



(51) МПК

C08L 9/00 (2006.01)*C08L 53/02* (2006.01)*C08K 3/04* (2006.01)*C08K 9/00* (2006.01)*B60C 1/00* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012111684/05, 27.07.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.07.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
27.08.2009 US 61/237,593

(43) Дата публикации заявки: 10.10.2013 Бюл. № 28

(45) Опубликовано: 10.06.2015 Бюл. № 16

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 6071995 А, 06.06.2000. US 5248722 А, 28.09.1993. US 5977238 А, 02.11.1999. US 2006/0178467 А1, 10.08.2006. JP 631179941 А, 23.07.1988. EP 896978 А3, 17.02.1999. RU 2215756 С2, 10.11.2003. SU 1068445 А1, 23.01.1984

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 27.03.2012

(86) Заявка РСТ:
US 2010/043384 (27.07.2010)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2011/028337 (10.03.2011)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

ХЕРД Чарльз (US),
ЭДВАРДС Чарльз (US),
КЕРТИС Джон (US),
КРОССЛИ Стив (US),
ШОМБЕРГ К. Кори (US),
ГРОСС Томас (DE),
ШТАЙНХАУЗЕР Норберт (DE),
КЛОППЕНБЕРГ Хайке (DE),
ХАРДИ Дэвид (NL),
ЛЮКАССЕН Алекс (NL)

(73) Патентообладатель(и):

КОЛАМБИАН КЕМИКАЛЗ КОМПАНИ
(US),
ЛЭНКСЕСС ДОЙЧЛАНД ГМБХ (DE)

(54) ПРИМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО МОДИФИЦИРОВАННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В ЭЛАСТОМЕРАХ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ГИСТЕРЕЗИСА РЕЗИН И СОПРОТИВЛЕНИЯ КАЧЕНИЮ ШИН И УЛУЧШЕНИЯ СЦЕПЛЕНИЯ С ДОРОГОЙ ВО ВЛАЖНОМ СОСТОЯНИИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к рецептуре резиновой смеси с использованием поверхностно модифицированного технического углерода и может быть использовано в производстве шин для пассажирских, грузовых и гоночных автомобилей. Композиция компаунда для шин состоит из поверхностно модифицированного технического углерода и функционализованного полимера, содержащего

функциональные группы вдоль полимерной цепи. Функционализированный полимер включает растворный бутадиен-стирольный каучук. Функциональные группы полимера включают карбоксильные или гидроксильные функциональные группы. Изобретение приводит к получению резин с очень низким гистерезисом и сопротивлением качению, улучшенным сцеплением с влажной дорогой, отличным

сопротивлением истиранию. 6 н. и 15 з.п. ф-лы, 11 ил., 13 табл.

R U 2 5 5 2 7 2 8 C 2

R U 2 5 5 2 7 2 8 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08L 9/00 (2006.01)*C08L 53/02* (2006.01)*C08K 3/04* (2006.01)*C08K 9/00* (2006.01)*B60C 1/00* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012111684/05, 27.07.2010**(24) Effective date for property rights:
27.07.2010

Priority:

(30) Convention priority:
27.08.2009 US 61/237,593(43) Application published: **10.10.2013 Bull. № 28**(45) Date of publication: **10.06.2015 Bull. № 16**(85) Commencement of national phase: **27.03.2012**(86) PCT application:
US 2010/043384 (27.07.2010)(87) PCT publication:
WO 2011/028337 (10.03.2011)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**KhERD Charl'z (US),
EhDVARDS Charl'z (US),
KERTIS Dzhon (US),
KROSSLI Stiv (US),
ShOMBERG K. Kori (US),
GROSS Tomas (DE),
ShTAJNKhAUZER Norbert (DE),
KLOPPENBERG Khajke (DE),
KhARDI Dehvid (NL),
LJuKASSEN Aleks (NL)**

(73) Proprietor(s):

**KOLAMBIAN KEMIKALZ KOMPANI (US),
LEhNKSESS DOJChLAND GMBKh (DE)**(54) **USING SURFACE-MODIFIED TECHNICAL CARBON IN ELASTOMERS FOR REDUCING RUBBER HYSTERESIS AND TYRE ROLLING RESISTANCE AND IMPROVING ADHESION WITH WET ROAD**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to formulation of a rubber mixture using surface-modified technical carbon and can be used in manufacturing tyres for passenger, cargo and racing cars. The composition of the tyre compound consists of surface-modified technical carbon and a functionalised polymer containing functional groups along the polymer chain.

The functionalised polymer includes soluble butadiene-styrene rubber. The functional groups of the polymer include carboxyl or hydroxyl functional groups.

EFFECT: invention enables to obtain rubber with very low hysteresis and rolling resistance, improved adhesion with a wet road and excellent wear resistance.

21 cl, 11 dwg, 13 tbl

ОПИСАНИЕ ПРЕДШЕСТВУЮЩЕГО УРОВНЯ ТЕХНИКИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение относится к рецептуре резиновой смеси с использованием поверхностно модифицированного технического углерода. В частности, настоящее изобретение относится к поверхностно модифицированному техническому углероду, используемому в сочетании с содержащим функциональные группы эластомером, где эластомер содержит функциональные группы вдоль основной полимерной цепи, обеспечивая более высокую вероятность повышенного взаимодействия технический углерод-эластомер, приводящего к существенному снижению гистерезиса вулканизованных резин, и используется для производства резиновых изделий, в том числе, шин.

2. ОБЩЕЕ ОПИСАНИЕ ПРЕДШЕСТВУЮЩЕГО УРОВНЯ ТЕХНИКИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Снижение сопротивления качению протекторных резин является важным фактором для снижения расхода топлива транспортных средств и снижения выбросов диоксида углерода. Одним из методов снижения сопротивления качению шинных протекторных резин, обычно состоящих из эластомеров на основе бутадиен-стирольных сополимеров и комбинаций бутадиенового или натурального каучука с техническим углеродом, является изменение характеристик наполнителя, так что взаимодействие наполнитель-наполнитель снижается, а взаимодействие наполнитель-эластомер повышается.

Это работает, так как самым большим источником тепловыделений в наполненных техническим углеродом резиновых смесях обычно является технический углерод, вследствие своей склонности к образованию пространственных сеток в результате сильного взаимодействия наполнитель-наполнитель. Снизив данное взаимодействие наполнитель-наполнитель и повысив взаимодействие наполнитель-эластомер, можно значительно снизить степень структурирования наполнителя и гистерезис в резинах и, таким образом, сопротивление качению шинной протекторной резины и целостности самой шины. Обычно сниженное взаимодействие наполнитель-наполнитель или образование пространственной сетки оценивают по снижению динамических модулей упругости при низкой деформации и высокому динамическому модулю упругости при высокой деформации. Данное явление называется эффектом Пейна.

Данный эффект Пейна показан на фиг. 1 для нормальных наполненных техническим углеродом резин, где резины с меньшим изменением (более плоская кривая) динамического модуля в зависимости от деформации также демонстрируют более низкий тангенс дельта в зависимости от деформации, где тангенс дельта представляет отношение динамического модуля потерь к динамическому модулю упругости, и обычно представляет параметр, используемый при динамических испытаниях в качестве индикатора тепловыделений в резинах, причем более низкие величины тангенса дельта характерны для резин с более низким тепловыделением.

Методы, которые могут быть использованы для снижения взаимодействий наполнитель-наполнитель и увеличения взаимодействий наполнитель-эластомер в резиновых смесях, включают следующие:

- применение технических углеродов с широким распределением частиц по размерам для увеличения среднего внутриагрегатного пространства и снижения, таким образом, степени структурирования наполнитель-наполнитель (например, смотри патент США 7238741);

- применение модификаторов поверхности технического углерода для увеличения взаимодействий технический углерод-эластомер, где модификатор обеспечивает прямое

связывание и с наполнителем и с эластомером (например, смотри патент США 5494955);

- применение модификаторов с диоксидом кремния для облегчения диспергируемости диоксида кремния и снижения взаимодействий наполнитель-наполнитель (например, смотри патент США 5227425);

5 - применение функциональных эластомеров с совместимыми функциональными наполнителями, как сделано с БСК эластомерами, содержащими функциональные группы по концам полимерных цепей, в комбинации с окисленным техническим углеродом (например, смотри патенты США 5248722 и 2006/0178467). Некоторые недостатки вышеуказанных подходов очевидны.

10 Во-первых, величина изменения гистерезиса вулканизатов с использованием технических углеродов с широким распределением оказалась минимальной и составила порядка от 3 до 10%, на основе измерений тангенса дельта при температуре от 60 до 75°C.

15 Во-вторых, применение модификаторов для технического углерода и диоксида кремния в рецептурах резиновых смесей приводит к дополнительным затратам, требует дополнительных стадий смешения и специальных систем обработки выбросов VOC для выбросов этанола, образующихся при активации модификатора, использованного для увеличения взаимодействий наполнитель-эластомер, при реакционном смешении.

20 В-третьих, когда технический углерод используют в сочетании с модификаторами, достигают относительно низкие преимущества с точки зрения снижения гистерезиса резин.

25 Наконец, когда диоксид кремния используют с модификатором, который обеспечивает существенное снижение гистерезиса вулканизата порядка 40% или больше, не только растут понесенные потери с точки зрения затрат на диоксид кремния и модификатор, но сам диоксид кремния оказывается очень абразивным и вызывает увеличение скорости износа резиносмесителей, используемых на промышленных предприятиях. Диоксид кремния также требует более длительного времени смешивания и диспергирования, приводящих к более высокому энергопотреблению и затратам и более низкой производительности завода.

30 Таким образом, задачей настоящего изобретения является разработка новой композиции компаунда на основе поверхностно модифицированного технического углерода и функционализированного полимера, которая не требует использования дорогих модификаторов и не приводит к преждевременной вулканизации промышленных резиновых смесей, но обеспечивает существенное снижение гистерезиса резин и сохраняет или улучшает сцепление с влажной дорогой резин на основе данных смесей, более типичное для диоксида кремния, обеспечивает хорошее сопротивление истиранию и легкое диспергирование для более коротких циклов смешения, более низкие затраты на энергию и более высокую производительность завода, по сравнению с резиновыми смесями, содержащими диоксид кремния. Кроме того, данное уникальное
35 эксплуатационное преимущество достигается при использовании комбинации поверхностно модифицированных технических углеродов и функционализированный БСК растворной полимеризации, который содержит функциональные группы вдоль полимерной цепи, что обеспечивает значительно более высокую вероятность увеличения взаимодействий наполнитель-эластомер, в отличие от эластомеров с функциональными
40 группами на концах полимерных цепей. Известные технические решения, особенно для растворного БСК, предусматривают использование полимера, содержащего функциональные группы на концах цепей.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Columbian Chemicals Company и Lanxess совместно разработали изобретение, рассмотренное в настоящем документе. Резюмируя изобретение, нужно отметить, что были использован поверхностно модифицированный технический углерод различных типов в сочетании с функциональным эластомером, где эластомер содержит функциональные группы вдоль основной полимерной цепи, обеспечивая неожиданное и существенное снижение гистерезиса и преимущества по сцеплению с влажной дорогой по сравнению с обычными резинами на основе содержащих технический углерод резиновых смесей, при этом сохраняя отличное сопротивление истиранию резины на основе наполненной техническим углеродом смеси.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

На фиг. 1 показан эффект Пейна и соответствующее изменение тангенса дельта для широкого ряда технического углерода в рецептуре резиновых смесей на основе нормального (не функционального) эластомера.

На фиг. 2 показано снижение эффекта Пейна для N234, обработанного пероксидом и озоном (в течение различных промежутков времени) в функционализированном (вдоль полимерной цепи) эластомере BUNA VSL VP PBR-4003 в сравнении с контрольным образцом N234 и диоксидом кремния в смесях на основе нормального эластомера BUNA VSL 5025-2 (смеси с 0,2 масс.ч. ДФГ).

На фиг. 3 показано снижение эффекта Пейна для N234, обработанного пероксидом, озоном и амином в функционализированном (вдоль полимерной цепи) эластомере BUNA VSL VP PBR-4003 в сравнении с контрольным не обработанным образцом N234 и диоксидом кремния в смесях на основе нормального эластомера BUNA VSL 5025-2 (смеси с 0,2 масс.ч. ДФГ).

На фиг. 4 показаны зависимости тангенса дельта от динамической деформации для N234, обработанного пероксидом и озоном (в течение различных промежутков времени) в функциональном (вдоль полимерной цепи) эластомере BUNA VSL VP PBR-4003 в сравнении с контрольным не обработанным образцом N234 и диоксидом кремния в смесях на основе нормального эластомера BUNA VSL 5025-2 (смеси с 0,2 масс.ч. ДФГ).

На фиг. 5 показаны зависимости тангенса дельта от динамической деформации для N234, обработанного пероксидом, озоном и амином, в функционализированном (вдоль полимерной цепи) эластомере BUNA VSL VP PBR-4003 в сравнении с контрольным не обработанным образцом N234 и диоксидом кремния в смесях на основе нормального эластомера BUNA VSL 5025-2 (смеси с 0,2 масс.ч. ДФГ).

На фиг. 6 показаны зависимости тангенса дельта от температуры для N234, обработанного пероксидом и озоном (в течение различных промежутков времени), в функционализированном (вдоль полимерной цепи) эластомере BUNA VSL VP PBR-4003 в сравнении с контрольным не обработанным образцом N234 и диоксидом кремния в смесях на основе нормального эластомера BUNA VSL 5025-2 (смеси с 0,2 масс.ч. ДФГ).

