

На правах рукописи

Мохнаткина Елена Гордеевна

Резиновые смеси с кремнеземными наполнителями для протектора экологически безопасных легковых шин

Специальность 05.17.06

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени к.т.н.

Казань - 2004

На правах рукописи

МОХНАТКИНА ЕЛЕНА ГОРДЕЕВНА

**РЕЗИНОВЫЕ СМЕСИ С КРЕМНЕЗЕМНЫМИ
НАПОЛНИТЕЛЯМИ ДЛЯ ПРОТЕКТОРА ЭКОЛОГИЧЕСКИ
БЕЗОПАСНЫХ ЛЕГКОВЫХ ШИН**

05.17.06 —Технология и переработка полимеров и композитов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань - 2004

Работа выполнена в ОАО «Нижекамскшина» и на кафедре технологии синтетического каучука Казанского государственного технологического университета

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Вольфсон Светослав Исаакович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Хозин Вадим Григорьевич

кандидат технических наук
Галиханов Мансур Флоридович

Ведущая организация: Московская государственная академия
тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова

Защита состоится 19 мая 2004 г. в 10 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.080.01 в Казанском государственном
технологическом университете по адресу: 420015, г. Казань, 68
(зал заседаний Ученого совета)

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке
Казанского государственного технологического университета

Автореферат разослан 16 апреля 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат технических наук, доцент

 Н.А. Охотина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

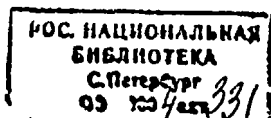
Актуальность работы. Современные легковые шины должны обладать низким сопротивлением качению, что снижает расход топлива, иметь хорошее сцепление с мокрой и сухой дорогой, что обеспечивает безопасность движения, низкую истираемость, обеспечивающую долговечность покрышек. Развитие современных шин с желаемыми свойствами идет, в частности, по пути совместного использования в резиновых смесях технического углерода и коллоидного диоксида кремния. Несмотря на успехи в использовании традиционного усиливающего наполнителя - технического углерода, только при наполнении протекторных резин кремнеземным наполнителем (КН) удастся понизить сопротивление качению, улучшить сцепление с мокрой дорогой при сохранении уровня износостойкости.

Вместе с тем простая замена технического углерода на кремнеземный наполнитель невозможна из-за особенностей структуры поверхности частиц кремнезема. Частицы кремнезема обладают высокой поверхностной энергией и являются гидрофильными. Водородные связи между поверхностными силанольными группами в агломератах диоксида кремния намного прочнее, чем взаимодействие между полярными силанольными группами наполнителя и неполярными макромолекулами углеводородных каучуков. Это создает значительные трудности при смешении кремнеземного наполнителя с каучуками и не обеспечивает необходимой степени усиления каучуков.

Проблема повышения сродства КН к каучукам общего назначения и снижения взаимодействия частиц наполнителя друг с другом решается путем модификации поверхности диоксида кремния бифункциональными кремний органическими соединениями (силанами). При этом наполнитель лучше диспергируется в среде каучука, вязкость смесей уменьшается. Кроме того, молекулы бифункционального силана вступают в реакцию с компонентами вулканизирующей системы и макромолекулами каучука, что приводит к возникновению химических связей между поверхностью частиц КН и каучуковой матрицей. Все это приводит к значительному улучшению механических свойств резин.

В настоящее время за рубежом выпускается широкий ассортимент высокоскоростных легковых шин, содержащих кремнеземные наполнители с высоким уровнем удельной поверхности частиц, производителями которых являются ведущие химические фирмы: Degussa AG (Германия), AKZO (Голландия), Rhodia (Франция) и др.

Аналогичные шины в России не выпускаются в связи с крайне ограниченным ассортиментом КН. Марки белой сажи со средним значением



удельной поверхности, хотя и достаточно хорошо изучены, не отвечают современным требованиям. Единственной отечественной маркой КН с высоким значением удельной поверхности является Росил 175, опытно-промышленное производство которого осваивается в ОАО «Сода» г. Стерлитамак.

В связи с предстоящим переходом российских заводов на выпуск экологических шин нового поколения изучение влияния способа получения на структуру и усиливающее действие кремнеземного наполнителя Росил 175 в протекторных резинах является актуальной задачей.

Целью работы является исследование влияния способа получения КН на их активность и разработка рецептурных и технологических параметров процесса изготовления протекторных резиновых смесей для организации производства экологически безопасных легковых радиальных шин с кремнеземными наполнителями отечественного производства.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- установление влияния особенностей поверхности кремнеземного наполнителя Росил 175, связанных со способом его получения, на технологические и вулканизационные свойства смесей и физико-механические свойства протекторных резин;

- установление влияния способа модификации поверхности КН бифункциональным силаном на технологические, реологические и физико-механические свойства резиновых смесей;

- изучение особенностей совместного применения КН и технического углерода;

- опытно-промышленное освоение разработанных рецептур резиновых смесей на заводе массовых шин ОАО «Нижекамскшина».

