

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 678.04(043.3)

КАЮШНИКОВ
Сергей Николаевич

**ШИННЫЕ ЭЛАСТОМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ С УЛУЧШЕННЫМИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ И ТЕХНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности
05.17.06 – технология и переработка полимеров и композитов

Минск 2017

Научная работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» и открытом акционерном обществе «Белшина»

Научный руководитель

Прокопчук Николай Романович, доктор химических наук, член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, профессор кафедры полимерных композиционных материалов учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Официальные оппоненты:

Песецкий Степан Степанович, доктор технических наук, член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, заведующий отделом «Технология полимерных композитов» Государственного научного учреждения «Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси»;

Гринчук Павел Семенович, доктор физико-математических наук, член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, заведующий отделением теплофизики Государственного научного учреждения «Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси».

Оппонирующая организация

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет»

Защита состоится «21» декабря 2017 г. в 11.00 ч на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.04 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» по адресу: 220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, зал заседаний ученого совета, ауд. 240, корп. 4.

Тел.: 8 (017) 327-80-46, факс 8 (017) 327-62-17.

e-mail: zholnerovich@belstu.by

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан «17» ноября 2017 г.

Ученый секретарь

совета по защите диссертаций

кандидат технических наук, доцент

Жолнерович Н.В.

ВВЕДЕНИЕ

Повышение требований к качеству выпускаемых шин и их экологической безопасности обуславливает интерес к разработкам, связанным с применением ингредиентов полифункционального действия, оказывающим влияние, как на технологические процессы получения изделия, так и на его эксплуатационные характеристики. В связи с этим, перспективным направлением улучшения свойств эластомерных композиций для производства шин является использование цинкосодержащих технологически активных добавок (ТАД). Применение этих добавок позволяет: повысить качество смешения; стабильность технологических и физико-механических показателей резиновых смесей и вулканизатов; провести корректировку состава вулканизирующей системы для снижения содержания экологически небезопасного оксида цинка; устранить некоторые технологические проблемы, связанные с качеством выпускаемых шприцованных и каландрованных заготовок. По имеющимся на сегодняшний день данным характер изменения свойств эластомерных композиций при использовании ТАД зависит от количественного и качественного содержания цинка и природы сокомпонентов, входящих в состав технологической добавки. Ингредиенты данного типа закупаются за рубежом ввиду отсутствия до последнего времени производства в Республике Беларусь.

В связи с изложенным, актуальной задачей является разработка рецептур эластомерных композиций с применением цинкосодержащих технологических добавок отечественного производства, поскольку установление зависимостей изменения свойств резин от природы и дозировки добавок позволит повысить качество и конкурентоспособность выпускаемой продукции, а также уменьшить негативное влияние на окружающую среду вследствие снижения дозировки оксида цинка.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с научными программами и темами. Работа выполнялась на базе центральной заводской лаборатории ОАО «Белшина» и кафедре полимерных композиционных материалов в рамках научно-исследовательской хозяйственной работы «Установление корреляционных зависимостей между рецептурным составом шинных резиновых смесей и упруго-прочностными свойствами вулканизатов на их основе для новых типоразмеров сельскохозяйственных шин» (ГР № 20141706, 2014–2015 гг.) и государственной комплексной программы научных исследований «Химические технологии и материалы, природно-ресурсный потенциал» подпрограммы «Полимеры и композиты» задание 2.64 «Модифицирование эластомерных композиций для получения изделий

с улучшенным комплексом технических свойств» (ГР № 20141111, 2014–2015 гг.).

Цель и задачи исследования. Цель исследования – разработка составов шинных эластомерных композиций с улучшенными показателями технологических и технических свойств, содержащих отечественные цинкосодержащие технологически активные добавки на основе смеси цинковых солей насыщенных и ненасыщенных жирных кислот.

Для достижения поставленной цели определены следующие задачи исследования:

- провести анализ современного состояния исследований в области практического использования в эластомерных композициях технологически активных добавок различного состава;

- установить влияние технологических добавок на реологические, вулканизационные и упруго-прочностные свойства ненаполненных модельных эластомерных композиций на основе каучуков общего назначения;

- исследовать влияние цинкосодержащих добавок на пластоэластические и гистерезисные свойства наполненных резиновых смесей, а также на распределение технического углерода в объеме эластомерной матрицы;

- установить зависимости изменения эксплуатационных свойств наполненных эластомерных композиций на основе каучуков общего назначения от типа и дозировки цинкосодержащих технологических добавок;

- осуществить проверку результатов исследований в промышленных условиях.

Объект исследования – эластомерные композиции на основе каучуков общего назначения с цинкосодержащими технологически активными добавками.

Предмет исследования – структура, свойства и параметры переработки эластомерных композиций с цинкосодержащими технологически активными добавками.

Выбор объекта и предмета исследования обусловлен целью и задачами исследования.

Научная новизна. Разработаны смеси активаторов вулканизации резин из оксида цинка и цинкосодержащих технологических добавок на основе цинковых солей насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, позволяющие снизить энергию активации процесса вулканизации и повысить его скорость.

Предположен механизм взаимодействия компонентов активирующих систем различного состава с другими компонентами вулканизирующей группы на основании систематических исследований влияния дозировки цинкосодержащих технологических добавок на кинетику вулканизации резиновых смесей и на особенности структуры пространственной сетки вулканизата.

Установлено, что исследуемые технологические добавки снижают образование вторичных цепочечных и разветвленных структур техуглерода за счет взаимодействия частиц наполнителя друг с другом и улучшают его диспергирования в объеме эластомерной матрицы, обеспечивающее снижение теплообразования вулканизатов.

Положения, выносимые на защиту:

– соотношения (3:1 и 1:1) оксида цинка с цинкосодержащими технологически активными добавками на основе цинковых солей насыщенных и ненасыщенных жирных кислот в ненаполненной эластомерной матрице, оказывающие влияние на технологические параметры переработки (стойкость к подвулканизации изменяется в пределах $\pm 12\%$) и придающие композициям улучшенные пластоэластические (вязкость по Муни резиновой смеси уменьшается на 3,6–23,7%) и вулканизационные (оптимум вулканизации сокращается на 5,0–7,0%) свойства;

– зависимости между составом, дозировкой цинкосодержащих технологических добавок и свойствами наполненных шинных эластомерных композиций на основе каучуков общего назначения, позволяющие получать резиновые смеси с уменьшенной дозировкой оксида цинка и улучшенными реологическими (коэффициент релаксации увеличивается на 2,7–8,9%), вулканизационными (время достижения оптимальной степени вулканизации сокращается на 3,0–9,4%) характеристиками и равномерным диспергированием наполнителя в объеме эластомерной матрицы (комплексный динамический модуль уменьшается на 10,7–26,0%);

– смеси активаторов вулканизации оксида цинка с цинкосодержащими технологическими добавками (в соотношениях 4:1 и 3:1), обеспечивающие получение вулканизатов с уменьшенными (до 18,0%) гистерезисными потерями и равноценным комплексом упруго-прочностных свойств по сравнению с резиной без добавки;

– эластомерные композиции на основе каучуков общего назначения с цинкосодержащими технологическими добавками, обуславливающие получение резин с повышенной стойкостью к тепловому старению (до 10,4%) и износостойкостью (до 6,3%).

Личный вклад соискателя заключается в поиске, систематизации и анализе научной литературы по теме диссертации; участии в постановке цели и задач исследования, планировании и проведении экспериментов. Соискатель участвовал также в обсуждении результатов исследования, проведении расчетов, формулировке теоретических выводов, подготовке публикаций.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты исследований представлены и обсуждены на: научно-практической конференции «Проблемы и инновационные решения в химической технологии» (Воронеж, 2013);

3-ей Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Новочебоксарск, 2013); Международной научно-практической конференции «Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии» (Могилев, 2014); XIX, XX, XXI и XXII Международных научно-практических конференциях «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии» (Москва, 2014, 2015, 2016, 2017 гг.); Международной научно-практической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии» (Минск, 2014); IV-ой Всероссийской научно-технической конференции «Каучук и резина – 2014: традиции и новации» (Москва, 2014); XV Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии–2014» (Звенигород, 2014); Международной научно-технической конференции «Поликомтриб – 2015» и «Поликомтриб – 2017» (Гомель, 2015 и 2017 гг.); 54-ой и 55-ой отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2015 и 2016 гг. (Воронеж, 2016 и 2017 гг.); Международной конференции «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология» (Энгельс, 2016); Международной научно-практической конференции «Проблемы и инновационные решения в химической технологии» (Воронеж, 2016); 27-ом Международном симпозиуме «Проблемы шин, РТИ и эластомерных композитов» (Москва, 2016).