На фиг. 7 показаны зависимости тангенса дельта от температуры для N234, обработанного пероксидом, озоном и амином, в функционализированном (вдоль полимерной цепи) эластомере BUNA VSL VP PBR-4003 в сравнении с контрольным не обработанным образцом N234 и диоксидом кремния в смесях на основе нормального эластомера BUNA VSL 5025-2 (смеси с 0,2 масс.ч. ДФГ).

На фиг. 8 показано снижение эффекта Пейна для N234, обработанного озоном (5,5 час), и технических углеродов с более высокой удельной поверхностью (N115, N134, CD2115) в функционализированном (вдоль полимерной цепи) эластомере BUNA VSL VP PBR-4003 в сравнении с контрольным не обработанным образцом N234 и диоксидом кремния в смесях на основе нормального эластомера BUNA VSL 5025-2 (смеси с 2,0

масс.ч.ДФГ).

На фиг. 9 показано снижение эффекта Пейна для N234, обработанного озоном (5,5 час), и технических углеродов с более высокой удельной поверхностью (N115, N134, CD211-5) в функционализированном (вдоль полимерной цепи) эластомере BUNA VSL VP PBR-4003 в сравнении с контрольным не обработанным образцом N234 и диоксидом кремния в смесях на основе нормального эластомера BUNA VSL 5025-2 (смеси с 2,0 масс. ч.ДФГ).

На фиг. 10 показаны зависимости тангенса дельта от температуры для N234, обработанного озоном, и технических углеродов с более высокой удельной поверхностью в функционализированном (вдоль полимерной цепи) эластомере BUNA VSL VP PBR-4 003 в сравнении с контрольным не обработанным образцом N234 и диоксидом кремния в смесях на основе нормального эластомера BUNA VSL 5025-2 (смеси с 2,0 масс. ч.ДФГ) и

На фиг. 11 показаны изменения тангенса дельта при 0°C и 60°C для прогнозирования сцепления с влажной дорогой и сопротивления качению резин на основе смеси 8 по изобретению, BUNA VSL VP PBR 4003/BR с окисленным N234, которые равны или лучше, чем у резин на основе сравнительной смеси 10 с диоксидом кремния, показанной в таблицах 11-13.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения результаты данной работы для резины на основе модельной шинной протекторной смеси показали существенное снижение тангенса дельта (основного параметра, используемого для оценки потенциала резины с точки зрения снижения тепловыделений в условиях работы в динамическом режиме). Действительно, данные результаты оказались неожиданными с точки зрения величины снижения тангенса дельта и соответствующего улучшения прогнозируемого сцепления с влажной дорогой (тангенс дельта в интервале 0-10°C). Данный тип поведения, более низкий тангенс дельта при 60-75°C (более низкое прогнозируемое сопротивление качению) и более высокий тангенс дельта при 0°C (более высокое прогнозируемое сцепление с влажной дорогой), оказался удивительным для технического углерода.

Обычно снижение гистерезиса резины является относительно небольшим в случае технического углерода, использованного либо от производителя, либо поверхностно модифицированного, при введении его в резиновые смеси на основе эластомеров общего назначения, таких как бутил-стирольный каучук (БСК), бутилкаучук (БК), натуральный каучук (НК) или этилен-диеновый мономер каучука (ЭПДМ), и при этом может быть улучшен один или другой из параметров (сопротивление качению или сцепление с влажной дорогой), но не оба параметра одновременно, и в незначительной степени. В настоящем изобретении комбинация поверхностно модифицированного технического углерода и функционализированного эластомера с расположением функциональных групп вдоль основной полимерной цепи обеспечивает получение резин со значительно сниженным тангенсом дельта при сохранении и улучшении ожидаемого сцепления с влажной дорогой.

Что предложено, так это композиция компаунда, состоящая из поверхностно модифицированного технического углерода, модифицированного окислением, окислением с последующей обработкой основанием или хлорированием с последующей обработкой основанием, что дает технический углерод с поверхностными функциональными группами, состоящими из кислорода, основания или комбинации кислорода и основных функциональных групп, и функционализированного полимера

с функциональными группами вдоль полимерной цепи, где полимер представляет растворный БСК, и функциональные группы представляют группы карбоновой кислоты (-COOH) или гидроксильные группы (-OH).

Кроме того, предложена композиция компаунда, которая получена реакционным смешением, для облегчения химического взаимодействия между содержащим функциональные группы техническим углеродом и содержащим функциональные группы эластомером, где реакционное смешение осуществляют в резиносмесителе, так что резиновая смесь находится при повышенной температуре в интервале от 145°C до 160°C в течение промежутка времени от 2 до 8 минут.

Настоящее изобретение предусматривает использование типичной рецептуры резиновой смеси для шинной протекторной резины, как представлено в таблице 1, где резиновая смесь полностью состоит из функционализированного растворного БСК фирмы Lanxess марки BUNA VSL PBR 4003 (далее по тексту называемого как PBR 4003), но также может быть представлен комбинациями эластомеров БСК/БК в отношении от 60/40 БСК/БК до 100/0 БСК/БК, как показано в таблице 2. Кроме того, может быть использован поверхностно модифицированный технический углерод N234 и/или смеси поверхностно модифицированного технического углерода и промышленно полученного технического углерода или диоксида кремния в отношении, лежащем в диапазоне величин от 50/50 до 100/0, в количестве от 40 до 120 масс. ч., наряду с технологическими маслами в интервале от 2 до 50 масс. ч., характерными для типичной рецептуры протекторной шинной резиновой смеси, которая может быть использована в производстве шин.

Настоящее изобретение также предусматривает использование типичной схемы смешения, как представлено в таблице 3, где показан порядок введения ингредиентов в типичном режиме смешения резиновой смеси, но, помимо этого, использованы нормальные времена и температуры смешения и дано сравнение с временами и температурами реакционного смешения, которые являются более длительными и высокими, соответственно, по сравнению с режимами нормального смешения. Режимы реакционного смешения необходимы для ускорения усиленного взаимодействия технический углерод-эластомер между поверхностно-модифицированным техническим углеродом и функционализированным полимером с функциональными группами вдоль полимерной цепи для реализации преимуществ содержащих их резин, связанных с низким гистерезисом и хорошим сцеплением с влажной дорогой и сопротивлением истиранию, как рассмотрено выше.

Предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения относится к композициям компаунда, полученных с техническим углеродом, поверхностно модифицированным по нескольким различным режимам и различной химией, взаимодействующим с синергическим эффектом с функционализированным полимером, в котором функциональные группы расположены вдоль основной полимерной цепи, и в данном случае с функциональными группами карбоновой кислоты вдоль полимерной цепи, для увеличения взаимодействия наполнитель-эластомер и снижения взаимодействия наполнитель-наполнитель, о чем свидетельствует снижение модуля упругости при низкой деформации, так называемый эффект Пейна, и существенное снижение гистерезиса резины при сохранении и улучшении сцепления с влажной дорогой и стойкости к истиранию.

Помимо композиций компаунда, включающих N234, технические углероды, определенные и перечисленные в таблице 4, включают технический углерод с удельной поверхностью по азоту в интервале от 60 до 300 м²/г (NSA, смотри ASTM D6556), и

уровнем структурирования или уровнем поглощения масла (OAN, смотри ASTM D2414) в интервале от 50 до 180 см³/100 г, которые могут быть получены печным, канальным или ламповым способом.

5 Предложена композиция компаунда на основе функционализированного полимера с функциональными группами вдоль основной полимерной цепи и технического углерода, поверхностно модифицированного путем окисления поверхности технического углерода пероксидом (например, смотри патент США 6120594) или озоном (например, смотри патент США 6471933) с достижением связывания между кислородсодержащими функциональными группами на поверхности технического углерода и карбоксильными функциональными группами вдоль полимерной цепи функционализированного полимера
10 по механизму полярная связь - полярная связь и/или образования межмолекулярных водородных связей, при этом функциональные группы вдоль полимерной цепи обеспечивают увеличение взаимодействия наполнитель эластомер, снижение взаимодействия наполнитель - наполнитель и снижение эффекта Пейна.

15 Предложена композиция компаунда на основе функционализированного полимера с функциональными группами вдоль основной полимерной цепи и технического углерода, поверхностно модифицированного путем окисления технического углерода с последующей обработкой соединениями на основе аминов (например, смотри патент США 5708055), предпочтительно соединениями диаминов, что обеспечивает
20 взаимодействие кислота - основание с основными аминными функциональными группами на техническом углероде и карбоксильными группами вдоль полимерной цепи функционализированного полимера, при этом функциональные группы вдоль полимерной цепи обеспечивают увеличение взаимодействия наполнитель - эластомер, снижение взаимодействия наполнитель - наполнитель и снижение эффекта Пейна.

25 Предложена композиция компаунда на основе функционализированного полимера с функциональными группами вдоль основной полимерной цепи и технического углерода, поверхностно модифицированного путем окисления технического углерода с последующей обработкой соединениями на основе аминов, предпочтительно соединениями аминов с гидроксильными или другими полярными кислородсодержащими
30 функциональными группами, что обеспечивает взаимодействие кислота - основание и/или кислота - основание и полярная группа - полярная группа с функциональными группами на техническом углероде и карбоксильными группами вдоль полимерной цепи функционализированного полимера, при этом функциональные группы вдоль полимерной цепи обеспечивают увеличение взаимодействия наполнитель-эластомер,
35 снижение взаимодействия наполнитель - наполнитель и снижение эффекта Пейна.

Предложена композиция компаунда на основе функционализированного полимера с функциональными группами вдоль основной полимерной цепи и технического углерода, поверхностно модифицированного путем окисления технического углерода с последующей обработкой соединениями на основе гидроксисоединений, что
40 обеспечивает взаимодействие полярная группа - полярная группа и/или образование межмолекулярных водородных связей с функциональными группами на техническом углероде, и карбоксильными группами вдоль полимерной цепи функционализированного полимера, при этом функциональные группы вдоль полимерной цепи обеспечивают увеличение взаимодействия наполнитель - эластомер, снижение взаимодействия
45 наполнитель - наполнитель и снижение эффекта Пейна.

Предложена композиция компаунда на основе функционализированного полимера с функциональными группами вдоль основной полимерной цепи и технического углерода, поверхностно модифицированного путем хлорирования технического углерода

с последующей обработкой аммиаком, что обеспечивает взаимодействие кислота - основание между функциональными группами на техническом углероде и карбоксильными группами вдоль полимерной цепи функционализированного полимера, при этом функциональные группы вдоль полимерной цепи обеспечивают увеличение взаимодействия наполнитель - эластомер, снижение взаимодействия наполнитель - наполнитель и снижение эффекта Пейна.

Композиция компаунда, состоящая из поверхностно модифицированного технического углерода и функционализированного полимера с карбоксильными функциональными группами вдоль полимерной цепи, где полимером может быть растворный БСК, обеспечивает получение резин со сниженным гистерезисом и сопротивлением качению и улучшенным сцеплением с влажной дорогой в шинах при сохранении хорошей стойкости к истиранию шин пассажирских, грузовых и гоночных машин.

Настоящее изобретение также относится к применению композиций компаунда по изобретению для получения резин, которые, в свою очередь, служат для производства высоко армированных формовых изделий, в частности, для производства шин.

Настоящее изобретение дополнительно относится к применению композиций компаунда по изобретению для производства резиновых смесей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ И ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Полимеры и технический углерод от производителя и поверхностно модифицированный, использованные в композициях компаунда по настоящему изобретению, перечислены в таблице 5, а результаты анализов, показывающие влияние поверхностной модификации, представлены в таблице 6.

Озонированные образцы технического углерода включали молотый технический углерод Sturdivant, обработанный в ротационном барабане в течение различных промежутков времени в интервале от 1,5 до 5,5 часов в токе воздуха, содержащем приблизительно 2% озона, с последующим влажным гранулированием, а затем сушкой образцов в сушилке при 125°C в течение шести часов.

Образцы, модифицированные пероксидом водорода, включали порошок технического углерода, подвергшийся влажной грануляции с 50/50 массовый процент 35%-50% пероксида водорода в штифтовом приспособлении для размалывания, с последующей обработкой в лабораторном закрытом смесителе Columbian согласно методу LSO-1. Полученные влажные гранулы затем сушили в сушке с подвижным слоем при 125°C в течение двух часов.

Образцы технического углерода аминной модификации получали обработкой пятидесяти граммов озонированного порошкообразного N234, добавленного к 2,5 литрам воды и 25 мл ацетона в 6-литровую емкость лабораторного реакционного смесителя Lab Max. Этилендиамин, разбавленный до 1% раствора дистиллированной водой, медленно приливали в Lab Max при постоянном перемешивании до достижения заданной величины pH. Технический углерод отделяли от воды фильтрованием под давлением и экстрагировали в аппарате Сокслета дистиллированной водой в течение 16 часов. Образец технического углерода затем измельчали в кофемолке, подвергали влажному гранулированию и сушили в сушилке в течение шести часов при 125°C.

Типичные примеры, показывающие влияние поверхностной модификации, показаны в таблице 6, где представлены величины содержания летучих соединений (Columbian Internal Procedure LS2-700) и значения pH (ASTM D1512) и результаты термометрического титрования (Columbian Internal Procedure LS2-702), которые отражают изменения

поверхностных свойств в результате модификации поверхности. Как можно видеть, технический углерод, окисленный озоном, показывает абсолютное 4,7% увеличение содержания летучих и существенное падение рН и увеличение термометрического титра (меры теплоты реакции между группами на поверхности технического углерода и основанием, бутиламином, который использован в качестве раствора для титрования), а также увеличение поглощения влаги (более полярными группами), указывающими на то, что окислительная обработка прошла успешно, так как результаты показывают типичное увеличение поверхностной кислотности, обычно наблюдаемое для окисленного технического углерода.