Научная новизна. Впервые на основании результатов исследования опытных образцов отечественного кремнеземного наполнителя марки Росил 175 разработаны новые подходы к построению рецептуры резиновых смесей для протектора шин с низким сопротивлением качению. Показано, что для обеспечения удовлетворительных свойств резиновых смесей и вулканизатов можно использовать комбинацию 20 мас. ч. технического углерода П 245 и 45 мас. ч. КН Росил 175 с удельной внешней поверхностью 140-160 м²/г. Используя реологический подход и метод импульсного ЯМР показано, что способ модификации поверхности КН - на стадии синтеза или на стадии приготовления резиновой смеси - влияет на соотношение структур наполнитель - наполнитель и наполнитель - полимер в резиновой смеси. Преобладание структур наполнитель — полимер свидетельствует о более высокой степени диспергирования наполнителя, вследствие чего понижается

вязкость смесей, улучшается их перерабатываемость, обеспечиваются более высокие упруго-прочностные свойства вулканизатов.

Практическая значимость. Разработаны рецептура и режим изготовления резиновых смесей для протектора экологически безопасных шин и организовано их опытно-промышленное опробование. Показано, что шины с отечественным кремнеземным наполнителем Росил 175 по сравнению с серийными имеют пониженное сопротивление качению (на 34-35%). Выданы рекомендации ОАО «Сода» (г. Стерлитамак) по производству отечественного кремнеземного наполнителя Росил 175 с необходимыми физико-химическими характеристиками.

Апробация работы- и публикации: Результаты работы докладывались на 7-й (Москва, 2000), на 9-й (Москва, 2002) и 10-й (Москва, 2003) Российских научно-практических конференциях «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технология», на Юбилейной научно-методической конференции «Ш Кирпичниковские чтения» (Казань, 2003).

По материалам диссертации опубликовано 6 печатных работ (2 - статьи, 4 - материалы конференций и тезисы докладов).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложения. Работа содержит 108 стр., 20 таблиц, 17 рисунков. Список литературы включает 73 наименования.

Объекты и методы исследования. Кремнеземные наполнители различных производителей, резиновые смеси для протектора легковых радиальных шин. Стандартные методы оценки свойств резиновых смесей и вулканизатов, методы оценки свойств на реометре MDR-2000, капиллярном вискозиметре МРТ Монсанто, ЯМР-релаксометре.

Автор приносит глубокую благодарность доценту Охотиной Н.А. за участие в руководстве работой и коллективу ЦЗЛ ОАО «Нижнекамскшина» за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Влияние способа модификации поверхности кремнеземного наполнителя на свойства резиновых смесей и вулканизатов

В шинной промышленности используются КН, поверхность которых модифицирована бис-[триэтоксисилилпропил]-тетрасульфидом (Si-69) на стадии синтеза - Coupsil (Degussa AG, Германия), и КН, модификация которых органосиланом Si-69 проводится на стадии смешения - Zeosil (Rhodia, Франция). Для выяснения влияния способа модификации поверхности наполнителя на свойства резин нами проведены лабораторные испытания известных КН и Росил 175 (ОАО «Сода», Россия) (табл. 3.1).

Как видно из табл. 3.1, образцы КН марки Coupsil отличаются друг от друга степенью модификации поверхности и разным содержанием влаги в связи с замещением силанольных групп на поверхности частиц. Более существенна разница между Zeosil 1165MP и Росил 175: у Росил 175 мельче частицы, более развита внешняя поверхность, а величина рН выше, чем у других марок.

Таблица 3.1. Характеристика кремнеземных наполнителей

Показатели	Coupsil 8108	Coupsil 8113	Zeosil 1165MP	Росил 175
Модификатор поверхности	Si 69*	Si 69**	нет	нет
Удельная поверхность по адсорбции азота, м ² /г	175***	175***	150	170
Удельная поверхность по адсорбции фенола, м ² /г	-	-	130	141
Содержание влаги, %	3,5	4,5	5,6	4,7
РН водной суспензии	6,9	6,6	6,3	7,2

*8 мас.ч. Si 69 на 100 мас.ч. Ultrasil VN 3 (содержит 1,55% серы)

*• 12,7 мас.ч. Si 69 на 100 мас.ч. Ultrasil VN 3 (содержит 2,6% серы)

***до модификации

Первоначально были испытаны модельные смеси на основе БСК, в состав которых органосиланы не вводились. Полученные результаты показали более высокий уровень свойств смесей и вулканизатов с КН, модификация поверхности которых проведена на стадии синтеза, вследствие лучшей диспергируемости наполнителя с модифицированной поверхностью за счет уменьшения взаимодействия наполнитель — наполнитель.

Понизить сопротивление качению, улучшить сцепление с мокрой дорогой и одновременно сохранить износостойкость шин удается в большинстве случаев при совместном применении технического углерода и кремнеземных наполнителей. В ЦЗЛ ОАО «Нижнекамскшина» ранее проведены исследования по разработке рецептуры резиновой смеси для протектора экологически безопасных шин с применением комбинации наполнителей и было показано, что для сохранения эксплуатационных характеристик протекторные смеси должны содержать не менее 20 мас. ч. технического углерода и не более 15 мас. ч. белой сажи БС-120, поскольку большие количества КН просто не смешивались с каучуком. При использовании импортных КН с более высокой удельной поверхностью дозировку наполнителя можно было повысить.

