

Государственное унитарное предприятие  
"Научно-исследовательский институт шинной промышленности"

---

На правах рукописи

РГБ ОА

28 НОЯ 2000

КУЗНЕЦОВА Елена Ивановна

УДК 678.065:678.762.2-134622

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИБУТАДИЕНОВ  
КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА СВОЙСТВА ШИННЫХ РЕЗИН.

(Специальность 05.17.06 -технология и переработка  
пластических масс, эластомеров и композитов)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук.

Москва - 2000 г.

## Общая характеристика работы.

### Актуальность работы.

Современные тенденции развития автомобилестроения в направлении повышения скоростных и динамических характеристик автомобиля и возросшее внимание к экологической безопасности выдвигают на первый план задачу повышения качества и конкурентоспособности отечественных шин. Выполнение поставленных задач охватывает целый ряд проблем, важнейшими из которых является необходимость обеспечения благоприятного баланса между сопротивлением качению, сцеплением с мокрой и обледенелой дорогой, износостойкостью и экологической безопасностью шин.

Широко применяемые в настоящее время для беговой части протектора легковых шин полимеры, такие как эмульсионный бутадиен-стирольный каучук БСК и полибутадиен СКД, не обеспечивают современных требований к свойствам шинных резин. Одним из путей решения указанной проблемы является применение полимеров нового поколения - растворных каучуков анионной полимеризации.

Растворные каучуки анионной полимеризации не содержат олигомеров и относятся к эластомерам с улучшенными экологическими характеристиками, что также немаловажно в современных условиях эксплуатации шин.

Учитывая сложившиеся экономические, конъюнктурные и экологические предпосылки в ГУП "НИИШП" совместно с ОАО "Ефремовский завод СК", ОАО "Воронежинтезкаучук" и ГУП "ВфНИИСК" ведутся работы по созданию и освоению в шинной промышленности каучуков нового поколения, одним из основных представителей которых являются полибутадиены анионной полимеризации (1,2-ПБ).

Свойства 1,2-ПБ в зависимости от содержания в них винильных звеньев достаточно подробно изучены и описаны в литературе. Основной особенностью 1,2-ПБ является то, что с увеличением содержания в них винильных звеньев повышается стойкость к реверсии при высокотемпературной и продолжительной вулканизации. Это придает резинам на их основе высокие тепло- и температуроустойчивость и, как следствие, пониженные гистерезисные потери при повышенных температурах. Вместе с тем, ввиду их линейной структуры, 1,2-ПБ характеризуются высокой хладотекучестью.

В настоящее время на ОАО "Ефремовский завод СК" и ОАО "Воронежсинтезкаучук" организовано опытно-промышленное производство полибутадиенов анионной полимеризации. Отличием в производственных схемах полимеризации 1,2-ПБ на этих заводах является то, что для снижения хладотекучести полимеров на ОАО "Ефремовский завод СК" применяется разветвляющий агент дивинилбензол, а на ОАО "Воронежсинтезкаучук" используется введение в полибутадиен концевое микроблочного полистирола.

Несмотря на большое число публикаций, касающихся синтеза каучуков анионной полимеризации, особенностей их свойств и организацию в отечественной промышленности СК опытно-промышленного производства, данные полимеры пока еще не стали каучуками массового применения в производстве шин.

Принимая во внимание потенциальные свойства полибутадиенов анионной полимеризации, весьма актуальной является задача изучения свойств опытно-промышленных 1,2-ПБ с различной микро- и макроструктурой и возможности их усовершенствования с помощью модификации для улучшения выходных характеристик шинных резин.

### **Цель работы.**

Исследование свойств 1,2-ПБ с различной микро- и макроструктурой в сравнении с серийными эмульсионным БСК и цис-полибутадиеном СКД; изучение возможности улучшения их свойств с помощью модификации концевыми функциональными группами и концевым микроблочным полистиролом и изучение влияния этих типов полимеров на свойства шинных резин.

### **Научная новизна.**

Установлена возможность улучшения свойств шинных резин за счет применения модифицированных 1,2-ПБ. Обосновано два варианта модификации полибутадиенов - введение по концам молекулярных цепей 1,2-ПБ функциональных групп и микроблочного полистирола.

Определено, что наилучшим комплексом свойств обладают 1,2-ПБ, содержащие аминные функциональные группы, установлено их оптимальное содержание в полимере и разработан усовершенствованный режим изготовления резиновых смесей на их основе.

Установлено, что содержание концевого микроблочного полистирола в области, предшествующей фазовому разделению (0 - 12 масс. %) в 1,2-ПБ существенно влияет на свойства самих полимеров и резины на их основе. Впервые установлено резкое снижение температуры стеклования наполненных резины на основе 1,2-ПБ при возрастании содержания в них концевого микроблочного полистирола более 6 масс. % и отклонение зависимости “температура стеклования - содержание блоков“ от расчетной для каучуков. Резины на основе таких полимеров по температуре стеклования, гистерезисным потерям, износостойкости и сцеплению со льдом близки к резинам из СКД.

### **Практическая значимость.**

Установлена возможность снижения гистерезисных потерь и улучшения износостойкости протекторных резины легковых и грузовых шин за счет применения 1,2-ПБ с различной микроструктурой в сравнении с серийными резинами на основе каучуков БСК и СКД. Показано, что оптимальным комплексом свойств обладают протекторные резины с применением 1,2-ПБ, модифицированных концевыми функциональными или микроблочными полистирольными группами.

Разработаны рекомендации по применению 1,2-ПБ с различной микро- и макроструктурой в рецептурах шинных резины.

На основании проведенных лабораторных исследований, промышленных испытаний резины и шин уточнены технические требования к 1,2-ПБ с различной микро- и макроструктурой и разработаны технические требования к 1,2-ПБ, содержащих концевые функциональные группы.

### **Апробация работы.**

Основные результаты работы доложены на Шестой Российской научно-практической конференции резинщиков (Москва, 1999 г.), отражены в 3 статьях и 10 тезисах докладов. По материалам диссертации оформлены два патента.

