

УДК 678.4.019.3

Ж. С. Шашок, доцент (БГТУ); Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор (БГТУ);
А. В. Касперович, доцент (БГТУ); В. В. Мозгалев, ассистент (БГТУ)

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОВЫШЕНИЯ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ПОЛИЭФИРНЫМ КОРДОМ

Проведено исследование возможности применения комбинации модификаторов, состоящей из гексаметоксиметилмеламиновой смолы (ГМММ) и малеида Ф, в рецептуре каркасной резиновой смеси с целью повышения адгезионных свойств в системе «резина – полиэфирный корд». В результате исследований выявлено, что введение ГМММ в эластомерную композицию позволяет повысить стойкость вулканизатов к тепловому старению.

Анализ данных прочности связи резины с кордом показал, что увеличение содержания ГМММ в эластомерной композиции не обеспечивает образования достаточно прочных связей на границе раздела «адгезив – резина». В то же время исследования прочности связи резины с кордом, полученные при различных температурах, показали, что наилучший комплекс адгезионных свойств обеспечивает комбинация малеид Ф : ГМММ в соотношении 1,5 : 0,5 мас. ч.

Investigation of the possibility of applying combinations of modifiers, containing hexamethoxymethylmelaminely pitch (cymely pitch) and maleid F, in the carcass rubber formulation to improve adhesive properties in the «rubber – polyester cord» system is made. The experiments reveal that addition of cymely pitch to the elastomeric composition allows to increase vulcanizate resistance to heat aging.

The analysis of the data of bonding strength between rubber and cord has shown that cymely pitch increase in the elastomeric composition does not provide formation of strong enough linkage on the border «adhesive – rubber». Besides the study of the bonding strength between rubber and cord, obtained at various temperatures, has shown that the best set of adhesive properties is provided by a combination of maleid F : cymely pitch in the ratio 1,5 : 0,5 phr.

Введение. Современные шины должны обеспечивать высокую безопасность движения при высокой скорости, иметь стабильные габариты, повышенную износостойкость протектора и ремонтпригодность. Этим требованиям отвечают шины радиальной конструкции с металлокордом в брекером и текстильным или металлическим кордом в каркасе.

С целью снижения массы, материалоемкости изготовления таких шин разрабатываются и изготавливаются автопокрышки с уменьшенным числом слоев на основе высокопрочных текстильных кордов в каркасе. К ним относятся капроновый и анидный корд для каркаса грузовых шин, анидный и полиэфирный корд для каркаса легковых радиальных шин. Легковые радиальные шины с одним слоем анидного или полиэфирного корда в каркасе наряду с меньшей массой и материалоемкостью имеют также преимущество перед аналогичными шинами с двумя слоями вязкого корда в каркасе и диагональными по работоспособности.

Снижение количества слоев каркаса уменьшает общую поверхность контакта нитей текстильного корда с резиной и, следовательно, увеличивает сдвиговые напряжения на границе раздела.

Полиэфирный корд отличается превосходными механическими свойствами. К ним относятся – прочность при растяжении, стабильность размеров, термостабильность, более низ-

кая плотность по сравнению с вязким и полиамидным кордами [1].

Классические технические полиэфирные волокна применяются в каркасах легковых покрышек с момента внедрения этого волокна в производство. Учитывая высокую усадку волокна при воздействии температуры в процессе вулканизации необходимо после извлечения из пресс-формы подвергать стабилизации покрышки на специальных устройствах-стабилизаторах, для того, чтобы не происходило изменение формы покрышки.

Основная часть. Большинство волоконобразующих полимеров являются полярными, к ним относится и полиэфирный корд. Из-за сильной полярности их связь с полимерами обкладочных резин весьма незначительна вследствие большого различия в плотности энергии когезии [2]. Одним из эффективных путей повышения прочности связи в системе «корд – адгезив – резина» является усиление взаимодействия компонентов адгезива и каркасной резины в граничном слое, сопровождающееся образованием прочной сетки [3].

В связи с этим целью данной работы являлось исследование влияния соотношения модифицирующих добавок в рецептуре эластомерных композиций на прочность системы «шинная резина – полиэфирный корд».

Объектами исследования являлась каркасная резиновая смесь на основе комбинации каучуков НК и СКИ-3 в соотношении 50 : 50,

содержащая в качестве модификатора малеид Ф – продукт, представляющий собой композицию, состоящую из 75% метафенилендималеимида, 20% фракций C₁₇₋₂₀ и 5% пластификатора нефтенного происхождения. Малеид Ф является химическим модификатором многоцелевого назначения для резиновых смесей на основе неопределенных каучуков, используемых в производстве крупногабаритных шин и шин масового ассортимента. Его применение повышает прочность связи резинкордных систем на 20%, увеличивает устойчивость резиновых смесей к преждевременной вулканизации и термостабильность вулканизатов, позволяет получать резины с высокой усталостной прочностью, особенно после термического старения. По эффективности действия и физико-химическим свойствам находится на уровне лучших мировых аналогов [4].

