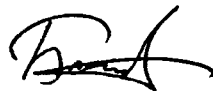


0-791182

На правах рукописи



Багряшов Сергей Викторович

**ВЛИЯНИЕ СШИТОГО ЭЛАСТИЧНОГО НАНОДИСПЕРСНОГО
ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА НА УПРУГО-ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ
СВОЙСТВА РЕЗИН**

05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

КАЗАНЬ 2011

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и в ООО «Научно-исследовательская организация «Сибур-Томскнефтехим».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Вольфсон Светослав Исаакович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Гришин Борис Сергеевич

кандидат технических наук
Мохнаткина Елена Гордеевна

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова», г. Москва

Защита состоится 21 декабря 2011 года в 12.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при Казанском национальном исследовательском технологическом университете, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Учёного совета (А-330)

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского национального исследовательского технологического университета.

Автореферат разослан 20 ноября 201

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000688602

Учёный секретарь диссертационного совета

Черезова Е. Н. Черезова

Актуальность работы. Производство шин в России, как основная сфера применения каучуков и резин, за последние годы претерпела существенные изменения. Из года в год ужесточаются требования, предъявляемые к шинам. С ноября 2012 года в силу вступают новые директивы ЕС (661/2009 и 1222/2009), которые устанавливают более жесткие требования к шинам по сцеплению с мокрым дорожным покрытием, вводятся ограничения на показатель сопротивления качению, определяющий топливную экономичность и выбросы CO₂ в атмосферу. В связи с вступлением в ВТО и принятием требований ЕС производителям шин РФ и СНГ предстоит для выполнения указанных директив разработать шины с требуемыми характеристиками. Для этого необходимо внедрение новых материалов, а также проведение их масштабного исследования.

В настоящее время за счет применения осажденных кремнекислотных наполнителей (ОКН) и бифункциональных органосилонов (БФС) достигнут достаточно высокий уровень эксплуатационных характеристик резин для легковых шин. Однако для дальнейшего его повышения требуется новый качественный подход. В этой связи разработчиками ведутся исследования в различных направлениях: создание новых функционализированных каучуков, характеризующихся хорошей совместимостью с ОКН; синтез каучуков с заданной микроструктурой, позволяющих оптимизировать упруго-гистерезисные свойства автошин; создание технологии жидкофазного наполнения ОКН каучуков, обеспечивающей эффективное взаимодействие в системе «полимер – наполнитель»; изучение новых наполнителей и модификация их поверхности; разработка новых силанизирующих добавок.

Одним из новых направлений в технологии шинного производства является применение инновационного функционализированного сшитого нанодисперсного полимерного материала (ФСНПМ) Nanoprene®. Вопрос о том, каков механизм изменения упруго-релаксационных свойств резин в присутствии ФСНПМ остается открытым. Поэтому исследование влияния нового материала на технологические свойства резиновых смесей, упруго-гистерезисные и эксплуатационные характеристики вулканизатов является актуальной задачей, позволяющей сформулировать научный подход к рецептуростроению при использовании такого рода материалов в составе шинных (протекторных) резин.

Цель диссертационной работы: разработка рецептур резин, содержащих функционализированный сшитый нанодисперсный полимерный материал Nanoprene®, для получения протекторных резин с улучшенным комплексом потребительских свойств.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

1. Анализ структуры функционализированного шитого нанодисперсного полимерного материала Nanoprene® марок VM 150H VP и VM 750H VP;
2. Исследование характера распределения Nanoprene® в эластомерной композиции;
3. Определение влияния Nanoprene® на технологические и вулканизационные свойства резиновых смесей, а также на упруго-гистерезисные и деформационно-прочностные характеристики вулканизатов на их основе в отсутствии осажденного кремнекислотного наполнителя и бифункционального органосилана;
4. Исследование взаимодействия бифункционального органосилана с Nanoprene®;
5. Определение влияния Nanoprene® на комплекс свойств резиновых смесей и вулканизатов, наполненных осажденным кремнекислотным наполнителем, а также испытания Nanoprene® в составе производственных протекторных резиновых смесей для легковых шин.

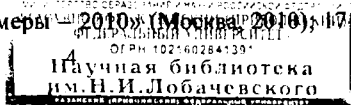
Научная новизна. Впервые с помощью сканирующей электронной микроскопии установлен характер распределения Nanoprene® в объеме эластомерной матрицы, который свидетельствует о лучшем диспергировании Nanoprene® в присутствии кремнекислотного наполнителя.

Впервые изучено влияние БФС на распределение Nanoprene® в полимерной композиции и характер взаимодействия Nanoprene® БФС. Установлено, что БФС способен адсорбироваться на поверхности полимерного наполнителя Nanoprene®, способствуя его лучшему распределению в каучуковой матрице.

Предложен механизм влияния эластомерного материала Nanoprene® на упруго-гистерезисные свойства резин, заключающийся в формировании переходного слоя на поверхности частиц Nanoprene®, а также вторичной сетки полимерного наполнителя в объеме композита.

Практическая значимость работы заключается в разработке рецептур протекторных резин, содержащих функционализированный шитый нанодисперсный полимерный материал Nanoprene®, для получения шин потребительскими свойствами, удовлетворяющими нормам ЕС по показателю сопротивлению качению и сцепным характеристикам.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на 16-ой Международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии — 2010» (Москва, 2010); 5-ой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры — 2010» (Москва, 2010); 17-ой Междуна-



родной научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии – 2011» (Москва, 2011); 18-ой Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2011» (Москва, 2011); Всероссийская молодежной научной конференции «Химия и технология новых веществ и материалов» (Сыктывкар, 2011).

Публикации: По теме диссертации опубликовано 8 работ, из них 3 – в изданиях, рекомендованных ВАК.

Структура и объем диссертации: Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, выводов, содержит 161 страницу, а также включает 46 рисунков, 43 таблицы и список использованной литературы из 150 наименований.