### **Структура и объем работы.**

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, описания объектов и методов исследования, трех глав экспериментальной части, выводов, списка использованных литературных источников и приложений. Работа изложена на \_\_\_\_\_ стр. машинописного текста, содержит \_\_\_\_\_ рисунков и \_\_\_\_\_ таблиц. Список литературы включает 111 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

### Объекты и методы исследования.

В качестве объектов исследования были выбраны полибутадиены анионной полимеризации - 1,2-ПБ, различающиеся содержанием винильных звеньев (от 12 до 58 %), микроблочного концевго полистирола (от 0 до 12 %) и содержанием (от 0,1 до 0,7 %) различных функциональных групп (табл.1 и 2). Работа проводилась с образцами каучуков, отобранных из опытно-промышленных партий и полученных в лабораторных условиях. 1,2-ПБ с различной микро- и макроструктурой синтезированы в условиях ОАО "Ефремовский завод СК" и ОАО "Воронежсинтезкаучук".

В качестве контрольных каучуков использовали серийные каучуки СКД, производства ОАО "Ефремовский завод СК" и СКС-30АРК, производства ОАО "Воронежсинтезкаучук".

Все исследуемые опытные и контрольные каучуки характеризовались примерно одинаковыми молекулярно-массовыми характеристиками.

Таблица 1.

**Характеристики 1,2-ПБ с различной микро- и макроструктурой.**

Каучук	Содержание, %		Вязкость по Муни ML(1+4)100 <sup>0</sup> C усл. ед.
	1,2-звеньев	блочного полистирола	
СКДЛ-45	12	-	51
СКДСР-Ш	50	-	54
СКДЛ-С	13	5	49
СКДЛС-Ш	52	5	52
СКДС-3	56	3	45
СКДС-6	58	6	45
СКДС-9	58	9	43
СКДС-12	57	12	46

## Характеристика 1,2 -ПБ, содержащих функциональные группы.

Наименование показателя	СКДСР-МШ			
	Тип модификатора			
	2-хлор-4,6-бис-диэтиламин-симтриазин	4-нитрозо-дифенил-амин	N- бутил-пропионамид	Кетон Михлера
Содержание 1,2 - звеньев, %	54	55	53	54
Содержание модификатора, масс. %	0,7	0,7	0,7	0,7
Вязкость по Муни ML (1+4) 100 <sup>0</sup> C, усл. ед.	60	58	59	57

Сравнительные исследования образцов каучуков проводили, используя модельные смеси, включающие в свой состав 100 масс. ч. каучука и 50 масс. ч. технического углерода N 330, стандартные смеси по ГОСТ 14924-75 на СКД (1,2-ПБ) и ГОСТ 15627-79 на СКС-30АРК, а также типовую рецептуру протекторных и обкладочных резин для серийного производства легковых и грузовых шин.

Все применяемые для изготовления резиновых смесей каучуки и ингредиенты соответствовали требованиям ГОСТ и ТУ.

Реологические свойства полимеров и резиновых смесей оценивали с использованием вискозиметра Муни фирмы "Монсанто", автоматизированного капиллярного вискозиметра МРТ фирмы "Монсанто", релаксометра осевого сжатия SRPT той же фирмы и пластикордера фирмы "Брабендер" по действующим методикам.

Определение температуры стеклования  $T_c$  полимеров проводили многоимпульсным методом ЯМР\*, ненаполненных и наполненных резин - методом термомеханического анализа на установке для термомеханических исследований УИП-70 в режиме пенетрации при постоянно действующей нагрузке\*\*

---

Автор выражает благодарность за проведенные испытания:

\* Профессору Ерофееву Л.Н. Институт химической физики в Черноголовке РАН;

\*\* Евреינוву Ю.В., кафедра ХФП и ПП, МИТХТ г. Москва

Пласто-эластические, реометрические и другие характеристики каучуков и их композиций, физико-механические показатели резины определяли в соответствии с требованиями действующих государственных стандартов.

Динамические характеристики смесей оценивали по  $\tan \delta$  при различных температурах на приборе “Инстрон” по действующим методикам.

### Экспериментальная часть.

**Исследование свойств 1,2-ПБ с различной микроструктурой в сравнении с серийными каучуками СКД и БСК.**

Реологические характеристики полимера в значительной степени определяют технологическое поведение резиновых смесей на их основе при переработке.

По диаграмме изменения крутящего момента при испытании на вискозиметре Муни определено, что для 1,2-ПБ с содержанием винильных звеньев ~ 50 % (СКДСР-Ш) характерно более высокое значение начальной вязкости по сравнению с 1,2-ПБ с содержанием винильных звеньев ~ 10 % (СКДЛ-45), а также серийными каучуками СКД и СКС-30АРК при близких значениях вязкости на 4 мин. испытания (табл.3). Отмеченный эффект позволил предположить наличие в СКДСР-Ш тиксотропных структур, образованию которых способствует повышенное содержание винильных звеньев в полимере.

Оценка реологических свойств на капиллярном вискозиметре МРТ показала, что СКДСР-Ш имеет повышенный по сравнению с СКДЛ-45 и СКД индекс течения “n”, приближающийся по значению к индексу течения БСК. Значения скорости релаксации “ $\alpha$ ” в СКДСР-Ш и БСК, полученные на релаксметре осевого сжатия SRPT, также близки и существенно выше, чем в СКДЛ-45 и СКД (табл.3).

Согласно литературным данным, повышенные индекс течения и скорость релаксации свидетельствуют о лучших технологических свойствах эластомера.

Динамику изменения крутящего момента при изготовлении модельной смеси оценивали на смесительной приставке к пластикордеру ф. “Брабендер” ( $n=80 \text{ мин}^{-1}$ ,  $T_{\text{нач.}}=100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Как видно из диаграммы, приведенной на рис. 1, характер процесса формирования смеси на основе 1,2-ПБ с низким содержанием винильных звеньев аналогичен смеси на основе СКД. Повышение содержания в полибутадиене 1,2-звеньев

**Реологические и релаксационные характеристики  
исследуемых каучуков.**

Тип каучука	ML <sub>нач.</sub> 100°С, усл. ед.	ML <sub>4</sub> 100°С, усл. ед.	индекс течения “n”	скорость релаксации “α”
СКД	70	49	0,35	0,32
СКДЛ-45	69	50	0,46	0,43
СКДСР-Ш	100	49	0,60	0,52
СКС-30АРК	71	50	0,67	0,54

существенно меняет картину: на начальном этапе смешения появляется максимум крутящего момента на валу ротора, что, по-видимому, связано с разрушением тиксотропных структур в каучуке. Процесс внедрения технического углерода осуществляется более интенсивно при повышенных энергозатратах, стабилизация температуры, свидетельствующая о завершении процессов внедрения и диспергирования наполнителя наступает раньше (табл. 4). При этом степень диспергирования технического углерода для СКДСР-Ш выше, чем для СКДЛ-45 и СКД.

