

УДК 678.033.2

**Ж. С. Шашок¹, Н. Р. Прокопчук¹, Е. П. Усс¹,
А. И. Свиницкий², О. С. Николаева², А. В. Хадатович²,
А. В. Крауклис³, В. А. Жданок³**

¹Белорусский государственный технологический университет

²ОАО «ГродноАзот» филиал «Завод Химволокно»

³ООО «Перспективные исследования и технологии»

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА СВОЙСТВА РЕЗИНОКОРДНЫХ СИСТЕМ

Изучено влияние дисперсий наноструктурированных углеродных материалов на прочность связи резины с текстильными кордами различных марок. В качестве объектов исследования использованы пропиточные составы для полиэфирных и полиамидных кордов, в которые вводились водные дисперсии углеродных наноматериалов производства ООО «Передовые исследования и технологии»: УД УНМ с концентрацией 5 г/л и УД «Р» с концентрацией 10 г/л. В ходе предварительных испытаний резинокордных систем выявлено, что применение модифицированного пропиточного состава способствует повышению (на 21,4%) прочности связи резины только с кордом марки 21 КНТС. Результаты расширенных испытаний по определению изменения адгезионных свойств резинокордных систем от количественного содержания наноструктурированных углеродных материалов показали, что в случае применения дисперсий наноматериалов в пропиточном составе для ткани кордной полиэфирной марки 18 ПДУ использование только 125 мл/л дисперсии УД УНМ и 25 мл/л УД «Р» оказывает положительное влияние на показатель прочности связи резины с кордом, так как при этом увеличивается степень покрытия на 15% и прочность связи на 11,3–16,0% в условиях паровоздушного старения. Таким образом, использование наноструктурированных углеродных материалов в пропиточных составах для повышения адгезионных свойств резинокордных систем целесообразно при условии наличия стабильного качественного исходного продукта и установлении конкретных параметров концентрации нанодобавки в пропиточном составе для определенного типа корда при условии корректировки содержания основных компонентов в составе пропитки.

Ключевые слова: наноструктурированный материал, пропиточный состав, текстильный корд, резинокордный образец, прочность связи резины с кордом.

**Zh. S. Shashok¹, N. R. Prokopchuk¹, E. P. Uss¹,
A. I. Svintsitsky², O. S. Nikolaeva², A. V. Khadatovich²,
A. V. Krauklis³, V. A. Zhdanok³**

¹Belarusian State Technological University

²JSC “GrodnoAzot” Branch “Khimvolokno Plant”

³LLD “Advanced Research and Technology”

RESEARCH OF INFLUENCE OF NANOSTRUCTURED CARBON MATERIALS ON PROPERTIES OF RUBBER-CORD SYSTEMS

The effect of dispersions of nanostructured carbon materials on the bonding strength between rubber and textile cords of various types has been studied. Impregnating compounds for polyester and polyamide cords were used as objects of study. Water dispersions of carbon nanomaterials produced by LLD “Advanced Research and Technology” were introduced into impregnating compositions with concentration UD UNM of 5 g/l and UD “P” of 10 g/l. During the preliminary tests of rubber-cord systems it has been established that the use of modified impregnating composition allows to increase (by 21.4%) the bonding strength between rubber and only cord of type 21 KNTS. Using 125 ml/l of UD UNM dispersion and 25 ml / l of UD “P” in the impregnating composition for polyester cord type 18 PDU increases the coverage of cord by 15% and bonding strength by 11.3–16.0% in conditions of vapor-air aging. Thus, the use of nanostructured carbon materials in impregnating compositions to improve the adhesion properties of rubber-cord systems is advisable in the case of stable high-quality starting product and the determination of specific concentration parameters of nano-additives in the impregnating composition for a certain type of cord, when adjusting the content of the main components in this composition.

Key words: nanostructured material, impregnating composition, textile cord, rubber-cord sample, bonding strength between rubber and cord.

Введение. Работоспособность резинокордной системы определяется комплексом химических, физических и механических процессов, происходящих в области контакта дублируемых поверхностей. Главенствующую роль при этом играет химическое и молекулярное взаимодействие между текстильным кордом и резиной, для увеличения которого необходимо применение адгезивов и веществ с активными функциональными группами [1].

Между активными группами волокнообразующих полимеров, адгезива и резины устанавливается взаимодействие, определяющее прочность связи в системе, прочность пленки адгезива и граничного слоя резины. При этом существенную роль играет процесс взаимодиффузии высоко- и низкомолекулярных веществ из волокна, адгезива и резины в граничные области. Происходит также диффузия полимеров адгезива в обкладочную резину. При этом скорость диффузии определяется как молекулярной массой полимера адгезива, так и его совместимостью с полимером обкладочной резины [2].