Благодарности. Выражаю глубокую признательность ведущему научному сотруднику, кандидату технических наук С.В. Туренко за помощь в выполнении диссертационной работы.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуемые материалы Nanoprene® представляют собой сферические частицы каучука диаметром около 50 нм с очень узким распределением частиц по размеру. Частицы Nanoprene® функционализированны гидроксипентилметакрилатом и имеют ядро с высокой степенью сшивки. Характеристики Nanoprene® представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики Nanoprene® (по данным Lanxess)

Наименование показателя	Марка Nanoprene®	
	BM 150H VP	BM 750H VP
Тип геля	СКС	СКД
Плотность, г/см ³	1,00	0,94
Диаметр частиц, нм	45,5	50,9
Удельная поверхность, м ² /г	132	127
Температура стеклования, °С	-14,5	-77,0
Гидроксильное число, мг КОН/г	25,2	32,8

Исследования проводились на модельных резиновых смесях трех типов с использованием Nanoprene® марок BM 150H VP и BM 750H VP: без применения усиливающего наполнителя (высокодисперсной белой сажи – Zeosil 1165MP) и агента для его сочетания с каучуковой матрицей (алкоксиси-

ланом Si-69[®]); с использованием белой сажи и Si-69[®] при частичной замене наполнителя на Nanoprene[®]; с применением Nanoprene[®] без изменения содержания белой сажи и Si-69[®]. Для получения резин использовались каучуки общего назначения ДССК 2560-М27 и СКД-НД производства ОАО «Воронежсинтезкаучук». Принципиальные составы модельных резин представлены в табл. 2.

Таблица 2. Состав исследуемых модельных резин

Компонент	Содержание, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука
ДССК 2560-М27	80,0
СКД-НД	20,0
Nanoprene [®]	2,5-20,0
Zeosil 1165 MP	20,0-50,0
Вулканизирующая группа	8,8

Приготовление резиновых смесей проводилось в две стадии. На первой стадии осуществлялась пластикация каучуковой основы резиновой смеси с последующим вводом ОКН и БФС. Температура смеси при выгрузке не превышала 155 °С. На второй стадии вводилась вулканизирующая группа. Температура смеси при выгрузке не превышала 110 °С. Вулканизацию проводили при 155 °С в течение 25 мин.

Для анализа Nanoprene[®] и резин на их основе привлекались современные методы исследования: элементный анализ, масс-спектропия с индуктивно связанной плазмой, газовая хромато-масс спектрометрия, пиролизическая газовая хроматография, инфракрасная спектроскопия, ядерный магнитный резонанс, дифференциально-сканирующая калориметрия, динамический механический анализ, сканирующая электронная микроскопия, метод RPA-2000. В работе использованы стандартные методы испытания резин.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Влияние Nanoprene[®] на свойства резиновых смесей и вулканизатов, не содержащих усиливающий наполнитель

На первом этапе исследования было необходимо исследовать влияние Nanoprene[®] на свойства модельных (ненаполненных) резиновых смесей индивидуально или в комбинации друг с другом, выявить оптимальное содержание

ФСНПМ в модельных резинах, а также изучить механизм их действия в резинах, не содержащих усиливающий наполнитель и БФС.

При проведении исследований на данном этапе в качестве оценочных критериев использовались показатели тангенса угла механических потерь ($tg\delta$), определяемые в режиме динамических испытаний при температурах 0 и плюс 60 °С, которые хорошо коррелируют со сцепными характеристиками протектора автомашины и показателем потерь на качении соответственно. Выбор именно этих показателей обусловлен повышением требований к современным шинам для всех категорий автомобилей по сопротивлению качению и безопасности управления транспортным средством, в соответствии с вступающими в силу в 2012 г. директивами 661/2009 и 1222/2009 ЕС. Кроме того, следует отметить, что при исследовании модельных ненаполненных резин уровень их деформационно-прочностных свойств довольно низок и практически не зависит от типа и соотношения Nanoprene® в составе.

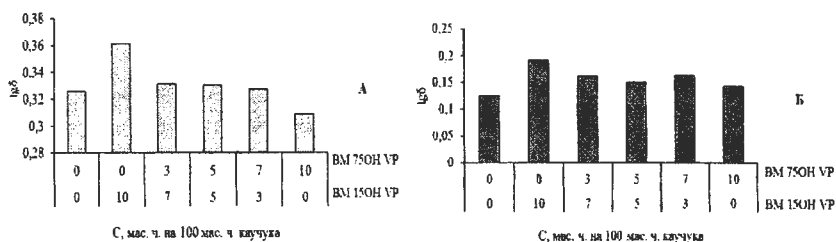


Рис. 1. Зависимость $tg\delta$ при 0 (А) и плюс 60 °С (Б) от соотношения Nanoprene® марок BM 15OH VP и BM 75OH VP (С) в резине.

На рис. 1 показано, что у всех опытных смесей по сравнению со смесью без Nanoprene® отмечается более высокий уровень гистерезисных потерь при плюс 60°С. Известно, что использование наполнителей приводит к значительному росту уровня гистерезисных потерь, особенно, в области положительных температур. В данном случае, можно предположить, что влияние Nanoprene® на гистерезис при плюс 60 °С аналогично влиянию традиционных наполнителей. В свою очередь, $tg\delta$ при 0 °С зависит от соотношения Nanoprene® различных марок и убывает по мере снижения содержания в резине марок BM 15OH VP с наибольшей температурой стеклования.

Следует обратить внимание на тот факт, что на данном этапе исследований не обнаружено положительного комплексного влияния ФСНПМ на упруго-гистерезисные свойства (УГС) резин. Однако данные модельные системы ис-

следовались, прежде всего, с целью изучения механизма влияния ФСНПМ на УГС резин. Поэтому, для продолжения исследований было выбрано соотношение Nanoprene® марок VM 150H VP и VM 750H VP 50:50 мас. %, поскольку оно является компромиссным и обеспечивает, с одной стороны, одно из наименьших значений прироста величины потерь на качение у опытной резины по отношению к эталону, а с другой, – сцепные свойства на уровне эталона.

Далее, были проведены исследования по определению оптимальных дозировок Nanoprene®, взятых в соотношении 50:50 % мас., в модельных резинах. Общая дозировка Nanoprene® варьировалась от 2,5 до 20,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Увеличение содержания Nanoprene® свыше 20 мас. ч. приводит к потере смесью способности образовывать монолитную композицию.

Как следует из рис. 2, при повышении дозировки Nanoprene® в резиновой смеси увеличивается эффект Пейна ($\Delta G' = G'_{1\%} - G'_{100\%}$) и растет величина упругой составляющей комплексного динамического модуля G' во всем диапазоне амплитуд деформаций. Увеличение значения $\Delta G'$ опытных резиновых смесей относительно эталона обусловлено ростом степени наполнения полимерной матрицы шитыми каучуковыми частицами.

