

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ РАСТВОРНОГО БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА

Д.В. Ситникова, аспирант, А.М. Буканов, профессор

кафедры Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: darsit@rambler.ru

Целью настоящей работы было изучение влияния различных технологических добавок на свойства резиновых смесей на основе растворного бутадиен-стирольного каучука в системах с разными типами наполнителей, выбор наиболее эффективных добавок, обеспечивающих сочетание хороших технологических и физико-механических свойств эластомерных материалов.

Short review devoted to prediction of phase morphologies of heterogeneous polymer blends with the aim of the development of novel composite polymeric materials. The works discussed are performed mainly at the department of chemistry and physics of polymers and polymeric materials.

Ключевые слова: технологически активные добавки, ТАД, бутадиен-стирольный каучук, перерабатываемость.

Key words: processing additives, styrene-butadiene rubber, processability.

Введение

Проблемы смешения и перерабатываемости резиновых смесей за всю историю резиновой промышленности были и остаются предметом постоянного интереса. В современной технологии изготовления резины для решения указанных проблем широко используются технологически активные добавки (ТАД). С середины XX века технологические добавки выделились в самостоятельную группу ингредиентов резиновых смесей, и им отведено существенное место в рецептуростроении наряду с полимерами, наполнителями, вулканизирующей и стабилизирующей группами [1].

В резиновых смесях технологические активные добавки могут выполнять функции молекулярных и структурных пластификаторов, диспергаторов и гомогенизаторов ингредиентов, вторичных активаторов. В наибольшей степени этим требованиям отвечают жирные и смоляные кислоты, эфиры и соли растительных и жирных кислот и неионогенные поверхностно-активные вещества

На сегодняшний день на рынке ТАД представлены в основном иностранными компаниями, что в свою очередь означает достаточно высокие цены. В качестве таких продуктов используются: «Struktol» (смесь цинковых солей ненасыщенных жирных кислот), «Ultra-lube» (смесь амидов, эфиров и солей металлов), «Ultra-flow» (цинковые соли жирных кислот). Из отечественных марок наиболее широко распространены: «Динол» (смесь цинковых, кальциевых солей жирных и смоляных кислот), «Технол» (смесь цинковой соли жирной кислоты и простого олигоэфира), «Диспактол» (композиция стеарата цинка с синтетической жирной кислотой), «Оксанол» (смесь полиэфиров синтетических спиртов) [2].

В настоящее время бутадиен-стирольные каучуки растворной полимеризации позиционируются как основные каучуки для протекторных резин легковых шин, которые в сочетании с другими новыми рецептурно-технологическими решениями обеспечивают наиболее благоприятное сочетание потребительских характеристик легковых шин: потерь на качение, сцепления с дорож-

ным покрытием и износостойкости [1]. Растворные каучуки экологически более чистые по сравнению с эмульсионными: в составе растворного каучука содержится не более 1% некаучуковых компонентов, в то время как эмульсионные каучуки имеют до 7% примесей эмульгаторов [3] в виде жирных или смоляных кислот, которые остаются при выделении каучука.

Для формирования комплексного подхода к производству и применению технологических добавок полифункционального действия, в том числе в растворных бутадиен-стирольных каучуках, важно знать влияние каждого компонента такой добавки. Целью настоящей работы было изучение влияния различных технологических добавок на свойства резиновых смесей на основе растворного бутадиен-стирольного каучука в системах с разными типами наполнителей.

Объекты и методы исследования

Исследованы добавки: стеариновая кислота (St), олеиновая кислота (Ol), этаноламид стеариновой кислоты (StA), этаноламид олеиновой кислоты (OlA), стеарат цинка ($ZnSt_2$), олеат цинка ($ZnOl_2$). Влияние технологических добавок изучали в резиновых смесях на основе ДССК 2545, в одном случае, наполненных 60 масс.ч технического углерода марки N-339, во втором случае, наполненных 55 масс.ч. кремнекислотного наполнителя – Zeosil 1165. Технологические добавки вводились в количестве от 1 до 7.5 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука. Резиновые смеси изготавливались в лабораторном резиносмесителе со свободным объемом 100 см³; вулканизация резиновых смесей проводилась в прессе с электрическим индукционным обогревом при температуре 155°C. Оценка технологических свойств осуществлялась на анализаторе технологического процесса RPA2000 (динамический реометр), физико-механические свойства определялись согласно стандартным методам.

Результаты и их обсуждение

Вязкость резиновой смеси измерялась на приборе RPA 2000 при 100°C, скорости сдвига

1.5с⁻¹. Как и ожидалось, введение технологических добавок приводит к уменьшению вязкости резиновых смесей, причем, в смесях, наполненных техническим углеродом, все добавки, кроме олеата цинка, оказались эффективнее стеариновой кислоты. В тоже время в смесях с кремнекислотным наполнителем введение добавок также обеспечивает снижение вязкости резиновых смесей, однако наиболее эффективными являются стеариновая кислота и этаноламиды жирных кислот.

