

УДК 678.4.046.7

*Е.А. Дзюра^а, И.В. Маркова^б***КОМПЛЕКС ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В РЕЗИНОВОЛОКНИСТЫХ КОМПОЗИТАХ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИЙ АДГЕЗИЮ АРМИРУЮЩИХ ПОЛИАМИДНЫХ ВОЛОКОН К РЕЗИНЕ**^а Научно-инновационная компания «Элко», г. Днепр^б Днепропетровский национальный университет железнодорожного транспорта им. академика В. Лазаряна

Рассмотрено образование дополнительных химических связей в резиноволокнистых композитах по сравнению с резинами, модифицированными *m*-фениленбисмалеимидом, содержащими только дисперсные наполнители. Показано, что природа и содержание дисперсных наполнителей оказывает существенное влияние на прочность связи поликапроамидных волокон с резиной, содержащей этот модификатор. Прочность связи резин, содержащих *m*-фениленбисмалеимид, с поликапроамидными волокнами зависит не только от удельной поверхности наполнителей, но и от рН их водной вытяжки. Эффективность наполнителей возрастает в ряду Ультрасил VN-3<S315<БС-120<N220. Методом дифференциального термического анализа подтверждено взаимодействие *m*-фениленбисмалеимида с серой. Установлено каталитическое действие стеаратов щелочных металлов для этой реакции. В результате в резиноволокнистых композитах образуются связи: технический углерод–сера–*m*-фениленбисмалеимид–поликапроамид и технический углерод–сера–*m*-фениленбисмалеимид–эластомер. Это позволяет получать материалы с высоким уровнем прочностных и жесткостных свойств не только на основе каучуков общего назначения, но и создавать композиты на основе каучуков специального назначения, например маслостойкого бутадиен-нитрильного каучука марки СКН-40 для шевронных уплотнений.

Ключевые слова: резиноволокнистые композиты, адгезионная прочность, наполнитель, *m*-фениленбисмалеимид, Na и K соли жирных кислот.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-123-2-93-98

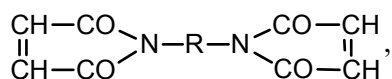
Введение

Как известно, резины представляют собой системы линейных макромолекул натурального или синтетических каучуков, сшитых химическими поперечными связями [1]. Этими связями могут быть сера в виде короткой цепи, один атом серы, углерод-углеродная связь, поливалентный органический радикал, ионный кластер или поливалентный ион металла [2].

Другим по значению компонентом резины является дисперсный наполнитель, например, технический углерод, усиливающие свойства которого объясняются образованием адсорбционных межфазных связей, или кремнекислотные наполнители в сочетании с каплинг-агентами. Последние являются бифункциональ-

ми химическими соединениями, обеспечивающими образование ковалентных межфазных связей [3].

Перспективным направлением в решении материаловедческих задач является применение в резинах коротких волокон различной природы, применяемых совместно с дисперсными наполнителями – резиноволокнистых композитов (РВК). Эффективность применения РВК на эластомерной основе определяется уровнем адгезии коротких волокон к резине [4,5]. При этом в качестве промоторов адгезии полиамидных волокон к резине могут быть применены бифункциональные соединения – бис-малеимиды (БМ) [6]:



где R – алифатический или ароматический углеводородный радикал.

Влияние (БМ) на повышение адгезионной прочности резин к поликапроамидному (ПКА) корду было установлено еще в 70-х годах прошлого века. Наиболее эффективными с этой точки зрения являются N,N'-м-фениленбисмалеимид (МФБМ), N,N'-этиленбисмалеимид (ЭБМ) и N,N'-гексаметиленбисмалеимид (ГМБМ). Представляет интерес рассмотреть образование дополнительных химических связей в РВК, содержащих МФБМ по сравнению с резинами, наполненными только дисперсными наполнителями.