Зоны контакта резина – адгезив и адгезив – корд характеризуются значительной неоднородностью, наличием микродефектов на разных уровнях и ослабленных мест. На поверхности корда имеются участки, не покрытые адгезивом, а в пленке адгезива – трещины, обусловленные усадочными напряжениями. Кроме того, в граничных областях резинокордной системы могут быть посторонние включения вследствие плохого диспергирования ингредиентов, а также адсорбированные пары, газы, пленки жира [1, 2].

Таким образом, в граничных областях резинокордной системы наряду с установлением тесного контакта между активными компонентами корда и адгезива, адгезива и резины формируются дефекты и слабые граничные слои. Локальные перенапряжения, возникающие в дефектах нагружений резинокордной системы, вызывают разрыв менее прочных лабильных связей. Это приводит к диссипации механической энергии, релаксации напряжений, что уменьшает нагрузку на прочные связи и, следовательно, способствует стабилизации дефектов. Важную роль играет топография межфазных связей. Если они распределяются более равномерно в граничной области, можно ожидать и более равномерного распределения напряжений при нагружении резинокордной системы и, следовательно, большей прочности связи корда с резиной [2].

В связи с этим для дальнейшего повышения прочности связи текстильного корда с резиной необходимо применение более активных компонентов адгезива с функциональными груп-

пами и адгезионноактивных модификаторов резин, способных к образованию как прочных (ковалентных), так и лабильных (ониевых и водородных) связей с волокнообразующими полимерами и резиной. Активность и концентрация функциональных групп в адгезиве и резине должны быть оптимизированы в зависимости от адгезионных свойств корда и требований, предъявляемых к изделиям. При этом синтез более активных адгезивов по сравнению с существующими предпочтительнее, чем применение новых, более активных и, следовательно, более дорогих модификаторов резин, так как расход адгезива на одно изделие значительно меньше. Использование новых адгезионноактивных модификаторов резин в ближайшее время вряд ли целесообразно. По-видимому, будет развиваться тенденция к применению более дешевых специализированных модификаторов, имеющих средство к электродонорным группам адгезива [3].

Основная часть. Целью работы являлось определение влияния отечественных наноструктурированных углеродных материалов на прочность связи резины с текстильным кордом.

Пропиточные составы изготавливались в условиях центральной лаборатории ОАО «Гродно Азот» филиал «Завод Химволокно» и предназначались для пропитки различных видов кордов. Наноструктурированные углеродные материалы были представлены в виде водных дисперсий и непосредственно вводились в готовый пропиточный состав.

Для проведения испытаний в лабораторию филиала «Завод Химволокно» были предоставлены образцы водных дисперсий углеродных наноматериалов производства ООО «Передовые исследования и технологии»:

– УД УНМ с концентрацией 5 г/л (ТУ ВУ 690654933.001-2011);

– УД «Р» с концентрацией 10 г/л (ТУ ВУ 691460594.005-2017).

Определение прочности адгезионного соединения корд – резина необходимо для разработки способов крепления корда к резине, прогнозирования работоспособности армированных резиновых изделий, в частности шин, оценки адгезионной способности армирующих материалов. Прочность связи корда с резиной определяют в статических условиях – при однократном нагружении системы до разрушения, и динамических – при воздействии многократных циклических деформаций [2].

Наибольшее распространение получили статические методы определения прочности связи корда с резиной, основанные на извлечении нити корда из блока резины и фиксации величины необходимого для этого усилия. В СНГ

широко применяется Н-метод (ГОСТ 14863-69 и ГОСТ 23785.7-89).

Недостатком этого метода является повышенная деформация резины и, следовательно, концентрация напряжений в граничной области резины у прорези держателя. Вследствие этого зависимость усилия, требующегося для выдергивания нити, от ее длины, находящейся в контакте с резиной, не является линейной, а само усилие в значительной степени определяется упругими свойствами резины и уменьшается с увеличением ширины прорези.

Лабораторная пропитка проводилась на полиэфирных (18 ПДУ) и полиамидных (30 КНТС, 21 КНТС) кордах. Результаты предварительных испытаний резинокордных образцов представлены в табл. 1.

Согласно полученным данным, выявлено, что на полиэфирном корде при использовании модифицированного пропиточного состава не наблюдается увеличения адгезионных свойств в сравнении с серийно используемым. Аналогичные результаты получены и при тестировании капроновых кордов. Исключение составили только испытания на корде 21 КНТС, проведенные с добавлением в пропиточный состав водной дисперсии углеродных наноматериалов УД УНМ с концентрацией 10 г/л (в соотношении к общему объему пропиточного состава). В данном случае прочность связи резины с кордом увеличилась на 21,4%. Однако при пропитке кордов других марок данный результат не подтверждается.