Сравнение полученных значений коэффициентов “n” и “α” для 1,2-ПБ с аналогичными значениями для СКД и СКС-30АРК указывает на то, что по технологическим свойствам 1,2-ПБ с низким содержанием 1,2-звеньев (СКДЛ-45) более близки к СКД, а 1,2-ПБ со средним содержанием 1,2-звеньев (СКДСР-Ш) сравнимы с СКС-30АРК.

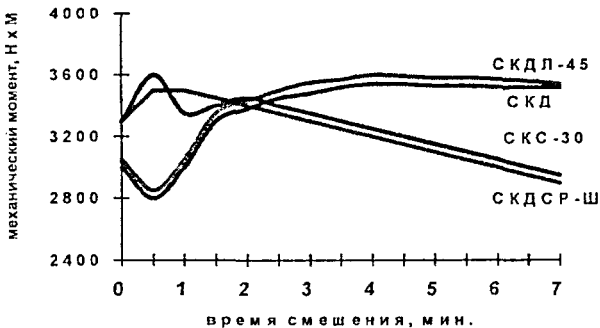


Рис. 1. Диаграмма изменения механического момента на валу ротора  
смесителя.



Параметры процесса смешения и свойства модельных смесей на основе исследуемых каучуков.

Показатель	СКД	СКДЛ-45	СКДСР-Ш	СКС-30АРК
Механический момент при выгрузке смеси, Н•м	3450	3450	2450	2450
Температура смеси при выгрузке, °С	141	144	133	132
Время стабилизации температуры, мин	6,8	6,5	5,2	5,2
Энергозатраты W, кВт ч / кг	1,1934	0,9862	0,9996	0,9809
Вязкость по Муни ML (1+4) 100 °С, усл. ед.	101	111	86	88
Степень диспергирования теуглерода, С, %	78	84	87	87
Содержание геле-фракции С <sub>Г</sub> , %	46	45	44	44

Резины на основе СКДЛ-45 по сравнению с СКДСР-Ш характеризуются повышенной эластичностью, пониженными гистерезисными потерями при нормальной температуре, истираемостью и коэффициентом сцепления с мокрой дорогой; по отношению к вулканизатам на основе СКД наблюдается снижение износостойкости и повышение коэффициента сцепления с мокрой дорогой (табл.5).

Из сопоставления свойств резин на основе СКДСР-Ш и СКС 30АРК можно заключить, что резины из 1,2-ПБ со средним содержанием винильных звеньев имеют лучшую износостойкость при пониженном сцеплении с мокрой дорогой. Значения эластичности резин и гистерезисных потерь при высоких температурах для исследуемых 1,2-ПБ находятся на уровне резин из СКД.

Следует отметить, что значение  $\operatorname{tg} \delta$  при  $+60^\circ\text{C}$  для образцов каучука 1,2-ПБ с различной микроструктурой и СКД близки и значительно ниже чем для СКС-30АРК (табл.5).

Таблица 5.

**Свойства смесей и резины на основе 1,2-ПБ с различной микро-  
структурой в сравнении с СКД и БСК.**

Показатели	СКД	1,2-ПБ		СКС-30 АРК
		СКДЛ-45	СКДСР-Ш	
Вязкость по Муни ML (1+4), 100 °С, смеси	108	106	92	89
Эл. восстановл. смеси, мм	2,65	2,60	1,0	1,1
Условная прочность при растяжении, МПа,	19,3	19,0	18,8	26,5
Эластичность, % н.у. 100 °С	51	48	43	42
	52	51	52	43
Относительный гистерезис, при н.у. К/Е 100 °С	0,34	0,36	0,45	0,48
	0,30	0,30	0,31	0,37
Истираемость при 100 % скольжении, см <sup>3</sup> /м • 10 <sup>-3</sup>	0,43	0,50	1,66	2,02
Коэффициент трения по мокрому асфальту	0,38	0,40	0,52	0,57
Динамические свойства, tg δ при +60 °С 0 °С 1/E' при -20 °С	0,135	0,133	0,128	0,193
	0,151	0,162	0,180	0,289
	0,0685	0,0529	0,0508	0,0446

Проведенные исследования позволяют заключить, что по комплексу технологических и физико-механических свойств смесей и резины на основе 1,2-ПБ с низким содержанием винильных звеньев (СКДЛ-45) близки к СКД, но характеризуются несколько меньшей износостойкостью при более высоком сцеплении с мокрой дорогой.

Резины на основе 1,2-ПБ со средним содержанием винильных звеньев (СКДСР-Ш) обеспечивают улучшение износостойкости при одновременном понижении гистерезисных потерь по сравнению с резинами на основе СКС-30АРК и обладают лучшим балансом свойств "гистерезисные потери - истираемость" по сравнению с серийным каучуком БСК (рис.2).

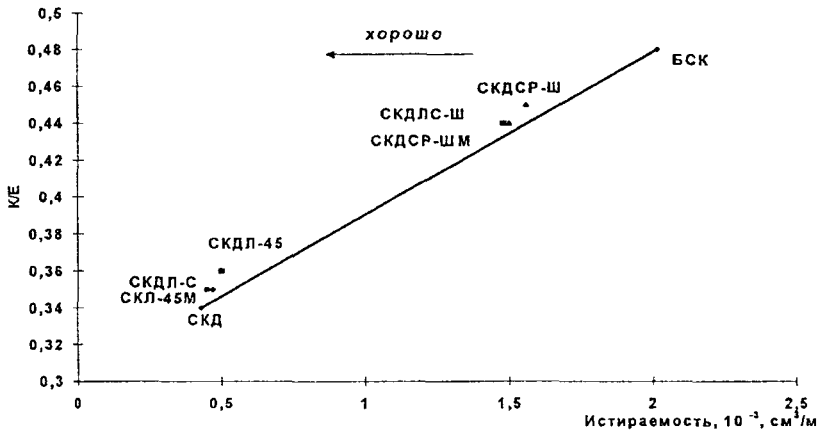


Рис.2 Взаимосвязь между гистерезисными потерями и истираемостью стандартных резин на основе исследуемых каучуков.