Поэтому нами проведены исследования по усовершенствованию рецептуры протекторных смесей на основе каучука СКМС-30 АРКМ-15,

содержащих 20 мас. ч. технического углерода П 245 и кремнеземные наполнители - Coupsil 8108, Coupsil 8113, Zeosil 1165MP и Росил 175. В случае Zeosil 1165MP и Росил 175 органосилан вводился в резиновые смеси в количестве 10% от массы КН. Резиновые смеси изготавливались в лабораторном смесителе по двухстадийному режиму: на 1-ой стадии сначала вводились каучук, оксид цинка, стеариновая кислота, КН в дозировке от 10 до 50 мас. ч. и органосилан, затем П 245 и масло ПН-бш, затем остальные ингредиенты. На второй стадии вводились сера и ускорители.

Из представленных на рис. 1 зависимостей свойств резиновых смесей и вулканизатов от дозировки и типа КН отчетливо видно влияние способа модификации поверхности. Так, вязкость, существенно возрастающая с повышением дозировки (рис. 1 а), для смесей с Coupsil выше, чем с Zeosil 1165MP и Росил 175, что свидетельствует о лучшем распределении КН при модификации их поверхности на стадии смешения.

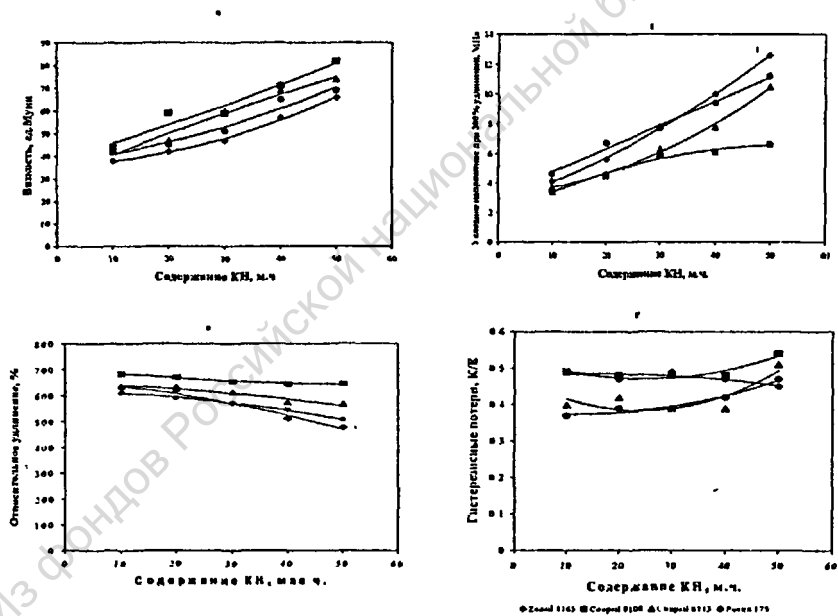


Рис. 1. Зависимость вязкости по Муни (а), условного напряжения при удлинении 300% (б), относительного удлинения (в) и гистерезисных потерь (г) от дозировки различных типов кремнеземных наполнителей

Аналогично изменяется и условная когезионная прочность смесей.

При испытаниях на реометре MDR-2000 найдено, что с увеличением дозировки КН снижается устойчивость к подвулканизации, а на конечные результаты вулканизации мало влияют и дозировка, и тин наполнителя.

Анализ свойств вулканизатов показывает, что больше всего от содержания КН зависят условное напряжение при 300% удлинении (рис. 1 б) и динамическая, выносливость при растяжении 150% (табл. 2), и одновременно на все показатели влияет способ модификации поверхности КН. Так, относительное удлинение (рис. 1 в) меньше зависит от дозировки в случае модифицированных марок, а гистерезисные потери (отношение модуля внутреннего трения К к динамическому модулю Е) (рис. 1 г) и истираемость (табл. 2) меньше для резин с немодифицированными марками КН при увеличении дозировки более 40 мас.ч.

Таблица 2. Влияние дозировки и типа КН на свойства вулканизатов протекторных смесей

Кремнеземный наполнитель, мас.ч.		Условное напряж. при 300% удл., МПа	Условная прочность, МПа		Динам. вынос. тыс.ц*	Истираемость, м ³ /ГДж		Козфф. трения
			23°	100°		23°	*	
Zeosil 1165MP	10	4,1	17,7	2,6	14,1	54,4	69,7	0,66
	20	5,6	23,6	5,9	10,9	57,0	65,8	0,67
	30	7,8	22,4	7,6	8,3	58,3	87,5	0,67
	40	10,0	23,8	10,5	6,1	60,4	95,4	0,68
	50	12,6	22,7	10,7	7,0	62,5	98,7	0,69
Росил 175	10	4,6	18,7	3,6	9,7	60,1	71,7	0,66
	20	6,7	23,3	6,1	8,2	57,8	80,7	0,67
	30	7,7	22,3	7,1	7,1	57,4	86,4	0,67
	40	9,4	23,3	9,8	5,9	57,4	95,5	0,68
	50	11,2	23,3	11,0	5,1	61,6	94,8	0,68
Coupsil 8108	10	3,4	15,9	2,9	9,7	79,7	100,0	0,65
	20	4,5	22,7	5,7	12,7	73,6	86,4	0,66
	30	5,9	23,7	7,1	12,0	69,2	99,2	0,67
	40	7,0	23,2	9,0	12,6	69,4	101,7	0,68
	50	8,9	22,3	9,1	11,0	71,7	98,3	0,68
Coupsil 8113	10	3,7	17,5	3,0	9,3	74,3	86,4	0,65
	20	4,6	21,9	4,4	9,2	64,0	74,3	0,66
	30	6,3	25,5	7,4	9,3	67,5	86,9	0,67
	40	7,8	22,3	9,6	10,5	64,4	107,6	0,67
	50	10,5	23,3	11,2	8,1	64,7	99,4	0,67

* при многократном растяжении на 150%

По твердости и эластичности вулканизатов был рассчитан коэффициент трения на мокром асфальте μ .

