данный показатель смесей.

Из данных, представленных в табл. 3, видно, что введение НПС независимо от их дозировки приводит к увеличению показателя когезионной прочности наполненных резиновых смесей по сравнению с промышленной смолой. Замена смолы СИС на исследуемые НПС позволяет увеличить данный показатель на 20—22% в зависимости от типа и дозировки смолы. Увеличение когезионной прочности наполненных резиновых смесей на основе комбинации каучуков общего назначения, вероятно, связано, в первую очередь, с молекулярным строением вводимых нефтеполимерных смол, определяемым условиями их синтеза. Использование НПС, по-видимому, способствует некоторому

увеличению межмолекулярного взаимодействия и взаимодействия эластомерной матрицы с наполнителем, что и приводит к повышению когезионной прочности исследуемых резиновых смесей, наполненных техническим углеродом.

Заключение

Установлено, что введение нефтеполимерных смол НПС-6 и НПС-7 в дозировках 3,5 и 4,0 мас. ч. в наполненные эластомерные композиции на основе комбинации каучуков СКИ-3 + СКД + СКМС-30АРКМ-15 ТДАЕ обеспечивает повышенные на 8–9% показатели клейкости резиновых смесей и большую стабильность резиновых смесей в процессе хранения заготовок по сравнению с промышленной смолой СИС. Использование смолы НПС-5 обеспечивает уровень аутоадгезионных свойств резиновых смесей на уровне образца сравнения, содержащего смолу СИС. Эффективность действия исследуемых нефтеполимерных смол в повышении клейкости, по-видимому, обусловлена их частичной совместимостью с каучуковой матрицей, более плотным молекулярным контактом дублируемых поверхностей, а также повышенным межмолекулярным взаимодействием через межфазную границу. Повышенные конфекционные свойства исследуемых смесей позволяют обеспечить достаточно высокую прочность стыка торцов автокамерных резиновых заготовок, что снизит дефектность готового изделия после вулканизации. Выявлено, что наполненные резиновые смеси, содержащие НПС, имеют более высокий (на 22%) уровень когезионной прочности по сравнению со смесями, содержащими смолу СИС, что определяется химическим составом вводимых смол и их влиянием на взаимодействие в системе каучук—наполнитель.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корнев А.Е., Буканов А.М., Швердяев О.Н. Технология эластомерных материалов: изд. 3-е, перераб. и доп. М.: Истек, 2009. 502 с.

3. Влияние нефтеполимерных смол на когезионную прочность наполненных резиновых смесей в сравнении со смолой СИС

Наименование смолы	Когезионная прочность смесей, МПа, при содержании смолы, мас. ч.	
	3,5	4,0
СИС	0,25	0,23
НПС-5	0,26	0,25
НПС-6	0,30	0,27
НПС-7	0,29	0,28

2. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных). Ч. 1. Казань: КГТУ, 2010. 506 с.
3. Шайлаков В.В. Свойства и испытания резин. М.: Химия, 2002. 235 с.
4. Progress in Adhesion and Adhesives / Ed. by K.L. Mittal. Wiley-Scrivener, 2018. 423 p.
5. Донцов А.А., Канаузова А.А., Литвинова Т.В. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий. М.: Химия, 1986. 216 с.
6. Rubber Nanocomposites: Preparation, Properties, and Applications / Ed. by Th. Sabu, S. Ranimol. Wiley, 2010. 896 p.
7. Пичугин А.М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. М.: Научное издание, 2008. 383 с.
8. Перфильева С.А., Шашок Ж.С., Усс Е.П., Юсевич А.И., Трусов К.И. Исследование влияния нефтеполимерных смол на свойства ненаполненных эластомерных композиций // Труды БГТУ. Сер. 2: Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2018. № 1 (205). С. 92–98.
9. Дик Дж.С. Технология резины: рецептуростроение и испытания. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 620 с.
10. Воюцкий С.С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. М.: Ростехиздат, 1960. 244 с.
11. Васенин Р.М. Адгезия полимеров. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 17–22.
12. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987. 311 с.
13. Awaja F. Autohesion of polymers // Polymer. 2016. V. 97. P. 387–407.
14. Kinloch A.J. Adhesion and Adhesives. Science and Technology. Dordrecht: Springer, 1987.
15. Gurney R., Henry A., Schach R., Lindner A., Creton C. Molecular Weight Dependence of Interdiffusion and Adhesion of Polymers at Short Contact Times // Langmuir. 2017. V. 33. N 7. P. 1670–1678.
16. Ильясов Р.С., Дорожкин В.П., Власов Г.Я., Мухутдинов А.А. Шины. Некоторые проблемы эксплуатации и производства. Казань: КГТУ, 2000. 576 с.