Исходя из результатов проведенных исследований, разработаны рекомендации по применению 1,2-ПБ с различной микроструктурой в рецептурах шинных резин (табл.6). Испытания проведены в условиях ОПШЗ НИИШП и ОАО "Нижекамскшина".

Таблица 6.

**Рекомендации по применению 1,2-ПБ с различной микро- и макроструктурой в протекторных и каркасной резинах легковых шин диагональной и радиальной конструкции.**

Каучуки	ед. изм.	Протектор						Каркас	
		Зимние шины		Легковые шины "Д"		Легковые шины "Р"		Легков и грузов шин	
		сер.	опт.	сер.	опт.	сер.	опт.	сер.	опт.
СКС-30АРКМ-15	м.ч.	25	-	40	40	100	70	-	-
СКИ-3	м.ч.	60	60	20	20	-	-	80	-
СКД	м.ч.	15	-	40	-	-	-	20	-
СКДЛ-45	м.ч.	-	40	-	40	-	30	-	-
СКДСР-Ш	м.ч.	-	-	-	-	-	30	-	-
СКДЛ-С	м.ч.	-	-	-	40	-	-	30	-

Таблица 7.

Результаты стендовых испытаний легковых шин 165/70 R13 мод. ОИ-391 с опытной каркасной резиной с каучуком СКДЛ-45 (по методике 2-74 "Общая работоспособность шин").

	Средний пробег, тыс. км	Дефекты
Эталон серийная каркасная резина	18,9 20,0	1. Дефект борта: окружные трещины в надбортовой зоне на 1/3 окружности со стороны номера 2. Без дефектов
Опытные каркасная резина на основе СКИ-3+СКДЛ-45	20,0 20,0	1. Дефект борта: окружные трещины в надбортовой зоне 2. Дефект борта: окружные трещины в надбортовой зоне

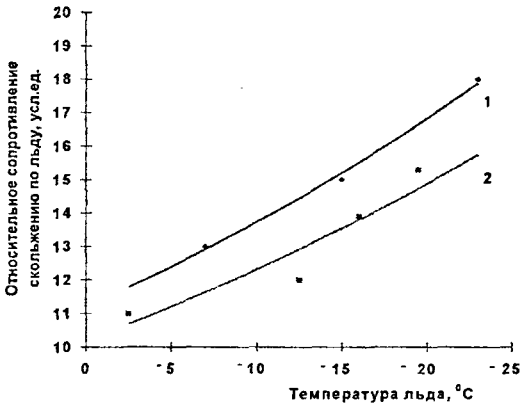


Рис.3. Зависимость сопротивления скольжению по льду протекторных резин на основе комбинации (1) СКИ-3 + СКДЛ-45 (60:40) (2) СКИ-3 + СКС-30АРКМ-15 + СКД (60: 25: 15).

В результате проведенных испытаний установлено, что:

- 1,2-ПБ с низким содержанием винильных звеньев (СКДЛ-45) возможно заменить серийный СКД во всех деталях шин и, в первую очередь, в обкладочных резинах (табл.7) и рецептуре протектора для зимних шин (рис.3);

- 1,2-ПБ со средним содержанием винильных звеньев (СКДСР-Ш) возможно заменить часть БСК для серийного применения его в протекторных резинах. Использование СКДСР-Ш в протекторных резинах обеспечивает наряду со снижением гистерезисных потерь повышение пробега шин (табл.8).

Таблица 8.

**Результаты стендовых испытаний а/п 165/70R мод. Бл-85  
ОАО "Нижнекамскшина" с опытным каучуком СКДСР-Ш.**

Тип протектора	Серийный номер	Методика испытания	Пробег до разрушения, км	Максимальная скорость, V max, км/ч	Пробег на V max мин	Вид разрушения
Серийный протектор	017349	ОСТ 38.04393-85 скоростная	760	180	15	отслоение протектора
Опытный протектор	017019	ОСТ 38.04393-85 скоростная	805	180	45	отслоение протектора

По результатам лабораторных и промышленных испытаний уточнены технические требования к каучукам СКДЛ-45 ТУ 38.303-02-84-96 и СКДСР-Ш ТУ 38.303-02-87-97.

**Исследование влияния химической модификации растворных 1,2-ПБ на свойства каучуков, смесей и резин на их основе.**

Как следует из результатов исследований, приведенных в предыдущей главе настоящей работы, применение растворных 1,2-ПБ с различной микроструктурой в рецептурах шинных резин позволяет улучшить свойства шинных резин.

Известно, что одним из возможных направлений улучшения свойств каучуков является их модификация полярными соединениями с целью усиления их взаимодействия с активным наполнителем.

В настоящем разделе диссертационной работы приведены результаты исследования влияния химической модификации на свойства исходных 1,2-ПБ, смесей и резин на их основе.

Изучение проводили на образцах 1,2-ПБ с низким и средним содержанием винильных звеньев, в которые на стадии синтеза вводили различные полярные соединения (СКДЛ-45М и СКДСР-ШМ). Образцы \* синтезированы на ОАО "Ефремовский завод СК" по схемам синтеза, принятых для базовых полимеров анионной полимеризации.

Особенностью протекания химической модификации 1,2-ПБ является целенаправленная реакция присоединения функциональных групп по концам молекулярных цепей.

В настоящей работе для химической модификации 1,2-ПБ были использованы различные полярные соединения, содержащие гетероатомы азота, хлора, кислорода или их сочетания друг с другом - N-метил-2-пирролидон (1), 4-нитрозодифениламид (2), 2-хлор-4,6-бисдиэтиламин-симтриазин (3), кетон Михлера (4), 2-меркаптобензотриазол (5), метилизоцианат (6), бензохинон (7) и бензилхлористый (8). При этом учитывались экологическая безопасность модификатора и его растворимость в толуоле, т.к. промышленная полимеризация 1,2-ПБ на ОАО "Ефремовский завод СК" осуществляется в толуоле.