Технический углерод, модифицированный амином, показывает большое увеличение рН (окисленный ТУ использован как исходный материал, так что кислотные группы нейтрализованы) с соответствующим большим падением величины термометрического титра.

Модификация амином оказалась успешной, но некоторое число кислотных центров, вероятно, сохранилось, о чем свидетельствует величина рН, равная <7, и вероятно указывает, что получен технический углерод с двойной поверхностной функциональностью (присутствуют оба типа групп - основные аминные и полярные и/или кислородсодержащие кислотные центры).

Результаты поверхностной модификации данных трех типов технического углерода, представленные в таблице 6, показывают типичные значения и характеризуют типы технического углерода, использованного главным образом для оценки в резиновых смесях и резинах.

Полимеры, использованные в композициях компаунда по настоящему изобретению, представленных в таблице 5, включают Lanxess Buna VSL-5025-2, растворный БСК с содержанием винила 50% и содержанием стирола 25%, 37,5 масс. ч. масла TDAL и с вязкостью по Муни ML (1-4) при 100°C 47 единиц по Муни, и Lanxess PBR 4003, функциональный полимер, содержащий карбоксильные функциональные группы вдоль полимерной цепи и имеющий

содержание винила 45%+/-7% по массе БСК части;

содержание стирола 25%+/-5% по массе;

содержание масла (TDAE) 27%+/-1,5% по массе;

вязкость по Муни ML (1+4) при 100°C 55 единиц по Муни+/-10 единиц по Муни;

содержание функциональных COOH-групп 35 ммоль+/-10 ммоль на кг маслonaполненного каучука.

ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

Параметры смеси, использованные для данной оценки, указаны в таблице 7, и свойства резин на основе композиций компаунда по настоящему изобретению сравнивали со свойствами резин на основе нормального БСК полимера (Lanxess Buna VSL-5052-2) с наполнителями, включая регулярный, озонированный, пероксидной или аминной модификации технический углерод и диоксид кремния, в присутствии и в отсутствие силана, с использованием или без использования реакционного смешения. Свойства резин на основе данных смесей представлены в таблицах 8-13. Методика реакционного смешения, рекомендованная фирмой Lanxess для применения с Si69, включает смешение до и при температуре 150-160°C в течение 3 минут, каждое для двух стадий, с последующим введением вулканизирующей группы на вальцах. Все смеси на основе БСК (таблица 1 таблицы 8-10) смешивали в пластикордере Брабендера Mini-Mix, тогда как смеси на основе комбинаций БСК/БК (таблица 2 и таблицы 11-13) смешивали в 1,5 литровом резиносмесителе ГК. Динамические свойства резин на основе комбинаций

БСК/БК, показанные в таблице 2, определяли при использовании серво-гидравлической машины MTS для колебаний амплитуды деформации, и машину Gubo Explehog использовали для определения температурных колебаний. Колебания амплитуды осуществляли в следующих условиях. Двойной сдвиг образца для испытаний, частота 1 Гц и амплитудный интервал от 0,2 до 80% DSA при 60°C. Температурные колебания осуществляли в следующих условиях: средняя деформация 1%, частота 10 Гц, амплитуда 0,1% при температуре от -120°C до 100°C. Ускоритель вулканизации, ДФГ (N,N-дифенилгуанидин), использовали в количестве от 0,2 до 2,0 масс. ч. для улучшения и оптимизации скоростей вулканизации вследствие влияния на данное свойство различной химии поверхности технического углерода. Улучшенные скорости вулканизации и свойства резин получены при более высокой дозировке ДФГ (2,0 масс. ч.).

РЕЗУЛЬТАТЫ ОЦЕНКИ СВОЙСТВ РЕЗИН

Оцениваемые свойства резин включали следующие: MDR (ASTM D5289), твердость по Шору А (ASTM D2240), эластичность по отскоку (ASTM D1054) и деформационно-прочностные свойства (ASTM D412). Динамические свойства резин на основе всех смесей из БСК в таблице 1 определяли при использовании TA Instruments Advanced Rheometric Expansion System (ARES) модель LS/M DMA в режиме сдвига. Колебания амплитуды осуществляли в следующих условиях: средняя деформация 0%, частота 10 Гц и диапазон амплитуд от 0,2 до 125% двойная амплитуда при 75°C. Температурные колебания осуществляли в следующих условиях: средняя деформация 0%, частота 10 Гц, амплитуда 8% (40°C и ниже) и 15% двойная амплитуда (50°C и выше) и температурный диапазон от -5°C до 60°C.

Таблица 8 показывает преимущества эксплуатационных свойств резин на основе композиций компаунда по изобретению в сравнении с нормальными или сравнительными резинами на основе обычно используемых рецептур резиновых смесей, и на фиг.2, 4 и 6 представлены эти результаты в графической форме для данных по динамическому модулю упругости, G как функции деформации, максимуму тангенса дельта при 75°C как функции деформации и тангенсу дельта как функции температуры для прогнозирования сопротивления качению и сцепления с влажной дорогой, соответственно. Смесь 1 в таблице 8 содержит нормальный N234 в нормальном каучуке Buna VSL 5025-2 в отличие от сравнительной смеси 1. Смесь 2 содержит нормальный N234 в химически модифицированном PBR-4003 и показывает лишь незначительное 10% снижение тангенса дельта при 75°C, а также 17% снижение эффекта Пейна. Однако для смесей 3, 4, 5 и 6 по изобретению наблюдается значительное и неожиданное снижение тангенса дельта в интервале от 19 до 39%, причем с повышением уровней озонирования (окисления) тангенс дельта снижается в большей степени. Смесь 7 с использованием только диоксида кремния в качестве наполнителя, которую можно считать стандартом для сопротивления качению, показала снижение тангенса дельта на 79% относительно смеси 1. Эффект Пейна также показывает значительное снижение в интервале от 33 до 42% для смесей 3, 4, 5 и 6 по изобретению, соответственно, относительно сравнительных смесей 1 и 2. Следует обратить внимание на более продолжительное время озонирования (более высокие уровни окисления), приводящее к наилучшему улучшению с точки зрения снижения тангенса дельта при 75°C (прогнозирование более низкого сопротивления качению) и увеличения тангенса дельта при -5°C (прогнозирование повышенного сцепления с влажной дорогой), что указывает на более высокий уровень поверхностного окисления, улучшенные эксплуатационные свойства резин на основе рецептуры смеси с точки зрения более низкого прогнозируемого сопротивления качению и улучшенного прогнозируемого сцепления с влажной дорогой.

Таблица 9 демонстрирует эксплуатационные преимущества, обеспечиваемые композицией компаунда по изобретению, в сравнении с обычно используемыми нормальными или основными рецептурами смесей, и на фиг.3, 5 и 7 показаны эти результаты в графической форме по данным для G в зависимости от деформации, тангенса дельта при 75°C в зависимости от деформации и для тангенса дельта в зависимости от температуры для сопротивления качению и сцепления с влажной дорогой, соответственно. Смесь 1 в таблице 9 содержит нормальный N234 в нормальном Buna VSL 5025-2 как смесь сравнения. Смесь 2 содержит нормальный N234 в химически модифицированном PBR-4003. В таблице 9 дано сравнение резин на основе смесей 5 и 6 по изобретению, содержащих технический углерод аминной модификации, с резинами на основе сравнительной смеси, на основе смесей 1, 2 и 7 и смесей 3 и 4 по изобретению, которые содержат окисленный технический углерод. Следует обратить внимание, что резины на основе смесей 5 и 6, которые содержат технический углерод аминной модификации, также показывают большое снижение тангенса дельта при 75°C порядка 34 и 39%, соответственно, против резины на основе стандартной смеси 1. Данные величины снижения тангенса дельта для резин на основе смесей 5 и 6 по изобретению очень похожи на показатели для резины на основе смеси 5 по изобретению в таблице 8 (также показанные как смесь 4 в таблице 9), которая имеет самый низкий отклик тангенса дельта для всех резин на основе смесей по изобретению, содержащих окисленный технический углерод. Одно дополнительное преимущество смесей 5 и 6 по изобретению, содержащих технический углерод аминной модификации, заключается в том, что скорость вулканизации или время до достижения 90% вулканизации (t_{90}) также снижается благодаря основному характеру химии поверхности технического углерода аминной модификации, что является желательным признаком. Эффект Пейна также показывает существенное снижение в интервале от 57 до 62% для резин на основе смесей 5 и 6 по изобретению, соответственно, что представляет большее снижение, чем для резин на основе смесей по изобретению, содержащих только озонированный технический углерод. Данный признак приводит к пропорциональному улучшению сцепления с влажной дорогой при -5°C, как показано более высокой величиной тангенса дельта для резин на основе смесей 5 и 6 в сравнении с резиной на основе смеси сравнения 1 и смеси 5 по изобретению с озонированным наполнителем в таблице 8 (и показанной как смесь 4 в таблице 8). Таким образом, использование технического углерода аминной модификации в сравнении только с озонированным техническим углеродом в рецептурах резиновых смесей по изобретению, обеспечивает лучшие вулканизационные характеристики и улучшенные параметры сцепления с влажной дорогой при аналогичном сопротивлении качению резин на их основе.

В таблице 10 дано сравнение свойств резин на основе смесей по изобретению, содержащих озонированный технический углерод с более высокой удельной поверхностью, чем N234, который включает N115, N134 и CD2115, и на фиг.8, 9 и 10 эти результаты представлены в графической форме для G как функции деформации, тангенса дельта при 75°C как функции деформации и для тангенса дельта как функции температуры для прогнозирования сопротивления качению и сцепления с влажной дорогой, соответственно. Резины на основе смесей сравнения 1 и 2 в таблице 10 показывают результаты для нормального N234 и N134, соответственно, в нормальном Buna VSL 5025-2. Смеси 3, 4, 5 и 6 показывают результаты для смесей по изобретению, содержащих озонированный N234, N134, N115 и CD2115, соответственно, в Lanxess PBR-4003, и для данного набора данных количествоДФГ повышали до 2,0 масс. ч., что более характерно для рецептур, используемых в резиновой промышленности для

наполненных диоксидом кремния смесей, которые требуют использования вторичных ускорителей вследствие их химии поверхности. Результаты показывают суммарный улучшенный баланс между такими параметрами, как вулканизация, напряжение-деформация и динамические свойства резин на основе всех смесей. В данном наборе резина на основе данной смеси 3 по изобретению (озонированный N234, 5,5 часов) показывает более существенное и удивительное падение тангенса дельта на 50% относительно резины на основе смеси сравнения 1, и в данном случае более полно соответствует резине на основе эталонной смеси 7 только с диоксидом кремния, которая имеет 60% падение тангенса дельта по сравнению с резиной на основе эталонной смеси 1. Неожиданно оказалось, что технический углерод с более высокой удельной поверхностью, N115, N134 и CD2115, также обеспечивает большое снижение максимума тангенса дельта при 75°C порядка 40% относительно смеси сравнения 1, содержащей N234. Как правило, технический углерод с более высокой удельной поверхностью дает большие величины тепловыделения и тангенса дельта вследствие его более высокой способности к образованию пространственной сетки, и смесь сравнения 2 в таблице 10, которая содержит нормальный N134 в нормальном Buna VSL 5052-2, демонстрирует это явление (на 15% более высокий тангенс дельта в сравнении со смесью сравнения 1, содержащей N234). Что касается смеси сравнения 2, содержащей N134, то смесь по изобретению с озонированным N134 показывает 64% падение тангенса дельта, что является существенным и неожиданным результатом. То же можно сказать и для N115 и особенно CD2115, который представляет технический углерод со значительно более высокой удельной поверхностью. Эффект Пейна также показывает значительное снижение в интервале от 40 до 75% для резин на основе смесей по изобретению 3, 4, 5 и 6, что вновь представляет большое изменение и неожиданный результат. Следует заметить, что резина на основе смеси 7 только с диоксидом кремния показывает 64% снижение эффекта Пейна относительно смеси сравнения 1. Результаты в таблице 10 также показывают пропорционально лучшее сцепление с влажной дорогой при -5°C для резин на основе смесей 3 и 4 по изобретению, о чем свидетельствует более высокий тангенс дельта для резин на основе смесей 3 и 4 по изобретению в сравнении со смесью сравнения 1. Таким образом, поверхностная модификация технического углерода с более высокой удельной поверхностью (более высокой удельной поверхностью, чем N234), использованного в составе резиновой смеси, содержащей PBR4003, может привести к получению резин со значительно более низким тепловыделением и прогнозируемым сопротивлением качению с пропорционально лучшим или равным прогнозируемым сцеплением с влажной дорогой в сравнении с резинами на основе нормальных смесей сравнения, содержащих N234 или их соответствующие аналоги.

Таблицы 11-13 показывают эксплуатационные преимущества композиций компаунда по изобретению в сравнении с обычно используемыми нормальными или эталонными рецептурами резиновых смесей, но в данном случае показаны комбинации БСК/БК, как описано в таблице 2, более типичные для реальных шинных протекторных резин. Таблица 11 демонстрирует основные деформационно-прочностные свойства, указывающие на очень хороший баланс между показателями модулей, предела прочности при разрыве и относительного удлинения для резин на основе смесей 4, 6 и 8 по изобретению в сравнении с резинами на основе нормальных наполненных техническим углеродом смесей 1, 9 и смесей, наполненных диоксидом кремния, 10, 11. В таблице 12 представлены динамические свойства в режиме колебания амплитуды при 60°C, которые свидетельствуют о том, что резины на основе всех смесей 4, 6 и 8 по изобретению дают пониженный тангенс дельта в интервале от 9% до 21% относительно

резины на основе сравнительной смеси 1 и 9 для N234. Озонирование и аминирование в случае смесей 4 и 6 по изобретению обеспечивает более высокий максимум тангенса дельта, чем в случае смеси 8 по изобретению, которая содержит оптимальное количество поверхностных кислородсодержащих групп или имеет содержание летучих больше 5%.