При изучении кинетики вулканизации установлено, что в смесях, наполненных техническим углеродом, значительно понизился индукционный

период вулканизации при введении амидов жирных кислот. При введении стеариновой кислоты и солей жирных кислот индукционный период увеличивается. В смесях, наполненных коллоидной кремнекислотой, наоборот, четко прослеживается тенденция увеличения индукционного периода вулканизации с увеличением содержания добавки для всех типов ТАД, что соответствует литературными данным [1]. Полученные результаты позволяют предположить, что в условиях производства использование данных добавок даст возможность снизить риски подвулканизации резиновых смесей.

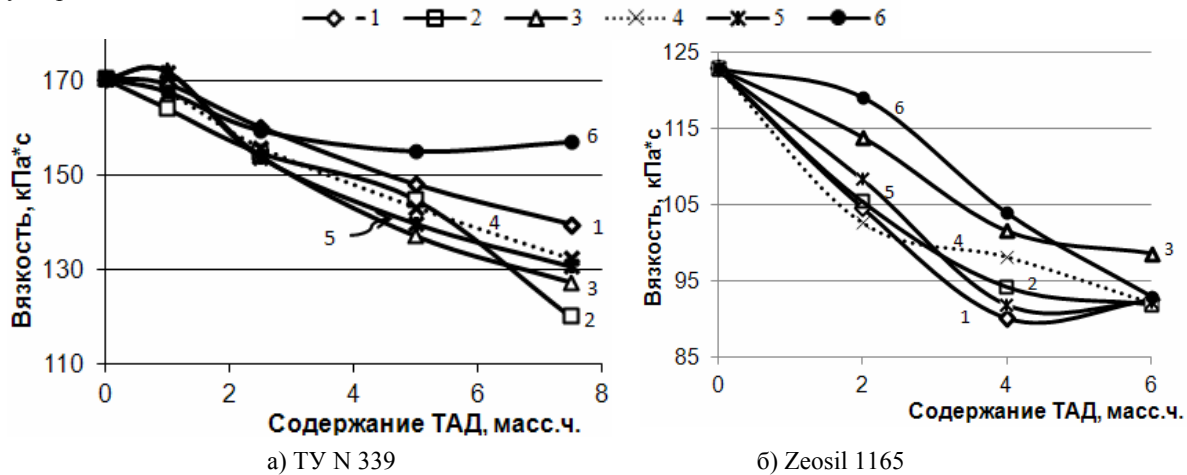


Рис. 1. Зависимость вязкости резиновых смесей на основе ДССК 2545 от содержания ТАД: 1 – St, 2 – StA, 3 – Ol, 4 – OIA, 5 – ZnSt₂, 6 – ZnOl₂.

Таблица 1. Физико-механические свойства резин, наполненных техническим углеродом, с различными технологическими добавками.

Показатель	Добавка						
	Без ТАД	St	StA	Ol	OIA	ZnSt ₂	ZnOl ₂
Условное напряжение, МПа при удлинении 100 %							
1 масс.ч.	5.0	5.1	4.6	5.2	5.7	5.3	5.6
2.5 масс.ч.		5.5	4.7	4.7	5.5	5.5	5.7
5 масс.ч.		5.7	4.6	5.1	4.5	5.7	5.4
7.5 масс.ч.		5.6	4.2	4.6	2.8	5.7	3.9
Условная прочность при растяжении, МПа							
1 масс.ч.	26.0	23.3	21.8	23.2	22.7	23.1	23.9
2.5 масс.ч.		23.8	22.3	20.9	23.4	23.4	23.5
5 масс.ч.		22.0	23.0	22.1	20.4	23.1	22.0
7.5 масс.ч.		20.6	20.0	21.4	20.5	19.7	20.2
Относительное удлинение при разрыве, %							
1 масс.ч.	363	319	378	339	303	318	328
2.5 масс.ч.		308	358	328	313	311	313
5 масс.ч.		275	347	312	336	300	322
7.5 масс.ч.		265	297	309	398	257	284
Остаточное удлинение, %							
1 масс.ч.	10	9	11	13	11	9	11
2.5 масс.ч.		10	13	12	10	10	10
5 масс.ч.		10	13	9	13	11	9
7.5 масс.ч.		10	12	9	13	10	9
Тангенс угла механических потерь tgδ							
1 масс.ч.	0.193	0.205	0.197	0.194	0.202	0.179	0.192
2.5 масс.ч.		0.181	0.199	0.204	0.188	0.174	0.186
5 масс.ч.		0.194	0.216	0.180	0.206	0.176	0.181
7.5 масс.ч.		0.192	0.217	0.184	0.206	0.185	0.182

Можно видеть, что в саженаполненных смесях ТАД оказывают большее влияние на снижение вязкости, чем смесями с кремнекислотным наполнителем.