Опубликованность результатов диссертации. По результатам выполненных исследований опубликовано 28 печатных работ, в том числе 8 статей в научных журналах, включенных в перечень научных изданий для опубликования результатов диссертационных исследований (4,1 авторских листа), 6 материалов конференций, 12 тезисов докладов, подана заявка на получение патента Республики Беларусь, получено положительное решение на выдачу патента РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, списка литературы и приложений. Полный объем диссертации 194 с., из них 40 с. занимают 4 иллюстрации и 47 таблиц; 19 с. – список использованных источников, включающий 200 наименований и 28 публикаций соискателя, и приложения на 9 с.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена анализу состояния исследований в области применения технологически активных добавок в эластомерных композициях с целью улучшения их технологических и эксплуатационных свойств. Известно, что данные компоненты являются ингредиентами полифункционального действия и оказывают влияние на процесс получения, формования и вулканизации резинотехнических изделий. Анализ литературных источников свидетельствует

о разностороннем характере изменений свойств эластомерных композиций, обусловленных химической природой и количественным соотношением цинкосодержащих технологических добавок. При этом, механизм взаимодействия добавок с компонентами вулканизирующей группы связывает эффект активации процесса вулканизации с комплексом упруго-прочностных свойств композиционного материала. Важно учитывать также не только природу цинкосодержащей технологической добавки, но и в целом систему: добавка – вулканизирующая группа – свойства резины.

Таким образом, актуальной задачей является разработка рецептур эластомерных композиций с применением технологических добавок отечественного производства, поскольку установление зависимостей свойств композиций от природы и дозировки добавок позволит повысить качество и конкурентоспособность выпускаемой продукции.

На основании анализа литературных данных сформулированы цель, задачи и основные направления исследований по теме диссертационной работы.

Во второй главе дано обоснование выбора и описание объектов и методов исследований.

В качестве объектов исследований использовали ненаполненные и наполненные эластомерные композиции на основе каучуков общего назначения. Ненаполненные композиции получали на основе каучуков СК(М)С-30 АРКМ-15 и СКИ-3 в соответствии с ГОСТ 11138-78 и ГОСТ 14925-79. Наполненные эластомерные композиции изготавливали на основе СКИ-3 и комбинации каучуков СК(М)С-30 АРКМ-15 с СКД, различающиеся составом вулканизирующей системы, марками и содержанием технического углерода (N330, N339, N650).

Выбор цинкосодержащих технологических добавок осуществляли исходя из их природы, доступности и предполагаемой стоимости. На основании данных требований и анализа литературы в качестве исследуемых добавок выбраны композиционный активатор вулканизации «Вулкатив» (ТУ 2294 001-31273447-2010 производства ООО «Совтех» г. Воронеж), а также четыре цинкосодержащие добавки, синтезированные в условиях ИООО «ДВЧ-Менеджмент» (г. Минск, Республика Беларусь).

Таблица 1 – Состав активатора «Вулкатив»

Наименование компонентов	Содержание компонентов, %
Оксид цинка, не менее	15,0
Производные жирных кислот	27,5–38,5
Кизельгур	45,0
Влага и летучие вещества	1,5

«Вулкатив» – активатор ускорителей вулканизации резиновых смесей (таблица 1) с пониженным содержанием оксида цинка на основе со-

путствующих продуктов масложировой промышленности. Содержит 30–35% насыщенных жирных кислот, усиливающих диспергирующее и активирующее

влияние, предназначен для частичной или полной замены активаторов вулканизации (цинковых белил), диспергаторов (стеариновой кислоты, синтетических жирных кислот) в резиновых смесях на основе каучуков общего и специального назначения.

В таблице 2 приведена характеристика исследуемых цинкосодержащих технологических добавок (типа СЦС), синтезированных на базе ИООО «ДВЧ-Менеджмент», г. Минск (ТУ ВУ 690656219.022-2017).

Таблица 2 – Характеристика цинкосодержащих технологических добавок

Наименование показателя	Значение показателя			
	СЦС	СЦС ₁	СЦС ₂	СЦС ₃
Содержание цинка, %, не менее	8,5	9,2	8,5	8,5
Температура плавления, °С	81–96	81–96	84–93	45–60

Цинкосодержащие технологические добавки представляют собой смесь цинковых солей жирных кислот и синтезированы с использованием различного вида сырья. Добавка СЦС получена с применением отходов растительного сырья с высоким содержанием ненасыщенных жирных кислот, основу которых составляет олеиновая кислота. Технологическая добавка СЦС₁ также синтезирована с применением того же вида вторичного сырья, но отличается большим содержанием цинка. СЦС₂ – это смесь цинковых солей, полученная на основе стеариновой и олеиновой кислот в определенном соотношении. Добавка СЦС₃ синтезирована с применением отходов растительного масла на основе пальмового масла. Особенностью данного вида вторичного сырья является практически полное отсутствие в ее составе ненасыщенных жирных кислот.

Для исследования реологических и релаксационных свойств эластомерных композиций использовали методы ротационной вискозиметрии (вискозиметр Муни MV 2000), а для кинетики вулканизации – вибрационной реометрии (виброреометр ODR 2000 и MDR 2000). Определение констант скорости реакции вулканизации при разных температурах проводилось с учетом кинетических параметров вулканизации, полученных на реометре. Установление зависимостей изменения свойств эластомерных композиций от природы и дозировки цинкосодержащих технологически активных добавок осуществляли по стандартным методикам: определение упруго-прочностных показателей; стойкости резин к термическому старению в воздушной среде; усталостной выносливости резин при многократном растяжении; сопротивления истиранию при скольжении; прочности связи резины с кордом. Определение качественных показателей распределения наполнителя в объеме эластомерной матрицы и тангенса угла механических потерь проводили на динамическом безроторном реометре RPA 2000. Определение параметров пространственной сетки вулканизатов осуществляли с использованием метода равновесного набухания (растворитель – толуол). Экспериментальные результаты обрабатывали статистически с

привлечением современного программного обеспечения. Установлено, что относительная ошибка полученных результатов при исследовании пластоэластических (вискозиметр MV 2000) и вулканизационных (реометр ODR 2000, MDR 2000) характеристик, а также при определении тангенса угла механических потерь и модулей (динамический реометр RPA 2000) не превышала 2,1%, в остальных испытаниях – 6,5%, при доверительной вероятности 0,95.

В третьей главе приведены результаты исследований ненаполненных модельных резиновых смесей и вулканизатов на основе каучуков СКИ-3 и СК(М)С-30 АРКМ-15.

Выявлено, что введение комбинаций оксида цинка с цинкосодержащими технологическими добавками в исследуемых соотношениях (3:1, 1:1 и 1:3) в эластомерные композиции приводит к уменьшению вязкости по Муни резиновых смесей на основе СКИ-3 на 3,6–29,8%, и до 4,6% для смесей на основе СК(М)С-30 АРКМ-15. Такой характер изменения свойств обусловлен поверхностно-активными свойствами исследуемых компонентов, что приводит к снижению поверхностного натяжения твердых частиц порошкообразных ингредиентов и их лучшему диспергированию в объеме эластомерной матрицы.

Исследование кинетики вулканизации эластомерных композиций показало, что частичная замена оксида цинка на цинкосодержащие технологические добавки (за исключением СЦС) в соотношении 3:1 и 1:1 оказывает незначительное влияние на параметры процесса сшивания эластомерной композиции (рисунок 1).