5 Следовательно, как показано в таблице 9, отклик тангенса дельта в случае резины на основе смеси 8 по изобретению наиболее близко соответствует отклику тангенса дельта для резин на основе наполненных диоксидом кремния смесей 10 и 11. В таблице 12 также представлены данные по колебанию температуры для резин на основе смесей сравнения и по изобретению из комбинаций БСК/БК, и, как можно видеть, резины на

10 основе смесей 4, 6 и 8 по изобретению имеют величины тангенса дельта при 0°C, аналогичные или превышающие эти же показатели для резины на основе сравнительной наполненной диоксидом кремния смеси 10, что указывает на одинаковые или превышающие значения прогнозируемого сцепления с влажной дорогой резин на основе смесей 4, 6 и 8 по изобретению. Улучшенные показатели прогнозируемого сопротивления качению и сцепления с влажной дорогой резин на основе смеси 8 по изобретению в

15 сравнении с резиной на основе нормальной смеси сравнения 1 с N234 и смеси сравнения 10 с диоксидом кремния показаны в графической форме на фиг.11. В таблице 13 представлены данные по истиранию по DIN, твердости по Шору А, твердости и эластичности по отскоку для резин на основе смесей сравнения и по изобретению из

20 комбинации БСК/БК. Истирание по DIN резин на основе смесей 4, 6 и 8 по изобретению аналогично резинам на основе сравнительных смесей 1 и 9 и в обоих случаях приблизительно на 18% ниже истирания по DIN для резины на основе сравнительной смеси 10 с диоксидом кремния. Для испытания на истирание по DIN более низкие значения указывают на лучшее сопротивление истиранию и, следовательно, лучший

25 или более низкий прогнозируемый износ протекторов шин. Это результат указывает на то, что смеси 4, 6 и 8 по изобретению обеспечивают общие лучшие эксплуатационные свойства резин на их основе в сравнении со сравнительной смесью 10 на основе диоксида кремния, означающие, что резина на основе смеси 8 по изобретению имеет равные или улучшенные прогнозируемые показатели сопротивления качению, сцепления с влажной

30 дорогой и износ протектора в сравнении с соответствующей резиной на основе сравнительной смеси 10 с диоксидом кремния.

Данные результаты указывают на то, что смеси по изобретению позволили преодолеть проблему существенного и одновременного улучшения сопротивления качению, сцепления с влажной дорогой, износа протектора резин на их основе и, в то

35 же время, затрат на смешение резиновых смесей.

Вышепредставленные варианты осуществления изобретения даны только в качестве примеров; объем притязаний изобретения ограничивается только следующей формулой изобретения.

40 Формула изобретения

1. Композиция компаунда для шин, состоящая из поверхностно модифицированного технического углерода и функционализированного полимера, содержащего функциональные группы вдоль полимерной цепи, где функционализированный полимер

45 включает растворный бутадиен-стирольный каучук (БСК), а функциональные группы БСК полимера включают карбоксильные или гидроксильные функциональные группы.

2. Композиция по п. 1, где удельная поверхность поверхностно модифицированного технического углерода лежит в интервале от 60 до 300 м²/г и уровень поглощения масла поверхностно модифицированного технического углерода составляет от 50 до 180

см³/100 г.

3. Композиция по п. 1, где компаунд получен реакционным смешением, где реакционное смешение проводят в резиносмесителе так, что компаунд находится при повышенной температуре в течение определенного промежутка времени.

4. Композиция по п. 1, функционализированный полимер содержит карбоксильные функциональные группы, и поверхностно модифицированный технический углерод имеет поверхность, обработанную окислительными агентами.

5. Композиция по п. 1, где функционализированный полимер содержит карбоксильные функциональные группы, а поверхностно модифицированный технический углерод имеет поверхность, обработанную окислительными агентами с последующей обработкой соединениями на основе аминов.

6. Композиция по п. 1, где функционализированный полимер содержит карбоксильные функциональные группы, а поверхностно модифицированный технический углерод имеет поверхность, обработанную хлорированием с последующей обработкой аммиаком.

7. Поверхностно модифицированный технический углерод, использованный в сочетании с функционализированным эластомером, где эластомер содержит функциональные группы вдоль полимерной цепи, где функциональные группы включают карбоксильные или гидроксильные функциональные группы.

8. Композиция компаунда для шин, включающая поверхностно модифицированный технический углерод, обработанный пероксидом или озоном для окисления поверхности полярными, кислородсодержащими функциональными группами, и функционализированный полимер, содержащий функциональные группы вдоль полимерной цепи, где функционализированный полимер включает растворный бутадиен-стирольный каучук (БСК), а функциональные группы БСК полимера включают карбоксильные или гидроксильные функциональные группы.

9. Композиция компаунда для шин, включающая поверхностно модифицированный технический углерод, обработанный окисляющим агентом с последующей обработкой соединением на основе диамина, и функционализированный полимер, содержащий функциональные группы вдоль полимерной цепи, где полимер включает растворный бутадиен-стирольный каучук (БСК), а функциональные группы БСК полимера включают карбоксильные или гидроксильные функциональные группы.

10. Композиция компаунда для шин, включающая поверхностно модифицированный технический углерод, обработанный хлорирующим агентом с последующей обработкой аммиаком, и функционализированный полимер, содержащий функциональные группы вдоль полимерной цепи, где полимер включает растворный бутадиен-стирольный каучук (БСК), а функциональные группы БСК полимера включают карбоксильные или гидроксильные функциональные группы.

11. Композиция по п. 1 или 2, где функциональные группы БСК полимера являются карбоксильными функциональными группами, а поверхностно модифицированный технический углерод имеет поверхность, обработанную окислением с образованием кислородсодержащих функциональных групп так, что карбоксильные функциональные группы вдоль полимерной цепи взаимодействуют с кислородсодержащими функциональными группами на поверхностно модифицированном окисленном техническом углероде с образованием полярно-полярной или межмолекулярной водородной связи.

12. Композиция по п. 1 или 2, где функциональные группы БСК полимера являются карбоксильными функциональными группами, поверхностно модифицированный

технический углерод имеет поверхность, модифицированную окислением/хлорированием и обработанную амином/аммиаком, и содержит аминосодержащие функциональные группы, причем карбоксильные функциональные группы вдоль полимерной цепи связаны с аминосодержащими функциональными группами на поверхности,
5 обработанной окислением/хлорированием и амином/аммиаком, в результате кислотно-основных взаимодействий.

13. Композиция по п. 1 или 2, где функциональные группы БСК полимера являются карбоксильными функциональными группами, поверхностно модифицированный
10 технический углерод является обработанным окислением/хлорированием и амином/аммиаком техническим углеродом, содержащим аминосодержащие функциональные группы, и карбоксильные функциональные группы вдоль полимерной цепи и кислородсодержащие функциональные группы связаны с аминосодержащими функциональными группами на поверхности технического углерода, обработанного
15 окислением/хлорированием и амином/аммиаком, в результате полярно-полярной или межмолекулярной водородной связи или в результате кислотно-основных взаимодействий.

14. Композиция компаунда по п. 1, где бутадиен-стирольный каучук выбран из группы, состоящей из смесей бутадиен-стирольного каучука и бутадиенового каучука, природного каучука и этилен-пропилендиенового мономера каучука.

15. Композиция компаунда по п. 2, где поверхностно модифицированный технический углерод получают в результате печного, канального и лампового процесса получения.

16. Композиция компаунда по любому из пп. 1-6, 8-10, в которой функционализированный полимер является функционализированным эластомером.

17. Композиция компаунда по любому из пп. 1-6, 8-10, где шины являются шинами
25 для пассажирских, грузовых и гоночных автомобилей.

18. Способ получения композиции компаунда для шин, состоящей из поверхностно модифицированного технического углерода и функционализированного полимера, содержащего функциональные группы вдоль полимерной цепи, где функционализированный полимер включает растворный бутадиен-стирольный каучук,
30 а функциональные группы БСК полимера включают карбоксильные или гидроксильные функциональные группы, в котором осуществляют реакционное смешение компонентов и реакционное смешение проводят в резиносмесителе так, что компаунд находится при повышенной температуре в течение определенного промежутка времени.

19. Способ по п. 18, где компоненты смешивают таким образом, что взаимодействие
35 технического углерод-эластомер возрастает за счет взаимодействия между функциональными группами эластомера вдоль основной полимерной цепи и поверхностно модифицированным техническим углеродом; или где компоненты смешивают таким образом, что взаимодействие технического углерод-эластомер возрастает за счет полярного взаимодействия между функциональными карбоксильными
40 группами полимера и поверхностно модифицированным техническим углеродом, где модификация поверхности осуществляется окислительными агентами; или где компоненты смешивают таким образом, что взаимодействие технического углерод-эластомер возрастает за счет кислотно-основного - взаимодействия между функциональными карбоксильными группами полимера и поверхностно
45 модифицированным техническим углеродом, где модификация поверхности осуществляется окислительными агентами с последующей обработкой соединениями на основе аминов; или где компоненты смешивают таким образом, что взаимодействие технического углерод-эластомер возрастает за счет кислотно-основного взаимодействия

между функциональными карбоксильными группами полимера и поверхностно модифицированным техническим углеродом, причем модификация поверхности осуществляется хлорированием поверхности с последующей обработкой аммиаком.

5 20. Способ по п. 18, где повышенное взаимодействие технический углерод-эластомер и реакционное смешение снижают взаимодействие наполнитель-наполнитель и
повышают взаимодействие наполнитель-эластомер и приводят к получению содержащей
технический углерод резиновой смеси на основе растворного БСК с низким гистерезисом
и низким сопротивлением качению по сравнению с резиновыми смесями, содержащими
10 только диоксид кремния; или приводят к получению содержащей технический углерод
резиновой смеси на основе растворного БСК с улучшенным сцеплением с влажной
дорогой по сравнению с резиновыми смесями, содержащими только диоксид кремния;
или приводят к получению содержащей технический углерод резиновой смеси на основе
растворного БСК с отличным сопротивлением истиранию по DIN, значительно лучше,
чем для резиновых смесей, содержащих только диоксид кремния.

15 21. Способ по п. 18, где поверхностно модифицированный технический углерод
обработан пероксидом или озоном, что приводит к окислению поверхности полярными,
кислородсодержащими функциональными группами; или поверхностно
модифицированный технический углерод обработан окисляющим агентом с
последующей обработкой соединением на основе диамина, что приводит к введению
20 аминных функциональных групп; или поверхностно модифицированный технический
углерод обработан хлорирующим агентом с последующей обработкой аммиаком, что
приводит к введению аминных функциональных групп, при этом
функционализированный полимер с функциональными группами вдоль полимерной
цепи представляет собой растворный БСК, содержащий карбоксильные функциональные
25 группы.

30

35

40

45

Таблица 1

Рецептура испытательной смеси
на основе растворного БСК

Ингредиент	масс. ч.
Первая стадия*	
Переменная 1 БСКр	125
Переменная 2 наполнитель	84
Переменная 3 модификатор	0 или 6
Sindex 790	6
Оксид цинка	2,5
Вторая стадия*	
Стеариновая кислота	1,0
Santoflex 6PPD	2,0
Микрокристаллический воск SP 89	1,0
Конечная стадия	
Сера	1,4
ЦБС	1,7
дог	0,2, 2,0

Состав резиновой смеси

Таблица 2

	VSL 5025-2	PBR 4003	Silica 65	Silica 70
BUNA VSL 5025-2	89,4		89,4	96,3
PBR 4003 STNO 4622L		89,4		
BUNA CB 24	35	35	35	30
VIVATEC 500	7	7	11,9	10
СТЕАРИНОВАЯ КИСЛОТА	2	2	2	2
VULKANOX 4020/LG	2	2	2	2
VULKANOX HS/LG	2	2	2	2
ТЕХНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД N 234	75	75		
ОКСИД ЦИНКА	4	4	4	4
ANTILUX 654	2,5	2,5	2,5	2,5
ТЕХНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД N 375			7	7
ULTRASIL 7000 GR			90	90
AFLUX 37 (GE 1837)			3	3
SI 69			7,2	7,2
VULKACIT D/EG-C			2,2	2,2
VULKACIT NZ/EGC	1,5	1,5	1,6	1,6
СЕРА	1,9	1,9	1,6	1,6