Таким образом, полученные результаты показали возможность использования КН с высокой удельной поверхностью в рецептуре протекторных резиновых смесей в дозировке до 50 мас. ч. Сравнительный анализ смесей с Coupsil 8108 и 8113, Zeosil 1165MP и Росил 175 с различным способом модификации поверхности показал преимущество КН с применением органоциллана на стадии изготовления смеси, как по свойствам невулканизованных резиновых смесей, так и вулканизатов. Резиновые смеси с применением отечественной марки КН - Росил 175 - по комплексу свойств ближе к Zeosil 1165MP, но имеют повышенное значение вязкости, которое может быть следствием недостаточно высокой степени диспергирования Росил 175 в смеси, связанной со свойствами поверхности наполнителя.

С учетом вязкости резиновых смесей, при которой смесители с касающимися роторами, установленные в подготовительном производстве ОАО «Нижнекамскшина», могут эффективно работать, была выбрана дозировка КН в количестве 45 мас. ч.

Особенности взаимодействия в системе каучук — наполнитель

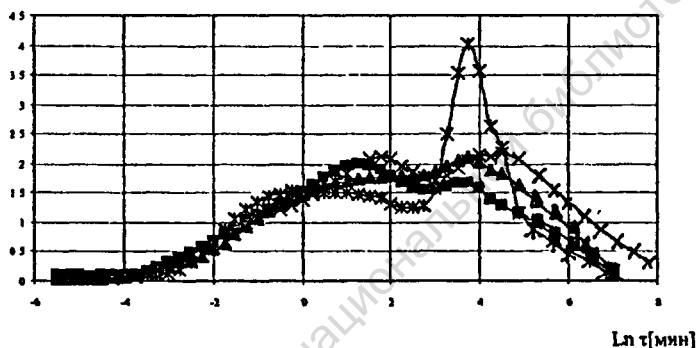
Отмеченные выше отличия во влиянии различных типов кремнеземных наполнителей на свойства протекторных резиновых смесей являются следствием особенностей взаимодействий в системе каучук — наполнитель. Для оценки этих особенностей были проведены реологические исследования смесей на капиллярном вискозиметре: сняты кривые течения и спектры времен релаксации давления расплава резиновых смесей и исследования композиций импульсным методом ЯМР.

При исследовании течения протекторных смесей с различными наполнителями при температуре от 100 до 160 °С на капиллярном вискозиметре МРТ найдено, что во всем изученном интервале температур вязкость смесей с техническим углеродом закономерно понижается, поскольку обусловлена вязкостью наполненной полимерной матрицы после разрушения физических связей между каучуком и наполнителем.

Для смесей с КН кривые течения при температурах выше 120*С различаются незначительно, что указывает на разрушение агломератов наполнителя, являющихся причиной высокой вязкости, и стабильность вязкости системы, обусловленную химическим взаимодействием каучука с наполнителем.

Большую информацию о вкладе взаимодействий наполнитель - наполнитель и каучук - наполнитель в поведение резиновых смесей можно получить при использовании метода релаксации давления расплава полимерных композиций. Как видно из спектров времен релаксации давления расплава (СВРД), представленных на рис. 2, кривые спектров всех смесей бимодальны, но обнаруживают существенное различие. Так, интенсивный узкий пик на кривой СВРД смеси с техническим углеродом указывает на то, что имеется большая доля кинетических единиц течения наполнитель - полимер, вторая, более пологая часть, связана с распределением времен релаксации полимерной матрицы.

$H(\tau)$



- технический углерод; ▲ технический углерод + Zeosil 1165MP;

x - технический углерод + Coupsil 8108; ■ - технический углерод + Росил 175

Рис. 2. Спектры времен релаксации давления расплава для резиновых смесей с различными наполнителями

Все кривые СВРД с кремнеземными наполнителями не имеют резких пиков. В соответствии с имеющимися представлениями полученные результаты можно интерпретировать таким образом: на кривой смеси с Zeosil 1165MP видно, что пик, характеризующий структуру наполнитель - полимер, размыт, но при этом вид кривой указывает на преобладание структур наполнитель - полимер по сравнению со структурами наполнитель - наполнитель. Кривая СВРД смеси с Росил 175 указывает на большую долю структуры наполнитель - наполнитель в сравнении с долей структур наполнитель — полимер, что говорит о более низкой степени его диспергирования в массе полимера по сравнению с Zeosil 1165MP.

По кривой СВРД резиновой смеси с Coupsil 8108 видно, что структуры наполнитель - полимер и наполнитель - наполнитель имеют примерно равные доли, а более высокое время релаксации структур наполнитель - полимер, видимо, связано с различием в способах модификации поверхности КН.

Таким образом, более высокие упруго-прочностные характеристики резин с Zeosil 1165MP можно объяснить преимущественным образованием структур наполнитель - полимер по сравнению с Росил 175, а сравнение СВРД смесей с Zeosil 1165MP и Coupsil 8108 показывает, что более предпочтительной является модификация поверхности КН на стадии изготовления резиновой смеси.