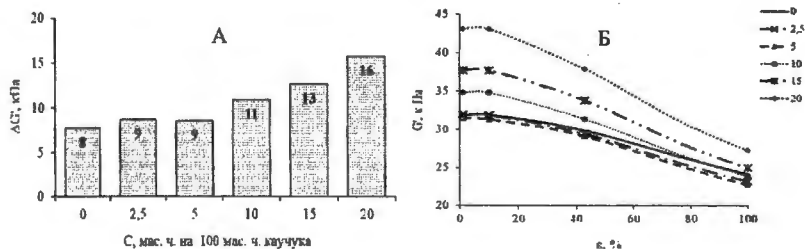


Рис. 2. Зависимость эффекта Пейна ($\Delta G'$) от содержания (C) Nanoprene® в резиновой смеси (А); зависимость упругой составляющей комплексного динамического модуля сдвига (G') от амплитуды деформации (ϵ) (Б).

Известно, что повышение G' и эффекта Пейна наблюдаются в наполненных системах и связано, прежде всего, с образованием в объеме полимерной матрицы непрерывной вторичной сетки наполнителя. Вероятнее всего, в случае резин, наполненных Nanoprene®, образуются водородные связи между их частицами. Следовательно, характер изменения $\Delta G'$ и $G'_{1\%}$ от содержания ФСНПМ в резиновой смеси позволяет нам рассматривать их как эластичные наполнители. При этом существенное увеличение $G'_{1\%}$ у опытных резин начинается с до-

зировки 10 мас. ч. Nanoprene® на 100 мас. ч. каучука. Можно предположить, что непрерывная сетка, образованная частицами Nanoprene®, формируется только при достижении данной степени наполнения.

Доказательством образования вторичной сетки между частицами Nanoprene® является наблюдаемое снижение степени набухания опытных резин в толуоле по сравнению с резиной, не содержащей Nanoprene®. Данные по изменению степени набухания вулканизатов с различным содержанием Nanoprene® приведены на рис. 3.

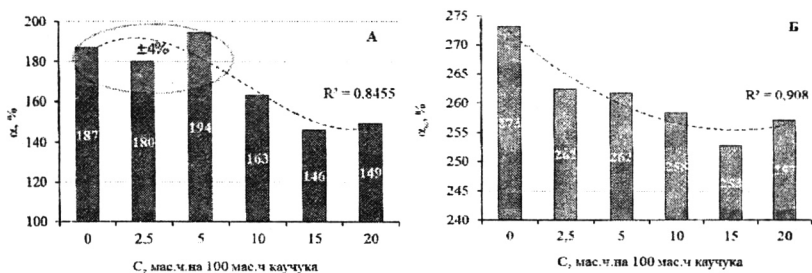


Рис. 3. Зависимость степени набухания (α) от содержания (C) Nanoprene® в резиновой смеси: А – набухание в течение 30 мин, Б – набухание в течение 120 мин (равновесное набухание)

Из диаграмм, приведенных на рис. 3, следует, что влияние Nanoprene® на степень набухания (α) зависит от стадии процесса. Так, в начале процесса набухания (рис. 3 А), когда происходит диффузия молекул растворителя в объем вулканизата, наибольшей стойкостью к набуханию обладают образцы резин с содержанием 10 - 20 мас. ч. Nanoprene®. Полученная закономерность согласуется с предложенной выше моделью образования непрерывной сетки частиц Nanoprene® при наполнении свыше 10 мас. ч. за счет образования водородных связей между его частицами. В свою очередь, по достижении равновесного набухания (рис. 3 Б) все опытные резины характеризуются меньшей степенью набухания по сравнению с эталоном, а увеличение дозировки Nanoprene® приводит к монотонному ее падению. Можно предположить, что по достижении равновесного набухания, когда количество растворителя, диффундировавшего в вулканизат, максимально, происходит предельно возможное увеличение объема образца и разрушение сетки водородных связей. Поэтому на данном этапе процесса ее вклад в сопротивление набуханию исчезает.

С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследовался характер распределения ФСНПМ в резине. На рис. 4 представлены микрофотографии поверхности разрушения вулканизатов, не содержащих в составе Nanoprene® и с 10 мас. ч. Nanoprene®.

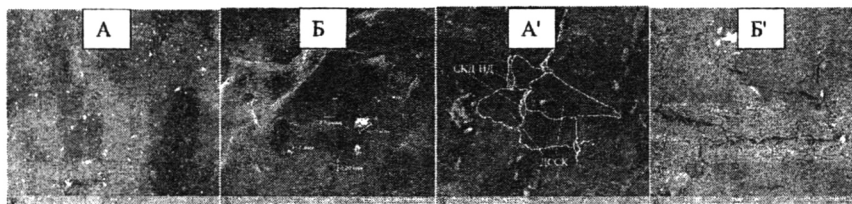


Рис. 4. Микрофотографии (СЭМ, вторичные электроны, увеличение $\times 3000$; 16000) поверхности разрушения вулканизатов: А, А' – резина без Nanoprene®, Б, Б' – резина с содержанием Nanoprene® 10 мас. ч.

Как показано на микрофотографиях, в ненаполненных резинах частицы Nanoprene® присутствуют в виде довольно крупных агломератов величиной от нескольких сотен нанометров до нескольких микрометров.

Неэффективное диспергирование, о котором свидетельствуют приведенные фотографии, может быть следствием: плохой совместимости частиц Nanoprene® с неполярной каучуковой матрицей; их способности к значительному эластическому восстановлению, что в процессе смешения приводит к диссипации сдвиговых напряжений и не позволяет обеспечить необходимых условий для разрушения агломератов Nanoprene; низких сдвиговых напряжений при получении модельных ненаполненных смесей.

Из анализа микрофотографий (рис. 4) также следует, что присутствие Nanoprene® в резинах изменяет не только морфологию поверхности разрушения, но и надмолекулярную структуру резины. В резинах, наполненных Nanoprene® (рис. 4 Б'), каучуковая матрица более однородна. Можно предположить, что ФСНПМ в процессе приготовления резиновой смеси способствуют лучшему диспергированию каучуков в их бинарной смеси, создавая дополнительные центры возникновения сдвиговых напряжений.

Вследствие наличия в структуре ФСНПМ молекул с полярными звеньями гидроксизетилметакрилата, они способны оказывать влияние на вулканизационные характеристики резиновых смесей. В частности, с повышением содержания Nanoprene® в резиновой смеси увеличивается скорость и сокращается индук-

ционный период вулканизации, что подтверждается данными, приведенными на рис. 5.