Таблица 3

Режимы нормального и реакционного смешения

Нормальное смешение	Реакционное смешение
<p>Первая стадия Минисмеситель 45°C, 77 об/мин мин сек</p> <p>0:00 s-SBR (VSL-5025-2) 1:00 ZnO, ½ масло, 1/2 СВ 2:30 ½ масло, 1/2 СВ 4:00 Выгрузка</p> <p>9.00 Выгрузка</p> <p>Вторая стадия Минисмеситель 45°C 60 об/мин мин сек</p> <p>0:00 ½ MB, SA, 6PPD, воск , ½ MB 4:00 Выгрузка</p> <p>7:00 Выгрузка .3</p> <p>Конечная стадия Минисмеситель 45°C, 20 об/мин</p> <p>Пропуск через вальцы до образования шкурки, введение серы, ЦБС, ДФГ, пропуск шкурки шесть раз 30 сек и срезание шкурки с вальцов</p>	<p>Первая стадия Минисмеситель 95°C, 85 об/мин мин сек</p> <p>0.00 s-SBR (PBR-4003) 1:00 ZnO, ½ масло, 1/2 СВ 2:30 ½ масло, 1/2 СВ</p> <p>Переменная Выгрузка регулировка об/мин для поддержания постоянной температуры смешения между 150-160°C в течение 3 минут - Всего приблизительно 8 минут</p> <p>Вторая стадия Минисмеситель 90°C, 85 об/мин мин сек</p> <p>0:00 ½ MB, SA, 6PPD, воск , ½ MB</p> <p>Переменная Выгрузка, регулировка об/мин для поддержания постоянной температуры смешения между 150-160°C в течение 3 минут - Всего приблизительно 6 минут</p> <p>Конечная стадия Минисмеситель 45°C, 20 об/мин</p> <p>Пропуск через вальцы до образования шкурки, введение серы, ЦБС, ДФГ, пропуск шкурки шесть раз, 30 сек и срезание шкурки с вальцов</p>

Таблица 4

Удельная поверхность (NSA) и структурность (OAN) технического углерода

Марка	NSA, м ² /г	OAN, см ³ /100 г
N234	120	124
N134	134	128
N115	136	115
CD2115	179	127

Таблица 5

Полимеры и коммерческие и поверхностно модифицированные типы технического углерода

А#	Продукт	Описание
A-51887	Маслоподненный БСК растворный	Lanxess Buna VSL 5025-2 (регулярный полимер)
A-51778	Маслонаполненный БСК растворный	Lanxess Buna VSL VP PBR-4003 (функциональный полимер)
A-43776	Стандартный N234	Контрольный от Columbian
A-51801	Озонированный N234	A-43776, Озонированный 5,5 часов, 9/24/08
A-52672	Озонированный N234	A-43776, Озонированный 2,5 часа, 2/12/09
A-52796	Озонированный N234	A-43776, Озонированный 1,0 часа, 2/25/09
Λ-52519	Пероксидный N234	A-43776, Обработанный пероксидом при 35%, 1/22/09
Λ-52517	Аминный N234	A-51801, Обработанный амином при pH 8
Λ-52518	Аминный N234	A-51801, Обработанный амином при pH 10
Λ-53173	Озонированный N134	A-52946, Озонированный 5,5 часов, 4/23/09
Λ-53172	Озонированный N115	A-52941, Озонированный 5,5 часов, 4/24/09
Λ-53174	Озонированный CD2115	A-44046, Озонированный 5,5 часов, 4/22/09
A-51877	Диоксид кремния	Z1165 (осажденный)

Таблица 6

Типичные свойства поверхности функциональных типов технического углерода

	Марка	Описание	Летучие	Влага	pH	Термометрический титр, мкал/г
A-43776	N234	Контрольный	2.1	0.7	6.8	451
A-52424	N234	Окисленный	6.8	3.6	1.6	7735
Λ-52481	N234	Обработанный амином	5.2	0.9	5.6	1988

Таблица 7

Переменные резиновой смеси

1. Полимер	2 Наполнитель	3. Модификатор	4. Тип смешения
RP: Регулярный SSBR VSL-5025-2	N234, N134, N115, CD2115	Нет	Нормальное (N)
FP: Функциональный SSBR PBR-4003	N234-О (Озонированный) N234-Р (Обработанный пероксидом) N234-А (Обработанный амином) N343 N343-О (Озонированный) Диоксид кремния	Si69	Реакционное (R)

Таблица 8

Смесь №		1	2	3	4	5	6	7
Технический углерод	N234	N234	N234	N234	N234	N234	N234	Диоксид кремния
Полимер	VSL 5025-2	PBR4003	PBR4003	PBR4003	PBR4003	PBR4003	PBR4003	VSL 5025-2
Обработка ТУ	Нет	Нет	Пероксид	Озон (1 час)	Озон (2,5 часа)	Озон (5 часа)	Озон (5 часа)	Нет
Модификация	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Si69
Тип смещения	Нормальное	Нормальное	Реакционное	Реакционное	Реакционное	Реакционное	Реакционное	Реакционное
MDR @165°C	Мотор	30'	30'	30'	30'	30'	30'	60'
M _{тп} крутящий момент	дНм	3.2	3.1	2.8	2.7	2.8	2.8	2.9
Max крутящий момент	дНм	15.6	15.2	13.4	13.3	13.5	13.2	15.6
Max-Min крутящий момент	дНм	12.4	12	10.6	10.6	10.7	10.3	12.7
t ₃₁ (подвулканизация)	мин	1.7	1.6	2	1.9	1.9	2.1	2.5
T ₅₀	мин	2.8	3.1	3.4	3.7	5.6	6.7	9
T ₉₉	мин	8.1	4	11.8	13.5	16.9	20	40
Твердость	по Shore A	72.7	75.5	71.1	71.9	71.9	71.9	66.3
Прочность при растяжении								
Напряжение при растяжении 100%	МПа	4	4.7	4.6	4.8	4.9	5	4.2
Напряжение при растяжении 200%	МПа	10.2	11.8	11.7	12.2	12.4	12.3	15.4
Напряжение при растяжении 300%	МПа	15.7	---	---	---	---	---	---
Предел прочности при разрыве	МПа	16.7	15.9	15.7	17	16.7	15.8	16.9
Относительное удлинение	%	330	280	270	290	270	260	210
Эластичность по отскоку	%	12.1	13.1	13.7	14.1	14.5	14.6	14.2
Динамические свойства								
Сопротивление качению								
Tan Delta Max	75 °C	0.306	0.274	0.248	0.232	0.203	0.188	0.063
Tan Delta, нормализованный		100	90	81	76	66	61	21
Сцепление с влажной дорогой								
Tan Delta	-5°C	1.18	1.18	1.23	1.21	1.20	1.23	1.57
Tan Delta, нормализованный		100	100	104	103	102	104	133
Эффект Пейна								
ΔG' (0.8 to 80% ptp)	МПа	5.91	4.33	3.47	3.67	2.59	2.54	0.37
ΔG' нормализованный	МПа	100	83	67	60	58	59	17

Таблица 9

Смесь №		1	2	3	4	5	6	7
Технический углерод	N234	N234	N234	N234	N234	N234	N234	Диоксид кремния
Полимер	VSL 5025-2	PBR4003	PBR4003	PBR4003	PBR4003	PBR4003	PBR4003	VSL 5025-2
Обработка ТУ	Нет	Нет	Пероксид	Озон (5,5 часа)	Амин, pH=8	Амин, pH=10	Амин, pH=10	Нет
Модификация	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Si69
Тип смещения	Нормальное	Нормальное	Реакционное	Реакционное	Реакционное	Реакционное	Реакционное	Реакционное
MDR @165°C	Мотор	30'	30'	30'	30'	30'	30'	60'
M _{тп} крутящий момент	дНм	3.2	3.1	2.8	2.8	2.8	2.8	2.9
Max крутящий момент	дНм	15.6	15.2	13.4	13.2	12.9	13.1	15.6
Max-Min крутящий момент	дНм	12.4	12	10.6	10.3	10.1	10.3	12.7
t ₃₁ (подвулканизация)	мин	1.7	1.6	2	2.1	1.9	1.8	2.5
T ₅₀	мин	2.8	3.1	3.4	6.7	4.4	3.7	9
T ₉₉	мин	8.1	9	11.8	20	15.7	14.3	40
Твердость	по Shore A	72.7	75.5	71.1	71.9	71.1	69.7	66.3
Прочность при растяжении								
Напряжение при растяжении 100%	МПа	4	4.7	4.6	5	4.8	4.4	4.2
Напряжение при растяжении 200%	МПа	10.2	11.8	11.7	12.3	12.3	11.8	15.4
Напряжение при растяжении 300%	МПа	15.7	---	---	---	---	---	---
Предел прочности при разрыве	МПа	16.7	15.9	15.7	15.8	17.1	16.2	16.9
Относительное удлинение	%	330	280	270	260	280	270	210
Эластичность по отскоку	%	12.1	13.1	13.7	14.6	14.5	14.7	14.2
Динамические свойства								
Сопротивление качению								
Tan Delta Max	75 °C	0.306	0.274	0.248	0.188	0.202	0.188	0.063
Tan Delta, нормализованный		100	90	81	61	66	61	21
Сцепление с влажной дорогой								
Tan Delta нормализованный	-5°C	1.18	1.18	1.23	1.23	1.25	1.26	1.57
Tan Delta,		100	100	104	104	106	107	133
Эффект Пейна								
ΔG' (0.8 to 80% ptp)	МПа	5.91	4.33	3.47	2.54	2.55	2.26	0.37
ΔG' нормализованный	МПа	100	83	67	59	43	38	17

Таблица 10

Смесь №		1	2	3	4	5	6	7
Технический углерод		N234	N134	N234	N134	N115	CD2115	Диоксид кремния
Полимер		VSL 5025-2	VSL 5025-2	PBR4003	PBR4003	PBR4003	PBR4003	VSL 5025-2
Обработка ТУ		Нет	Нет	Озон (5,5 час)	Озон (5,5 час)	Озон (5,5 час)	Озон (5,5 час)	Нет
Модификация		Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Si69
Тип смешения		Нормальное	Нормальное	Реакционное	Реакционное	Реакционное	Реакционное	Реакционное
Подвулканизация по Муни								
ML (L3) @ 121°C	мин	13,0	12,8	16,1	14,5	13,2	15,3	19,8
ML (L5) @ 121°C	мин	13,4	15,3	20,1	16,5	15,1	17,3	22,2
Вязкость по Муни								
ML 1+4 @ 100°C	EM	88,3	97,1	69	114	107	200	100
MDR 165°C								
Мин крутящий момент	дНм	4,2	4,8	2,4	4,7	4,2	5,5	4,8
Мак крутящий момент	дНм	11,7	20,0	12,2	12,5	18,6	19,7	25,9
Мак-Мин крутящий момент	дНм	7,5	15,2	9,8	7,9	14,4	14,2	21,1
t ₅ (подвулканизация)	мин	1,8	1,3	1,8	1,9	1,2	1,2	0,7
t ₅₀	мин	2,9	2,3	3,2	6,4	2,9	5,0	2,8
t ₉₀	мин	10,9	8,6	12,2	20,3	12,4	17,6	14,0
Твердость	по Шору А	77,3	74,5	69,3	74,7	72,7	76,1	69,5
Прочность при растяжении								
Напряжение при растяжении 100%	МПа	5,8	3,9	4,2	5,5	4,4	5,3	3,3
Напряжение при растяжении 200%	МПа	10,5	10	10,9	13,1	11,1	11,3	10,2
Напряжение при растяжении 300%	МПа	—	14,5	—	—	—	—	—
Предел прочности при разрыве	МПа	13,9	15,3	16,1	14,8	15	11,3	14,6
Относительное удлинение	%	210	303	278	221	252	176	260
Эластичность по отскоку								
	%	12,6	12,6	14,3	15,8	14	14,1	12,9
Динамические свойства								
Сопротивление качению								
Tan Delta Max	75°C	0,342	0,394	0,172	0,211	0,211	0,205	0,139
Tan Delta нормализованный		100	114	50	62	62	60	40
Сцепление с влажной дорогой								
Tan Delta	-5°C	1,14	1,07	1,21	1,2	1,14	1,11	1,28
Tan Delta нормализованный		100	79	106	105	100	97	112
Эффект Пейве								
ΔG' 0,8-50	МПа	7,46	10,38	1,86	4,63	3,90	4,40	2,65
ΔG' нормализованный		100	139	25	62	52	59	36

Таблица 11

Зависимости напряжение-деформация для сравнительных смесей и по изобретению на основе комбинации БСК/БК

Смесь №		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Технический углерод		N234	N234	N234	N234	N234	N234	N234	N234	N234	Ultrasil 7000GR	Ultrasil 7000GR
Полимер, БСК		VSL 5025-2	PBR 4003	VSL 5025-2	PBR 4003	VSL 5025-2	PBR 4003	VSL 5025-2	PBR 4003	VSL 5025-2	VSL 5025-2 (65)	VSL 5025-2 (70)
Полимер, БК		BUNA CR24	BUNA CR24	BUNA CR24	BUNA CR24	BUNA CR24	BUNA CR24	BUNA CR24	BUNA CR24	BUNA CR24	BUNA CR24	BUNA CR24
Модификация ТУ		Нет	Нет	Амин, pH=8	Амин, pH=8	Озон 5,5 час	Озон 5,5 час	Озон 5,5 час	Озон 5,5 час	Нет	Нет	Нет
Модификатор		Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Si69	Si69
Тип смешения		Нормальное	Нормальное	Реакционное	Реакционное	Реакционное	Реакционное	Реакционное	Реакционное	Нормальное	Реакционное	Реакционное
S10	МПа	0,7	0,6	0,7	0,7	0,8	0,7	0,7	0,5	0,7	0,6	0,6
S25	МПа	1,1	1,1	1,1	1,1	1,2	1,3	1,1	1,1	1,1	1	1
S50	МПа	1,6	1,6	1,6	1,7	1,8	2	1,6	1,6	1,5	1,4	1,4
S100	МПа	2,7	2,9	2,8	3,1	3,1	3,6	2,7	3	2,7	2,6	2,5
S300	МПа	13	14,5	12,6	14,5	13,7	15,5	11,1	13,8	13,1	11,5	12,4
E при P среднее	%	449	422	457	450	417	393	477	413	416	437	393
Напряжение среднее	МПа	20,7	21,4	20,2	22,9	19,9	20,5	19,5	19,7	19,1	18,9	17,4