Известно, что при наполнении ограничивается молекулярная подвижность и возрастают средние времена релаксации, причем более чувствительным является процесс спин-спиновой релаксации, характеризуемый временем T_2 . На импульсном ЯМР-релаксметре определяли времена релаксации эластомерной фазы наполненных резиновых смесей, и каучука СКМС-30АРКМ-15. Времена релаксации для рассмотренных систем представлены в табл.3.

Таблица 3. Времена релаксации эластомерной фазы наполненных резиновых смесей

Показатели	Росил-175	Zeosil	Coupsil	П245	СКМС-30
T_{2A} , мс	0,17	0,18	0,32	0,14	0,36
P_{2A} , %	100	100	60,4	100	100
T_{2B} , мс	-	-	0,09	-	-
P_{2B} , %	-	-	39,6	-	-

Из табл. 3 следует, что наблюдается различие времен релаксации в соответствии с процессами релаксации структур исследованных смесей.

Самую неоднородную структуру имеет смесь с Coupsil 8108, о чем свидетельствует появление двух времен релаксации. Близость самых больших времен T_{2A} У каучука и наполнителя говорит о том, что до 60% Coupsil 8108 в резиновой смеси не взаимодействует с каучуком, и лишь около 40% принимают участие в образовании структур полимер - наполнитель. Аналогичные выводы получены нами и при исследовании реологических свойств.

Меньшее время T_{2A} для смеси с техническим углеродом свидетельствует о наличии более подвижных структур наполнитель - полимер по сравнению со смесями с Росил 175 и Zeosil 1165MP, показатель 100% населенности свидетельствует о том, что соответствующие этим временам релаксации структуры однотипны. Близкие значения T_{2A} для

смесей с Росил 175 и Zeosil 1165 тоже указывают на близость структуры и свойств самих наполнителей.

Исследование влияния характеристик поверхности кремнеземного наполнителя Росил 175 на свойства резин

В ОАО «Сода» на основе технологии получения белой сажи БС-120 разработан способ получения КН Росил 175 с более высокой удельной поверхностью по адсорбции фенола - от 140 до 170 м²/г. Для определения наиболее оптимальных условий синтеза был изготовлен ряд образцов Росил 175, отличающихся свойствами внешней поверхности.

В настоящем разделе представлены результаты исследования влияния свойств поверхности наполнителя Росил 175 на свойства резиновых смесей и резин в сравнении с КН Zeosil 1165MP. Основные характеристики исследованных наполнителей представлены в табл. 4.

Как видно из табл.4., образцы КН Росил 175 отличаются друг от друга и от Zeosil 1165MP по ряду показателей. Наблюдаемый разброс по содержанию кремния, видимо, является следствием недостаточной отмычки от солей щелочных металлов. Несмотря на различия в показателях поверхности по адсорбции фенола, все образцы КН имеют примерно одинаковый уровень структурности, определяемый по абсорбции дибутилфталата и характеризующий наличие пустот в агрегатах частиц наполнителей.

Таблица 4. Сравнительные характеристики опытных образцов кремнеземного наполнителя Росил 175 и Zeosil 1165MP

Показатели	Zeosil 1165MP	Росил 175					
		1	2	3	4	5	6
Массовая доля кремния, %	97,0	93,4	94,3	97,4	96,2	95,2	95,9
Удельная поверхность по адсорбции фенола, м ² /г	130	170	163	156	154	150	149
Абсорбция ДБФ, см ³ /100 г	402	360	367	378	381	378	386
РН водной суспензии	6,3	7,2	7,2	7,2	7,0	7,3	7,0
Содержание свобод. влаги, %	5,6	5,3	7,2	4,6	3,6	8,0	4,7

Это в какой-то степени является подтверждением идентичности условий синтеза Росил 175 и Zeosil 1165MP. Необходимо также отметить, что величина удельной поверхности по адсорбции фенола у всех образцов Росил 175 примерно на 10% выше, чем у Zeosil 1165MP, что возможно связано с тем, что последний имеет форму микрогранул.

Больше всего отличаются КН величиной pH водной суспензии: если для Zeosil 1165MP, согласно сертификата, pH~6,3-6,8, то для всех образцов Росил 175 pH выше 7 (7-7,3). Между тем, pH является показателем концентрации на поверхности частиц КН силанольных групп и остатков солей щелочных металлов, не удаленных при- выделении КН. По силанольным группам идет взаимодействие с полимером, а остатки солей катализируют диссоциацию ускорителей серной вулканизации, т.е. могут повышать скорость вулканизации.

Разным количеством силанольных групп, способных адсорбировать воду, можно объяснить различное содержание свободной влаги в КН.

Таким образом, с учетом различий в свойствах поверхности, влияющих и на полноту модификации поверхности КН органосиланами, и на вулканизацию, можно ожидать различий в свойствах резиновых смесей и вулканизатов, наполненных КН Zeosil 1165MP и Росил 175.

Для оценки влияния основных характеристик поверхности проведены испытания КН в модельных резиновых смесях. Поскольку наиболее чувствительной к свойствам частиц является вязкость резиновых смесей; на рис. 3 а и 3 б представлены зависимости вязкости по Муни от удельной внешней поверхности и структурности частиц.