Предварительная оценка образцов СКДСР-ШМ, модифицированных различными полярными соединениями при молярной концентрации модификатора, определенной из соотношения  $[Mod] / [Li] \sim 0,7$ , была проведена на модельных смесях (100 масс.ч. каучука + 50 масс.ч. текулгера N330). Определялось содержание связанного каучука g % в смесях на основе СКДСР-ШМ в сравнении со смесью из немодифицированного СКДСР-Ш (табл.9).

При модификации СКДСР-Ш соединениями № 1 ÷ 4 наблюдается значительный рост содержания связанного каучука (на 62÷38 %) , тогда как модификаторы № 5÷8 либо не значительно повышают содержание связанного каучука, либо снижают его содержание (8).

На основании проведенных предварительных исследований установлено, что лучшими свойствами обладают 1,2-ПБ, содержащие аминные или гидроксильные функциональные группы. Поэтому для дальнейшего изучения влияния модификации на свойства 1,2-ПБ выбран как наиболее эффективный N-метил-2-пирролидон.

---

\* Автор благодарит Аксенова В.И. (ОАО "Ефремовский завод СК") за представленные образцы.

Количество связанного каучука (g %) в невулканизированных наполненных модельных смесях на основе СКДСР-ШМ.

Показатель	№ модификатора								
	-	1	2	3	4	5	6	7	8
Связанн. каучук, g, %	21	34	32	32	29	25	26	18	23

Установлено, что при изготовлении резиновых смесей на основе модифицированных 1,2-ПБ в отличие от стандартного режима, для обеспечения более полного взаимодействия функциональных групп каучуке с техническим углеродом стеариновую кислоту необходимо вводить после ввода наполнителя. Предложенный режим изготовления резиновых смесей на основе модифицированных каучуков обеспечивает снижение гистерезисных потерь и повышение условной прочности рези (рис.4).

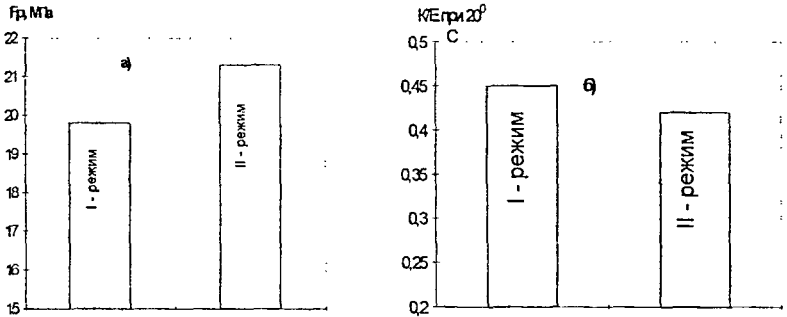


Рис.4. Зависимость изменения прочности при растяжении  $F_r$  (а) и гистерезисных потерь  $K/E$  (б) модифицированного N-метил-2 пирролидоном СКДСР-ШМ от режима смешения: I - стандартный, II оптимизированный.

Установленный режим смешения резиновых смесей на основе модифицированных 1,2-ПБ учтен при разработке технических требований к ним. В дальнейшем для изучения свойств модифицированных 1,2-ПБ смеси на их основе изготавливались по измененному режиму.

Установлено, что с ростом содержания модификатора в исследуемых резинах (0,1÷0,7 масс.%) наблюдается наряду со снижением гистерезисных потерь, повышение износостойкости и коэффициента трения резин по мокрому асфальту (табл.10) по сравнению с резинами на основе исходного каучука СКДСР-Ш (рис.2).

Таблица 10.

**Изменение свойств резин на основе СКДЛ-45М в зависимости от содержания в нем N-метил-2-пирролидона.**

Наименование показателя	Содержание N-метил-2-пирролидона, масс. %				
	0,0	0,1	0,3	0,5	0,7
Усл. прочность при растяжении, МПа	19,0	19,3	19,5	19,8	19,5
Относительный гистерезис, К/Е н.у. 100°С	0,38	0,37	0,35	0,35	0,37
	0,31	0,31	0,29	0,29	0,30
Истираемость, (см <sup>3</sup> /м)•10 <sup>-3</sup>	0,89	0,85	0,84	0,84	0,84
Коеф. трения по мокрому асфальту	0,64	0,65	0,66	0,66	0,66
tg δ при +60°С	0,147	0,147	0,144	0,140	0,140
	0,190	0,191	0,194	0,196	0,209
1/E' при -20°С	0,051	0,057	0,057	0,057	0,061

Таким образом, в результате проведенных исследований определен перспективный тип модификатора для 1,2-ПБ, установлена его оптимальная концентрация и предложен новый режим изготовления резиновых смесей, обеспечивающие улучшение “выходных” характеристик резин на его основе.

#### **Изучение влияния содержания концевого микроблочного полистирола в 1,2-ПБ на их свойства и свойства шинных смесей и резин на их основе.**

В данном разделе приведены результаты изучения влияния содержания концевых блоков полистирола с низкой молекулярной



массой на структуру и свойства растворных полибутадиенов и резин на их основе.

Исследования проведены на образцах 1,2-ПБ с различной микроструктурой и содержанием концевго микроблочного полистирола (табл.1).

Оценка релаксационных свойств образцов СКДС-3 ÷ СКДС-12 на релаксметре осевого сжатия SRPT позволила установить, что увеличение содержания микроблочного полистирола в полибутадиене в диапазоне от 3 до 12 масс.% на их реологические свойства существенного влияния не оказывает.

Температура стеклования  $T_c$  опытных эластомеров в работе определена экспериментально многоимпульсным методом ЯМР и рассчитана с помощью уравнения Бартенева  $1/T_g = B_1 - B_2 \lg v$  (1) и уравнения Фокса  $1/T_{cm} = J_1/T_{c1} + J_2/T_{c2}$  (2).