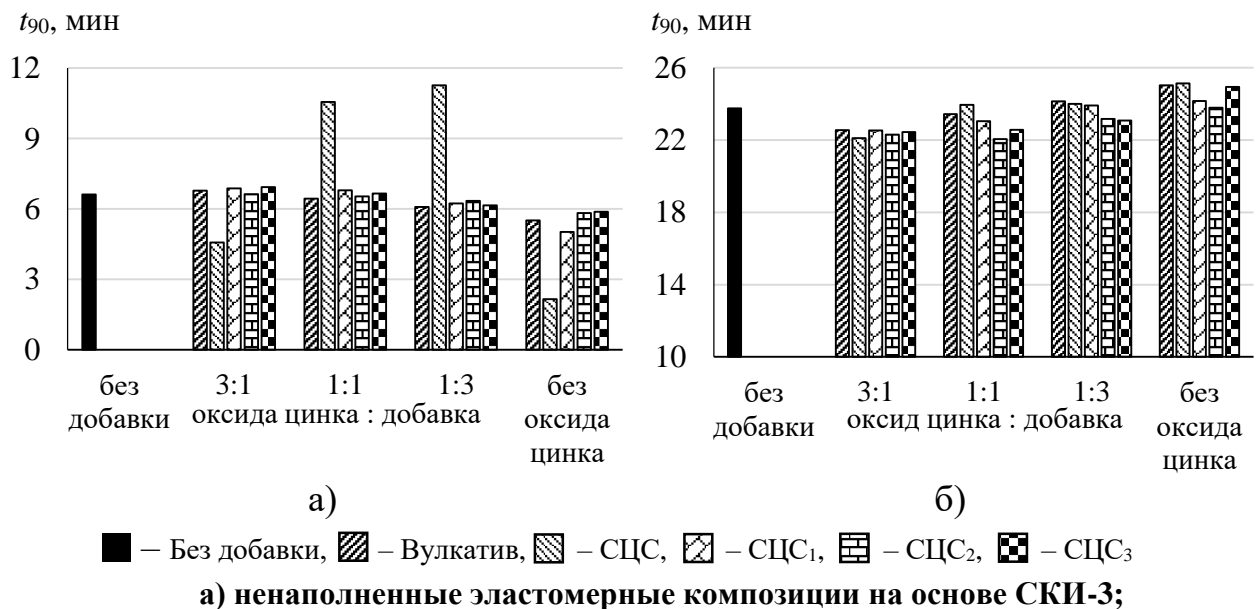


Рисунок 1. – Зависимость времени достижения оптимальной степени вулканизации эластомерных композиций от типа цинкосодержащей технологической добавки

Время достижения оптимума вулканизации (t_{90}) сокращается менее чем на 5,0% для смесей на основе СКИ-3 и на 5,0–7,0% для смесей на основе каучука СК(М)С-30 АРКМ-15.

При дальнейшем увеличении дозировки цинкосодержащих добавок взамен оксида цинка оптимальное время вулканизации увеличивается, а скорость вулканизации снижается. Изменения кинетических параметров вулканизации, вероятно, обусловлены химическим составом добавок, а также их влиянием на основные стадии протекания процесса структурирования эластомерных композиций. Данное предположение подтверждается расчетами констант скорости реакции и энергии активации вулканизации (таблица 3). На основании рассчитанных показателей определено, что при введении минимального количества

Таблица 3 – Константы скорости и энергия активации вулканизации ненаполненных смесей на основе СКИ-3

Наименование компонентов (их соотношение)	$k_1 \cdot 10^3$, с ⁻¹	$k_2 \cdot 10^3$, с ⁻¹	E , кДж/моль
Оксид цинка	2,79	5,40	97,1
Оксид цинка:«Вулкатив» (3:1)	2,84	5,45	96,0
Оксид цинка:«Вулкатив» (1:1)	2,72	5,52	97,1
Оксид цинка:«Вулкатив» (1:3)	3,19	6,87	112,7
«Вулкатив»	3,79	8,63	121,3
Оксид цинка: СЦС (3:1)	6,38	10,55	74,2
Оксид цинка: СЦС (1:1)	2,49	5,17	107,7
Оксид цинка: СЦС (1:3)	2,85	6,26	115,9
СЦС	8,43	20,06	127,6
Оксид цинка: СЦС ₁ (3:1)	2,84	5,42	95,0
Оксид цинка: СЦС ₁ (1:1)	2,74	5,49	98,1
Оксид цинка: СЦС ₁ (1:3)	3,58	7,83	115,3
СЦС ₁	3,55	8,19	123,5
Оксид цинка: СЦС ₂ (3:1)	2,74	5,19	94,3
Оксид цинка: СЦС ₂ (1:1)	2,80	5,37	96,0
Оксид цинка: СЦС ₂ (1:3)	2,86	5,79	103,9
СЦС ₂	3,69	8,12	116,2
Оксид цинка: СЦС ₃ (3:1)	2,77	5,47	97,4
Оксид цинка: СЦС ₃ (1:1)	3,11	6,27	98,8
Оксид цинка: СЦС ₃ (1:3)	3,04	6,47	111,4
СЦС ₃	3,36	7,71	122,4

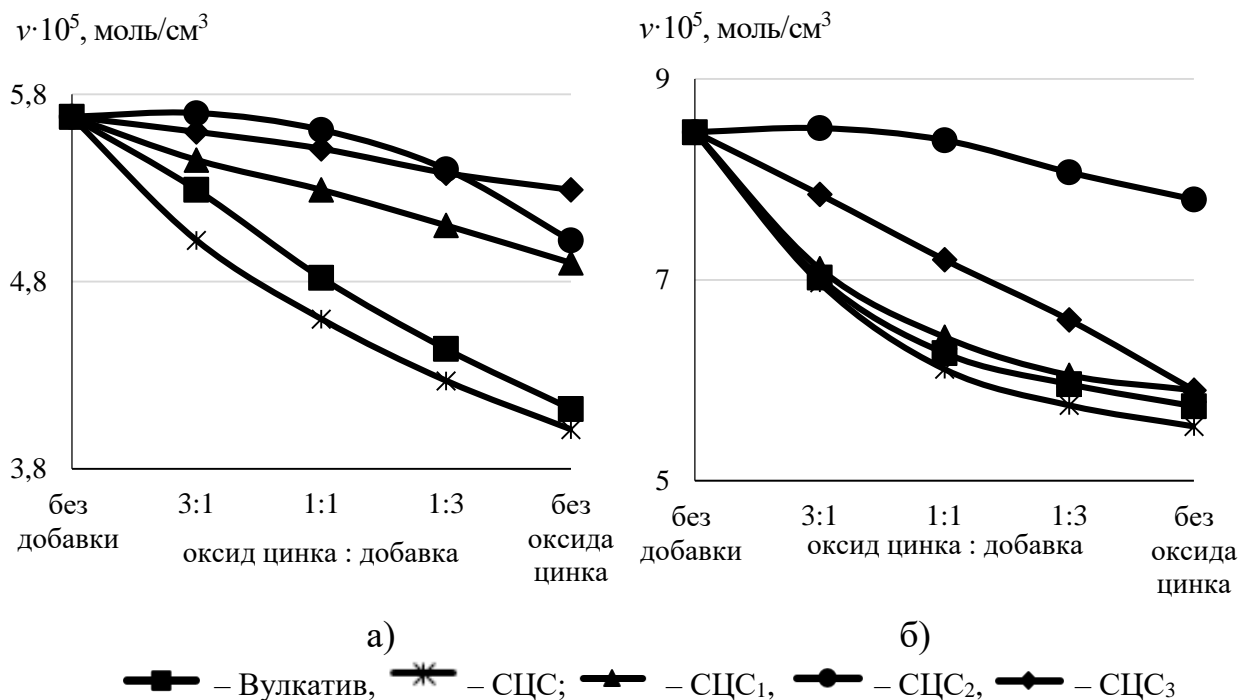
цинкосодержащих технологических добавок взамен оксида цинка происходит снижение энергии активации вулканизации резиновых смесей. С увеличением содержания добавок в составе эластомерных композиций энергия активации вулканизации возрастает. Введение цинкосодержащих добавок, возможно, с одной стороны, приводит к повышению скорости образования действительного агента вулканизации (ДАВ), так как наибольшую активность взаимодействия с компонентами вулканизирующей системы оксид цинка проявляет находясь в растворимой

форме в виде солей жирных кислот.

В тоже время, с другой стороны, увеличение времени достижения оптимальной степени вулканизации и снижение скорости вулканизации с повышением содержания исследуемых цинкосодержащих компонентов может быть связано с недостаточным количеством оксида цинка, что, вероятно, обуславливает уменьшение образования промежуточных соединений комплексного характера. При

этом образуются, в основном, подвески ускорителей на макромолекулах эластомера или участки циклических структур, содержащие атомы серы, а реакции сшивания протекают в меньшей степени, что и приводит к образованию меньшего числа поперечных связей при сшивании эластомера.

