

УДК 678.675

Ж. С. Шашок, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);**А. В. Касперович**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);**Н. Р. Прокопчук**, член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ);**С. Н. Каюшников**, заместитель генерального директора (ОАО «Белшина»)

ВЛИЯНИЕ РЕЦЕПТУРНОГО СОСТАВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА УПРУГО-ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ШИННЫХ РЕЗИН

Приведены результаты исследований эластомерных композиций на основе натурального каучука, содержащих Vulcuren VPKA-9188. Данный ингредиент используют в качестве заместителя ускорителя серной вулканизации дифенилгуанидина. Введение исследуемого компонента позволяет снизить выделение анилина при эксплуатации резины, проводить вулканизацию с высокой скоростью и практически без реверсии. Анализ результатов исследований, полученных для резин, отличающихся составом вулканизирующих систем, показал, что структура вулканизатов практически одинаковая, а показатели по сопротивлению разрастанию трещин при многократном изгибе различаются в 1,1–1,4 раза. Такое различие, вероятно, связано с природой и плотностью поперечных связей, образующихся в объеме эластомерной композиции в процессе вулканизации. Применение исследуемого ингредиента в серийных рецептурах шинных резин требует корректировки состава и дозировки вулканизирующей системы.

Results of researches of elastomeric compositions on the basis of the natural rubber, containing a Vulcuren VPKA-9188 are given in this paper. This ingredient use as substitute of the accelerator of sulfuric curing of DFG. The addition of the component allows to lower aniline allocation at rubber usage, to carry out vulcanization with high speed and practically without reversion. It is established that addition of various vulcanization systems to rubber mixes influences technical properties of vulcanizates. The parameters of the crack growth resistance to the repeated flexing differ in 1.1–1.4 times. Such distinction probably is connected with the nature and density of the cross-linking bonds which are forming in volume of elastomeric composition in the course of curing. Application of studied ingredient in serial elastomeric composition of tire rubbers demands correction of composition and dosage of vulcanizing system.

Введение. Резина представляет собой сложную многокомпонентную систему, состоящую из полимерной основы и различных химических добавок (ингредиентов). Ингредиенты необходимы как для осуществления химических превращений каучуков в процессах их переработки (повышение пластичности, поперечное сшивание и др.), так и для придания резиновым изделиям определенных свойств [1]. В зависимости от назначения резиновой смеси и технологии изготовления из нее изделий состав и содержание ингредиентов существенно изменяется. Свойства резины на основе каждого конкретного каучука можно улучшить рецептурными приемами только до определенной степени, т. е. ингредиенты резиновой смеси лишь способствуют наиболее полной реализации свойств каучука. Каучук и ингредиенты неодинаково влияют на различные свойства резиновых смесей и резин. Поскольку в каждом конкретном случае важны не все, а лишь конкретные характеристики резиновых смесей и резин, то при составлении рецепта смеси выбирают прежде всего те ингредиенты, от которых больше всего зависят значения этих характеристик [2].

Причины изменения свойств полимерной композиции под действием механических сил,

которые определяют утомление и усталость, можно условно разделить на три вида:

1) возникновение свободных макрорадикалов в результате механического воздействия при деформациях;

2) механическая активация химических взаимодействий макромолекул каучука с компонентами резиновой смеси;

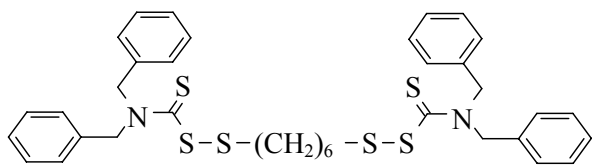
3) переориентация, переупаковка сегментов цепей и элементов надмолекулярных структур эластомера и частиц агломератов наполнителя под действием внешних сил.

Каждая из этих составляющих утомления играет основную или второстепенную роль в зависимости от конкретных свойств ингредиентов эластомерной композиции, природы, химической активности каучука и компонентов, содержащихся в матрице, режима механических воздействий и т. д. [3].