В качестве исследуемой добавки использовалась гексаметоксиметилмеламиновая смола (ГМММ). Химизм процесса адгезии основан на том, что ГМММ имеет до шести оксиметильных групп, потенциальных доноров метилена для образования связи с метиленовым акцептором, например, резорцином. При нормальных условиях вулканизации эти два компонента реагируют с образованием взаимных связей в резиновой смеси, что приводит к повышению удельного напряжения и твердости [5].

ГМММ вводилась в резиновую смесь с малеидом Ф в соотношениях 0,5 : 1,5; 1,0 : 1,0; 1,5 : 0,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Образцом сравнения являлась эластомерная композиция и вулканизаты на ее основе, содержащая 2,0 мас. ч. малеида Ф.

На прочность резин оказывают существенное влияние рецептурно-технологические факторы: природа каучука, тип и содержание наполнителей и мягчителей, степень вулканизации, содержание наполнителя, время действия напряжения, условия испытаний и др.

Физико-механические показатели исследуемых резин представлены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние дозировки ГМММ на физико-механические показатели резин

Малеид Ф : ГМММ, мас. ч.	Относительное удлинение при разрыве, %	Условная прочность при растяжении, МПа
Малеид Ф - 2,0	512,6	24,6
1,5 : 0,5	471,4	22,5
1,0 : 1,0	496,7	24,4
0,5 : 1,5	480,6	23,8

Разрушение эластомеров под влиянием механических сил происходит в результате локального прекращения взаимодействия между атомами и молекулами, приводящего к разрыву, растрескиванию, раздиру и другим явлениям. Прочность является основной характеристикой конструкционных материалов и определяет сопротивление материала разрушению под влиянием механических воздействий.

При длительном хранении или эксплуатации каучуков, резин и резиновых изделий изменяются их физические, химические и механические свойства. Основной причиной таких изменений свойств является окисление каучуков и резин. Воздействие тепла, механических деформаций и присутствие катализаторов окисления активируют и ускоряют окисление каучуков и резин. В процессе эксплуатации шины в слоях каркаса и брекера развиваются повышенные температуры, что приводит к расслоению, а значит к уменьшению ходимости шин. Поэтому помимо высоких прочностных показателей шинные резины должны обладать хорошей теплостойкостью и низким теплообразованием. В связи с этим были проведены исследования по определению стойкости резин к тепловому старению при 100°C в течение 72 ч (табл. 2). Как видно из данных, представленных в табл. 2, введение гексаметоксиметилмеламиновой смолы во всех исследуемых дозировках способствует повышению теплостойкости резины. Так, наилучшие показатели коэффициента старения наблюдаются для вулканизатов, содержащих модификаторы малеид Ф : ГМММ в соотношении 1,5 : 0,5 мас. ч.

Таблица 2

Влияние дозировки ГМММ на стойкость резин к тепловому старению

Малеид Ф : ГМММ, мас. ч.	Коэф. старения по относительному удлинению при разрыве	Коэф. старения по усл. прочности при растяжении
Малеид Ф - 2,0	0,57	0,80
1,5 : 0,5	0,72	0,88
1,0 : 1,0	0,68	0,79
0,5 : 1,5	0,71	0,83

Для данной эластомерной композиции коэффициент старения по условной прочности при растяжении равен 0,72 (у образца сравнения – 0,57), а коэффициент старения по относительному удлинению при разрыве – 0,88 (образец сравнения – 0,80). Вероятно, введение гексаметоксиметилмеламиновой смолы в резиновые смеси способствует образованию в процессе

вулканизации более прочных поперечных связей, которые в меньшей степени подвержены термоокислительной деструкции.

Исследуемая резиновая смесь предназначена для изготовления основных слоев каркаса, поэтому важным аспектом является определение влияния ГМММ на прочность связи резины с полиэфирным кордом. Результаты испытаний по определению прочности связи в системе «шинная резина – полиэфирный корд» при нормальных условиях представлены в табл. 3.

Таблица 3
Влияние дозировки ГМММ на прочность связи резина – корд (при н. у.)