Экспериментальная часть

Исследовали резины на основе ненасыщенных полиизопреновых каучуков, армированные короткими ПКА волокнами (L=5–8 мм, Ø 27 мкм). Адгезионную прочность резин определяли, используя монофиламентную ПКА нить (Ø 0,68 мм), по Н-методу (ГОСТ 14863-69). Резины, содержащие 0–60 мас. ч. дисперсных наполнителей на 100 мас.ч. каучука, модифицировали 5 мас.ч. МФБМ. Наполнителями служили технический углерод марок N220, S315, коллоидные кремнекислоты БС-120 и высокоусиливающий Ультрасил VN-3, каолин (ГОСТ 19607-74), мел (ГОСТ 12085-73). РВК изготавливали на основе натурального и нитрильного (СКН-40) каучуков.

Тепловые эффекты реакций МФБМ с тех-

ническим углеродом и серой изучали методом дифференциального термического анализа (ДТА) при скорости нагревания 2,5 град/мин.

Ранее показано, что БМ, с одной стороны, активно взаимодействуют с амидной группой ПКА твердой поверхности, а с другой – вступают в реакцию с ненасыщенными эластомерами в присутствии свободных радикалов, источниками которых являются ускорители серной вулканизации или перекисные соединения [7].

Однако, как показывают экспериментальные данные с использованием монофиламентных ПКА нитей, природа и содержание дисперсных наполнителей также может оказывать существенное влияние на прочность связи ПКА волокон с резиной, содержащей МФБМ (рис. 1).

Рост адгезионной прочности при использовании активных наполнителей можно объяснить их способностью адсорбировать сегменты эластомера, увеличивая реакционную поверхность и, тем самым, число химических связей каучук–модификатор–ПКА. Однако, если бы эта причина была единственной или главной, то при наличии в резине технического углерода N220, S315, а также кремнекислотного наполнителя Ультрасила VN-3 адгезионная прочность увеличилась бы примерно в равной степени. Фактически же получаются различные эффекты. Видимо, не менее важную роль играют химические реакции модификатора с активными группами на поверхности наполнителей.

Метод ДТА не подтвердил каких-либо химических взаимодействий технического углерода П234 с МФБМ (рис. 2). Однако малеимидные группы достаточно интенсивно реагируют с се-

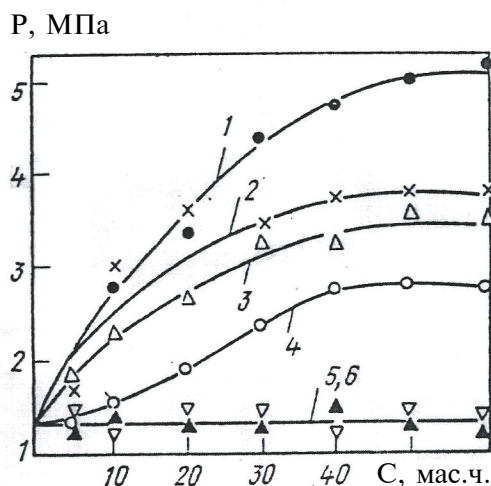


Рис. 1. Зависимость адгезионной прочности резин серной вулканизации, содержащих МФБМ, с ПКА монофиламентными нитями от типа и концентрации наполнителей: 1 – N220; 2 – БС-120; 3 – S315; 4 – Ультрасил VN-3; 5 – Мел; 6 – Каолин

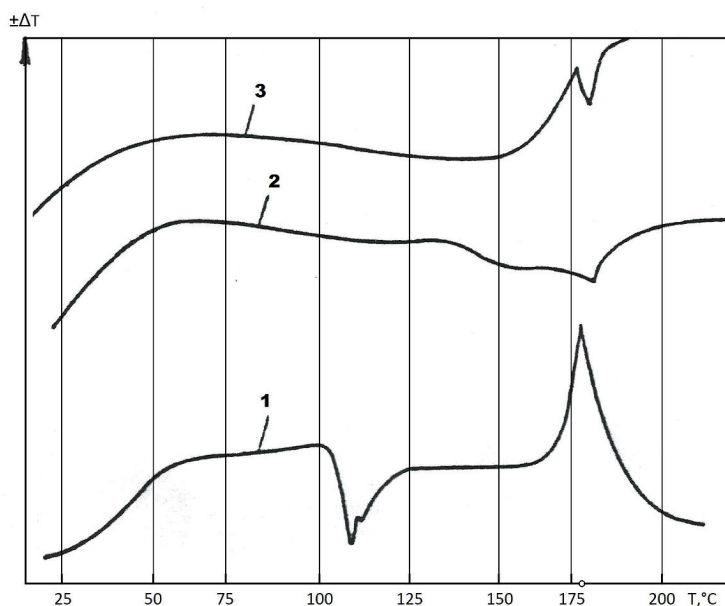
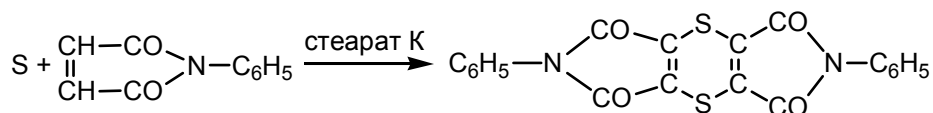