Таблица 12

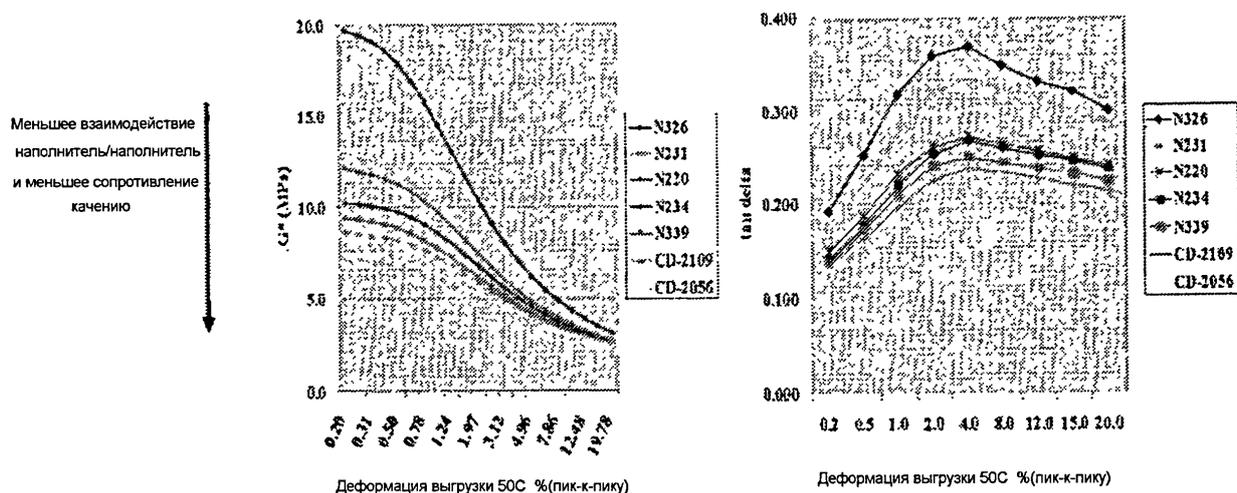
Динамические свойства резин на основе сравнительных смесей и по изобретению на основе комбинации БСК/БК

Смесь №		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Технический углерод		N234	N234	N234	N234	N234	N234	N234	N234	N234	Ultrasil 7000GR	Ultrasil 7000GR
Полимер, БСК		VSL-5025-2	PBR 4003	VSL-5025-2	PBR 4003	VSL-5025-2	PBR 4003	VSL-5025-2	PBR 4003	VSL-5025-2	VSL-5025-2 (65)	VSL-5025-2 (70)
Полимер, БК		BUNA CR24	BUNA CR24	BUNA CR24	BUNA CR24	BUNA CR24	BUNA CR24	BUNA CR24	BUNA CR24	BUNA CR24	BUNA CR24	BUNA CR24
Модификация TV		Нет	Нет	Амин, pH=8	Амин, pH=8	Озон 5,5 час	Озон 5,5 час	Озон 5,5 час	Озон 5,5 час	Нет	Нет	Нет
Модификатор		Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	S169	S169
Тип смещения		Нормальное	Нормальное	Реакционное	Реакционное	Реакционное	Реакционное	Реакционное	Реакционное	Нормальное	Реакционное	Реакционное
Данные при колебании амплитуды (60 °C, 1 Гц)												
G* (0,5%)	МПа	3,59	3,11	3,68	2,94	4,22	3,1	3,64	2,63	4,13	2,79	2,87
G* -15%	МПа	1,28	1,22	1,3	1,23	1,47	1,34	1,35	1,27	1,36	1,2	1,22
tan d (max)		0,264	0,248	0,281	0,233	0,252	0,215	0,246	0,203	0,273	0,175	0,177
Данные при колебании температуры (10 Гц, 1 Кмин-1)												
E* (0 °C)	МПа	63,5	62,8	63,3	69,7	57,5	58,6	47,5	38,4	60,4	43,5	
E* (0 °C)	МПа	13,0	15,9	12,7	15,8	11,8	14,4	10,2	11,7	12,8	11,5	
E* (0 °C)	МПа	64,8	64,9	64,6	61,7	58,7	58,4	48,5	40,1	61,8	45,0	
tan d (0 °C)		0,205	0,253	0,201	0,284	0,204	0,254	0,215	0,304	0,212	0,263	
E* (23 °C)	МПа	35,5	32,3	37,9	29,7	34,0	30,1	27,0	19,0	34,3	23,8	
E* (23 °C)	МПа	6,2	6,3	6,4	5,5	5,7	5,3	4,5	3,5	6,2	4,4	
E* (23 °C)	МПа	36,0	32,9	38,4	30,2	34,5	30,5	27,4	19,3	34,9	24,2	
tan d (23 °C)		0,175	0,194	0,169	0,186	0,167	0,178	0,168	0,19	0,181	0,184	
E* (60 °C)	МПа	18,4	15,9	20,5	15,0	19,1	15,7	14,6	9,8	17,7	12,8	
E* (60 °C)	МПа	2,5	2,3	2,7	1,9	2,3	1,8	1,7	1,1	2,6	1,4	
E* (60 °C)	МПа	18,6	16,0	20,7	15,1	19,2	15,8	14,7	9,8	17,9	12,9	
tan d (60 °C)		0,137	0,143	0,131	0,124	0,122	0,116	0,119	0,115	0,145	0,111	

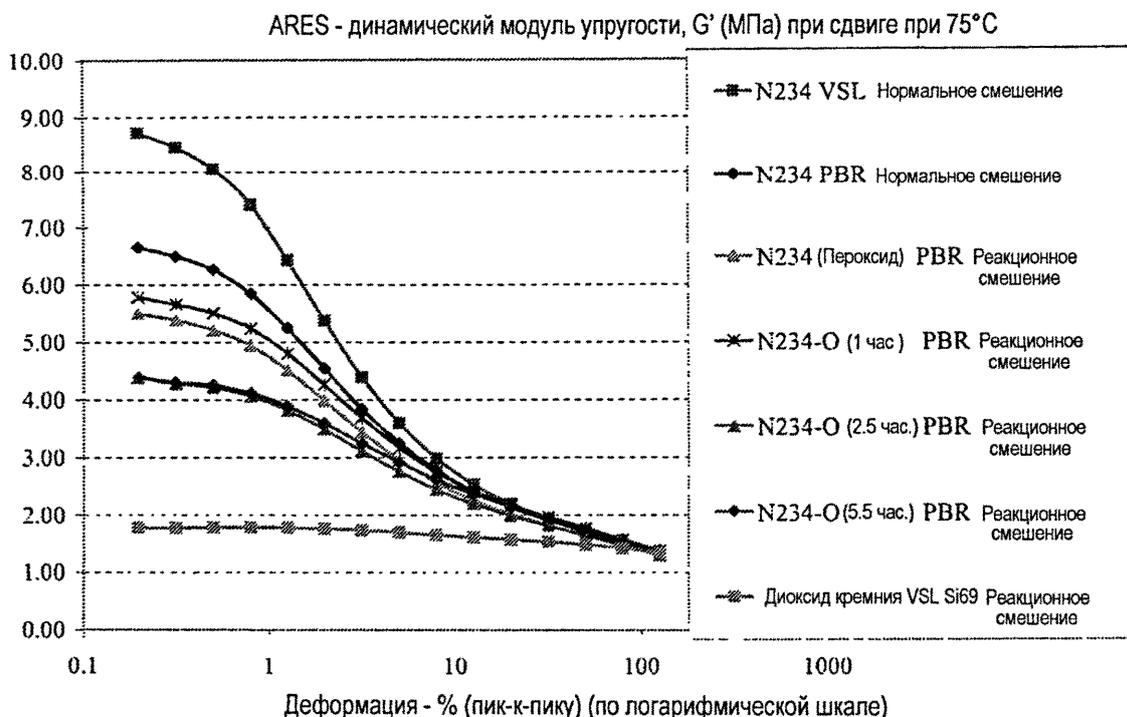
Таблица 13

Истирание, твердость, эластичность по отскоку для резин на основе сравнительных смесей и по изобретению из комбинации БСК/БК

	Истирание (мм³)	Твердость по Шору А		Эластичность по отскоку (%)																																																					
		@23 °C	@60 °C	@23 °C	@60 °C																																																				
VSL 5025-2 N234 Смесь 1	65	65	59	28	44																																																				
VSL 5025-2 N234 rpt Смесь 9	70	67	57	28	43																																																				
N234 O3 + Amine																																																									
VSL 5025-2 Смесь 3	75	66	59	28	43																																																				
N234 O3																																																									
VSL 5025-2 Смесь 5	70	67	61	29	46																																																				
VSL 5025-2 оптимизированная Смесь 7	74	65	56	31	49																																																				
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th rowspan="2"></th> <th rowspan="2">Истирание (мм³)</th> <th colspan="2">Твердость по Шору А</th> <th colspan="2">Эластичность по отскоку (%)</th> </tr> <tr> <th>@23 °C</th> <th>@60 °C</th> <th>@23 °C</th> <th>@60 °C</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>VSL 5025-2 Диоксид кремния 65 масс. SSBR Смесь 10</td> <td>82</td> <td>63</td> <td>56</td> <td>33</td> <td>55</td> </tr> <tr> <td>PBR 4003 N234 Смесь 2</td> <td>72</td> <td>66</td> <td>60</td> <td>27</td> <td>45</td> </tr> <tr> <td colspan="6">N234 O3 + Amine</td> </tr> <tr> <td>PBR 4003 Смесь 4</td> <td>71</td> <td>67</td> <td>59</td> <td>28</td> <td>47</td> </tr> <tr> <td colspan="6">N234 O3</td> </tr> <tr> <td>PBR 4003 Смесь 6</td> <td>69</td> <td>68</td> <td>60</td> <td>30</td> <td>51</td> </tr> <tr> <td>PBR 4003 оптимизированная Смесь 8</td> <td>69</td> <td>64</td> <td>56</td> <td>33</td> <td>54</td> </tr> </tbody> </table>							Истирание (мм³)	Твердость по Шору А		Эластичность по отскоку (%)		@23 °C	@60 °C	@23 °C	@60 °C	VSL 5025-2 Диоксид кремния 65 масс. SSBR Смесь 10	82	63	56	33	55	PBR 4003 N234 Смесь 2	72	66	60	27	45	N234 O3 + Amine						PBR 4003 Смесь 4	71	67	59	28	47	N234 O3						PBR 4003 Смесь 6	69	68	60	30	51	PBR 4003 оптимизированная Смесь 8	69	64	56	33	54
	Истирание (мм³)	Твердость по Шору А		Эластичность по отскоку (%)																																																					
		@23 °C	@60 °C	@23 °C	@60 °C																																																				
VSL 5025-2 Диоксид кремния 65 масс. SSBR Смесь 10	82	63	56	33	55																																																				
PBR 4003 N234 Смесь 2	72	66	60	27	45																																																				
N234 O3 + Amine																																																									
PBR 4003 Смесь 4	71	67	59	28	47																																																				
N234 O3																																																									
PBR 4003 Смесь 6	69	68	60	30	51																																																				
PBR 4003 оптимизированная Смесь 8	69	64	56	33	54																																																				



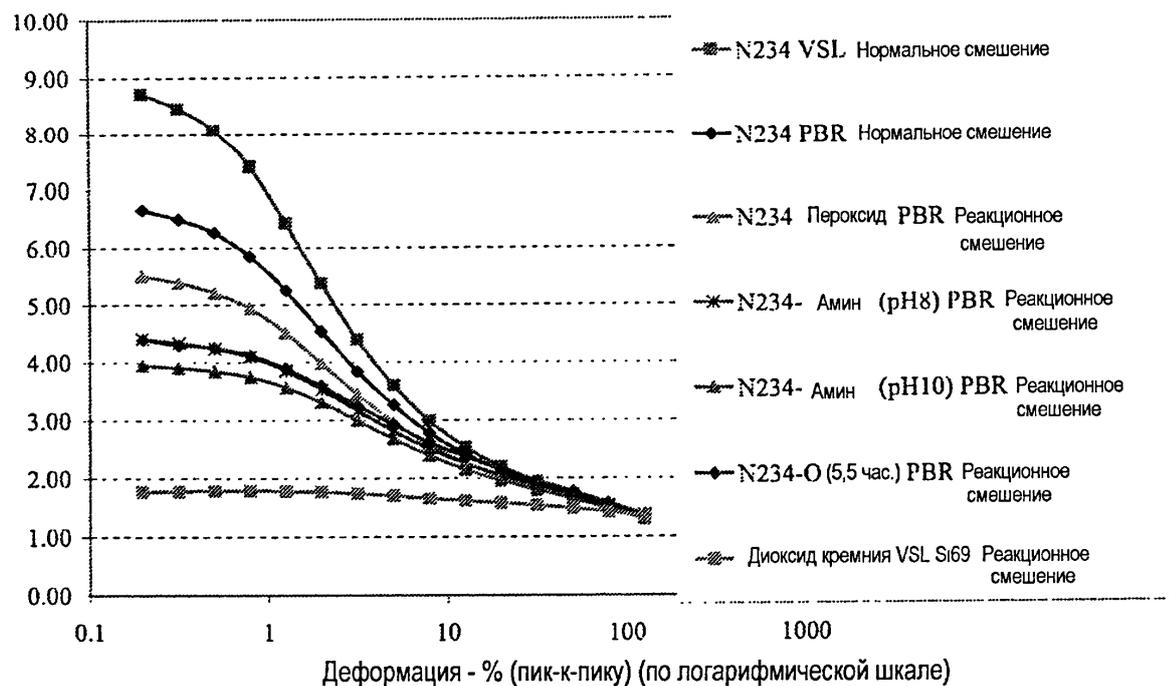
Эффект Пейна и соответствующие изменения тангенса дельта для широкого ряда технического углерода в системе на основе нормального (не функционального) каучука
 Фиг.1