С целью установления зависимостей изменения адгезионных свойств резинокордных систем от количественного содержания наноструктурированных углеродных материалов в пропиточных составах были проведены расширенные лабораторные испытания по определению прочности резины с кордом.

В связи с этим была проведена лабораторная пропитка нитей ткани кордной (суровой) марки 18 ПДУ составом с добавлением водных дис-

персий углеродных наноматериалов. Для нити контроля использовался пропиточный состав по действующей на предприятии рецептуре для полиэфирных кордов. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Из представленных данных видно, что введение наноструктурированных углеродных материалов в пропиточный состав оказывает неоднозначное влияние на адгезионные свойства резинокордных систем. Результаты Н-test показали, что введение исследуемых наноматериалов во всех дозировках не приводит к повышению связи резины с кордом (изменение показателя находится в пределах до +3,2%), при этом применение 50 мл/л УД УНМ и 75 мл/л УД «Р» в пропиточных составах вызывает уменьшение показателя прочности связи на 5,4–6,5%. Сравнительный анализ результатов испытаний Peel-test показал, что наноматериалы не ухудшают степень покрытия (для всех образцов 100%), но при этом оказывают некоторое влияние на межслоевую прочность скрепления материалов. В данном случае для составов, содержащих УД УНМ, за исключением 25 мл/л, значение прочности связи с резиной уменьшается всего на 0,6–2,9%, а для систем с УД «Р» при введении 25 мл/л показатель прочности связи с резиной увеличивается на 7,0%; при использовании 50 мл/л данный показатель одинаков по сравнению с контрольным образцом и уменьшается на 3,5% при введении 75 мл/л дисперсии.

Определение адгезионных свойств резинокордных систем после паровоздушного старения показало, что применение водной дисперсии УД УНМ в количествах 75 и 125 мл/л позволяет повысить прочность связи резины с полиэфирным кордом на 12,2–16,0%, а в случае УД «Р» увеличение составляет 3,2–11,3%. Следует отметить, что для образцов с УД «Р» в количествах 25 мл/л и 50 мл/л степень покрытия несколько выше (75%) по сравнению с контрольным образцом (50%).

Таблица 1

Результаты испытаний резинокордных образцов (метод «Н-test»)

Показатель	Контроль (min–max)	УД УНМ		УД «Р»	
		10 г/л (min–max)	100 г/л (min–max)	10 г/л (min–max)	100 г/л (min–max)
Прочность связи с резиной, Н	18 ПДУ				
	197,8 (183,8–205,3)	190,5 (176,9–199,9)	195,5 (177,3–205,3)	184,3 (168,1–205,2)	184,9 (166,9–202,0)
	21 КНТС				
	194,0 (162,2–207,7)	235,6 (206,5–235,6)	202,7 (194,4–214,9)	200,7 (194,1–211,8)	201,8 (188,6–216,1)
	30 КНТС				
	237,1 (230,5–246,0)	208,1 (196,7–219,0)	244,5 (238,7–256,4)	242,2 (219,1–255,5)	245,6 (230,0–267,2)

Таблица 2

Результаты испытаний ткани кордной полиэфирной марки 18 ПДУ

Ввод нанодобавок	Прочность связи с резиной, Н			
	H-test (min–max)	Peel-test (степень покрытия, %)	Паровоздушное старение (степень покрытия, %)	Перевулканизация (120°C – 30 мин)
Контроль Состав 20% + + 2% грильбонд	184 (163–192)	171 (100%)	150 (50%)	172 (155–182)
УД УНМ (5 г/л)				
25 мл/л	187 (161–199)	161 (100%)	110 (30–50%)	172 (143–198)
50 мл/л	174 (152–188)	170 (100%)	151 (25–35%)	174 (148–193)
75 мл/л	181 (169–196)	168 (100%)	171 (50%)	167 (137–185)
125 мл/л	189 (183–197)	166 (100%)	174 (50 %)	180 (173–187)
УД «Р» (10 г/л)				
25 мл/л	187 (161–197)	183 (100%)	167 (75%)	175 (158–187)
50 мл/л	190 (188–202)	171 (100%)	167 (75%)	178 (175–181)
75 мл/л	172 (156–187)	165 (100%)	155 (50%)	181 (173–189)

Примечание. Условия вулканизации:

– H-test – 138°C – 45 мин, резиновая смесь ОАО «Белшина»;

– Peel-test – 170°C – 10 мин, резиновая смесь ОАО «Курскрезинотехника».