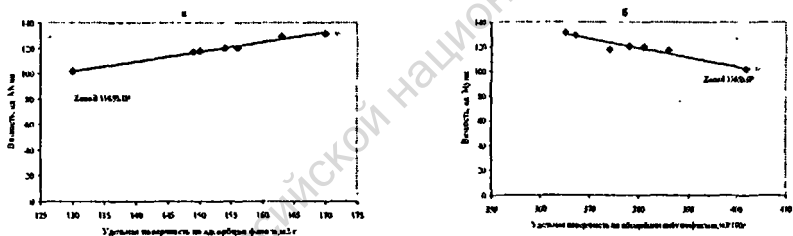
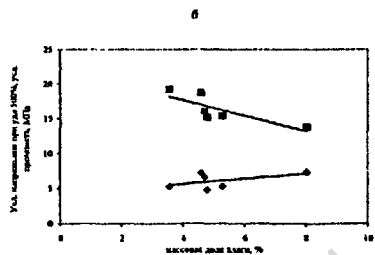
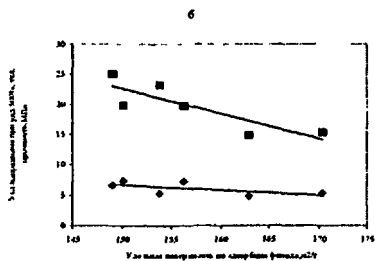


Рис. 3. Зависимость вязкости резиновой смеси от величины удельной поверхности по адсорбции фенола (а) и величины абсорбции ДБФ (б).

Наблюдаются прямолинейные зависимости вязкости, причем с увеличением величины внешней поверхности вязкость повышается (рис. 3 а), а с увеличением показателя структурности частиц - понижается (рис. 3 б). При этом значения показателей для Zeosil 1165MP укладываются в эти зависимости.

На рис. 4 а и 4 б представлены зависимости свойств вулканизатов от удельной поверхности по адсорбции фенола и содержания влаги в Росил 175.



◆-условное напряжение при удлинении 500%, ■- условная прочность

Рис. 4. Зависимость условной прочности и условного напряжения при удлинении 500% от величины удельной поверхности по адсорбции фенола (а) и содержания влаги (б)

Если условное напряжение при 500% удлинении с увеличением обоих показателей изменяется незначительно, то для условной прочности при растяжении снижение составляет до 40% в рассматриваемом диапазоне. Аналогично содержанию влаги влияет на свойства величина рН.

На основании полученных результатов в ОАО «Сода» были изготовлены две опытные партии Росил 175 с удельной поверхностью по адсорбции фенола 141 м²/г (вариант А) и 164 м²/г (вариант В) и содержанием влаги не более 4% для расширенных испытаний в рецептуре протекторных смесей с использованием модификатора поверхности Si-69. Предварительно были проведены исследования по установлению оптимальной дозировки модифицирующей добавки Si-69. Определено, что в рассматриваемой рецептуре оптимальная дозировка составляет 10 % от содержания КН.

Результаты оценки свойств протекторных резиновых смесей и вулканизатов представлены в табл. 5.

Таблица 5. Свойства протекторных резиновых смесей с опытными партиями кремнеземного наполнителя Росил 175

Наименование показателей	Zeosil 1165	Росил 175(А)	Росил 175(Б)
Удельная поверхность по адсорбции фенола, м ² /г	130	141	164
Пластичность	0,31	0,30	0,30
Эластическое восстановление, мм	1,52	1,45	1,87
Вязкость по Муни, ед. Муни	66,5	70	71
Время начала подвулканизации при 130°C (t _c), мин	15,9	19,7	15,8
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	13,0	9,2	10,2
Условная прочность при растяжении, МПа	23,0	22,7	23,4
- при (100°C)	11,4	10,9	12,2
- после теплового старения (100°C, 72ч.)	18,6	21,3	19,9
Относительное удлинение при разрыве, %	495	560	510
Сопrotивление раздиру, кН/м	82	74	78
Твердость по Shore А, усл. ед.	69	70	71
Эластичность по отскоку, %	19	22	21
Истираемость, м ³ /ГДж	78,7	79,1	79,8
Динамическая выносливость при многократном растяжении на 150%, тыс. циклов	5,2	7,9	4,7
Гистерезисные потери, К/Е	0,36	0,39	0,37
Расчетный коэффициент трения по мокрому асфальту	0,69	0,66	0,67

Данные табл. 5 подтверждают отмеченные ранее отличия свойств смесей с Zeosil 1165MP и Росил 175 по вязкости и влиянию на вулканизацию. При использовании Росил 175 (Б) с большей удельной поверхностью свойства вулканизатов находятся на одном уровне с вулканизатами с Zeosil 1165MP, несколько уступая им по уровню гистерезисных потерь и коэффициенту трения по мокрому асфальту. Поэтому опытная партия Росил 175 с удельной поверхностью 164 м²/г была рекомендована для опробования в производственных условиях.

Испытания кремнеземного наполнителя Росил 175 в производственных условиях

Производственные испытания КН Росил 175 с удельной поверхностью по адсорбции фенола 164 м²/г проводились в разработанной нами рецептуре протекторных смесей в сравнении с Zeosil 1165MP (удельная поверхность по адсорбции фенола 130 м²/г). В связи с некоторыми трудностями ввода Росил 175 резиновые смеси изготавливались в три стадии по двум режимам,

отличающимся способом ввода КН. По режиму №1, использованному нами в лабораторных испытаниях, на первой стадии вводятся КН, органосилан, стеарин, цинковые белила, на второй стадии - технический углерод и все химикаты, на третьей стадии - вулканизирующая группа. По режиму №2 на первой стадии вводятся все ингредиенты, кроме части ТУ, на второй стадии - оставшаяся часть технического углерода, третья стадия - идентична.