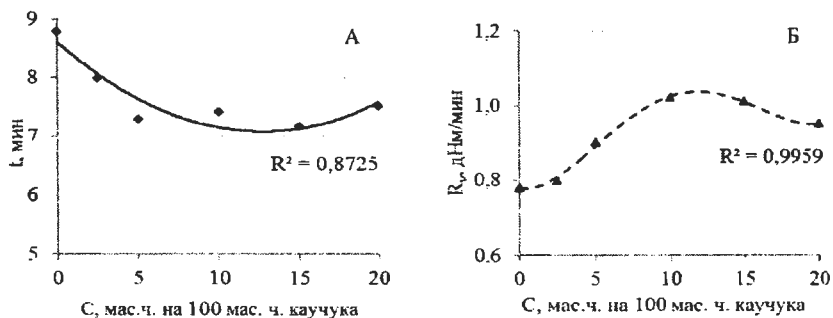


Рис. 5. Зависимость времени начала вулканизации t_{i1} (А) и показателя скорости вулканизации R_v (Б) от содержания (С) Nanoprene® в резиновой смеси

Наложение друг на друга этих эффектов приводит к тому, что зависимость скорости процесса вулканизации (R_v) от содержания Nanoprene® в резиновой смеси (рис. 5) изменяется по кривой с максимумом. Так, при увеличении дозировки Nanoprene® с 2,5 до 10 мас. ч. продолжительность индукционного периода (t_{i1}) сокращается, а скорость вулканизации растет, затем, при дальнейшем повышении содержания Nanoprene®, начиная с дозировки 15 мас. ч., проявляется противоположная тенденция – снижение скорости вулканизации. В последнем случае, вероятнее всего, сказывается эффект разбавления резиновой смеси и участие фрагментов молекулярных цепей Nanoprene® в процессе вулканизации и/или совулканизации с каучуковой основой резиновой смеси, что равносильно снижению концентрации компонентов вулканизующей группы.

Особого внимания заслуживает изучение вопроса о влиянии Nanoprene® на УГС вулканизатов.

Из рис. 6 видно, что наиболее существенные изменения у опытных резин по сравнению с эталонной претерпевают $\text{tg}\delta$ при минус 20 °С и плюс 60 °С. Тогда как, изменение $\text{tg}\delta$ при 0 °С опытных резин относительно эталона менее выражено.

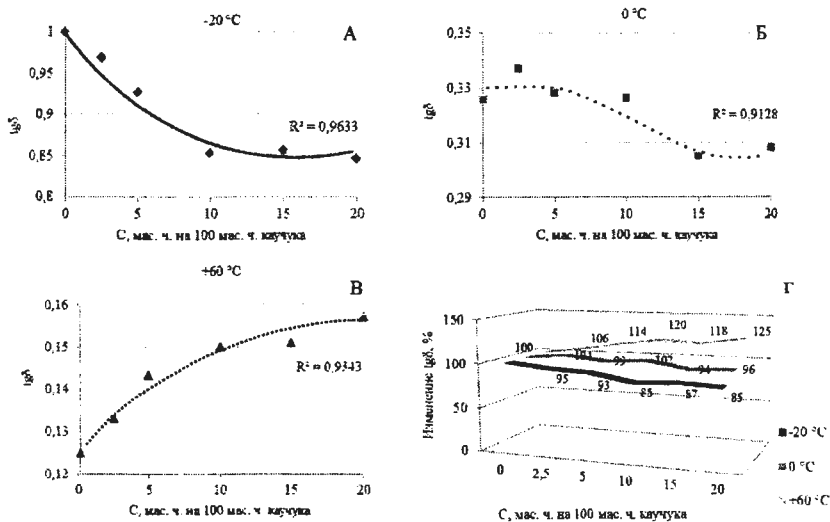


Рис. 6. Зависимость $tg\delta$ при температурах минус 20 (А), 0 (Б) и плюс 60 °С (В) и его изменения (Г) от содержания частиц Nanoprene® (С) в опытных резинах

Одной из причин изменения УГС вулканизатов при введении Nanoprene® является образующаяся вторичная сетка полимерного наполнителя в объеме резины. Причем, с повышением содержания Nanoprene® плотность данной сетки возрастает. В случае определения УГС при температуре плюс 60 °С, динамическое воздействие на образец вызывает разрушение слабых водородных связей, приводя к дополнительному рассеиванию энергии в объеме материала и росту гистерезиса, тем большому, чем выше плотность вторичной сетки полимерного наполнителя (рис. 7 В, Г). В области температур от минус 20 до 0 °С изменение относительного гистерезиса у опытных резин можно объяснить присутствием полимерного наполнителя и менее плотного переходного слоя, в котором при низких температурах сегменты каучука более подвижны и быстрее откликаются на приложенное внешнее воздействие. В результате образования такого слоя происходит снижение гистерезисных потерь, тем более заметное, чем выше содержание Nanoprene®.

Наличие переходного слоя можно наблюдать, сравнивая микрофотографии (рис. 7) поверхности разрушения резины, полученные с помощью СЭМ во вторичных и обратно-рассеянных электронах. Снимки посредством детектирования вторичных электронов дают представление о топографии поверхности и

позволяют наблюдать агломераты частиц Nanoprene® на поверхности разрушения (рис. 7 А). В свою очередь, детектирование обратно-рассеянных электронов позволяет судить о характере распределения элементов на поверхности. В рассматриваемом случае визуализация фазовой границы, имеющей более темный цвет, вокруг частиц Nanoprene®, может быть связана с уменьшением плотности упаковки молекулярных цепей каучука вблизи поверхности эластичного наполнителя (рис. 7 Б)

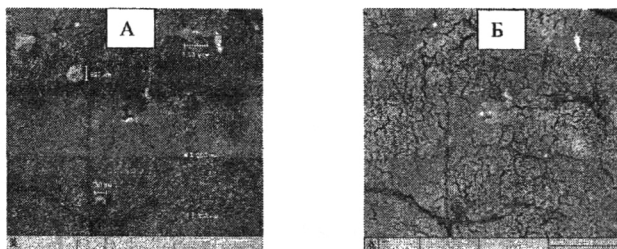


Рис. 7. Микрофотографии (СЭМ, вторичные (А) и обратно-рассеянные электроны (Б), увеличение $\times 16000$) поверхности разрушения вулканизатов, содержащих 10 мас. ч. Nanoprene®

Таким образом, анализируя влияние Nanoprene® на УГС резин, можно предположить, что наблюдаемые с повышением содержания Nanoprene® изменения связаны с проявлениями трех типов эффектов, оказывающих противоположное друг другу влияние на УГС. Во-первых, в резинах с Nanoprene® происходит образование менее плотного переходного слоя вокруг эластомерных сшитых частиц; во-вторых, изменяется характер распределения каучука СКД-НД в ДССК 2545-М27 и присутствием сшитого эластомерного наполнителя; в-третьих, по мере повышения содержания Nanoprene® возрастает вклад в свойства образующейся при взаимодействии между частицами Nanoprene® сетки водородных связей.