Испытания резинокордных образцов, полученных в условиях «перевулканизация», показали, что введение водных дисперсий наноструктурированных углеродных материалов в пропиточный состав оказывает незначительное влияние на прочность связи резины с кордом. В данном случае использование дисперсии УД УНМ приводит к изменению показателя прочности от –2,9% до +4,7%, а в случае УД «Р» изменение составляет 1,7–5,2%.

Оценка влияния наноструктурированных углеродных материалов на прочность резинокордных систем проводилась также с использованием нитей ткани кордной (суровой) марки 21 КНТС-П. Для нити контроля применялся пропиточный состав по действующей рецептуре предприятия для полиамидных кордов.

Результаты исследований резинокордных образцов представлены в табл. 3.

Из таблицы видно, что использование водных дисперсий наноструктурированных углеродных материалов в пропиточных составах не оказывает значительного влияния на прочность связи резины с кордом 21 КНТС. В данном случае показатель адгезионных свойств, полученный по H-test для образцов с наноматериалами, изменяется в пределах от –6,0 до +2,3%; для образцов, испытанных по методике Peel-

test, изменение показателя прочности связи с резиной составило от –23,9% (УД УНМ в количестве 50 мл/л) до –4,0% (для УД «Р» в количестве 50 мл/л). Определено значительное ухудшение адгезионных свойств резинокордных систем после паровоздушного старения, прочность связи с резиной уменьшилось до 301–392 Н по сравнению с 486 Н для контрольного образца (на 38,1–19,3% соответственно). При этом испытания образцов, полученных в условиях «перевулканизация», не выявили значительных изменений адгезионных свойств в случае применения в пропиточных составах наноструктурированных углеродных материалов – изменение показателя прочности связи с резиной составило от –3,1% (с УД «Р» в количестве 50 мл/л) до +5,6% (с УД УНМ в количестве 75 мл/л).

Выводы. Введение водных дисперсий наноструктурированных углеродных материалов в пропиточные составы для нитей тканей кордных различных марок оказывает влияние на адгезионные свойства резины с армирующим материалом. При этом изменение прочностных свойств резинокордных систем зависит от типа корда, компонентного состава пропиточного раствора, типа водной дисперсии углеродных наноматериалов и количественного ее введения в пропитку.

Таблица 3

Результаты испытаний ткани кордной марки 21 КНТС

Ввод нанодобавок	Прочность связи с резиной, Н			
	H-test (min–max)	Peel-test (степень покрытия, %)	Паровоздушное старение (степень покрытия, %)	Перевулканизация (120°С – 30 мин)
Контроль Состав 15%	217 (202–225)	373 (50–60%)	486 (75–100%)	196 (179–208)
УД УНМ (5 г/л)				
25 мл/л	204 (170–225)	355 (75%)	326 (100%)	198 (159–208)
50 мл/л	220 (213–222)	284 (75–90%)	316 (50–80%)	201 (186–214)
75 мл/л	222 (213–227)	320 (75%)	392 (50–90%)	207 (190–225)
УД «Р» (10 г/л)				
25 мл/л	210 (195–218)	355 (75%)	307 (90%)	195 (185–209)
50 мл/л	215 (201–234)	358 (80 %)	346 (100%)	190 (157–205)
75 мл/л	212 (196–224)	325 (75–80%)	301 (90%)	194 (186–201)

Примечание. Условия вулканизации:

H-test – 138°С – 45 мин, резиновая смесь ОАО «Белшина»;

Peel-test – 150°С – 30 мин, резиновая смесь ОАО «Белшина».

Выявлено, что использование наноструктурированных материалов в пропиточных составах позволяет увеличить (до 21,4%) прочность связи резины с кордом только в единичных случаях и для определенного типа корда. Результаты расширенных испытаний показали, что в случае применения дисперсий наноматериалов в пропиточном составе для ткани кордной полиэфирной марки 18 ПДУ использование только 125 мл/л дисперсии УД УНМ и 25 мл/л УД «Р» оказывает положительное влияние на показатель прочности связи резины с кордом, так как при этом увеличивается степень покрытия на 15% и прочность связи на 11,3–16,0% в условиях паровоздушного старения.