Рис. 2. Дифференциально-термический анализ смесей МФБМ: 1 – с серой; 2 – с N220; 3– с BC-120



Схема

рой (экзотермический пик на кривой 1 при температуре 178°C).

Химизм протекающих процессов был исследован на модельной реакции N-фенилмалеимида с серой. В кислой среде реакция не идет, однако при кипячении N-фенилмалеимида с серой (1:1) в изопропанол в присутствии стеарата калия был получен продукт с температурой плавления 310–312°C (схема).

Характеристики полученного продукта N,N-дифенил-диимид-дителинтетракарбоновой кислоты совпадают с аналогичными для продукта, полученного ранее из N-фенилдихлормалеимида и тиомочевины [8]. Таким образом, БМ могут образовывать связи с каучуком и функциональными группами на поверхности технического углерода через серу.

По-видимому, в системе образуются не только связи каучук–S–БМ–ПКА, но и технический углерод–S–БМ–ПКА, а в присутствии ускорителей вулканизации протекание этих реакций возможно при более низкой температуре.

Неусиливающие наполнители (мел, каолин)

практически не влияют на величины прочности связи в отличие от активных технических углеродов (N-220, S315) и дисперсных кремнекислотных наполнителей (BC-120, Ультрасил VN-3). Причем эффективность наполнителей возрастает в ряду Ультрасил VN-3 < S315 < BC-120 < N220.

Как для технического углерода, так и для кремнекислотного наполнителя адгезионное взаимодействие тем выше, чем выше pH водной вытяжки наполнителя: N-220 (pH 6–8) эффективнее S-315 (pH 3,7–5,4), а BC-120 (pH 8,0–9,5) эффективнее Ультрасила VN-3 (pH 4–5). Поэтому, добавка в композит солей жирных кислот щелочных металлов приводит к дальнейшему увеличению прочности связи резин с монофиламентной ПКА нитью (рис. 3).

Повышение адгезии ПКА к резинам, содержащим кремнекислотный наполнитель и МФБМ обусловлено, по-видимому, взаимодействием гидроксильных групп наполнителя с малеинимидами в присутствии оснований. Этот же эффект виден и на ДТА. Известно, что основания легко присоединяются к малеидам по двойной связи (присоединение по Михаэлю) [9].

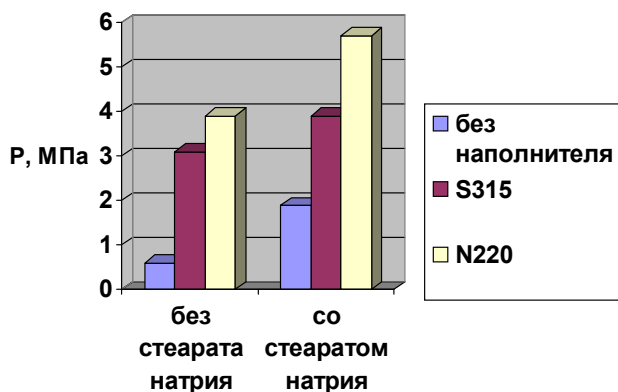


Рис. 3. Зависимость адгезионной прочности резин с ПКА монофиламентными нитями от типа наполнителя и присутствия стеарата щелочного металла