В целом, на основании полученных данных Nanoprene® можно рассматривать как функционализированные эластичные неактивные наполнители.

2. Изучение совместного использования Nanoprene® и силанизирующей добавки

Поскольку Nanoprene® позиционируются разработчиками, как добавки к резиновым смесям, содержащим ОКН с БФС, представляло интерес выяснить

влияние БФС, в частности Si-69[®], на диспергирование частиц Nanoprene[®] в каучуковой матрице и характер взаимодействия в системе «Nanoprene[®] – Si-69[®]».

На основании полученных результатов можно полагать, что добавление Si-69[®] способствует лучшему распределению частиц Nanoprene[®] в эластомерной матрице и снижению степени их агломерации. Подтверждением этого являются микрофотографии СЭМ поверхности резин с Nanoprene[®], приведенные на рис. 8.

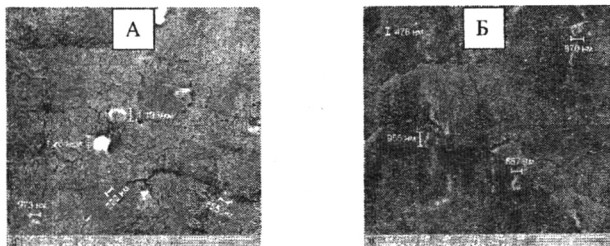


Рис. 8. Микрофотографии (СЭМ, вторичные электроны, увеличение $\times 16000$) поверхности разрушения вулканизатов: А – резина с 10 мас.ч. Nanoprene[®]; Б – резина с 10 мас. ч. Nanoprene[®] и Si-69[®]

На поверхности резины без Si-69[®] (рис. 8 А) присутствуют более крупные агломераты частиц Nanoprene[®], чем на поверхности резин с Si-69[®] (рис. 8 Б). Лучшее диспергирование Nanoprene[®] связано с возможной адсорбцией Si-69 на поверхности их частиц, в данном случае Si-69[®] выступает, прежде всего, в качестве поверхностно-активного вещества.

Возможность химического взаимодействия Si-69[®] с поверхностью частиц Nanoprene[®] во время смешения была исследована на модельных системах. Для получения модельных систем частицы Nanoprene[®] марок VM 15OH VP и VM 75OH VP были подвергнуты набуханию в п-ксилоле, затем к набухшим частицам Nanoprene[®] был добавлен БФС в количестве, равном 10 % от массы полимера. С помощью ИК-спектрального анализа исследовали системы до и после нагревания (при 150 °С, 25 мин). По смещению пиков валентных колебаний, характерных для связей O–C, O–Si и S–S, можно судить о протекании реакции модификации с участием БФС на поверхности набухших частиц Nanoprene[®]. Так, в случае взаимодействия этоксигрупп БФС с OH-группами мономерного звена 2-метил-2-гидроксиэтилового эфира частиц Nanoprene[®] следует ожидать смещения частот валентных колебаний групп O–Si и C–O (табл. 3). В свою оче-

редь, о распаде БФС в процессе термообработки может свидетельствовать смещение валентных колебаний групп S-S.

Таблица 3. Результат ИК спектрального анализа систем: исследуемые эластомеры Nanoprene® – Si-69® в п-ксилоле

Образец	Валентные колебания ν , см^{-1}					
	O-Si		S-S		C-O	
	без ТО	после ТО	без ТО	после ТО	без ТО	после ТО
ТЭСПТ, (ТО* не подвергался)	1165	—	477	—	1103 - 1073	—
ВМ 15ОН VP + ВМ 75ОН VP	—	—	—	—	1103 - 1073	1103 - 1073
ВМ 15ОН VP + ТЭСПТ	1166	1166	477	477	1103 - 1073	1103 - 1073
ВМ 75ОН VP + ТЭСПТ	1166	1166	477	477	1103 - 1073	1103 - 1073

*ТО – термообработка

Как видно из результатов ИК спектрального анализа (табл. 3) смещения валентных колебаний вышеуказанных групп не происходит. Следовательно, БФС способен адсорбироваться на поверхности частиц Nanoprene® и улучшать их диспергирование в резиновой смеси, однако, химического взаимодействия между БФС и частицами Nanoprene® как на стадии смешения, так и в процессе вулканизации не происходит. Отсутствие признаков взаимодействия БФС с ФСНПМ может быть обусловлено несоответствием выбранных условий эксперимента (которые моделируют силанизацию ОКН БФС в процессе смешения) необходимым для протекания реакции между гидроксильными группами Nanoprene® и этоксигруппами БФС.

3. Влияние Nanoprene® на свойства резиновых смесей и вулканизатов, содержащих усиливающий наполнитель

После изучения влияния исследуемых марок Nanoprene® на свойства модельных ненаполненных резин, дальнейшие исследования были направлены на определение роли Nanoprene® в резинах, наполненных ОКН. На данном этапе были проведены испытания резиновых смесей и вулканизатов, в которых либо осуществлялась частичная замена ОКН на Nanoprene®, либо Nanoprene® вво-

дился дополнительно к имеющемуся наполнителю. Кроме того, проводились испытания резиновых смесей без Nanoprene[®], в которых варьировалось содержание ОКН. Необходимо отметить, что при проведении данных исследований содержание СА в смесях как с добавкой Nanoprene[®], так и без нее сокращалось пропорционально убыли количества ОКН.