Анализ изменения вязкости резиновых смесей по стадиям процесса смешения показал, что независимо от режима изготовления вариант с Zeosil 1165MP имеет меньшую вязкость на всех стадиях, что говорит о его лучшем диспергировании.

Основные свойства резиновых смесей и вулканизаторов представлены в табл. 6. Из данных табл. 6 следует, что режим смешения больше всего влияет на пластозластические свойства и вулканизуемость резиновых смесей. Так, вязкость смесей, изготовленных по режиму №1 с раздельным введением комбинации КН с органосилоном и других ингредиентов, существенно ниже, что говорит о лучшем диспергировании наполнителей. Смесей, изготовленных по режиму №2, быстрее вулканизируются, вероятно, за счет большей активации серной системы.

При этом независимо от режима смешения смеси с Zeosil 1165MP имеют более высокую скорость вулканизации, чем смеси с Росил 175, что, возможно, является следствием большей степени модификации поверхности частиц Zeosil 1165MP. Это подтверждается и значениями кажущейся энергии активации процесса вулканизации, и величинами показателя «условная степень силанизации», который рассчитывается как отношение условного напряжения при удлинении 300% к условному напряжению при удлинении 100%. Из табл. 6 видно, что условная степень силанизации, т.е. модификации поверхности КН в процессе смешения, выше при применении Zeosil 1165MP и мало зависит от режима изготовления.

Деформационно-прочностные свойства вулканизаторов достаточно близки, но также зависят как от марки КН, так и от режима смешения.

При этом при более низких гистерезисных потерях для резин с Zeosil 1165MP, вулканизаты имеют очень близкие значения расчетных коэффициентов трения по мокрому асфальту.

Таблица 6. Свойства протекторных резиновых смесей производственного изготовления

Наименование показателей	Росил 175		Zeosil 1165MP	
	Режим №1	Режим №2	Режим №1	Режим №2
Пластичность	0,29	0,21	0,28	0,20
Эластическое восстановление, мм	2,40	2,30	2,43	2,30
Вязкость, ед. Муни	65,2	83,4	61,4	82,8
t_5 при 130°C, мин.	30,0	21,1	26,8	23,2
Усл. когезионная прочность, МПа	0,44	0,48	0,46	0,41
Испытания на приборе MDR 2000 при 155°C				
Крутящий момент, dNm минимальный/максимальный	1,7/11,3	1,9/10,7	1,8/13,7	1,9/11,3
Время начала подвулканиз., мин	7,18	3,49	6,56	4,08
Время достижения 50%вулканизации, мин	11,54	7,25	12,09	9,59
Время достижения вулканизации, мин 90%	20,21	14,36	21,10	18,16
tg delta	0,06	0,06	0,05	0,05
Энергия активации реакции вулканизации, кДж/моль	94,1	95,9	93,1	92,6
Свойства вулканизатов при 155°C				
Условная степень сшивания	4,0	3,9	4,6	4,6
Усл. напряжение при 300% удлинении, МПа	9,6	8,2	10,7	8,3
Условная прочность при растяжении, МПа - при 23°C/ 100°C - после старения 100°Cx72ч.	21,7/ 9,3 17,4	21,9/9,9 19,5	21,8/10,0 17,6	21,8/9,8 18,0
Относительное удлинение, %	565	617	499	420
Сопротивление раздиру, кН/м	77	75	61	65
Динамическая выносливость при многократном растяжении на 150%, тыс. ц.	8,2	9,1	8,1	8,1
Истираемость, м ³ /ГДж	75,6	74,4	75,1	73,3
Твердость по Шору А, усл.ед.	68	66	66	66
Эластичность по отскоку, %	21	21	20	21
Гистерезисные потери, К/Е	0,36	0,43	0,31	0,33
Расчетный коэффициент трения по мокрому асфальту	0,71	0,68	0,70	0,70

По разработанным рецептуре и режимам смешения в подготовительном производстве завода массовых шин были изготовлены протекторные резиновые смеси с комбинацией кремнеземных наполнителей Zeosil 1165MP и Росил 175 и технического углерода П245, которые были использованы для выпуска опытной партии шин размера 185/60 R14 КАМА-208 в количестве 800 штук. Заготовки протекторов, профилированные на шприцмашинах фирмы Крупп, не имели различий по технологическим свойствам (внешний вид ленты, сохранение габаритов заготовок при хранении), причем лента из смесей, изготовленных по режиму №1, имела более гладкую поверхность. Физико-механические испытания опытных шин также не выявили различий в вариантах с Росил 175 и Zeosil 1165MP.

Поскольку одной из важнейших характеристик экологических шин является показатель «потери на качение», в табл. 8 приведены результаты испытаний опытных шин в сравнении с шинами, протектор которых изготовлен с применением только технического углерода.