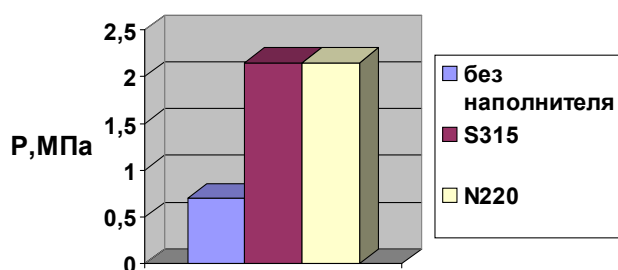


Рис. 4. Зависимость адгезионной прочности резин пероксидной вулканизации, содержащих МФБМ, с ПКА монофиламентными нитями от типа технического углерода

Небольшой эндопик на ДТА для N220 связан, по-видимому, с десорбцией летучих продуктов.

Такой характер влияния наполнителей наблюдается только для резин серной вулканизации. При перекисной вулканизации (перекись дикумила–МФБМ) никаких различий в эффективности между кислым (S315) и щелочным

(N220) углеродными наполнителями не наблюдалось, да и сам уровень прочности связи заметно ниже (рис. 4).

Многообразие связей резиновая матрица – короткие волокна позволяет создавать РВК с высокими показателями прочностных и жесткостных свойств. Использование РВК способствует также повышению теплостойкости материала и снижению теплообразования, оптимизируя гистерезисные свойства армированных резин.

Применение РВК в подпротекторном слое сверхкрупногабаритных шин позволило заметно снизить рабочую температуру изделия, продлив тем самым срок его службы [10]. Однако эта работа была направлена на получение шинных резин, поэтому в качестве полимерной матрицы использовались каучуки общего назначения (НК, СКИ и его комбинация с БСК).

Вместе с тем, каучуки специального назначения, обладающие рядом уникальных свойств, также представляют интерес для создания РВК, например, как материала для маслостойких шевронных уплотнений. Конструкции таких уплотнений в ряде случаев армируются обрезиненными техническими тканями [11]. Применение РВК существенно снижает трудоемкость изготовления шевронных уплотнений. Введение в маслостойкие резины коротких ПКА волокон ($L=5-8$ мм, $\varnothing 27$ мкм) позволяет обеспечить высокие жесткостные и прочностные характеристики материала и упрощает технологический процесс изготовления изделия (таблица).

Выводы

Эффект роста адгезионной прочности ПКА волокон с резинами определяется многообразием химических реакций БМ с ингредиентами резиновой смеси в процессе вулканизации. Это

Физико-механические свойства РВК на основе СКН-40*

Наполнители: N220, мас.ч.	50	70
ПА волокно, об%	10	10
Свойства резины с дисперсным наполнителем:		
условное напряжение при удлинении 300%, МПа	9,7	–
условная прочность при растяжении, МПа	20,7	19,0
относительное удлинение при разрыве, %	580	280
сопротивление раздиру, кН/м	–	59
Свойства РВК:		
модуль жесткости при 5% удлинении, МПа	94,0	119,3
модуль жесткости при 20% удлинении, МПа	74,7	106,2
условная прочность при растяжении, МПа	23,7	27,9
относительное удлинение при разрыве, %	43	30

Примечание: * – образцы для испытаний вулканизовали при 143°C в течение 30 мин.

способствует получению РВК, которые эффективно применяются в резинах для шин и РТИ.

Сера взаимодействует с БМ по двойным связям, при этом реакция катализируется натриевыми и калиевыми солями жирных кислот. В результате в композитах образуются не только связи: технический углерод–сера–эластомер–БМ–ПКА но и технический углерод–сера–БМ–поликапроамид и технический углерод–сера–БМ–эластомер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Большой справочник резинщика. Часть 1. Каучуки и ингредиенты* / Под ред. Резниченко С.В., Морозова Ю.Л. – Москва: Техинформ, 2012. – 735с.

2. *Каучук и резина. Наука и технология: Пер. с англ.* / Под ред. Дж. Марка, Б. Эмани, Ф. Эйрига. – Москва: Интеллект, 2011. – 324 с.