Определено, что с увеличением содержания концевго микроблочного полистирола в образцах СКДС-3 ÷ СКДС-12 при примерно одинаковом содержании винильных звеньев  $T_c$  повышается. При этом  $T_c$ , определенная методом ЯМР (частота  $\nu = 10^5$  Гц), несколько выше, чем  $T_c$  приведенная в литературе для каучуков СКД и СКДСР-Ш. Это связано с различием методов, которыми были получены результаты. Принимая во внимание, что зависимость  $T_c$  от частоты измерения, согласно Бартеневу, подчиняется уравнению (1) была пересчитана  $T_c$  исследуемых эластомеров (рис.5, кривая 1).

С другой стороны, температуру стеклования сополимеров можно рассчитать, зная их состав с использованием уравнения Фокса (2). Рассчитанная таким образом  $T_c$  приведена на рис. 5 (кривая 2). Зависимость изменения  $T_c$  в опытных образцах СКДС от содержания микроблочного полистирола, рассчитанная по уравнению Фокса, является линейной.

Экспериментально полученная зависимость (рис.5, кривая 1) изменения  $T_c$  в отличие от расчетной (кривая 2) начиная с 6 масс.% содержания блочного стирола отклоняется от линейной. Это, по всей вероятности, указывает на возможное начало микрофазового разделения.

$T_c$  ненаполненных и наполненных резин определена методом термомеханического анализа.

Установлено, что  $T_c$  для ненаполненных резин на основе каучуков содержащих 0, 3 и 6 масс.% блочного полистирола, практически совпадает с  $T_c$  соответствующих каучуков.  $T_c$  ненаполненных резин на основе каучуков с 9 и 12 масс.% блочного полистирола несколько ниже по сравнению с  $T_c$  этих же каучуков (рис.5, кривая 3).

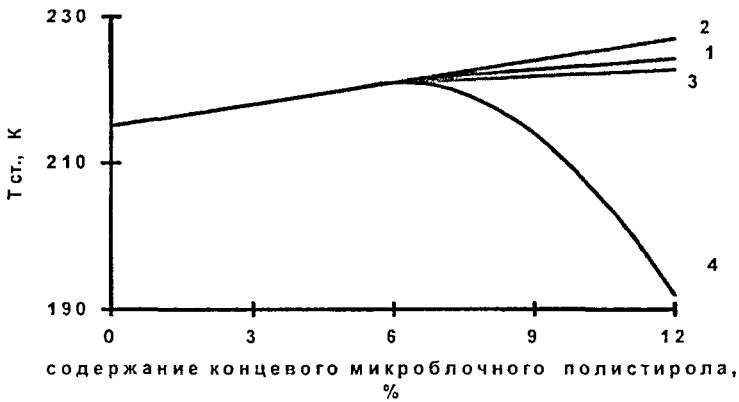


рис. 5. Зависимость температуры стеклования СКДС экспериментальная (1) и расчетная (2), ненаполненной (3) и наполненной (4) резин на их основе от содержания концевой микроблочной полистирола.

В отличие от каучуков и ненаполненных резин, для резин, наполненных техническим углеродом, вид зависимости  $T_C$  от содержания концевой полистирола в 1,2-ПБ существенно изменяется (рис.5, кривая 4).

Необычное поведение изменения  $T_C$  наполненных резин на основе СКДС, содержащих больше 6 масс.% блочного полистирола, можно предположительно объяснить тем, что техуглерод ускоряет процессы микрофазового расслоения в таких системах. В этом случае исключается участие стирольной фазы в процессе расстекловывания и  $T_C$  резин на основе этого полимера будет определяться только полибутадиеновой частью макромолекул.

В табл.11 приведены результаты по изучению влияния содержания концевой микроблочной полистирола в СКДС на физико-механические свойства резин на их основе.

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что резины на основе СКДС, содержащие до 6 масс.% концевой микроблочной полистирола, характеризуются повышенным прочностью при растяжении резин, снижением эластичности и гистерезисных потерь при незначительном снижении износостойкости по сравнению с резиной из СКДСР-III без концевой полистирола. Дальнейшее повышение

содержания концевое блочного полистирола в 1,2-ПБ (9-12 масс.%) влечет за собой повышение эластичности резин, как при нормальной, так и повышенной температурах, снижение гистерезисных потерь и значительное повышение износостойкости резин при снижении сцепления с мокрой дорогой. Полученные закономерности изменения физико-механических свойств резин на основе образцов СКДС подтверждают установленные особенности изменения температуры стеклования резин из них.

Таблица 11.

## Свойства резин на основе СКДС.

Наименование показателя	СКД	СКДС содержание блочного полистирола, масс. %					СКС-30 АРК	
		-	3	6	9	12		
Условная прочность при растяжении, МПа	19,3	18,4	18,9	18,7	18,7	19,0	26,5	
Твердость, усл. ед.	64	61	64	63	67	72	60	
Эластич. по отскоку, %	при 20 <sup>0</sup> С	51	43	41	41	45	49	42
	при 100 <sup>0</sup> С	52	52	50	49	50	51	43
Гистерезисные потери К/Е	при 20 <sup>0</sup> С	0,34	0,45	0,43	0,43	0,41	0,37	0,48
	при 100 <sup>0</sup> С	0,30	0,31	0,31	0,31	0,31	0,30	0,43
Истирасмость на приборе Шоппер-Шлобаха, (см <sup>3</sup> /м)10 <sup>-3</sup>	0,49	1,66	1,68	1,68	1,45	0,89	2,02	
Динамические свойства при + 60 <sup>0</sup> С	tg δ	0,135	0,219	0,185	0,183	0,181	0,142	0,134
	0 <sup>0</sup> С	0,250	0,220	0,218	0,222	0,220	0,185	0,158
1/Е' при - 20 <sup>0</sup> С	0,060	0,041	0,041	0,042	0,052	0,058	0,039	

При этом показано, что увеличение содержания блочного полистирола приводит к повышению значения 1/Е', определенного при - 20<sup>0</sup>С, что характеризует улучшение сцепления с обледенелой дорогой. Резина на основе опытного каучука СКДС-12 по значению показателя потери на качение идентична резине на основе СКД и несколько уступает ей по значению сцепления со льдом. Сравнение значений динамических

характеристик резин на основе СКС-30АРК и СКДС-12 показало, что опытная резина значительно превосходит контрольную по сопротивлению качения и сцеплению с обледенелой дорогой, но уступает ей по сцеплению с мокрой дорогой.