Малеид Ф : ГМММ, мас. ч.	Прочность связи, Н	
	18ПДУ (ОАО «Могилевхимволокно»)	8ПДУ (ОАО «Гроднохимволокно»)
Малеид Ф - 2,0	110,0	114,7
1,5 : 0,5	164,7	150,7
1,0 : 1,0	142,0	136,0
0,5 : 1,5	156,0	126,7

Из табл. 3 видно, что прочность связи в системе «шинная резина – полиэфирный корд» различается для образцов, изготовленных на различных предприятиях и составляет, при использовании в эластомерных композициях только малеида Ф, для полиэфирного корда ОАО «Могилевхимволокно» 110 Н, ОАО «Гроднохимволокно» – 114,7 Н.

Введение гексаметоксиметилмеламиновой смолы во всех дозировках приводит к увеличению прочности связи резины с кордом. Анализ результатов исследования с полиэфирным кордом, изготовленным на ОАО «Гроднохимволокно», показал, что увеличение дозировки ГМММ не приводит к повышению монолитности резинокордной системы. Так, при введении 0,5 мас. ч. смолы, прочность связи резины с кордом составляет 150,7 Н, но с дальнейшим увеличением содержания гексаметоксиметилмеламиновой смолы данный показатель уменьшается до 126,7 Н.

При испытаниях полиэфирного корда производства ОАО «Могилевхимволокно» было также выявлено, что оптимальной дозировкой ГМММ в рецептуре эластомерной композиции является 0,5 мас. ч., при этом наблюдается максимальное значение прочности связи резины с кордом – 164,7 Н.

В табл. 4 представлены результаты испытаний образцов по определению адгезионных

свойств резины с полиэфирным кордом при температуре 120°C.

Из табл. 4 видно, что для образцов, не содержащих ГМММ, значения показателя прочности связи резины с кордом несколько ниже, чем для резин с ГМММ, за исключением использования комбинации модифицирующих добавок в дозировках 0,5 мас. ч. малеид Ф и 1,5 мас. ч. ГМММ. В этом случае для системы «шинная резина – полиэфирный корд» прочность связи с кордом ОАО «Могилевхимволокно» составляет 143,3 Н, а с кордом «Гроднохимволокно» – 128,0 Н, в то время как для резин без ГМММ эти показатели 110,0 и 114,0 Н соответственно.

Таблица 4
Влияние дозировки ГМММ на прочность связи резина – корд (при 120°C)

Малеид Ф : ГМММ, мас. ч.	Прочность связи, Н	
	18ПДУ (ОАО «Могилевхимволокно»)	8ПДУ (ОАО «Гроднохимволокно»)
Малеид Ф - 2,0	124,7	102,0
1,5 : 0,5	143,3	128,0
1,0 : 1,0	133,3	112,0
0,5 : 1,5	110,7	99,3

Сравнительный анализ данных прочности связи резины с кордом, полученных при различных температурах, показал, что наилучший комплекс адгезионных свойств обеспечивает комбинация малеид Ф : ГМММ в соотношении 1,5 : 0,5 мас. ч.

Заключение. Таким образом, в результате исследований установлено, что введение ГМММ в каркасную резиновую смесь позволяет повысить стойкость вулканизатов к тепловому старению. Можно предположить, что в процессе вулканизации ГМММ, ввиду наличия функциональных групп, способствует образованию вулканизационной сетки с термически устойчивыми поперечными связями.

Анализ данных прочности связи резины с кордом показал, что увеличение содержания ГМММ в эластомерной композиции не обеспечивает образование достаточно прочных связей на границе раздела «адгезив – резина», вероятно, из-за образования межфазных связей меньшей энергии, чем при использовании только модификатора малеида Ф. В то же время введение данной модифицирующей добавки в дозировке 0,5 мас. ч. может способствовать более равномерному распределению межфазных связей в граничной области, что

может приводить к более равномерному распределению напряжений при нагружении резинокордной системы, а значит, большей прочности связи корда с резиной.

Литература

1. Шмурак, И. Л. Шинный корд и технология его обработки / И. Л. Шмурак. – М.: Науч.-тех. центр «НИИШП», 2007. – 220 с.
2. Узина, Р. В. Технология обработки корда из химических волокон в резиновой промышленности / Р. В. Узина. – М.: Химия, 1973. – 208 с.

3. Адгезионные закономерности в системе «адгезив – резина» / А. Г. Шварц [и др.] // Каучук и резина. – 1989. – № 8. – С. 23–26.

4. Каблов, В. Ф. Малеид Ф – модификатор резиновой смеси / В. Ф. Каблов, С. Н. Бондаренко, Н. В. Ушакова // Каучук и резина. – 2002. – № 4. – С. 4–7.

5. Влияние состава модифицирующей группы на стабильность прочности связи в системе «металлокорд – резина» / Ц. Б. Портной [и др.] // Каучук и резина. – 2004. – № 2. – С. 22–25.

Поступила 26.03.2010