Таблица 8. Результаты испытаний шин 185/60R14 КАМА-208

Показатели	Росил 175 + П 245		Zeosil 1165MP + П 245		Техуглерод П 245
	Режим № 1	Режим № 2	Режим № 1	Режим № 2	
Коэффициент сопротивления качению	0,0096	0,0098	0,0095	0,0096	0,0147
Истираемость, м ³ /тДж	75,6	74,4	75,1	73,3	74,6

Как и следовало ожидать, применение КН приводит к снижению коэффициента сопротивления качению примерно на 35%, но самым важным является то, что отечественный кремнеземный наполнитель Росил 175 позволяет обеспечить снижение потерь на качение на уровне известного наполнителя Zeosil 1165MP. При этом опытные шины с КН по показателю общей работоспособности (пробег при стендовых испытаниях) не уступают шинам с техническим углеродом. Пробег шин как с Zeosil 1165MP, так и с Росил 175, составляет более 20 тысяч км.

Экономия топлива при таком уровне снижения потерь на качение, по литературным данным, составляет от 3 до 5%.

По результатам проведенной работы при производстве экологически безопасных шин в ОАО «Нижекамскшина» будет использоваться отечественный кремнеземный наполнитель марки Росил 175.

Выводы

1. При исследовании кремнеземных наполнителей показано, что их активность в резиновой смеси существенно зависит от их способа получения и, следовательно, от структуры, дисперсности и активности их поверхности. Впервые установлено, что модификация на стадии изготовления резиновых смесей органосиланами более предпочтительна, чем аналогичная модификация на стадии синтеза этих наполнителей, в частности, вязкость смесей, гистерезисные потери вулканизатов понижаются на 15-17%.

2. Реологическими методами и методом импульсного ЯМР показано, что способ модификации поверхности КН - на стадии синтеза или на стадии приготовления резиновой смеси - влияет на соотношение структур наполнитель - наполнитель и наполнитель - полимер в резиновой смеси. Преобладание структур наполнитель — полимер свидетельствует о более высокой степени диспергирования наполнителя, вследствие чего понижается вязкость смесей, улучшается их перерабатываемость, обеспечиваются более высокие упруго-прочностные свойства вулканизатов.

3. Показано, что реологические свойства резиновых смесей находятся в линейной зависимости от удельной поверхности и структурности и инвариантны по отношению к способу осаждения КН.

4. Показано, что отечественный кремнеземный наполнитель Росил 175 с удельной поверхностью по адсорбции фенола 140-160 м²/г по влиянию на пластоэластические и вулканизационные свойства протекторных смесей и деформационно-прочностные показатели вулканизатов несколько уступает известному наполнителю Zeosil 1165MP, но обеспечивает одинаковый уровень коэффициентов трения по мокрому асфальту, характеризующих сцепные свойства протектора.

5. Усовершенствована рецептура резиновых смесей для протектора легковых шин радиальной конструкции с низким сопротивлением качению за счет применения композиции технического углерода и кремнеземного наполнителя с высокой удельной адсорбционной поверхностью.

6. Организовано опытно-промышленное опробование разработанных рецептур и режимов изготовления резиновых смесей для протектора «зеленых шин», выпущена опытная партия шин 185/60R14 КАМА-208. Испытания опытных шин в сравнении с шинами, протектор которых в качестве наполнителя содержит только технический углерод, показали, что

применение Росил 175 позволяет снизить коэффициент сопротивления шин качению примерно на 35%.

Основные результаты работы представлены в следующих публикациях:

1. Кузнецова А.О. Получение и свойства резиновых смесей для экологически безопасных шин с заменой белой сажи на природный минеральный наполнитель / А.О. Кузнецова, С.А. Богданова, В.Г.Кузнецова, В.П. Барабанов, С.И. Вольфсон, Н.В. Хмара, В.Н. Зеленова, Е.Г. Мохнаткина, В.М. Бердникова // Тезисы докладов 7-ой Российской научно-практической конференции резинщиков «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технология» - Москва, 2000 г.- С. 161-162.

2. Мохнаткина Е.Г. Результаты испытаний диспергаторов для диоксида кремния / Е.Г. Мохнаткина, В.Н. Зеленова, Н.В. Хмара // Тезисы докладов 9-ой Российской научно-практической конференции резинщиков «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технология» - Москва, 2002 г.- С. 210.

3. Мохнаткина Е.Г..Испытания различных марок диоксида кремния в рецептуре протектора экологических шин / Е.Г. Мохнаткина, Ц.Б. Портной, О.В. Балдина // Материалы 10-й Российской научно-практической конференции резинщиков «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технология», Москва, 2003 г.- С.

4. Мохнаткина Е.Г. Влияние марки диоксида кремния на свойства резиновых смесей / Е.Г. Мохнаткина, С.И. Вольфсон, Ц.Б. Портной, Р.С. Ильясов, // Каучук и резина. - №2,2004 г. - С.15.

5. Мохнаткина Е.Г. Исследование влияния характеристик кремнеземного наполнителя Росил 175 на свойства резиновых смесей / Е.Г. Мохнаткина, С.И. Вольфсон, Ц.Б. Портной, Р.С.Ильясов // Каучук и резина. - №2, 2004 г. - С 19.

6 Мохнаткина Е.Г. Производственные испытания диоксида кремния в рецептуре протекторных резин / Е.Г. Мохнаткина, Ц.Б. Портной, И.А. Батыршина // Материалы Межрегиональной научно-практической конференции «Инновационные процессы в области образования науки и производства», Нижнекамск, 2004 г.- С. 54.

Соискатель



Е.Г. Мохнаткина

Заказ

89

Тираж 80 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ
420015, Казань, К. Маркса, 68