Как показали исследования (табл. 4), замена ОКН на Nanoprene[®] также как и снижение ОКН приводит к ухудшению деформационно прочностных свойств, обусловленному снижением доли активного наполнителя в системе. Однако необходимо отметить, что уменьшение прочности (σ_p), модуля (M_{100}) и разности крутящих моментов ($M_H - M_L$) по мере снижения дозировки ОКН в композициях без Nanoprene[®] происходит в большей степени, чем при замене ОКН на Nanoprene[®]. Следовательно, Nanoprene[®] способен в некоторой степени компенсировать уменьшение доли ОКН в резине.

Таблица 4. Вулканизационные свойства резиновых смесей и физико-механические характеристики вулканизатов

Содержание, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука		Показатели						
ОКН	Nanoprene	t_{51} , мин	R_V , дНм/мин	$M_H - M_L$, дНм	M_{100} , МПа	M_{300} , МПа	σ_p , МПа	$\epsilon_{отн}$, %
50	–	2,8	2,8	21,2	2,2	10,9	16,8	400
*45	5	3,7	3,5	20,8	2,5	8,9	14,9	390
40	10	5,1	5,4	19,9	2,3	9,6	12,4	350
35	15	5,0	6,3	18,2	2,0	9,6	12,4	340
30	20	6,2	7,1	18,1	2,2	11,7	12,9	300
**50	5	3,0	3,1	22,0	2,2	10,8	15,5	370
50	10	3,2	3,4	21,9	2,2	11,3	12,8	320
50	15	3,2	3,2	21,8	2,4	12,4	12,4	300
50	20	3,2	3,4	21,5	2,5	–	12,4	260
***45	–	4,3	4,7	23,4	2,4	11,3	14,4	360
40	–	4,6	5,7	24,1	2,3	10,6	12,2	340
35	–	5,6	6,0	22,2	2,2	9,7	10,7	330
30	–	6,2	6,7	22,0	1,9	7,9	8,4	310

* смеси с частичной заменой ОКН на Nanoprene[®]; ** смеси с дополнительным вводом Nanoprene[®]; *** смеси без Nanoprene[®]

Известно, что деформационно-прочностные характеристики имеют экстремальную зависимость от степени наполнения. Поэтому, в случае дополнительного ввода Nanoprene[®] в состав резиновой смеси происходит превышение оптимальной степени наполнения и, соответственно, существенное снижение σ_p и $\epsilon_{отн}$, о чем свидетельствуют данные табл. 4.

Как следует из табл. 4, в случае дополнительного ввода ФСНПМ в системе с ОКН повышается индукционный период (на 14 %) и скорость процесса вулканизации (на 20 %), что может быть связано с «блокированием» ОН-групп кремнекислотного наполнителя, функциональными группами Nanoprene®. Однако концентрационная зависимость влияния Nanoprene® на вулканизационные параметры выражена слабо.

При замене ОКН на Nanoprene® так же, как при снижении содержания ОКН происходит значительное повышение скорости вулканизации и индукционного периода. Наблюдаемые изменения обусловлены, прежде всего, уменьшением дозировки ОКН, оказывающего, как известно, влияние на вулканизацию.

Таким образом, как при дополнительном вводе Nanoprene®, так и при частичной замене ОКН на Nanoprene® происходит ухудшение комплекса физико-механических свойств вулканизатов. Причем, степень ухудшения практически не зависит от того, происходит ли замена ОКН, или Nanoprene® вводится дополнительно к имеющемуся активному наполнителю. В одном случае причиной является снижение дозировки активного ОКН, в другом – превышение оптимальной степени наполнения резин.

Для изучения характера распределения Nanoprene® в резинах, наполненных ОКН, были сделаны снимки поверхности разрушения исследуемых вулканизатов с помощью СЭМ. Анализ микрофотографий показал, что морфология поверхностей разрушения эталонного и опытных резин идентична. В частности, на поверхности разрушения опытных резин не обнаруживаются крупные агломераты Nanoprene® в отличие от ненаполненных резин. Это свидетельствует о хорошем уровне диспергирования Nanoprene® в наполненных резинах благодаря образованию высоких напряжений сдвига при смешении с ОКН.

С целью изучения влияния исследуемых Nanoprene® на такие эксплуатационные характеристики шин, как сцепление с обледенелым и мокрым дорожным покрытием, а также величину потерь на качение оценивали УГС модельных резин, содержащих ОКН. Исследования показали, что влияние частиц Nanoprene® на УГС существенно зависит от того вводится Nanoprene® вместо или дополнительно к имеющемуся в резине ОКН (рис. 9).

Из рисунка 9 А видно, что частичная замена ОКН на Nanoprene® приводит к значительному (до 44 %) снижению $\text{tg}\delta$ при плюс 60 °С, а следовательно, и потерь на качение. При этом также происходит уменьшение на 7-11 % $\text{tg}\delta$ при 0 °С, негативно влияющее на сцепление с мокрым дорожным покрытием.

Поэтому, в случае замены ОКН на Nanoprene® компромиссным можно считать диапазон дозировок Nanoprene® от 10 до 15 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Анализируя изменение УГС в резинах с заменой ОКН на Nanoprene®, следует учитывать, что изменение дозировки ОКН, также оказывает влияние на гистерезисные свойства вулканизатов.

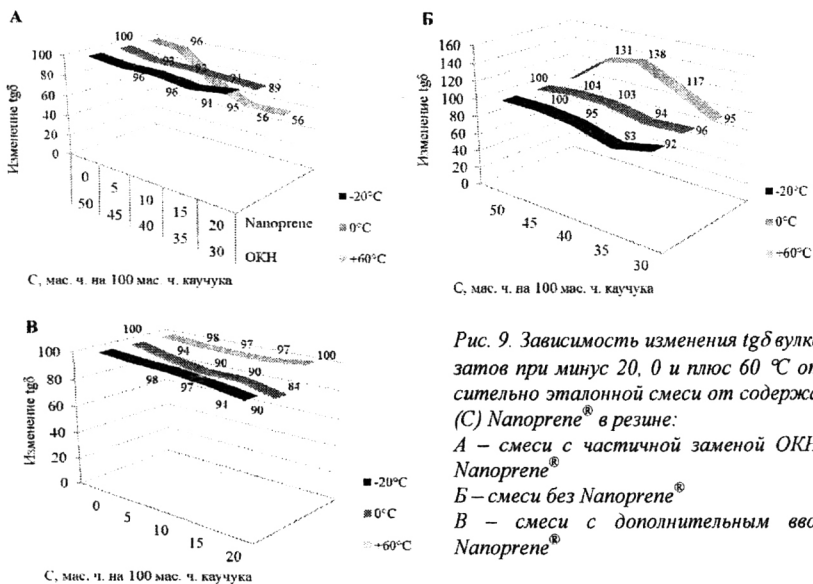


Рис. 9. Зависимость изменения $tg\delta$ вулканизатов при минус 20, 0 и плюс 60 °С относительно эталонной смеси от содержания (С) Nanoprene® в резине:

А – смеси с частичной заменой ОКН на Nanoprene®
Б – смеси без Nanoprene®
В – смеси с дополнительным вводом Nanoprene®

Так, из рис. 9 Б следует, что сокращение дозировки ОКН приводит к незначительному (не более 4-8 %) снижению гистерезисных потерь при минус 20 и 0°С и экстремальному повышению (до 38 %) гистерезиса при плюс 60 °С. Полученная экстремальная зависимость $tg\delta$ от содержания ОКН, как известно, связана с изменением степени диспергирования, концентрации и прочности агломератов ОКН при изменении его дозировки.

Сопоставляя данные изменения $tg\delta$ при плюс 60 °С у опытных резин, в которых проводилась замена ОКН на Nanoprene®, с данными для резин, в которых снижалась дозировка ОКН, можно сделать вывод о том, на гистерезисные свойства при частичной замене ОКН на Nanoprene®, наибольшее влияние оказывает Nanoprene®.

Уменьшение величины относительного гистерезиса, особенно при повышенных температурах испытаний, у опытных вулканизатов в системах с

частичной заменой ОКН на Nanoprene® может быть обусловлено несколькими причинами: присутствием Nanoprene® в виде самостоятельной фазы с меньшим уровнем гистерезисных потерь при плюс 60 °С; образованием, вероятно, смешанной сетки наполнителей ОКН-Nanoprene®; изменением характера реорганизацией макроструктуры полимерной композиции под влиянием Nanoprene® при динамическом воздействии, обусловленной наличием менее плотных слоев полимера вблизи поверхности эластичных частиц.

Рассматривая УГС вулканизатов (рис. 9 В), в которых Nanoprene® вводился дополнительно к ОКН, можно наблюдать, что степень снижения гистерезисных потерь с ростом дозировки Nanoprene® существенно ниже, чем при замене ОКН. Вероятно, в таких системах из-за более плотной сетки водородных связей между частицами ОКН и минимального содержания эластичной фазы каучука, не вовлеченного во взаимодействие с поверхностью ОКН, влияние Nanoprene® на УГС менее выражено.

Суммируя полученные результаты, необходимо отметить, что только в случае частичной замены ОКН на Nanoprene® обеспечивается существенное снижение гистерезисных потерь при плюс 60 и минус 20 °С, при сохранении на приемлемом уровне значений $\text{tg}\delta$ при 0 °С, а также комплекса вулканизационных и физико-механических свойств вулканизатов. Наибольший эффект по изменению гистерезисных свойств вулканизатов проявляется, начиная с дозировки 10-15 мас. ч. Nanoprene® на 100 мас. ч. каучука.

4. Разработка протекторных резин для легковых шин с улучшенным комплексом потребительских свойств

С целью изучения влияния Nanoprene® на свойства производственных резиновых смесей и вулканизатов, проводили испытания Nanoprene® в резинах для протекторов легковых шин с повышенным и стандартным содержанием пластификатора. За основу были взяты рецепты резин, в которых была произведена замена 15 мас. ч. ОКН на Nanoprene®. Результаты испытаний приведены в табл. 5.

Результаты физико-механических испытаний опытных резин с использованием Nanoprene® согласуются с полученными ранее результатами исследований модельных наполненных систем.

Таблица 5. Вулканизационные свойства резиновых смесей, физико-механические и упруго-гистерезисные характеристики вулканизатов

Показатель	Шифр смеси				
	Эталон Т*	ЭкспериментГ	Эталон М**	Эксперимент М	
t_{51} , мин	1,5	1,6	3,7	3,4	
R_v , дНм/мин	11,0	11,8	3,5	3,5	
M_{100} , МПа	2,6	2,6	1,3	1,6	
M_{300} , МПа	11,0	11,6	5,5	6,8	
σ_{02} , МПа	17,5	15,7	12,6	10,5	
$\epsilon_{отн}$, %	440	390	590	450	
$\epsilon_{ост}$, %	13	11	60	26	
N, циклы	15000	15000	40000	40000	
α , усл. ед.	2,3	2,3	3,7	4,1	
tg δ (при 1%, 10Гц)	-20 °С	0,357	0,385	0,611	0,671
	0 °С	0,305	0,344	0,362	0,479
	+60 °С	0,277	0,265	0,304	0,216
Изменение показателей после термоокислительного старения (100 °С × 72 ч)					
σ_{100} , %	+69	+46	+54	+50	
σ_{02} , %	-13	-10	-21	-21	
$\epsilon_{отн}$, %	-39	-31	-34	-38	
$\epsilon_{ост}$, %	-39	-28	-47	-54	
*Т – смеси на основе каучуков (мас. ч. на 100 мас. ч. каучука): НК RSS-1 (10,0), ДССК-2560 М27 (61,9), СКД-НД (45,0), вулканизирующая группа, пластификаторы и технологические добавки (22,5); **М – смеси на основе каучуков (мас. ч. на 100 мас. ч. каучука): НК RSS-1 (30,0), ДССК-2560 М27 (70,0), вулканизирующая группа, пластификаторы и технологические добавки (77,3).					

Исследования УГС показали (табл. 5), что так же, как и у модельных резин, показатели tg δ при плюс 60 °С наиболее эффективно снижаются при частичной замене ОКН на Nanoprene®. При этом заметно возрастает tg δ при 0 и минус 20 °С. В последнем случае наблюдается отличие в характере изменения tg δ при минус 20 и 0 °С от ранее полученных результатов. Можно предположить, что в производственных резинах, содержащих свыше 80 мас. ч. наполнителя, сокращается доля полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии и способного к формированию переходного слоя на поверхности частиц Nanoprene®. Вероятно, объемное сокращение переходного слоя в таких резинах приводит к нивелированию его влияния на гистерезисные потери при минус 20 и 0 °С. Это свидетельствует о более важном вкладе переходного слоя в изменение низкотемпературного гистерезиса по сравнению с самими частицами Nanoprene®.