Выявлено, что частичная замена оксида цинка на цинкосодержащую технологическую добавку в соотношении 3:1 и 1:1 практически не оказывает влияние на основные физико-механические показатели резин до и после теплового старения, исключение составляют резины с добавкой СЦС. В тоже время на основании определения показателей структуры вулканизатов (рисунок 2) установлено, что снижение прочностных свойств резин и их стойкости к тепловому старению с увеличением дозировки цинкосодержащих добавок, может быть обусловлено меньшей плотностью сшивки (ν) вулканизационной структуры. Так, плотность поперечного сшивания резины с оксидом цинка составляет $5,68 \cdot 10^{-5}$ моль/см³, а для композиции с СЦС₂ изменяется с $5,71 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ при соотношении 3:1 до $5,02 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ в случае соотношения 1:1. Полученные данные подтверждают предположение о необходимости наличия в системе не только растворимых солей цинка, но и достаточного количества оксида металла для получения резин с вулканизационной сеткой, обеспечивающей требуемый комплекс показателей физико-механических свойств.



а) ненаполненные эластомерные композиции на основе SKI-3;

б) ненаполненные эластомерные композиции на основе SK(M)C-30 ARKM-15

Рисунок 2. – Изменение плотности поперечного сшивания эластомерных композиций от типа цинкосодержащей технологической добавки

Таким образом, результаты исследований модельных ненаполненных эластомерных композиций на основе СКИ-3 и СК(М)С-30 АРКМ-15 показали, что частичная замена оксида цинка на цинкосодержащие технологические добавки выше соотношения 1:1 приводит к снижению технических свойств резин, что может быть связано с уменьшением эффекта действия активаторов при формировании вулканизационной сетки за счет реакций перегруппировки и уменьшения степени сульфидности первичных поперечных связей.

В четвертой главе приведены результаты исследований наполненных шинных эластомерных композиций на основе СКИ-3 и СК(М)С-30 АРКМ-15 + СКД, в которые вводились комбинации оксида цинка с цинкосодержащими технологическими добавками в соотношениях 4:1; 3:1; 2:1 и 1:1.

Результаты определения вязкости по Муни резиновых смесей показали (таблица 4), что резиновые смеси с цинкосодержащими добавками СЦС₂ и СЦС₃ характеризуются незначительными изменениями показателя ($\pm 0,5$ усл. ед. Муни для композиций на основе СКИ-3 и до 3,0% для композиций из СК(М)С-30 АРКМ-15 и СКД) при введении их во всех исследуемых соотношениях с оксидом цинка.

Таблица 4 – Вязкость по Муни резиновых смесей

Наименование и соотношения компонентов	Резиновая смесь на основе / Вязкость по Муни, усл. ед. Муни	
	СКИ-3	СК(М)С-30 АРКМ-15
Оксид цинка	30,2	50,9
Оксид цинка:«Вулкатив» (4:1)	29,1	51,5
Оксид цинка:«Вулкатив» (3:1)	28,3	51,0
Оксид цинка:«Вулкатив» (2:1)	27,1	49,1
Оксид цинка:«Вулкатив» (1:1)	26,2	48,3
Оксид цинка:СЦС ₁ (4:1)	26,1	50,1
Оксид цинка:СЦС ₁ (3:1)	25,7	49,1
Оксид цинка: СЦС ₁ (2:1)	25,9	48,0
Оксид цинка:СЦС ₁ (1:1)	24,5	47,3
Оксид цинка:СЦС ₂ (4:1)	30,5	51,5
Оксид цинка:СЦС ₂ (3:1)	30,2	50,8
Оксид цинка:СЦС ₂ (2:1)	30,1	50,4
Оксид цинка:СЦС ₂ (1:1)	29,8	50,1
Оксид цинка:СЦС ₃ (4:1)	30,6	51,8
Оксид цинка:СЦС ₃ (3:1)	30,6	51,1
Оксид цинка:СЦС ₃ (2:1)	30,0	49,6
Оксид цинка:СЦС ₃ (1:1)	29,2	49,0

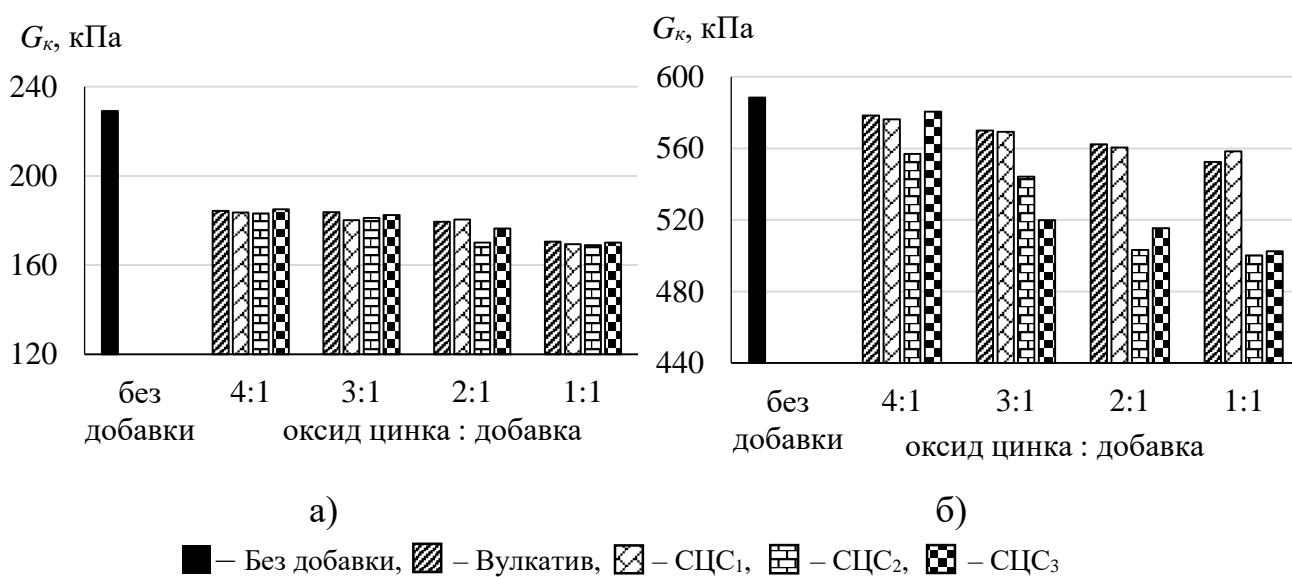
Наибольшее уменьшение (на 9,0–19,0%) вязкости по Муни резиновых смесей с добавками «Вулкатив» и СЦС₁, вероятно, обусловлено тем, что данные добавки представляют собой пластичный материал, введение которых приводит к большему изменению вязкости системы при увеличении их содержания в резиновых смесях по сравнению со смесями, в которые вводятся твердые компоненты

типа СЦС₂ и СЦС₃.

Выявлено, что применение цинкосодержащих технологических добавок СЦС₂ и СЦС₃ при частичной замене оксида цинка в соотношениях 4:1 и 3:1 способствует облегчению протекания релаксационных процессов в объеме эластомерной матрицы (коэффициент релаксации увеличивается на 4,1–8,9% для смесей на основе СКИ-3 и до 4,0% для смесей на основе СК(М)С-30 АРКМ-15 +

+ СКД). Характер изменения релаксационных свойств резиновых смесей, возможно, обусловлен, прежде всего, особенностями структуры эластомера, а также степенью ненасыщенности жирных кислот, используемых при получении добавок. Наличие в составе добавок насыщенных и ненасыщенных жирных кислот может оказывать влияние не только на гомогенизацию ингредиентов, но и на их межмолекулярные взаимодействия, приводящие к конформационным превращениям макромолекул каучука на межфазных границах, что может способствовать ускорению релаксационных процессов в эластомерной матрице.

Снизив интенсивность взаимодействия наполнитель–наполнитель и повысив взаимодействие в системе наполнитель–эластомер, можно значительно снизить степень структурирования наполнителя и гистерезис в резинах и, таким образом, сопротивление качению шинной протекторной резины и повысить целостности самой шины. Обычно взаимодействие наполнитель–наполнитель или образование пространственной сетки наполнителя оценивают по эффекту Пейна, который может быть оценен на основании расчета комплексного динамического модуля (G_k). Из представленных данных видно (рисунок 3), что значения G_k для эластомерных композиций, содержащих исследуемые технологические добавки меньше, чем для смесей с оксидом цинка.



