

В. В. Бердников, асп.,
О. В. Карманова, д-р техн. наук, зав. кафедрой
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация);
А. В. Фирсова, канд. техн. наук, зав. лаб.
(ВФ ФГБУ «НИИСК» им. академика С.В. Лебедева,
г. Воронеж, Российская Федерация)

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ ДЛЯ ШИННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

На протяжении последнего десятилетия наблюдается существенное ужесточение требований к эксплуатационным характеристикам шин. Особое внимание уделяется обеспечению надежности езды, снижению расхода топлива и повышению экологичности. Современные шины должны обладать высокими сцепными характеристиками, как на сухом, так и на влажном и обледенелом дорожном покрытии, низким сопротивлением качению, высокой износостойкостью. Как показывает общемировой опыт, «растворный» бутадиен-стирольный каучук с повышенным содержанием 1,2-звеньев структур, содержащий функциональные группы в составе полимерной цепи, способен удовлетворить современным требованиям, предъявляемым к протекторным резинам [1].

В настоящее время «растворные» бутадиен-стирольные каучуки (ДССК), получаемые методом анионной полимеризации в присутствии литийорганических инициаторов, находят все более широкое применение в производстве так называемых «зеленых» легковых шин нового поколения, в рецептурах протекторных резин которых в качестве наполнителей используются кремнеорганические наполнители [1–3].

Известно [4], что использование высокодисперсного кремнеземного наполнителя, характеризующегося большой площадью удельной поверхности, позволяет добиться уменьшения сопротивления качению на 40% и снижения теплообразования на 30% без снижения сцепления шин на мокрой дороге и без ухудшения показателей износостойкости. Однако, как следует из результатов многолетней практики, кремнеорганические наполнители (белая сажа) достаточно плохо совмещаются с каучуками ДССК, в связи с чем, при производстве резиновых смесей в каучуки вводятся ускоряющие агенты сочетания, например Si-69, количество которых составляет 10–12% на каучук. Но даже агент сочетания не в должной степени обеспечивает взаимодействие каучука с белой сажой, и шины имеют недостаточно высокие эксплуатационные свойства, что особенно ярко проявляется у скоростных легковых шин [5]. Одним из способов решения данной про-

блемы является получение модифицированных бутадиен-стирольных сополимеров, содержащих функциональные полярные группы в составе полимерной цепи, наличие которых позволяет увеличить сродство макромолекул каучуков к поверхности кремнеземных наполнителей, что позволяет в свою очередь улучшить динамические свойства шинных резин на их основе [6].

Существует несколько видов функционализации растворных бутадиен-стирольных «литиевых» каучуков, позволяющих ввести функциональные полярные группы как по концам, так и вдоль полимерной цепи [3, 7, 8]. Особый интерес представляет получение каучуков ДССК, функционализированных вдоль полимерной цепи, что дает возможность введения в состав макромолекул гораздо большего количества полярных групп, чем в случае функционализации каучука по концам цепи и позволяет значительно улучшить взаимодействие каучука с белой сажей. На сегодняшний день в литературных источниках приведено небольшое количество сведений о проведении исследований в области получения каучуков ДССК, функционализированных вдоль полимерной цепи. В связи с чем, работы в данном направлении представляются перспективными и практически значимыми.

Осуществление функционализации каучука ДССК вдоль полимерной цепи может быть реализовано проведением сополимеризации бутадиена со стиролом и дополнительным мономером, содержащим функциональные группы. В Воронежском филиале ФГБУ «НИИСК» впервые разработан способ получения модифицированного растворного бутадиен-стирольного каучука, содержащего функциональные метильные группы вдоль полимерной цепи, осуществляемый проведением сополимеризации бутадиена, стирола и дополнительного мономера – альфаметилстирола (при массовом соотношении стирол:альфа-метилстирол=1:1) в среде углеводородного растворителя, с использованием в качестве иницирующей системы литийорганического соединения – *n*-бутиллития и модифицирующей добавки, которая представляет собой смешанный натрий-кальциевый алколюлят на основе смеси высококипящих спиртов – N,N,N',N'-тетра(оксипропил)этилендиамина и тетрагидрофурурилового спирта [7].

Реакция образования комплексного инициатора протекает в растворе мономеров (шихте) в режиме «*in situ*», после чего происходит иницирование сополимеризации, протекающей в гомогенной среде с достижением значения конверсии мономеров 98% за 1 час.

Результаты испытаний показали, что новый функционализированный бутадиен-стирольный каучук обладает улучшенной перерабатываемостью, о чем свидетельствуют показатели усадки сырых резиновых смесей, более высоким комплексом физико-механических и упруго-

гистерезисных свойств, чем серийный нефункционализированный каучук ДССК: высокая прочность при разрыве (не менее 20 МПа), увеличенное относительное удлинение при разрыве (не менее 600%), высокая устойчивость к динамическим нагрузкам (более 500 тыс. циклов), пониженные значения тангенса угла механических потерь при 60°C

ЛИТЕРАТУРА

1. Фирсова А. В., Харитонов А. Г., Карманова О. В., Лынова А. С. Функционализированные сополимеры бутадиена со стиролом на основе усовершенствованных металл-алкоголятных систем // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2021. – Т. 83, № 4 (90). – С. 302–307.

2. Фирсова А. В., Карманова О. В., Глуховской В. С., Ситникова В. В. Синтез бутадиен-стирольных статистических сополимеров на магнийсодержащем инициаторе // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2015. – № 1 (63). – С. 159–163.

3. RU 2644775 С2. Глуховской В. С., Ситникова В. В., Фирсова А. В., Блинов Е. В. Способ получения функционализированных сополимеров бутадиена со стиролом.

4. Глуховской В. С., Литвин Ю. А., Ковтуненко Л. В. Основные направления научных исследований по полимерам анионной полимеризации // Каучук и резина. – 2009. – № 2. – С. 9–15.

5. Гусев А. В., Рачинский А. В., Ситникова В. В., Ефремов А. А., Ткачев А. В., Бочаров В. Д., Киреев В. В., Глуховской В. С. Свойства промышленных высоковинильных бутадиен-стирольных растворных каучуков // Каучук и резина. – 2010. – № 1. – С. 14–16.

6. Фирсова А. В., Бердников В. В., Харитонов А. Г., Комаров Е. В. Новые функционализированные сополимеры бутадиена со стиролом на основе металл-алкоголятных систем // В сборнике: Инновации в области химии и технологии высокомолекулярных соединений. Polymer material contest. – Материалы IX международной конференции-конкурса. – Воронеж, 2021. – С. 84–85.

7. Фирсова А. В., Полухин Е. Л., Харитонов А. Г., Бердников В. В., Игуменова Т. И., Михалева Н. А., Лынова А. С. Способ получения модифицированных сополимеров бутадиена со стиролом, альфаметилстиролом и композиций на их основе // В сборнике: Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии. – Материалы XXVII научно-практической конференции. – Москва, 2022. – С. 42–43.

8. Фирсова А. В., Карманова О. В., Глуховской В. С. Новые модификаторы для функционализации бутадиен-стирольных каучуков // В сборнике: Проблемы и инновационные решения в химической технологии (ПИРХТ-2019). – 2019. – С. 356–357.