3. *Гришин Б.С. Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития.* – Казань: Изд. КНИТУ, 2016. – 419 с.

4. *Dzura E.A. Tensile strength and ultimate elongation of rubber–fibrous compositions* // Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater. – 1980. – Vol.8. – P.165-173.

5. *Sobhy M.S., Tamam M.T. The influence of fiber length and concentration on the physical properties of wheat husk fibers rubber composites* // Int. J. Polym. Sci. – 2010. Article No. 528173.

6. *Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности. Информационно-аналитическая база данных: монография. Часть 2.* – Казань: Изд. КНИТУ, 2010. – 488 с.

7. *Волченко Л.М., Дзюра Е.А., Лейкин А.Д. О взаимодействии маленимидов с полиамидами* // Высокомолекулярные соединения. – 1983. – Т.25 Б. – № 9. – С.709-712.

8. *Draber W. Synthese von 1,4-Dithiinen aus Derivaten des Maleinimids* // Chemische Berichte. – 1967. – Vol.100. – P.1559-1570.

9. *Лулукиян К.К., Агбалин С.Г. Реакция нуклеофильного присоединения к имидам малеиновой кислоты* // Арм. хим. журн. – 1987. – Т.40. – № 5. – С.296-312.

10. *Маркова И.В., Дзюра Е.А. Гистерезисные свойства и теплообразование резиноволокнистых композитов* // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – № 3. – С.59-62.

11. *Большой справочник резинщика. Часть 2. Резины и резинотехнические изделия.* / Под ред. Резниченко С.В., Морозова Ю.Л. – Москва: Техинформ, 2012. – 641 с.

Поступила в редакцию 20.11.2018

КОМПЛЕКС ХІМІЧНИХ ЗВ'ЯЗКІВ У ГУМОВОЛОКНИСТИХ КОМПОЗИТАХ, ЩО ЗАБЕЗПЕЧУЄ АДГЕЗИЮ АРМУЮЧИХ ПОЛІАМІДНИХ ВОЛОКОН ДО ГУМИ

Є.А. Дзюра, І.В. Маркова

Розглянуто утворення додаткових хімічних зв'язків в гумоволокнистих композитах в порівнянні з гумами, модифікованими м-феніленбісмалеїдом, які містять тільки дисперсні наповнювачі. Показано, що природа та вміст дисперсних наповнювачів суттєво впливає на міцність зв'язку полікапроамідних волокон з гумою, яка містить цей модифікатор. Міцність зв'язку гум, які містять м-феніленбісмалеїмід, з полікапроамідними волокнами залежить не тільки від питомої поверхні наповнювачів, але й від рН їх водної витяжки. Ефективність наповнювачів зростає в ряду Ультрасил VN-3<S315<BS-120<N220. Методом диференційного термічного аналізу підтверджена взаємодія м-феніленбісмалеїмиду з сіркою. Встановлена каталітична дія стеаратів лужних металів для цієї реакції. В результаті в гумоволокнистих композитах утворюються зв'язки: технічний вуглець–сірка–м-феніленбісмалеїмід–полікапроамід та технічний вуглець–сірка–м-феніленбісмалеїмід–еластомер. Це дозволяє отримати матеріали з високим рівнем властивостей міцності та жорсткості не тільки на основі каучуків загального призначення, але й створювати композити на основі каучуків спеціального призначення, наприклад маслостійкого бутадієн–нітрильного каучуку марки SKN-40 для шевронних ущільнень.

Ключові слова: гумоволокнисті композити, адгезійна міцність, наповнювач, м-феніленбісмалеїмід, Na та K солі жирних кислот.