Известно, что tg δ при плюс 60 и 0 °С коррелирует с показателями сопротивления качению и сцепления на мокром дорожном покрытии соответствен-

но. Таким образом, принимая во внимание характер изменения УГС опытных вулканизатов при частичной замене ОКН на Nanoprene[®], можно прогнозировать изменение оценочных показателей шин, определяющих сцепление с мокрой дорогой и топливную экономичность, в соответствии с нормами ЕС. Результаты прогнозных расчетов приведены на рис. 10.

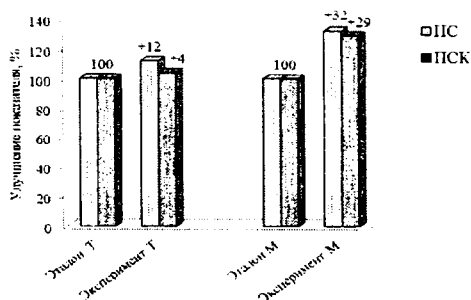


Рис. 10. Изменение показателей сопротивления качению (ПСК) и сцепления с мокрой дорогой (ПС) в зависимости от состава резин

В заключение можно отметить, что при испытаниях Nanoprene[®] в резинах, изготовленных по промышленным рецептурам, были получены результаты, в большей части согласующиеся с данными испытаний модельных наполненных систем. К ключевым преимуществам частичной замены ОКН на Nanoprene[®] в таких рецептах может быть отнесено снижение $tg\delta$ при плюс 60 °С и повышение при 0 °С.

ВЫВОДЫ

1. Выявлено, что присутствие Nanoprene[®] в резиновой смеси способствует возникновению дополнительных сдвиговых напряжений на поверхности сшитых частиц, что оказывает влияние на процесс смешения всей композиции в целом и ее морфологию.

2. Предложен механизм влияния Nanoprene[®], определяющих вклад в изменения гистерезисных потерь исследуемых ненаполненных и наполненных резин, заключающийся в формировании переходного слоя на поверхности частиц Nanoprene[®], а также вторичной сетки полимерного наполнителя в объеме композита.

3. Выявлено влияние БФС на диспергирование частиц Nanoprene® в полимерной композиции и характер взаимодействия в системе «Nanoprene® – БФС». Установлено, что добавление БФС способствует лучшему распределению частиц Nanoprene® в эластомерной матрице, однако, химического взаимодействия между БФС и частицами Nanoprene® как на стадии смешения, так и в процессе вулканизации не происходит.

4. Определены оптимальные условия получения резиновых смесей, содержащих кремнекислотный наполнитель и Nanoprene®. Установлено, что при частичной замене кремнекислотного наполнителя на Nanoprene® в пределах 10-15 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука обеспечивается существенное снижение относительного гистерезиса при плюс 60 °С и минус 20 °С, при сохранении на приемлемом уровне значений $\text{tg}\delta$ при 0 °С, а также комплекса вулканизационных и физико-механических свойств вулканизатов.

5. Установлено, что в высоконаполненных резинах частичная замена усиливающего наполнителя на Nanoprene® позволяет улучшить упруго-гистерезисные характеристики при плюс 60 и 0 °С, что приводит к повышению сцепления на мокрой дороге и снижению потерь на качение легковых шин соответственно.

6. Разработано два типа рецептур резин для протектора легковой шины, включающих в качестве частичной замены осажденного кремнекислотного наполнителя 15 мас.ч. Nanoprene® и обладающих улучшенными упруго-гистерезисными характеристиками при сохранении комплекса физико-механических свойств на требуемом уровне.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций

1. Багряшов, С.В. Изучение структуры модифицированных каучуков Nanoprene® / С.В. Багряшов, С.И. Вольфсон, С.В. Туренко, Д.А. Максимов, В.И. Машуков // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2011. – № 3. – С. 12-16.

2. Багряшов, С.В. Nanoprene® – добавка повышающая совместимость осажденных кремнекислотных наполнителей с каучуками общего назначения / С.В. Багряшов., Ю.М. Казаков, А.И. Рахматуллин, С.И. Вольфсон // Каучук и резина. – 2011. – № 5. – С. 10-14.

3. Багряшов, С.В. Динамические свойства вулканизатов с использованием каучуков Nanoprene® / С.В. Багряшов, С.В. Туренко, Ю.М. Казаков, С.И. Вольфсон // Каучук и резина. – 2011. – № 5 – С. 34.

Материалы конференций

4. Багряшов, С.В. Изучение возможности применения Nanoprene® в качестве замены каучуков общего назначения в рецептуре протекторной смеси / С.В. Багряшов, А.И. Рахматуллин, Ю.М. Казаков, С.И. Вольфсон // Материалы 16-ой международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии – 2010». – Москва, 2010. – С. 125.

5. Багряшов, С.В. Изучение влияния добавок Nanoprene® на свойства резиновых смесей и вулканизатов с применением кремнекислотного наполнителя / С.В. Багряшов, А.И. Рахматуллин, Ю.М. Казаков, С.И. Вольфсон // Материалы 5-ой всероссийской Каргинской конференции «Полимеры – 2010». – Москва, 2010. – С. 984.

6. Багряшов, С.В. Изучение свойств ненаполненных резиновых смесей и вулканизатов, содержащих сшитый эластомер Nanoprene® / С.В. Багряшов, С.В. Туренко, Ю.М. Казаков // Материалы 18-ой международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2011». – Москва, 2011. – [Электронный ресурс] – 27.07.2011. Режим доступа: http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2011/index_2.htm, свободный.

7. Багряшов, С.В. Влияние модифицированных сшитых эластомерных частиц Nanoprene® на упруго-гистерезисные свойства резин / С.В. Багряшов, С.И. Вольфсон, С.В. Туренко, Ю.М. Казаков // Материалы 17-ой международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии – 2011». – Москва, 2011. – С. 44.

8. Багряшов, С.В. Изучение характера распределения сшитых нанодисперсных эластомерных частиц в каучуковой матрице / С.В. Багряшов, С.И. Вольфсон, С.В. Туренко, Ю.М. Казаков // Материалы всероссийской молодежной научной конференции «Химия и технология новых веществ и материалов». – Сыктывкар, 2011. – С. 28.

Соискатель



С.В. Багряшов

Отпечатано в ООО «НИП»
г. Томск, ул. Советская, 47, тел.: 53-14-70
заказ № 4359, тираж 100 экз.