По результатам проведенных исследований разработаны рекомендации по применению каучука СКДЛ-С в рецептурах шинных резин (табл.6). Испытания проведены на ОАО "Нижнекамскшина". Результаты дорожных испытаний шин 205/70R радиальной конструкции приведены в табл.12.

Таблица 12.

Результаты дорожных испытаний по оценке износостойкости шин 205/70R-14 с применением в протекторе каучука СКДЛ-С.

Тип полимера в протекторе	Количество шин, шт.	Пробег шин при замере, тыс. км	Интенсивность износа, мм/1000 км	Относительная износостойкость, %
100% БСК	8	47	0,096	100
70% БСК 30% СКДЛ-С	8	47	0,088	107

По обобщенному анализу как лабораторных, так и промышленных испытаний уточнены технические требования к каучуку СКДЛ-С ТУ 38.40332-97.

Таким образом, установлено, что совершенствование свойств протекторных резин на основе 100 % эмульсионного бутадиен-стирольного каучука возможно проводить в следующих направлениях:

- для снижения гистерезисных потерь на качение рекомендуется применение всех изученных типов полибутадиенов анионной полимеризации и особенно, 1,2-ПБ с ~ 50 % содержанием винильных звеньев и 0,3-0,5 масс.% амидных или гидроксильных функциональных групп (СКДСР-ШМ);

- для улучшения износостойкости - применение всех изученных типов 1,2-ПБ и особенно, 1,2-ПБ с ~ 10 -12 % содержанием винильных звеньев и 3-5 масс.% концевых микроблочного полистирола (СКДЛ-С);

- для улучшения сцепления с обледенелой и заснеженной дорогой применение 1,2-ПБ с ~ 10 -12 % содержанием винильных звеньев и 9-1 масс.% концевого микроблочного полистирола (СКДЛ-45 и СКДС-12);
- для сохранения уровня сцепных свойств - применение 1,2-ПБ ~ 50 % содержанием винильных звеньев и 0,3-0,5 масс.% аминных или гидроксильных функциональных групп (СКДСР-ШМ).

Проведенные исследования открывают новые пути создания шинных резин с заданными свойствами.

### Основные выводы.

1. Изучено влияния микро- и макроструктуры полибутадиено-анионной полимеризации на их свойства и свойства шинных резин легковых и грузовых шин.

2. По результатам лабораторных и промышленных испытаний установлена возможность применения:

- 1,2-ПБ с низким содержанием винильных звеньев (СКДЛ-45) вместо СКД во всех деталях шин и, в первую очередь, в протекторных обкладочных резинах легковых и грузовых шин и в рецептур протекторных резин для зимних шин. Применение СКДЛ-45 приводит к улучшению сцепных свойств резин и низкотемпературных характеристик;

- 1,2-ПБ с низким содержанием винильных звеньев (СКДЛ-45) вместо части БСК в протекторных резинах легковых и грузовых шин с улучшением гистерезисных потерь и износостойкости при сохранении сцепных свойств резин;

- 1,2-ПБ со средним содержанием винильных звеньев (СКДСР-Ц) для серийного применения в протекторных резинах вместо части БСК. Использование СКДСР-Ш в протекторных резинах обеспечивает снижение гистерезисных потерь и улучшение износостойкости резин.

3. Изучена возможность улучшения свойств 1,2-ПБ и резин на основе посредством модификации полимеров.

4. Показано, что при модификации 1,2-ПБ полярными соединениями наилучшими свойствами обладают полибутадиены, содержащие аминные функциональные группы. Определено оптимальное содержание в каучуке. Предложен усовершенствованный режим изготовления резиновых смесей на основе модифицированных каучуков. Показано, что применение таких модифицированных 1,2-ПБ рецептурах протекторных резин легковых и грузовых шин позволяет снизить гистерезисные потери и истираемость резин по сравнению резинами на основе 1,2-ПБ.

5. Впервые установлено резкое снижение температуры стеклования наполненных резин на основе 1,2-ПБ при возрастании содержания концевых микроблочного полистирола с 6 до 12 масс. % и отклонение зависимости “температура стеклования- содержание блоков полистирола” от расчетной для каучуков. Предложена гипотеза, объясняющая эти явления.

6. Установлено, что:

- резины на основе 1,2-ПБ, содержащих концевые микроблоки полистирола в количестве до 6 масс. % (СКДЛ-С и СКДЛС-Ш) характеризуются более низкими гистерезисными потерями и лучшими сцепными и прочностными свойствами по сравнению с резинами из 1,2-ПБ. Причем, влияние концевых полистирольных блоков в большей степени проявляется в 1,2-ПБ с низким содержанием винильных звеньев. Температура стеклования самих полимеров, ненаполненных и наполненных резин на их основе в зависимости от увеличения содержания полистирола в данном диапазоне линейно повышается. Показано, что замена в протекторных резинах части БСК на СКДЛ-С и СКДЛС-Ш позволяет достигнуть улучшения износостойкости и гистерезисных потерь при близком сцеплении с мокрой дорогой;

- резины на основе 1,2-ПБ, содержащих концевые микроблоки полистирола в количестве от 6 до 12 масс. % (СКС-6 ÷ СКДС-12) характеризуются более низкими гистерезисными потерями, износостойкостью и сцепными свойствами по сравнению с резинами из 1,2-ПБ, содержащих до 6 масс.% концевых микроблоков полистирола. Температура стеклования этих полимеров и ненаполненных резин на их основе также линейно повышается, но в наполненных вулканизатах выявлен аномальный факт понижения температуры стеклования. Показано, что резины на основе таких полимеров превосходят резины из БСК по гистерезисным потерям, износостойкости и сцеплению с обледенелой дорогой и могут найти применение в качестве каучуков для морозостойких протекторных резин.

7. По результатам проведенных исследований совместно с ОАО “Ефремовский завод СК” оформлены уточненные технические условия ТУ 38.303-02-84-96 “Каучук синтетический бутадиеновый литиевый СКДЛ-34, СКДЛ-45, СКДЛ-56” и ТУ 38.303-02-87-97 “Каучук синтетический бутадиеновый литиевый СКДСР-Ш”, а также разработаны технические требования к модифицированным функциональными группами 1,2-ПБ.