а) наполненные резиновые смеси на основе SKI-3;

б) наполненные резиновые смеси на основе SK(M)C-30 ARKM-15

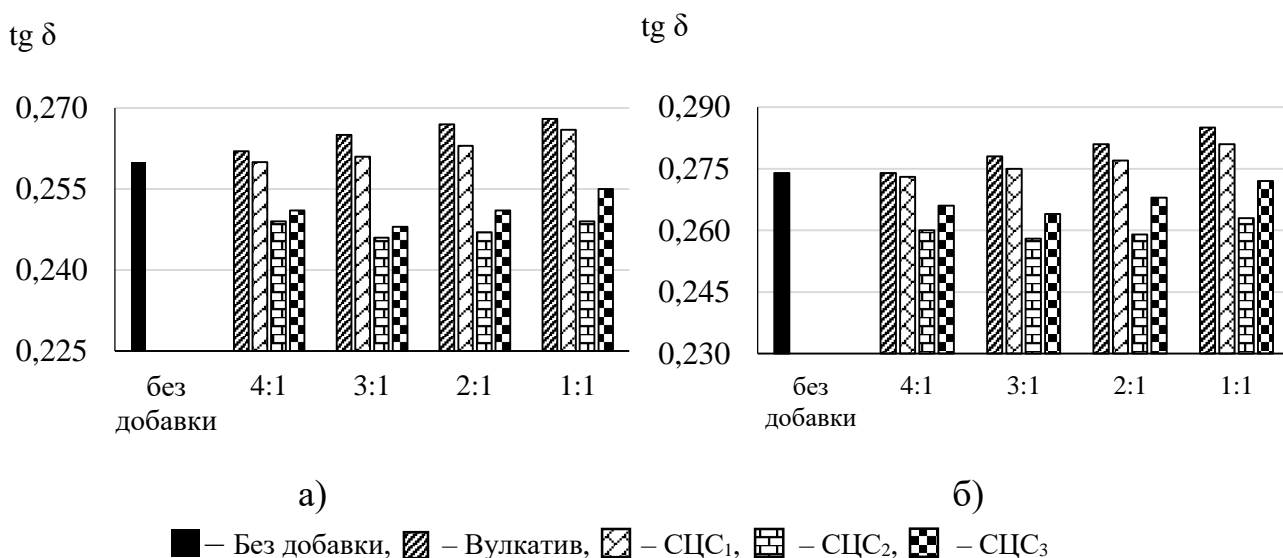
Рисунок 3. – Изменение комплексного динамического модуля резиновых смесей от типа цинкосодержащей технологической добавки

Анализ полученных результатов показал, что с увеличением содержания исследуемых компонентов в составе эластомерных композиций наблюдается снижение комплексного динамического модуля, при этом добавки СЦС₂ и СЦС₃ в наибольшей степени способствует взаимодействию наполнитель–эластомер (G_k уменьшается на 10,7–26,0% для композиций на основе SKI-3 и на 3,8–15,0% для

смеси на основе СК(М)С-30 АРКМ-15 + СКД). В процессе смешения молекулы цинкосодержащих технологических добавок, вероятно, образуют на поверхности частиц наполнителя адсорбционные оболочки, тем самым препятствуя его агломерации и образованию цепочечных структур наполнителя в объеме эластомерной матрицы.

Определение кинетики вулканизации эластомерных композиций выявило, что частичная замена оксида цинка на цинкосодержащие добавки СЦС₂ и СЦС₃ в составе эластомерных композиций на основе СКИ-3 приводит к сокращению оптимума вулканизации на 4,4–9,4% и до 3,0% для резиновых смесей на основе СК(М)С-30 АРКМ-15 + СКД. Влияние исследуемых цинкосодержащих добавок на процесс структурирования эластомеров, может быть обусловлено природой добавки, а именно степенью ненасыщенности жирных кислот. Наличие двойной связи в кислоте определяет ее потенциальную возможность участвовать в реакции совулканизации и взаимодействовать с каучуковой матрицей.

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. Из представленных данных (рисунок 4) видно, что резины с цинкосодержащими добавками СЦС₂ и СЦС₃ характеризуются пониженными гистерезисными потерями (до 13,3% для композиции на основе СКИ-3 и до 5,8% для СК(М)С-30 АРКМ-15 + СКД) при использовании в составе резиновых смесей комбинаций с оксидом цинка в соотношениях 4:1 и 3:1.



а) в оптимуме вулканизации; б) в плато вулканизации

Рисунок 4. – Изменение $\text{tg } \delta$ резин на основе СК(М)С-30 АРКМ-15 + СКД в зависимости от типа цинкосодержащей технологической добавки

Такой характер изменения динамических свойств резины может быть обусловлен влиянием исследуемых технологических добавок на процессы распределения наполнителя в объеме эластомерной матрицы, формирования пространственной сетки вулканизатов, а также протекания релаксационных явлений в наполненных композициях при действии малых деформаций.

На основании полученных данных о стойкости резин к тепловому старению установлено, что резины, содержащие добавки СЦС₂ во всех соотношениях с оксидом цинка, а также СЦС₃ в соотношениях с оксидом цинка 4:1 и 3:1 позволяют повысить до 10,4% стойкость вулканизатов к воздействию повышенной температуры и кислорода воздуха.

Исходя из назначения и условий эксплуатации исследуемых эластомерных композиций определены основные технические свойства: для композиции на основе СКИ-3, предназначенной для каркаса – прочность связи резины с кордом, а для протекторной композиции на основе комбинации каучуков – стойкость резин к истиранию (R).

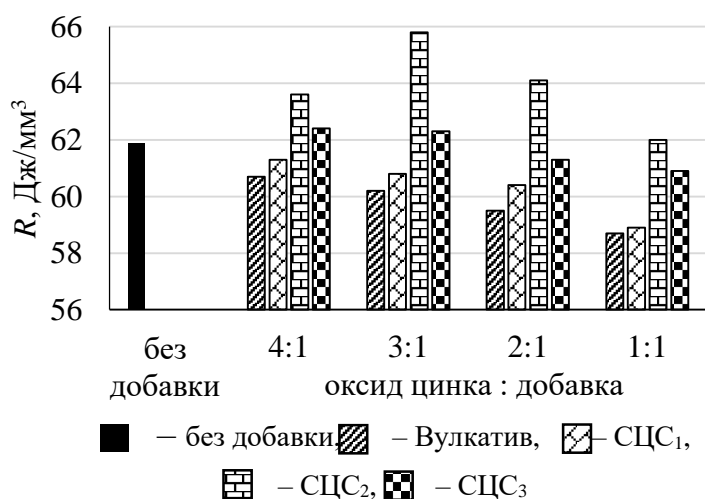


Рисунок 5. – Зависимость сопротивления истиранию резин на основе СК(М)С-30 АРКМ-15 + СКД от типа цинкосодержащей технологических добавок

в соотношениях 4:1 и 3:1 монолитность системы «резина–корд» практически не изменяется (изменение составляет менее 2%).

В связи с тем, что оксид цинка помимо функции активатора вулканизации может использоваться в составе рецептур в повышенной дозировке для улучшения теплопроводности элементов шин и динамической прочности связи резины с металлокордом, а также ввиду оказываемого влияния исследуемыми компонентами на свойства композиций была проведена сравнительная оценка эффективности действия отечественных цинкосодержащих технологических добавок взамен промышленных добавок. Выявлено, что добавки СЦС₂ и СЦС₃ по оказываемому ими влиянию на технологические свойства смесей и техниче-

Анализ полученных результатов (рисунок 5) для композиций на основе СК(М)С-30 АРКМ-15 + СКД показал, что введение в эластомерные композиции цинкосодержащих технологических добавок с СЦС₂ и СЦС₃ в комбинации с оксидом цинка в соотношениях 4:1 и 3:1 позволяет на 6,3% повысить износостойкость резин. Выявлено, что при частичной замене оксида цинка добавками СЦС₂ и СЦС₃ в соот-

ские свойства резин не уступают промышленным добавкам Цинол+ и Структол А50Р.