Основная часть. Расширение ассортимента ингредиентов для резиновых смесей, позволяющих улучшить свойства эластомерных композиций с целью повышения качества готового изделия, является актуальной задачей. В данной работе объектами исследований являлись эластомерные композиции, содержащие Vulcuren VPKA-9188.

Vulcuren VPKA-9188 используют в качестве заменителя ускорителя серной вулканизации дифенилгуанидина (ДФГ). Преимуществом использования данного ингредиента, в первую очередь, является экологический аспект. Введение данного вещества обеспечивает крайне низкий уровень выделения анилина по сравнению с ДФГ. Поэтому Vulcuren VPKA-9188 можно использовать в качестве ускорителя вулканизации для «зеленой» шины. К тому же, резиновая смесь, содержащая исследуемый ускоритель вулканизации, обладает меньшей вязкостью по Муни по сравнению с резиновой смесью, содержащей ДФГ, процесс вулканизации протекает с высокой скоростью и без реверсии, вулканизаты обладают большой твердостью по Шору А. Использование Vulcuren VPKA-9188 в качестве вторичного ускорителя в резиновых смесях с диоксидом кремния обеспечивает более быструю вулканизацию, лучшее сопротивление подвулканизации, схожую переработку в сочетании с цинковыми мылами, схожие механические свойства, более низкий коэффициент потерь.

Vulcuren VPKA-9188 (1,6-бис(N,N-добензилтиокарбамоилдитио)гексан) имеет следующее химическое строение:



Характер реометрической кривой вулканизации резиновых смесей показывает, что при наличии данного вещества не наблюдается реверсии вулканизации. Прочность образцов при растяжении достаточно высокая, теплообразование меньше по сравнению с образцами без Vulcuren VPKA-9188.

Исследования влияния нового ускорителя на упруго-деформационные свойства резин проводились в эластомерных композициях на основе натурального каучука (НК), содержащих технический углерод марки N330 в дозировке 43,0 мас. ч.

Существенной чертой реакций, протекающих при утомлении вулканизатов в условиях повышенных температур, является механическая активация термической диссоциации слабых связей сетки, обнаруживающаяся при сопоставлении констант скорости статической и динамической ползучести в вакууме. Выяснение природы указанного явления привело к выводам, что механическая активация связана с гистерезисными потерями в резинах и обусловлена вкладом энергетической составляющей деформации слабых структур сетки, таких как

поперечные шивки. Влияние гистерезиса при повышенных температурах обратно тому, какое наблюдается при обычных температурах утомления. Механически активированная деструкция рассматривается как альтернатива физической релаксации неравновесно деформированных фрагментов вулканизационной сетки. Рост механических потерь в вулканизатах приводит к более высоким мгновенным напряжениям вследствие больших отклонений от равновесной высокоэластической деформации, что, в свою очередь, вызывает возрастание коэффициентов механической активации деструкции. Такое же влияние оказывает рост частоты и амплитуды деформации [4].

Результаты исследования резин на сопротивление разрастанию трещин при изгибе при повышенных температурах представлены в табл. 1. Испытания проводились при температуре 110°C.

Усталостное разрушение при повышенных температурах рассматривается как результат суммирования актов термомеханической и термоокислительной деструкции в устье наиболее опасного дефекта, превращающегося в очаг разрушения [4].

Таблица 1

Результаты исследования сопротивления резин образованию и разрастанию трещин при многократном изгибе

Принципиальное отличие	Сопротивление разрастанию трещин при изгибе, тыс. цикл.
<i>Вариант 1:</i> 1,0 мас. ч. серы 1,1 мас. ч. Сантокур TBBS 1,2 мас. ч. ДТДМ	6,00
<i>Вариант 2:</i> 0,75 мас. ч. серы 0,6 мас. ч. Сантокур TBBS 2,0 мас. ч. Vulcuren PKA-9188	5,50

В результате исследований выявлено, что с изменением состава вулканизирующей системы, а именно замены дитиодиморфалина (ДТДМ) на Vulcuren VPKA-9188, уменьшения дозировки вулканизирующего агента и основного ускорителя Сантокур TBBS, показатель сопротивления разрастанию трещин незначительно уменьшается (меньше чем на 10%). Так, для резины с полунэффективной вулканизирующей системой (вариант 1) количество циклов до образования трещины длиной 12 мм [5] составляет 6000 циклов, а для вулканизата, содержащего ускоритель Vulcuren VPKA-9188, данный показатель равен 5500 циклов.