**Результаты исследований представлены следующими работами:**

1. Кузнецова Е.И., Гришин Б.С., Сахновский Н.Л., Степанова Л.И. “Влияние блочного концевго полистирола в 1,2-полибутадиенах на свойства шинных смесей и резин”. // “Каучук и резина”, № 1 1998 г., с.10-14.
2. Кузнецова Е.И., Гришин Б.С., Шуманов Л.А., Аксенов В.И. Золотарев В.Л. “Исследование влияния химической модификации растворных полибутадиенов на свойства шинных резин”. // Научно-информационный сборник ГУП НИИШП “Простор”, № 1, 1999 г., с.27-41.
3. Кузнецова Е.И., Гришин Б.С., Шуманов Л.А., Аксенов В.И. Золотарев В.Л. // “Каучук и резина”, № 3, 1999 г., с.10-14.
4. Кузнецова Е.И., Гришин Б.С., Аксенов В.И., Нефедова Е.В. Золотарев В.Л. “Влияние содержания и расположения блоков стирола бутадиеновых каучуках анионной полимеризации на свойства резин.” Сборник тезисных докладов Четвертой российской научно-практической конференции резинщиков “Сырье и материалы для резинового промышленности: настоящее и будущее” (ГУП НИИШП, Москва, 1997 г., с. 84.
5. Коноваленко Н.А., Харитонов А.Г., Сигов О.В., Кузнецова Е.И. Гришин Б.С. “Некоторые особенности применения каучуков с повышенным содержанием винильных звеньев в шинных резинах”. // Сборник тезисных докладов Четвертой российской научно-практической конференции резинщиков “Сырье и материалы для резиновой промышленности настоящее и будущее” (ГУП НИИШП, Москва, 1997 г.), с. 83.
6. Куперман Ф.Е., Аксенов В.И., Кузнецова Е.И., Гришин Б.С. Золотарев В.Л. “Влияние химической модификации на свойства резин и бутадиеновых каучуков”. // Сборник тезисных докладов Четвертой российской научно-практической конференции резинщиков “Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее” (ГУП НИИШП, Москва, 1997 г.), с. 85.
7. Куперман Ф.Е., Забористов В.Н., Гришин Б.С., Кузнецова Е.И. Щербаков Ю.М., Гольберг И.П., Хлустиков В.И., Ряховский В.С. “Влиянии композиционного состава молекулярных цепей 1,2-полибутадиенов на свойства протекторных резин”. // Сборник тезисных докладов на Четвертой российской научно-практической конференции резинщиков “Сырье и материалы для резинового промышленности настоящее и будущее” (ГУП НИИШП, Москва, 1997 г.), с. 87.
8. Куперман Ф.Е., Сахновский Н.Л., Горкина Е.Е., Кузнецова Е.И. Пичугин А.М., Гончарова Л.Т., Гришин Б.С. “Состояние и перспективы

работ по новым каучукам для шин”. // Сборник тезисных докладов Четвертой российской научно-практической конференции резинщиков “Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее”. (ГУП НИИШП, Москва, 1997 г.), с. 88.

9. Кузнецова Е.И., Аксенов В.И., Золотарев В.Л., Гришин Б.С., Евреинов Ю.В. “Влияние содержания блочного полистирола в бутадиеновых каучуках на температуру стеклования”. // Сборник тезисных докладов Пятой Юбилейной российской научно-практической конференции резинщиков “Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее”. (ГУП НИИШП, Москва, 1998 г.), с. 104.

10. Поляков Д.К., Коноваленко Н.А., Кузнецова Е.И., Гришин Б.С. “Синтез и свойства сополимеров бутадиена со стиролом, содержащих функциональные группы по концам цепи, для резин с низкими гистерезисными потерями”. // Сборник тезисных докладов Пятой Юбилейной российской научно-практической конференции резинщиков “Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее”. (ГУП НИИШП, Москва, 1998 г.), с. 115.

11. Кузнецова Е.И., Гришин Б.С., Аксенов В.И., Юдин В.П., Золотарев В.Л. “Освоение каучуков анионной полимеризации в отечественной шинной промышленности”. // Сборник тезисных докладов Шестой российской научно-практической конференции резинщиков “Сырье и материалы для резиновой промышленности. От материалов - к изделиям” (ГУП НИИШП Москва, 1999 г.), с. 41.

12. Львова Т.М., Седов А.С., Кузнецова Е.И., Ананьева Н.С., Скок В.И., Гришин Б.С. “Технологичность бутадиен-стирольных каучуков растворной полимеризации”. // Сборник тезисных докладов Шестой российской научно-практической конференции резинщиков “Сырье и материалы для резиновой промышленности. От материалов - к изделиям” (ГУП НИИШП, Москва, 1999 г.), с. 44.

13. Юдин В.П., Кондратьев А.Н., Кузнецова Е.И., Сидоренко В.И. “СКД-ЛСДР-М30 - древоподобный маслонаполненный полибутадиен шинного назначения”. // Сборник тезисных докладов Шестой российской научно-практической конференции резинщиков “Сырье и материалы для резиновой промышленности. От материалов - к изделиям” (ГУП НИИШП, Москва, 1999 г.), с. 58.

14. Аксенов В.И., Золотарев В.Л., Сазыкин В.В., Гольберг И.П., Хлустиков В.И., Ряховский В.С., Гришин Б.С., Кузнецова Е.И. “Способ получения модифицированного полибутадиена”. // Патент РФ № 2128669 от 20.03.97., заявка № 97104380, С 08F 130/06, опубликован БН № 10, 10.04.99.



15. Аксенов В.И., Золотарев В.Л., Кузнецова Е.И., Гришин Б.С., Степанова Е.В., Гольберг И.П., Ряховский В.С., Хлустников В.И. "Способ получения блоксополимера бутадиена и стирола". // Авторская заявка № 98109834/04 от 26.05.98.

A handwritten signature in black ink, consisting of several fluid, overlapping strokes that form a stylized, cursive name.