В пятой главе приведены технические решения по практическому применению цинкосодержащих технологических добавок в рецептурах шинных резиновых смесей. По результатам испытаний в центральной заводской лаборатории ОАО «Белшина» установлено, что применение цинкосодержащих технологических добавок СЦС₂ и СЦС₃ (согласно ТУ ВУ 690656219.022-2017 – ДВЧР1 и ДВЧР3 соответственно) оказывает влияние на вязкость по Муни резиновых смесей (уменьшение показателя вязкости на 5,4–7,1% при использовании СЦС₂ (ДВЧР1) и на 3,6% при введении СЦС₃ (ДВЧР3)), а также позволяет сократить время достижения оптимума вулканизации на 4,5–14,6% и повысить скорость вулканизации на 6,5–9,3% по сравнению с композицией, содержащей промышленную добавку. Уменьшение дозировки оксида цинка и применение взамен промышленной технологической добавки отечественных цинкосодержащих добавок позволяет получать шинные резины, не уступающие по физико-механическим показателям резине с промышленной технологической добавкой. При этом резины с исследуемыми компонентами обладают более высокой износостойкостью (на 6,2–9,2%), более низкими (в 1,2–1,3 раза) гистерезисными потерями и меньшим сопротивлением качению.

Ожидаемый экономический эффект от внедрения в производство шин отечественных цинкосодержащих технологических добавок за счет импортозамещения и улучшения технологических и технических свойств шинных резин составляет от 0,60 до 1,05% снижения себестоимости 1 т резиновой смеси.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Установлено, что цинкосодержащие технологические добавки, вводимые в комбинации с оксидом цинка в соотношениях 3:1 и 1:1 в ненаполненные эластомерные композиции на основе каучуков общего назначения, оказывают влияние на реологические свойства (уменьшение вязкости по Муни резиновых смесей на основе СКИ-3 на 3,6–29,8%, для СК(М)С-30АРКМ-15 до 4,6%), параметры процесса вулканизации (сокращение времени достижения оптимума вулканизации до 5,0% для смесей на основе СКИ-3 и на 5,0–7,1% для смесей на основе СК(М)С-30 АРКМ-15) и практически не оказывают влияние на технические характеристики композиций, что может быть связано с поверхностно-активными свойствами исследуемых компонентов, которые приводят к снижению поверхностного натяжения твердых частиц порошкообразных ингредиентов и их лучшему диспергированию в объеме эластомерной матрицы, а также влиянием добавок на основные стадии протекания процесса структурирования

эластомерных композиций. Выявлено, что введение добавок выше соотношения 1:1 приводит к снижению технических свойств резин, что связано с уменьшением концентрации действительного агента вулканизации в объеме эластомерной матрицы и снижению каталитического эффекта действия активаторов на процесс образования поперечных связей и формирования вулканизационной структуры за счет реакций перегруппировки и уменьшения степени сульфидности первичных поперечных связей [1, 3, 5, 6, 11, 13, 15, 16, 20].

2. Определено, что наиболее целесообразно в составе наполненных шинных эластомерных композиций применение цинкосодержащих технологических добавок СЦС₂ и СЦС₃ при частичной замене оксида цинка в соотношениях 4:1 и 3:1. Данные компоненты облегчают протекание релаксационных процессов в объеме эластомерной матрицы (коэффициент релаксации увеличивается на 4,1–8,9% для смесей на основе СКИ-3 и до 4,0% для смесей на основе СК(М)С-30 АРКМ-15 +СКД), способствуют лучшему диспергированию наполнителя в резиновой смеси (уменьшение показателя комплексного динамического модуля составляет 10,7–26,0% для смеси на основе СКИ-3 и 3,8–15,0% для смеси на основе комбинации каучуков), приводят к сокращению оптимума вулканизации (на 4,4–9,4% для смеси на основе СКИ-3 и до 3,0% для смеси на основе СК(М)С-30 АРКМ-15 + СКД). Такой характер изменения свойств может быть обусловлен особенностями природы полимеров и состава цинкосодержащих технологических добавок, различающихся количественным содержанием насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, что может оказывать влияние на гомогенизацию и более равномерное распределение ингредиентов, межмолекулярные взаимодействия и кинетические параметры процесса вулканизации, так как наличие двойной связи в кислоте определяет ее потенциальную возможность участвовать в реакции совулканизации и взаимодействовать с каучуковой матрицей. Улучшение диспергирования наполнителя обусловлено дифильным строением молекул исследуемых добавок, что приводит в процессе смешения к образованию на поверхности частиц наполнителя адсорбционных оболочек, тем самым уменьшается агломерация наполнителя и происходит более равномерное его распределение в объеме эластомерной матрицы [2, 4, 9, 10, 17, 22, 23, 25, 27].

3. Выявлено, что использование в составе резиновых смесей добавок СЦС₂ и СЦС₃ при частичной замене оксида цинка в соотношениях 4:1 и 3:1 позволяет снизить гистерезисные потери резин (до 13,3% для композиции на основе СКИ-3 и до 5,8% для композиции на основе СК(М)С-30 АРКМ-15 + СКД) и получать резины с вулканизационными структурами, обладающими более низкими диссипативными потерями, а также упруго-прочностными свойствами, не уступающие резинам с промышленными активаторами. Данные цинкосодержащие добавки ввиду своего состава и строения оказывают влияние

на природу и равномерность распределения поперечных связей в объеме вулканизата, а также способствуют ускорению протекания релаксационных явлений в наполненных вулканизатах при действии малых деформаций [7, 12, 18, 21, 24].

4. Установлено, что введение цинкосодержащих технологических добавок СЦС₂ и СЦС₃ в шинные эластомерные композиции в комбинации с оксидом цинка в соотношениях 4:1 и 3:1 позволяет получать резины с повышенной стойкостью к тепловому старению в воздушной среде (до 10,4%), износостойкостью вулканизатов (до 6,3%) при сохранении прочности связи резины с кордом. Выявленные зависимости свойств композиций обусловлены влиянием указанных добавок на формирование пространственной сетки вулканизатов, а также меньшей дефектностью структуры за счет более равномерного распределения порошкообразных ингредиентов, что приводит к уменьшению концентрации очагов напряжений в материале. Определено, что цинкосодержащие добавки СЦС₂ и СЦС₃ можно использовать взамен промышленных технологических добавок (в равноценных дозировках), что позволит осуществить импортозамещение ингредиентов данного типа и при снижении себестоимости резин обеспечит получение вулканизатов с улучшенным комплексом технологических и технических свойств [8, 12, 14, 19, 26, 28].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Разработанная технология получения шинных эластомерных композиций с цинкосодержащей технологической добавкой СЦС₂ (ДВЧR1) и меньшей дозировкой оксида цинка (на 20%) позволяет улучшить технологические свойства смесей и технические характеристики шинных резин, а также уменьшить время изготовления смесей. Данная технология целесообразна для использования на шинных предприятиях, выпускающих резиновые смеси с высокой степенью наполнения техуглеродом. Проведены опытно-промышленные испытания на ОАО «Белшина» и получено положительное заключение о соответствии требованиям качества продукции с использованием указанного компонента. Полученные результаты позволяют осуществить импортозамещение ингредиентов аналогичного типа и улучшить экологическую безопасность эксплуатации выпускаемой продукции вследствие снижения концентрации оксида цинка в объеме эластомерной матрицы.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Статьи

1. Свойства модельных резиновых смесей с различными активаторами вулканизации / С. Н. Каюшников, Н. Р. Прокопчук, Ж. С. Шашок, К. В. Вишневский // Труды БГТУ. Химия, технология орган. в-в. и биотехнология. – 2014. – № 4 (168). – С. 35–39.

2. Каюшников, С. Н. Технологические свойства шинных резиновых смесей с композиционным активатором / С. Н. Каюшников, Н. Р. Прокопчук // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2014. – Т. 19, № 3. – С. 66–70.

3. Компоненты из вторичного сырья в составе эластомерных матриц / Н. Р. Прокопчук, С. Н. Каюшников, А. В. Касперович, П. Д. Гурин, В. Ф. Шкодич // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 11. – С.194–198.

4. Прокопчук, Н. Р. Технологически активные добавки в составе эластомерных композиций (обзор) / Н. Р. Прокопчук, С. Н. Каюшников, К. В. Вишневский // Полимерные материалы и технологии. – 2016. – Т. 2, № 3. – С. 6–23.

5. Исследование кинетических параметров вулканизации эластомерных композиций с цинкосодержащими технологическими добавками / С. Н. Каюшников, Н. Р. Прокопчук, Е. П. Усс, О. В. Стоянов // Клеи. Герметики. – 2017. – № 8. – С.21–29.

6. Исследование влияния цинкосодержащих технологических добавок на технические свойства резин / С. Н. Каюшников, Н. Р. Прокопчук, Е. П. Усс, И. В. Алфимов // Вестник Казанского технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 6. – С. 36–41.