В серных вулканизатах из-за ускорения актов термического распада слабых сшивок в условиях динамического нагружения окислительная деструкция, инициируемая этими актами, также ускоряется. В дефектных участках вулканизатов возникновение неравновесно растянутых сшивок и цепей более вероятно, чем в среднем по объему, поэтому разрастание дефектов, определяющее усталостную выносливость, обусловлено механически активируемыми разрывами сетки в устьях. Разрастание дефектов вызывается лишь механически активированными локальными разрушениями, скорость которых выше, чем в среднем по объему эластомерной композиции [4].

При равной термоокислительной стойкости худшими усталостными свойствами при повышенных температурах обладает резина с более высокими гистерезисными потерями даже при поддержании одинаковой и постоянной температуры испытаний. Обратная зависимость установлена для обычных температур [3, 4].

Для определения влияния нового ускорителя на структуру вулканизационной сетки были проведены исследования резин до и после воздействия циклических деформаций и температуры. Результаты исследования структуры вулканизатов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты исследования определения концентрации поперечных связей в вулканизатах

Показатель	Вариант 1	Вариант 2
До испытания		
M_c	4245	4092
$n \cdot 10^{-20}, \text{см}^{-3}$	1,305	1,357
$v \cdot 10^4, \text{моль/см}^3$	2,17	2,25
После испытания		
M_c	4184	4136
$n \cdot 10^{-20}, \text{см}^{-3}$	1,324	1,339
$v \cdot 10^4, \text{моль/см}^3$	2,20	2,22

Примечание. M_c – средняя молекулярная масса отрезка молекулярной цепи, заключенного между двумя поперечными связями; n – количество поперечных связей, содержащихся в 1 см^3 вулканизата; v – плотность поперечного сшивания.

Из полученных данных следует, что плотность поперечного сшивания эластомерных композиций на основе НК, содержащих полуэффективную вулканизующую систему и систему с исследуемым ускорителем, практически одинакова. Исходя из строения ингредиентов, можно предположить, что структура вулканизатов содержит поперечные связи, схожие по своей природе. Известно [1], что уменьшение содержания серы и повышение дозировки ускорителей

вулканизации приводит к снижению сульфидности поперечной связи и способствует повышению теплостойкости резин. Полисульфидные связи под действием температуры склонны к распаду и перегруппировке, при этом ухудшается теплостойкость вулканизатов. Результаты исследований резин до и после воздействия циклических деформаций и температуры показали, что структура вулканизатов изменяется незначительно. Однако необходимо отметить, что в случае резины, содержащей полуэффективную вулканизующую систему под действием температуры и многократных циклических деформаций, преобладающими являются процессы структурирования, приводящие к уменьшению средней молекулярной массы отрезка молекулярной цепи, заключенного между двумя поперечными связями, и повышению плотности поперечного сшивания. В случае же резины, содержащей Vulcuren VPKA-9188, наблюдается обратная тенденция, свидетельствующая о том, что под действием температуры и механических напряжений в объеме вулканизата преобладающими являются процессы деструкции. Вероятно, такое изменение структуры в условиях повышенных температур объясняется незначительными расхождениями в показателях сопротивления разрастанию трещин при многократном изгибе.

Следующая группа объектов исследования различалась составом вулканизующей системы, а также дозировкой и маркой используемого наполнителя: N330, Ecorax 1670, Vulcan 1380.

Результаты исследования резин на сопротивление разрастанию трещин при многократном изгибе при повышенных температурах представлены в табл. 3. Испытания проводились при температуре 110°C .