Использование наноструктурированных углеродных материалов в пропиточных составах для повышения адгезионных свойств резино-кордных систем целесообразно при условии наличия стабильного качественного исходного продукта, установлении конкретных парамет-

ров концентрации нанодобавки в пропиточном составе и ее влияния на изменение адгезионной связи резины с кордом при воздействии различных агрессивных факторов. Решение указанных задач может быть достигнуто путем дополнительной функционализации наноструктурированных углеродных материалов, корректировки концентраций пропиточных составов и проведения расширенных систематизированных испытаний резинокордных образцов, что требует значительных материальных и временных затрат.

Данная работа проводилась в рамках созданной на базе УО «Белорусский государственный технологический университет» отраслевой лаборатории «Инжиниринговый центр по апробации наноматериалов в нефтехимическом и промышленном комплексах» по реализации совместных научно-исследовательских работ с предприятиями концерна «Белнефтехим».

Литература

1. Пичугин А. М. *Материаловедческие аспекты создания шинных резин*: науч. издание. М.: Машиностроение, 2008. 383 с.
2. Шмурак И. Л. *Шинный корд и технология его обработки*. М.: НИИШП, 2007. 220 с.
3. Шмурак И. Л. *Шинный корд и его обработка в начале XXI века (обзор)* // Каучук и резина. 2016. № 1. С. 34–38.

References

1. Pichugin A. M. *Materialovedcheskiye aspekty sozdaniya shinnykh rezin* [Material science aspects of creation of tire rubber]. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 2008. 383 p.
2. Shmurak I. L. *Shinnyy kord i tekhnologiya ego obrabotki* [Tire cord and processing technology]. Moscow, NIISHP Publ., 2007. 220 p.

3. Shmurak I. L. Tire cord and its treatment at the beginning of the XXI century (review). *Kauchuk i rezina* [Kauchuk and rubber], 2016, no. 1, pp. 34–38 (In Russian).

Информация об авторах

Шашок Жанна Станиславовна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shashok@belstu.by

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.com

Усс Елена Петровна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: uss@belstu.by

Свиницкий Андрей Иванович – начальник управления качеством. ОАО «ГродноАзот» филиал «Завод Химволокно» (230026, г. Гродно, ул. Славинского, 4, Республика Беларусь). E-mail: osf@grodno-khim.by

Николаева Ольга Сергеевна – начальник центральной лаборатории. ОАО «ГродноАзот» филиал «Завод Химволокно» (230026, г. Гродно, ул. Славинского, 4, Республика Беларусь). E-mail: clo@grodno-khim.by

Хадатович Анна Витальевна – начальник исследовательской лаборатории физико-механических исследований. ОАО «ГродноАзот» филиал «Завод Химволокно» (230026, г. Гродно, ул. Славинского, 4, Республика Беларусь). E-mail: clo@grodno-khim.by

Крауклис Андрей Владимирович – кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией коллоидных систем. ООО «Перспективные исследования и технологии» (223058, Минская обл., Минский р-н, д. Лесковка, ул. Совхозная, д. 1, к. 4, Республика Беларусь). E-mail: avkrauklis@gmail.com

Жданок Виталий Александрович – главный инженер. ООО «Перспективные исследования и технологии» (223058, Минская обл., Минский р-н, д. Лесковка, ул. Совхозная, д. 1, к. 4., Республика Беларусь). E-mail: zhd1606@mail.ru

Information about the authors

Shasok Zhanna Stanislavovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shashok@belstu.by

Prokopchuk Nikolai Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.com

Uss Elena Petrovna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: uss@belstu.by

Svintsitsky Andrey Ivanovich – Head of the Quality Management, the Department of JSC “Grodno Azot” Branch “Khimvolokno Plant” (4, Slavinskogo str., 230026, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: osf@grodno-khim.by

Nikolayeva Olga Sergeevna – Head of the Central Laboratory. JSC “Grodno Azot” Branch “Khimvolokno Plant” (4, Slavinskogo str., 230026, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: clo@grodno-khim.by

Khadatovich Anna Vital'yevna – Head of the Research Laboratory of Physical and Mechanical Research. JSC “Grodno Azot” Branch “Khimvolokno Plant” (4, Slavinskogo str., 230026, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: clo@grodno-khim.by

Krauklis Andrey Vladimirovich – PhD (Physics and Mathematics), Head of the Laboratory of Colloidal Systems. LLD “Advanced Research and Technology” (1, building 4, Sovkhoznoyaya str., Leskovka, 223058, Minsk district, Minsk region, Republic of Belarus). Email: avkrauklis@gmail.com

Zhdanok Vitaliy Aleksandrovich – Chief engineer. LLD “Advanced Research and Technology” (1, building 4, Sovkhoznoyaya str., Leskovka, 223058, Minsk district, Minsk region, Republic of Belarus). E-mail: zhd1606@mail.ru

Поступила 03.04.2019