Снижение эффекта Пейна для N234 пероксидной и озонной модификации (в течение различных промежутков времени) в функциональном BUNA VSL VP PBR-4003 и необработанного N234 в контрольной и наполненной диоксидом кремния смеси на основе нормального BUNA VSL 5052-2 (смеси с 0,2 масс. ч. ДФГ)

Фиг. 2

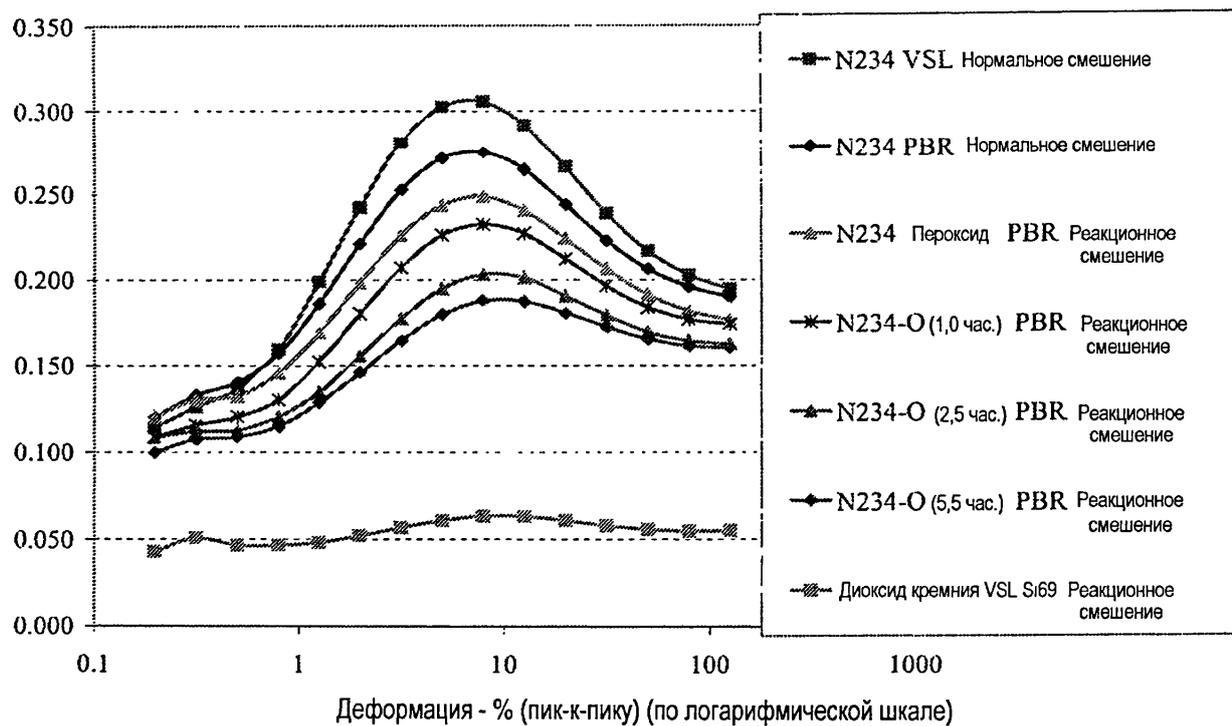
ARES - динамический модуль упругости, G' (МПа) при сдвиге при 75°C



Снижение эффекта Пейна для N234 пероксидной, озонной (5,5 часов) и аминной модификации в функциональном BUNA VSL VP PBR-4003 и необработанного N234 в сравнении с необработанным контрольным N234 и диоксидом кремния в смеси на основе нормального BUNA VSL 5052-2 (смеси с 0,2 масс. ч.ДФГ)

Фиг. 3

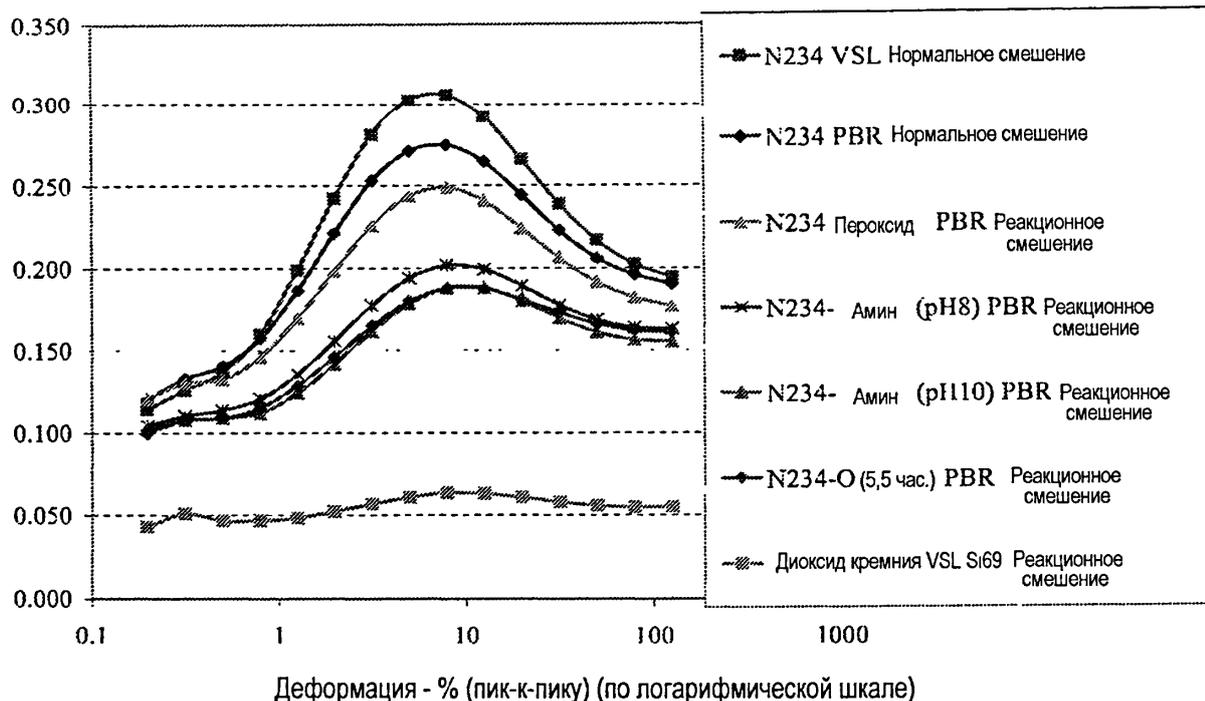
ARES - тангенс дельта при сдвиге при 75°C



Зависимость тангенса дельта от динамической деформации для N234 пероксидной и озонной модификации (в течение различных промежутков времени) в функциональном BUNA VSL VP PBR-4003 и необработанного N234 в контрольной и наполненной диоксидом кремния смеси на основе нормального BUNA VSL 5052-2 (смеси с 0,2 масс. ч. ДФГ)

Фиг. 4

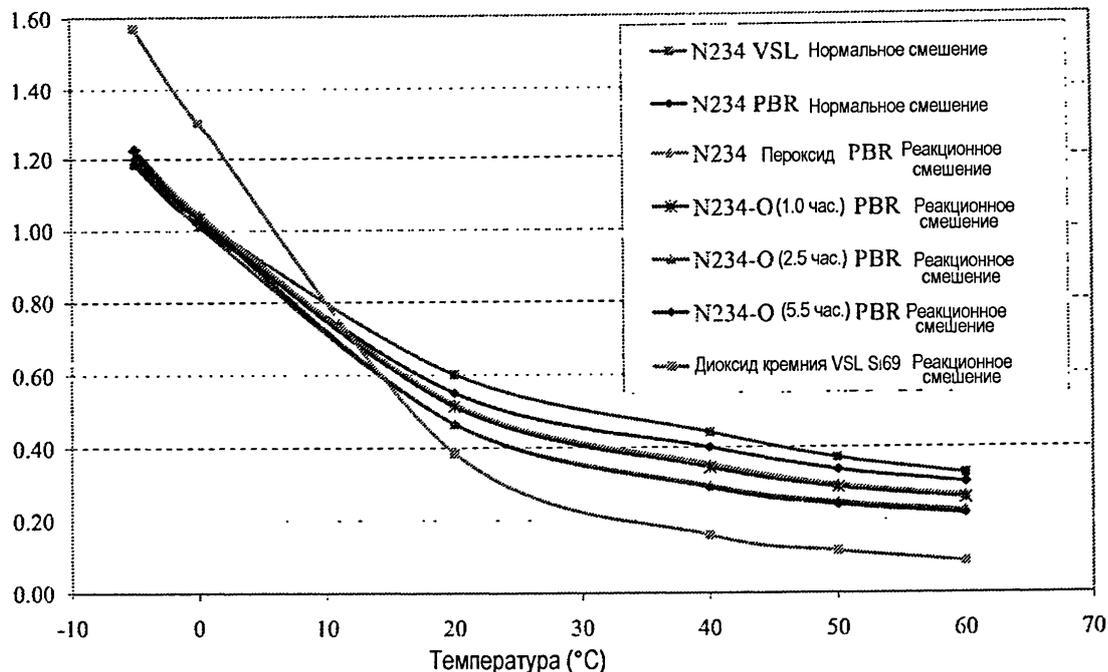
ARES - тангенс дельта при сдвиге при 75°C



Зависимость тангенса дельта от динамической деформации для N234 пероксидной, озонной и аминной модификации в функциональном BUNA VSL VP PBR-4003 и необработанного N234 в контрольной и наполненной диоксидом кремния смеси на основе нормального BUNA VSL 5052-2 (смеси с 0,2 масс. ч.ДФГ)

Фиг. 5

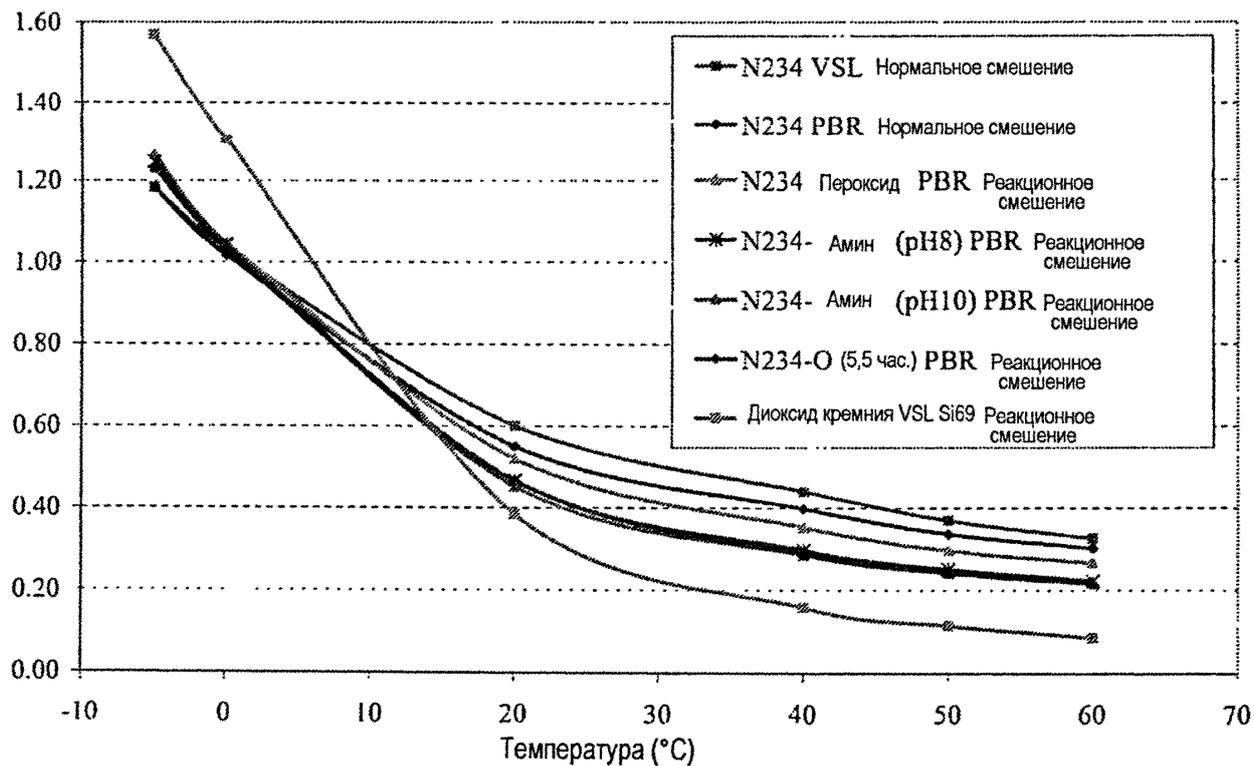
ARES - тангенс дельта в режиме температурных колебаний при сдвиге



Зависимость тангенса дельта от температуры для N234 пероксидной и озонной модификации (в течение различных промежутков времени) в функциональном BUNA VSL VP PBR-4003 и необработанного N234 в контрольной и наполненной диоксидом кремния смеси на основе нормального BUNA VSL 5052-2 (смеси с 0,2 масс. ч.ДФГ)