Анализ влияния добавок в смесях, наполненных техническим углеродом, на физико-механические показатели резин (табл. 1) показал, что напряжение при удлинении 100% меняется в пределах ошибки при введении добавки до 5 масс.ч., условная прочность при растяжении уменьшается тем больше, чем больше содержание добавки в резиновой смеси.

В смесях, наполненных коллоидной кремнекислотой (табл. 2), условное напряжение при удлинении 100% уменьшается при введении ТАД, наименьшим образом этот показатель изменяется при введении этаноламида стеариновой кислоты и солей жирных кислот. Относительное удлинение при разрыве при введении добавки возрастает до 35% по сравнению со смесями, не содержащими добавки. Условная прочность при растяжении возрастает при введении производных олеиновой кислоты, а также стеарата цинка.

Таблица 2. Физико-механические свойства резин, наполненных коллоидной кремнекислотой, с различными технологическими добавками.

Показатель	Добавка						
	Без ТАД	St	StA	Ol	OlA	ZnSt ₂	ZnOl ₂
Условное напряжение, МПа при удлинении 100%		4.3	4.7	4.0	4.3	4.6	4.8
2 масс.ч.	4.8	3.7	4.2	3.3	3.5	3.9	3.5
4 масс.ч.		4.0	4.3	4.2	4.1	3.9	3.5
6 масс.ч.							
Условная прочность при растяжении, МПа		21.6	20.4	24.4	25.7	23.0	25.1
2 масс.ч.	23.3	22	21.4	23.7	24.9	23.6	24.4
4 масс.ч.		20.8	21.1	23.3	20.3	22.9	21.2
6 масс.ч.							
Относительное удлинение при разрыве, %		319	275	402	435	325	360
2 масс.ч.	295	333	316	410	433	358	364
4 масс.ч.		330	311	378	333	346	370
6 масс.ч.							
Остаточное удлинение, %		11	8	14	17	11	14
2 масс.ч.	10	14	12	14	16	11	12
4 масс.ч.		14	10	13	10	10	12
6 масс.ч.							
Тангенс угла механических потерь tg δ		0.179	0.164	0.184	0.166	0.165	0.173
2 масс.ч.	0.172	0.164	0.148	0.190	0.168	0.164	0.178
4 масс.ч.		0.144	0.145	0.205	0.170	0.152	0.180
6 масс.ч.							

Сравнивая влияние добавок на физико-механические показатели резин в смесях с наполнителями разной природы можно отметить незначительное влияние добавок в случае саженаполненных смесей и некоторое улучшение показателей прочности и напряжения при введении отдельных добавок в смеси с кремнекислотным наполнителем.

Оценка гистерезисных свойств проводилась с помощью прибора RPA 2000 при температуре 60°C, частоте 10 Гц и деформации 10%. Для смесей с техническим углеродом снижение значения тангенса угла механических потерь наблюдается при введении цинковых солей стеариновой и олеиновой кислот. В смесях же с кремнекислотой показатель tgδ также уменьшается при введении цинковых мыл, а кроме этого, производных стеариновой кислоты (этаноламид стеариновой кислоты, стеариновая кислота).

Заключение

Согласно исследованию комплекса технологических и упруго-прочностных свойств эластомерных материалов установлено различное поведение добавок в резиновых смесях на основе ДССК, наполненных разными типами наполнителей, что, вероятно, связано в первую очередь с различием природы и поверхности полярного кремнекислотного наполнителя и неполярного технического углерода. Установлено, что в резиновых смесях с техническим углеродом наиболее эффективны добавки стеарата и олеата цинка, в то время как в смесях с кремнекислотным наполнителем – добавки этаноламида стеариновой кислоты и стеарата цинка. Дальнейший интерес представляет изучение влияния комбинаций указанных соединений с целью установления возможного синергического эффекта на свойства резин и вулканизатов, а также проверка действия данных добавок на динамические и другие свойства резин.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности (инф.-аналит. база данных): в 2 ч. – Казань: КГТУ, 2010. Ч. 1. 506 с.
2. Карманова О.В. Технологические активные добавки на основе сопутствующих продуктов производства растительного масла // Каучук и резина. 2009. № 5. С. 18–21.
3. Осошник И.А. Производство резиновых технических изделий. – Воронеж: ВГТА, 2007. 972 с.