COMPLEX OF CHEMICAL BONDS IN RUBBER-FIBER COMPOSITES ENSURING ADHESION OF POLYAMIDE REINFORCING FIBERS TO RUBBER

E.A. Dzura^a, I.V. Markova^{b,}*

^a *Research and Innovative Company «Elko», Dnipro, Ukraine*

^b *Dnipropetrovsk National University of Railway Transport named after Academician V. Lazaryan, Dnipro, Ukraine*

* *e-mail: markova60.i.v@gmail.com*

The formation of additional chemical bonds in rubber–fiber composites is considered and compared with rubber modified by m-phenylenebismaleimide containing only dispersed fillers. It is shown that the nature and content of dispersed fillers have a significant impact on the adhesive strength of polycapraamide fibers with rubber containing this modifier. The adhesive strength of rubbers containing m-phenylenebismaleimide with polycapraamide fibers depends not only on their specific surface of the fillers but also on the pH of their aqueous extract. The effectiveness of the fillers increases in the following series: Ultrasil VN-3<S315<BS-120<N220. The method of differential thermal analysis confirms the interaction of m-phenylenebismaleimide with sulfur. The catalytic effect of alkali metal stearates on this reaction has been established. As a result, the following bonds are formed in rubber–fiber composites: technical carbon–sulfur–m-phenylenebismaleimide–polycapraamide and technical carbon–sulfur–m-phenylenebismaleimide–elastomer. These additional bonds allow fabricating materials with a high level of strength and stiffness properties on the basis of general purpose rubbers and creating composites based on special purpose rubbers, for example, oil-resistant nitrile-butadiene rubber SKN-40 for chevron seals.

Keywords: rubber–fiber composites; adhesive strength; filler; m-phenylenebismaleimide; K and Na salts of fatty acids.

REFERENCES

1. Reznichenko S.V., Morozova Y.L., *Bol'shoi spravochnik rezinshchika. Chast' 1. Kauchuki i ingredienty* [Big reference book for specialists in rubber. Part 1. Rubbers and ingredients]. Tekhninform Publishers, Moscow, 2012. 744 p. (in Russian).
2. Mark J., Ermani B., Eirig F., *Kauchuk i rezina. Nauka i tekhnologiya* [Rubber: science and technology]. Intellekt Publishers, Moscow, 2011. 324 p. (in Russian).
3. Grishin B.S., *Teoriya i praktika usileniya elastomerov. Sostoyaniye i napravleniya razvitiya* [Theory and practice of strengthening elastomers: state and directions of development]. KNITU Publishers, Kazan', 2016. 419 p. (in Russian).
4. Dzyura E.A. Tensile strength and ultimate elongation of rubber-fibrous composites. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 1980, vol. 8, pp. 165-173.
5. Sobhy M.S., Tammam M.T. The influence of fiber length and concentration on the physical properties of wheat husk fibers rubber composites. *International Journal of Polymer Science*, 2010, article no. 528173.
6. Grishin B.S., *Materialy rezinovoi promyshlennosti. Informatsionno-analiticheskaya baza dannykh: monografiya. Chast' 2* [Materials rubber industry: information and analytical database. A monograph. Part 2]. KNITU Publishers, Kazan', 2010. 488 p. (in Russian).
7. Volchenok L.M., Dzyura E.A., Leykin A.D. *O vzaimodeistvii maleinimidov s poliamidami* [On the interaction of maleimides with polyamides]. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya*, 1983, vol. 25B, no. 9, pp. 709-712. (in Russian).
8. Draber W. Synthese von 1.4 Dithiinen aus Derivaten des Maleinimids. *Chemische Berichte*, 1967, vol. 100, pp. 1559-1570. (in German).
9. Lulukyan K.K., Agbalyan S.G. *Reaktsiya nukleofil'nogo prisoyedineniya k imidam maleinovo kisloty* [Reaction of nucleophilic addition to the imide of maleic acid]. *Armenian Chemical Journal*, 1987, vol. 40, no. 5, pp. 296-312. (in Russian).
10. Markova I.V., Dzyura E.A. *Gisterezisnye svoistva i teploobrazovanie rezinovoloknistykh kompozitov* [Hysteresis properties and heat buildup of rubber-fiber composites]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2011, no. 3, pp. 59-62. (in Russian).
11. Reznichenko S.V., Morozova Y.L., *Bol'shoi spravochnik rezinshchika. Chast' 2. Reziny i rezinotekhnicheskie izdeliya* [Big reference book for specialists in rubber. Part 2. Rubber and rubber products]. Tekhninform Publishers, Moscow, 2012. 641 p. (in Russian).