Таблица 3

Сопротивление разрастанию трещин исследуемых резин при многократном изгибе

Принципиальное отличие	Сопротивление разрастанию трещин при изгибе, тыс. цикл.
<i>Вариант 3:</i> 43,0 мас. ч. N330 1,2 мас. ч. ДТДМ 1,0 мас. ч. Сантокюр TBBS 0,2 мас. ч. Сантогард PVI	7,65
<i>Вариант 4:</i> 38,0 мас. ч. Ecorax 1670 0,8 мас. ч. Vulkuren VPKA-9188 1,0 мас. ч. сера	8,85
<i>Вариант 5:</i> 38,0 мас.ч. Vulcan 1380 0,8 мас.ч. Vulkuren VPKA-9188 1,0 мас. ч. Сантокюр TBBS 0,2 Сантогард PVI	10,50

При исследовании влияния различных типов технического углерода и состава вулканизирующей группы на сопротивление разрастанию трещин при изгибе было установлено, что наиболее высокие результаты наблюдаются для резины, содержащей Vulcan 1380 и комбинацию Vulkuren VPKA-9188 + Сантокур TBBS.

В табл. 4 представлены результаты исследования по определению плотности поперечной сшивки вулканизатов до и после воздействия многократных циклических деформаций.

Таблица 4
Результаты исследования по определению концентрации поперечных связей

Показатель	Вариант 3	Вариант 4	Вариант 5
До испытания			
M_c	3924	4655	4557
$n \cdot 10^{-20}$, см ⁻³	1,412	1,190	1,216
$v \cdot 10^4$, моль/см ³	2,34	1,98	2,02
После испытания			
M_c	3615	4211	4181
$n \cdot 10^{-20}$, см ⁻³	1,555	1,316	1,326
$v \cdot 10^4$, моль/см ³	2,58	2,19	2,20

На основании полученных данных выявлено, что наибольшую плотность поперечного сшивания имеют вулканизаты, содержащие эффективную вулканизирующую систему (вариант 3); вулканизаты, содержащие исследуемый ускоритель вулканизации и новые марки технического углерода, характеризуются практически одинаковыми значениями плотности поперечного сшивания и количеством поперечных связей, содержащихся в 1 см³ вулканизата. Такая зависимость наблюдается и при исследовании образцов после испытания на многократный продольный изгиб. Следует отметить, что для всех исследуемых резин после воздействия температуры и циклических деформаций наблюдается уменьшение средней молекулярной массы отрезка молекулярной цепи, заключенного между двумя поперечными связями, и повышение плотности поперечного сшивания, что свидетельствует о протекании процессов структурирования.

Анализ результатов исследований, полученных для резин, содержащих исследуемый ускоритель, показал, что структура вулканизатов практически не различается, а показатели по сопротивлению разрастанию трещин при многократном изгибе отличаются в 1,2 раза. Вероятно, такое различие связано с природой поперечной связи, так как при высоких температурах поперечные связи с меньшей сульфидностью обладают большей теплостойкостью.

Заключение. Таким образом, в результате исследований установлено, что использование Vulkuren VPKA-9188 (1,6-бис(N,N-добензилтиокарбамоилдитио)гексана) в составе вулканизирующей системы способствует образованию достаточно прочных поперечных связей. Применение нового ускорителя вулканизации позволит значительно улучшить экологические проблемы, возникающие в результате проведения процесса вулканизации. Однако для использования данного вещества в серийных рецептурах шинных резин необходимо проведение корректировки состава вулканизирующей группы.

Литература

1. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шервдяев. – М.: НППА «Истек», 2009. – 500 с.
2. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация / В. И. Овчаров [и др.]. – М.: САНТ-ТМ, 2001. – 400 с.
3. Барамбойм, Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений: учеб. пособие для вузов / Н. К. Барамбойм; под общ. ред. А. А. Рогайлиной. – М.: Химия, 1978. – 384 с.
4. Токарева, М. Ю. Пути повышения эффективности стабилизирующих систем для шинных резин / М. Ю. Токарева, С. М. Кавун, А. С. Лыкин; под ред. В. Л. Штерн. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978. – 68 с.
5. Резина. Методы испытаний на многократный продольный изгиб образцов с прямой канавкой: ГОСТ 9983–74. – Введ. 07.01.74. – М.: Изд-во стандартов, 1974. – 9 с.

Поступила 05.03.2013