7. Каюшников, С. Н. Шинные эластомерные композиции с цинкосодержащими технологическими добавками / С. Н. Каюшников, Н. Р. Прокопчук, Е. П. Усс // Труды БГТУ. Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2017. – № 2 (199). – С. 75–83.

8. Свойства шинных резин с цинкосодержащими технологическими добавками / С. Н. Каюшников, Н. Р. Прокопчук, Е. П. Усс, О.В. Карманова // Вестник ВГУИТ. – 2017. – Т. 79, № 3. – С.160–171.

Материалы конференций

9. Применение композиционного активатора в составе шинных резин / С. Н. Каюшников, Н. Р. Прокопчук, Ж. С. Шашок, К. В. Вишневский, О. В. Карманова // Проблемы и инновационные решения в химической технологии (ПИРХТ 2013) : материалы науч.-практ. конф., Воронеж, 1–3 октября

2013 г. / М-во образования и науки РФ ; редкол.: С. Ю. Панов [и др.]. – Воронеж, 2013. – С. 67–70.

10. Свойства шинных резин с композиционным активатором вулканизации / С. Н. Каюшников, Н. Р. Прокопчук, О. В. Карманова, С. Г. Тихомиров // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды : материалы III Всеросс. конф. с междунар. участием, Новочебоксарск, 21–22 ноября 2013 г. / Чебоксары: Новое время. – Новочебоксарск, 2013. – С. 54.

11. Прокопчук, Н. Р. Резиновые смеси с композиционным активатором / Н. Р. Прокопчук, С. Н. Каюшников, В. Д. Полоник // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии : материалы междунар. науч.-техн. конф., Могилев, 24–25 апреля 2014 г. / М-во образования Респ. Беларусь, М-во образования и науки Рос. Федерации, Могилев. обл. исполн. ком., Нац. акад. наук Респ. Беларусь, Белорус.-Рос. ун-т; редкол.: И. С. Сазонов (гл. ред.) [и др.]. – Могилев, 2014. – С. 149.

12. Композиционный активатор вулканизации в составе эластомерных композиций / С. Н. Каюшников, Н. Р. Прокопчук, Ж. С. Шашок, К. В. Вишнеvский // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии : материалы Междунар. научн.-техн. конф, Минск, 26–28 ноября 2014 г. – Минск: БГТУ, 2014. – С. 135–138.

13. Каюшников, С. Н. Влияние цинкосодержащих добавок на технологические свойства эластомерных композиций / С. Н. Каюшников, Н. Р. Прокопчук, Е. П. Усс // Проблемы шин, РТИ и эластомерных композитов: сборник научных трудов 27 Междунар. симпозиума, Москва, 10–14 октября 2016 г. / ООО НПКЦ ВЕСКОМ; редкол.: И. В. Веселов (ответств. ред.). – Москва, 2016. – С. 224–231.

14. Применение в составе шинных резин цинкосодержащих технологических добавок / С. Н. Каюшников, Н. Р. Прокопчук, Е. П. Усс, О. В. Карманова / Проблемы и инновационные решения в химической технологии (ПИРХТ-2016): материалы междунар. науч.-практ. конф., Воронеж, 10 октября 2016 г. / Воронеж. гос. ун-т инж. техн.; редкол.: И. Н. Пугачева. – Воронеж, 2016. – С. 53–56.

Тезисы докладов

15. Некоторые особенности технологических свойств эластомерных композиций с композиционным активатором / С. Н. Каюшников, К. В. Вишнеvский, Н. Р. Прокопчук, Ж. С. Шашок // Каучук и Резина-2014: традиции и новации : тез. докл. VI Всерос. конф., Москва, 23–24 апреля 2014 г. / ООО «НИИЭМИ», МИТХТ им. М. В. Ломоносова ; ред.: Т. Б. Коникова [и др.]. – Москва, 2014. – С. 65.

16. Прокопчук, Н. Р. Свойства эластомерных композиций с композиционным активатором вулканизации / Н. Р. Прокопчук, С. Н. Каюшников, К. В. Вишнеvский // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: тез. докл. XIX междунар. науч.-практ. конф., Москва, 26–31 мая 2014 г. / Научно-технический центр «НИИШП». – Москва, 2014. – С. 186–187.

17. Properties of elastomeric compositions, containing composite vulcanization activator / S. N. Kayushniko, N. R. Prokopchuk, Zh. S. Shashok, K. V. Vishnevskij // High-tech in chemical engineering-2014: abstracts of XV International scientific conference, Zvenigorod, 22–26 September 2014 / Lomonosov Moscow state university of fine chemical technologies – Moscow, 2014. – P. 272.

18. Каюшников, С. Н. Особенности свойств шинных резин с композиционным активатором / С. Н. Каюшников, Н. Р. Прокопчук, К. В. Вишнеvский // Полимерные композиты и трибология (Поликомтриб-2015) : тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 23–26 июня 2015 г. / ИММС НАН Беларуси; редкол.: В. Н. Адериха [и др.] – Гомель, 2015. – С. 50.

19. Применение композиционного активатора в шинных резинах / Н. Р. Прокопчук, Ж. С. Шашок, К. В. Вишнеvский, С. Н. Каюшников / Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии : тез. докл. XX междунар. науч.-практ. конф., Москва, 25–29 мая 2015 г. / Научно-технический центр «НИИШП». – Москва, 2015. – С. 108–109.

20. Прокопчук, Н. Р. Применение цинкосодержащей технологической добавки в шинных резинах / Н. Р. Прокопчук, К. В. Вишнеvский, С. Н. Каюшников // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии : тез. докл. XXI междунар. науч.-практ. конф., Москва, 23–27 мая 2016 г. / Научно-технический центр «НИИШП». – Москва, 2016. – С. 59–60.

21. Каюшников, С. Н. Свойства шинных резин с цинкосодержащей технологической добавкой / С. Н. Каюшников, Н. Р. Прокопчук, К. В. Вишнеvский // Материалы LIV отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2015 год / Воронеж. гос. ун-т инж. технол. ; редкол.: С. Т. Антипова. – Ч. 1. – Воронеж, 2016. – С. 188.

22. Каюшников, С. Н. Эластомерные композиции с цинкосодержащей технологической добавкой / С. Н. Каюшников, Н. Р. Прокопчук, К. В. Вишнеvский // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология («Композит-2016») : тез. докл. междунар. конф., Энгельс, 28–30 июня 2016 г. / М-во образования и науки Рос. Федерации, Энгельсский технол. институт; редкол.: Л. Г. Панова [и др.]. – Энгельс, 2016. – С. 114–117.

23. Каюшников, С. Н. Влияние природы и дозировки цинкосодержащих добавок на вулканизационные характеристики наполненных эластомерных композиций / С. Н. Каюшников, Н. Р. Прокопчук, Е. П. Усс // Резиновая про-

мышленность: сырье, материалы, технологии: тез. докл. XXII междунар. науч.-практ. конф., Москва, 29 мая–2 июня 2017 г. / Научно-технический центр «НИИШП». – Москва, 2017. – С. 78–80.

24. Влияние композиционного активатора вулканизации на структуру и свойства резин / О. В. Карманова, С. Г. Тихомиров, Ж. С. Шашок, С. Н. Каюшников // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии : тез. докл. XXII междунар. науч.-практ. конф., Москва, 29 мая–2 июня 2017 г. / Научно-технический центр «НИИШП». – Москва, 2017. – С. 90–91.

25. Влияние цинкосодержащих технологических добавок на пластозластические свойства наполненных эластомерных композиций / С. Н. Каюшников, Н. Р. Прокопчук, Е. П. Усс, О. В. Карманова // Материалы LV отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2016 год / Воронеж. гос. ун-т инж. технол. ; редкол.: С. Т. Антипова. – Ч. 1. – Воронеж, 2017. – С. 129.

26. Каюшников, С. Н. Влияние цинкосодержащих технологических добавок на особенности технических свойств наполненных эластомерных композиций / С. Н. Каюшников, Н. Р. Прокопчук, Е. П. Усс // Полимерные композиты и трибология (Поликомтриб-2017) : тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 23–26 июня 2017 г. / ИММС НАН Беларуси ; редкол.: В. Н. Адериха [и др.]. – Гомель, 2017. – С. 27.

Заявки на патент

27. Резиновая смесь с повышенной стойкостью к подвулканизации : заявка RU 2014121938/05 (035514) / К. В. Вишневецкий, Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук, А. В. Касперович, С. Н. Каюшников, О. В. Карманова, С. Г. Тихомиров. – Оpubл. 29.05.2014. (Положительное решение на выдачу патента от 17.03.2017).