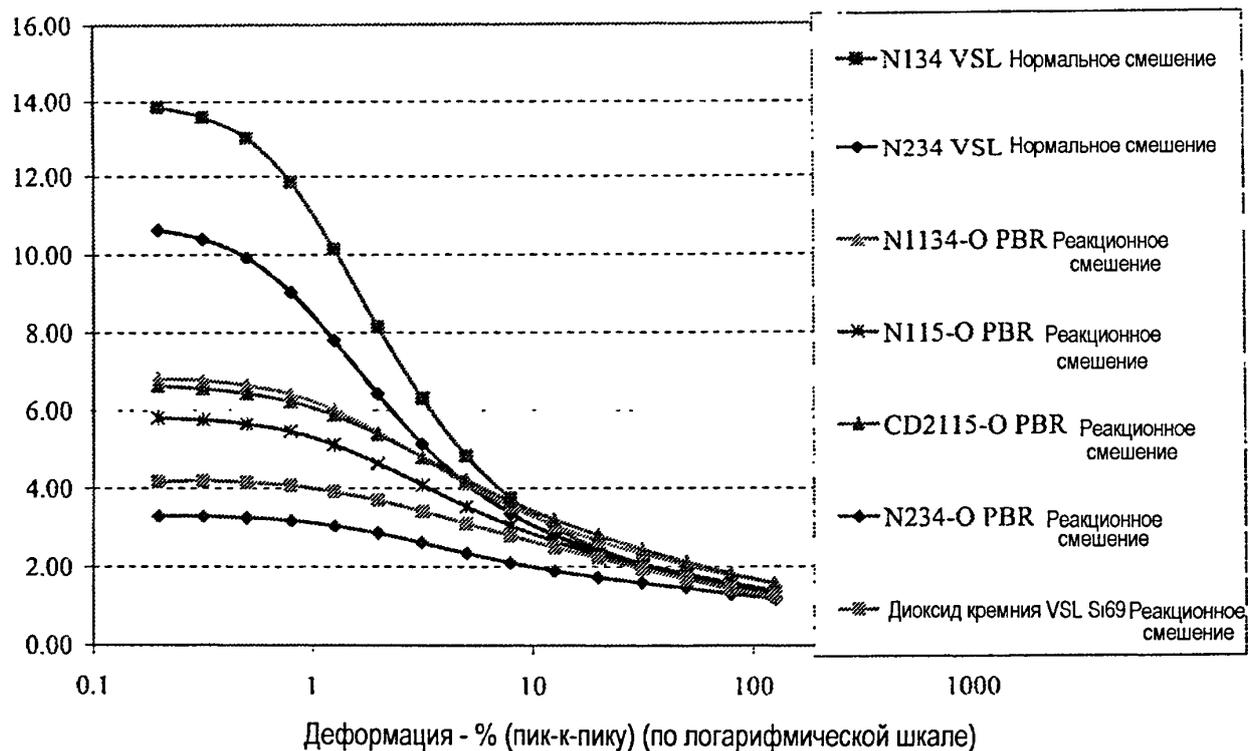
Фиг. 6

ARES - тангенс дельта в режиме температурных колебаний при сдвиге



Зависимость тангенса дельта от температуры для N234 пероксидной, озонной и аминной модификации в функциональном BUNA VSL VP PBR-4003 и необработанного N234 в контрольной и наполненной диоксидом кремния смеси на основе нормального BUNA VSL 5052-2 (смеси с 0,2 масс. ч. ДФГ)

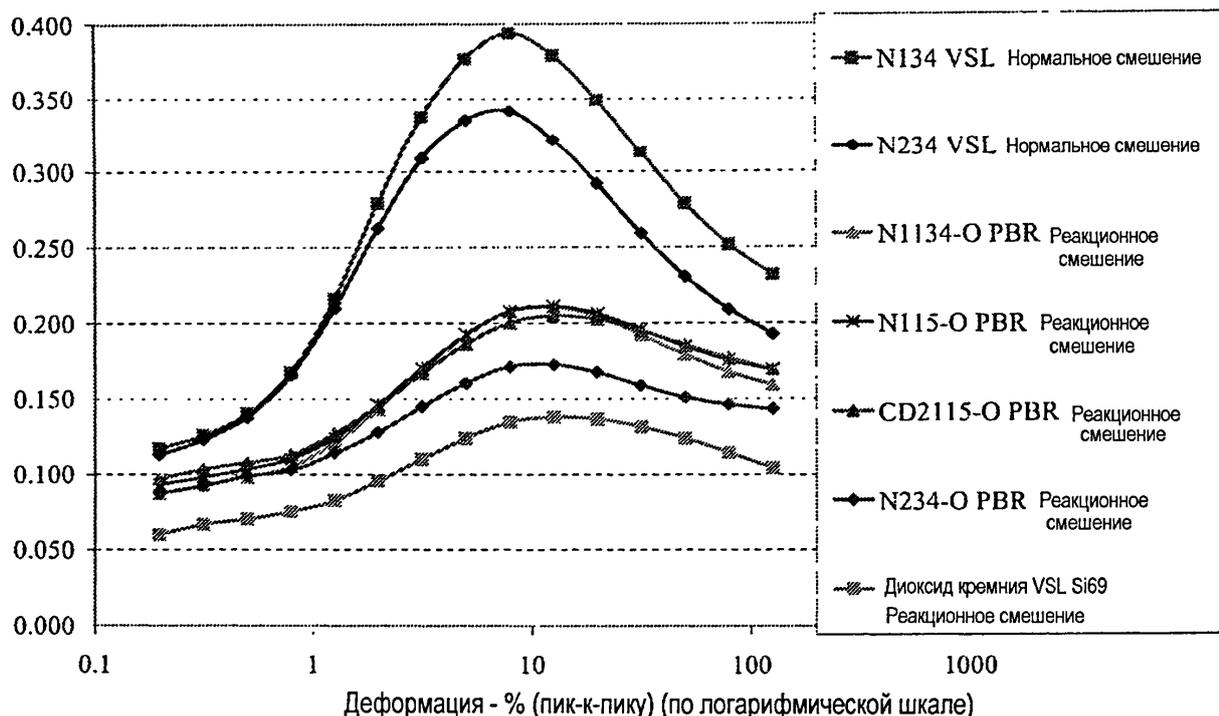
Фиг. 7

ARES - динамический модуль упругости, G' (МПа) при сдвиге при 75°C

Снижение эффекта Пейна для N234 озонной (5,5 часов) модификации и технических углеродов с более высокой удельной поверхностью (N115, N134, CD2115) в функциональном BUNA VSL VP PBR-4003 в сравнении с необработанным контрольным N234 и диоксидом кремния в смеси на основе нормального BUNA VSL 5052-2 (смеси с 2,0 масс. ч. ДФГ)

Фиг. 8

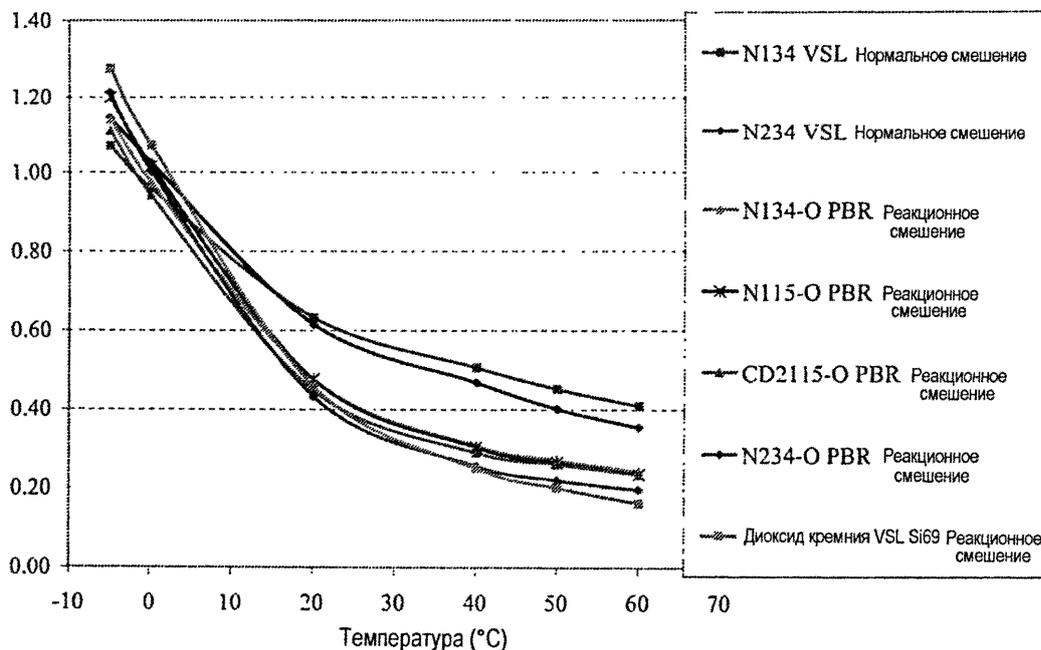
ARES - тангенс дельта при сдвиге при 75°C



Снижение тангенса дельта для N234 озонной модификации (5,5 часов) и технического углерода с более высокой удельной поверхностью (N115, N134, CD2115) в функциональном BUNA VSL VP PBR-4003 и N234 в контрольной и наполненной диоксидом кремния смеси на основе нормального BUNA VSL 5052-2 (смеси с 2,0 масс. ч.ДФГ)

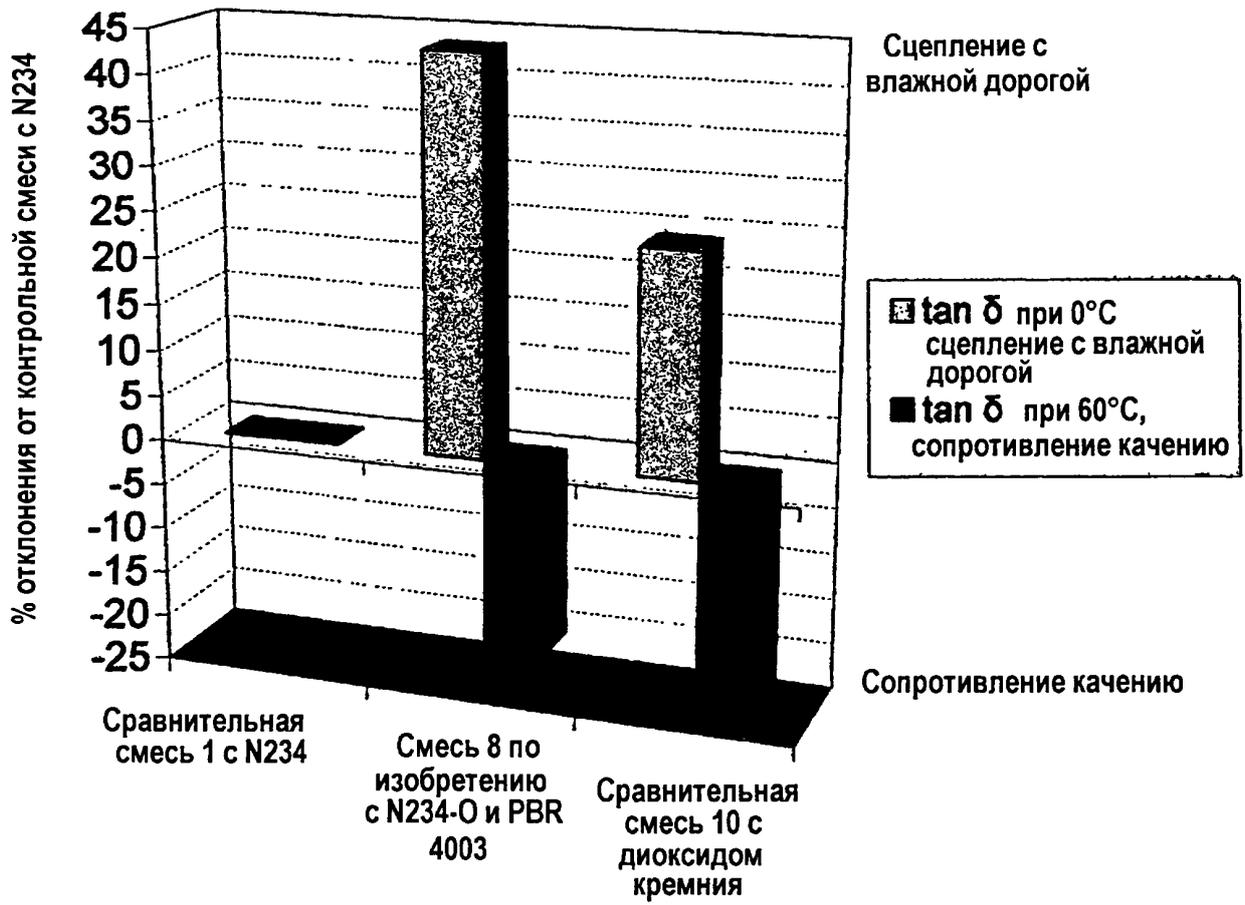
Фиг. 9

ARES - тангенс дельта в режиме температурных колебаний при сдвиге



Зависимость тангенса дельта от температуры для N234 озонной модификации и технического углерода с более высокой удельной поверхностью (N115, N134, CD2115) в функциональном BUNA VSL VP PBR-4003 и необработанного N234 в контрольной и наполненной диоксидом кремния смеси на основе нормального BUNA VSL 5052-2 (смеси с 2,0 масс. ч.ДФГ)

Фиг. 10



Фиг. 11