28. Резиновая смесь : заявка ВУ а20170219 / С. Н. Каюшников, Н. Р. Прокопчук, Е. П. Усс. – Оpubл. 14.06.2017.

РЕЗЮМЕ

Каюшников Сергей Николаевич

Шинные эластомерные композиции с улучшенными технологическими и техническими свойствами

Ключевые слова: технологически активная добавка, эластомерная композиция, кинетика вулканизации, гистерезисные потери, стойкость к термическому старению, сопротивление истиранию.

Цель работы: разработка составов шинных эластомерных композиций с улучшенными показателями технологических и технических свойств, содержащих отечественные цинкосодержащие технологически активные добавки на основе смеси цинковых солей насыщенных и ненасыщенных жирных кислот.

Методы исследования: методы ротационной вискозиметрии (вискозиметр Муни MV 2000), вибрационной реометрии (виброреометр ODR 2000 и MDR 2000); определение упруго-прочностных показателей, стойкости резин к термическому старению на воздухе, сопротивления истиранию при скольжении, прочности связи резины с кордом – по ГОСТ; определение комплексного динамического модуля и тангенса угла механических потерь с помощью динамического безроторного реометра RPA 2000; определение параметров пространственной сетки резин методом равновесного набухания.

Полученные результаты и их новизна. Установлено, что применение комбинаций оксида цинка с цинкосодержащими технологическими добавками типа СЦС₂ и СЦС₃ в соотношениях 4:1 и 3:1 позволяет повысить качество изготовления резиновых смесей за счет улучшения диспергирования наполнителя в эластомере (комплексный динамический модуль уменьшается на 3,8–26,0%), облегчить протекание релаксационных процессов (коэффициент релаксации увеличивается на 3,0–9,4% в зависимости от природы каучука), снизить гистерезисные потери резин (от 7,0 до 18,0%). Вулканизаты с указанными добавками характеризуются повышенной стойкостью к тепловому старению в воздушной среде (до 10,4%) и износостойкостью (до 6,3%). Выявленные зависимости свойств композиций обусловлены влиянием указанных добавок на формирование пространственной сетки вулканизатов, а также меньшей дефектностью структуры за счет более равномерного распределения порошкообразных ингредиентов, что приводит к уменьшению концентрации очагов напряжений в материале.

Рекомендации по использованию и область применения. Цинкосодержащие технологические добавки прошли испытание на ОАО «Белшина» и могут применяться в производстве шин и резинотехнических изделий с целью снижения содержания оксида цинка на 20% и взамен используемых импортных технологических добавок.

РЭЗІЮМЭ

Каюшнікаў Сяргей Мікалаевіч

Шынныя эластомерныя кампазіцыі з палепшанымі тэхналагічнымі і тэхнічнымі ўласцівасцямі

Ключавыя словы: тэхналагічна актыўная дабаўка, эластамерная кампазіцыя, кінэтыка вулканізацыі, гістэрэзісныя страты, устойлівасць да тэрмічнага старэння, супраціўленне сціранню.

Мэта работы: распрацоўка складаў шынных эластамерных кампазіцый з палепшанымі паказчыкамі тэхналагічных і тэхнічных уласцівасцей, якія змяшчаюць айчынныя цынказмяшчаючыя тэхналагічна актыўныя дабаўкі на аснове сумесі цынкавых солей насычаных і ненасычаных тлушчых кіслот.

Метады даследавання: метады ратацыйнай вісказіметрыі (вісказіметр Муні MV 2000), вібрацыйнай рэаметрыі (вібрарэометр ODR 2000 і MDR 2000); вызначэнне пругка-трываласных паказчыкаў, устойлівасці гум да тэрмічнага старэння на паветры, супраціўленне сціранню пры слізганні, трываласці сувязі гумы з кордам па ДАСТ; вызначэнне комплекснага дынамічнага модуля і тангенса вугла механічных страт з дапамогай дынамічнага безротарнага рэометра RPA 2000; вызначэнне параметраў прасторавай сеткі гум метадам раўнаважнага набракання.

Атрыманя вынікі і іх навізна. Устаноўлена, што выкарыстанне камбінацый аксіды цынку з цынказмяшчаючымі тэхналагічнымі дабаўкамі тыпу СЦС₂ і СЦС₃ у суадносінах 4: 1 і 3: 1 дазваляе павысіць якасць вырабу гумаваых сумесяў за кошт паляпшэння дыспергіравання напаўняльніка ў эластамерах (комплексны дынамічны модуль змяншаецца на 3,8–26,0%), палегчыць праходжанне рэлаксацыйных працэсаў (каэфіцыент рэлаксацыі павялічваецца на 3,0–9,4% у залежнасці ад прыроды каўчука), знізіць гістэрэзісныя страты гум (ад 7,0 да 18,0%). Вулканізаты з названымі дабаўкамі характарызуюцца павышанай устойлівасцю да цеплавога старэння ў паветраным асяроддзі (да 10,4%), ізносаўстойлівасцю (да 6,3%). Выяўленыя залежнасці ўласцівасцеў кампазіцый абумоўлены уплывам названых дабавак на фарміраванне прасторавай сеткі вулканізатаў, а таксама меншай дэфектнасцю структуры за кошт больш раўнамернага размеркавання парашкападобных інгрэдыентаў, што прыводзіць да змяншэння канцэнтрацыі ачагоў напруджванняў у матэрыяле.

Рэкамендацыі па выкарыстанню і вобласць прымянення. Цынказмяшчаючыя тэхналагічныя дабаўкі прайшлі выпрабаванне на ААТ «Белшына» і могуць выкарыстоўвацца ў вытворчасці шын і гуматэхнічных вырабаў з мэтай зніжэння змяшчэння аксіды цынку на 20% і ўзамен імпортных тэхналагічных дабавак.

SUMMARY

Siarhei M. Kayushnikau

Tire elastomeric compositions with improved technological and technical properties

Key words: technologically active additive, elastomeric composition, vulcanization kinetics, hysteresis losses, resistance to thermal aging, abrasion resistance.

The aim of the research: developing formulations of the tire elastomeric compositions with improved technological and technical properties that contain domestic zinc technologically active additive based on mixture of zinc salts of saturated and unsaturated fatty acids.

The methods of the research: rotational viscosimetry (Mooney viscometer MV 2000), vibration rheometry (oscillating disc rheometer ODR 2000 and moving die rheometer MDR 2000); determination of elastic and tensile stress-strain properties, resistance of rubbers to thermal aging in air, abrasion resistance under sliding, rubber to tire cord adhesion – according to GOST; determination of the complex modulus and the mechanical losses angle tangent by the help of a dynamic rotorless rheometer RPA 2000; determination of the parameters of the rubbers three-dimensional network by the method of equilibrium swelling.

The obtained results and their novelty. It has been found that the use of combinations of zinc oxide with zinc-containing technological additives such as ZSM₂ and ZSM₃ by 4:1 and 3:1 ratios allows to quality increase of rubber compounds by improving dispersion of the filler in the elastomer (the complex module decreases by 3.8–26.0%), to facilitate the relaxation processes (the relaxation coefficient increases by 3.0–9.4%, depending on the nature of the rubber), to reduce the hysteresis losses of rubbers (from 7.0 to 18.0%). Vulcanizates with the named additives are characterized by increased resistance to heat aging in the air (up to 10.4%) and wear resistance (up to 6.3%). The revealed dependencies of the properties of the compositions are due to the effect of these additives on the formation of a three-dimensional network of vulcanizates, as well as to a less structural defect due to a more uniform distribution of powdered ingredients, which leads to a decrease in the concentration of stress centers in the material.

Recommendations for use and application area. The zinc-containing technological additives have been tested at JSC «Belshina» and can be used in the production of tires and rubber products to reduce the zinc oxide content by 20% and to replace the imported technological additives.

Научное издание

Каюшников Сергей Николаевич

**ШИННЫЕ ЭЛАСТОМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ С УЛУЧШЕННЫМИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ И ТЕХНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук по специальности

05.17.06 – технология и переработка полимеров и композитов

Ответственный за выпуск С. Н. Каюшников

Подписано в печать 14.11.2017. Формат 60×84^{1/16}.

Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,3. Уч.-изд. л. 1,0.

Тираж 60 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:

УО «Белорусский государственный технологический университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий

№ 1/227 от 20.03.2014.

Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.