

Несмотря на огромные трудности, которые в связи с экономическим кризисом стали «спутником» нашей жизни, УНИКТИ «ДИНТЭМ» в новых экономических условиях старается быть полезным государству, и пока это удается. Поэтому в третье тысячелетие входим с уверенностью и надеждой на изменения к лучшему.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Резниковский М.М., Лукомская А.И. Механические испытания каучука и резины: Изд. 2-е, перераб. и доп. –М.: Химия, 1968. –500 с., ил.
2. Горелик Б.М. Применение резин в современном машиностроении // Резина – конструкционный материал современного машиностроения. -М.: Химия, 1967. –С. 9-31.
3. Хорольский М.С. Современное состояние и перспективы развития производства резиновых изделий технического назначения // Труды II Международного симпозиума, том 3А «Безопасность сложных систем и проблемы устойчивого развития». –Днепропетровск: Полиграфист, 1998. –С. 167-183.
4. Хорольский М.С. Перспективные разработки УНИКТИ «ДИНТЭМ» по обеспечению различных отраслей народного хозяйства изделиями из эластомеров // Вопросы химии и химической технологии. Специальный выпуск «Эластомерные композиционные материалы». –Днепропетровск, УГХТУ, 2000. -№ 4. -С. 7-13.

УДК 678.4.06

Е.А. Дзюра

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ РЕЗИН

Даний огляд присвячений впливу наповнювачів (технічного вуглецю, мінеральних і органічних наповнювачів) на теплостійкість гум. Приведені результати досліджень дозволяють сформулювати головний напрям в розробці шляхів підвищення теплостійкості гум як композитних матеріалів – наповнювачі у вигляді дисперсних часток і волокон різної природи можуть ефективно підвищувати теплостійкість гум, якщо їх застосовують в поєднанні з активними хімічними агентами, здатними зв'язувати поверхню наповнювача з еластомером.

Работоспособность шин для тяжелых грузовых автомобилей в существенной мере лимитируется теплостойкостью резин. При эксплуатации в таких шинах развиваются температуры 110-130 °С [1], что является предельным уровнем для резин на основе каучуков общего назначения – полиизопренового натурального (НК) и синтетического (СКИ-3), полибутадиенового (ПБ), бутадиен-стирольного (БСК).

Поэтому теплостойкость, а, следовательно, и долговечность резин, работающих в предельных температурных режимах, в немалой степени определяются типом наполнителя, качеством диспергирования его в каучуковой матрице, уровнем химического и физического взаимодействия с каучуком.

Под действием повышенной температуры, а также кислорода воздуха и механических напряжений в эластомерах происходит ряд химических и физических процессов (деструкция, сшивание, циклизация, десорбция стабилизаторов и пластификаторов), приводящих к изменению эксплуатационных свойств [2-7].

Термическое старение можно разделить на термоокислительное, происходящее под действием кислорода воздуха, характерное для наружных слоев шин и РТИ, а также старение в отсутствие кислорода воздуха, которому подвергаются внутренние слои указанных изделий. В качестве термостабилизаторов эластомеров, как правило, используют:

а) доноры подвижного водорода, которые в радикальных реакциях конкурируют с полимерными молекулами и образуют продукты, неспособные инициировать новые окислительные цепи;

б) инициаторы распада перекиси по гетеролитическому механизму с образованием инертных продуктов.

Однако таким стабилизирующим действием обладают не только специально вводимые в эластомеры вещества, но и некоторые традиционные ингредиенты резиновых смесей: ускорители [4], пластификаторы [8, 9, 10, с.125], наполнители [11-14].

Настоящий обзор посвящен влиянию наполнителей на теплостойкость эластомеров.

1. Технический углерод. В массивных резиновых изделиях осуществляется преимущественно анаэробный режим старения. Технический углерод в этом случае может ингибировать процессы теплового старения эластомеров, обрывая цепные реакции разложения [15]. По результатам ДТА и ТГА технический углерод существенно влияет на энергию активации и температурные интервалы реакций термоцикликации и термодеструкции каучука СКД. Энергия активации термоцикликации и температура ее максимальной скорости снижается, а энергия термораспада каучука повышается. Эта информация позволяет предположить возможность повышения теплостойкости резин, наполненных техническим углеродом за счет повышения энергии термодеструкции каучука, а также адсорбирования активных центров цепных реакций.

Косвенным показателем, характеризующим сопротивление резин тепловому старению можно считать стойкость к реверсии при вулканизации. По данным К. Шена [16], наполнение серных вулканизаторов натурального каучука техническим углеродом уменьшает их

реверсию, причем зависимость степени реверсии от содержания наполнителя имеет нелинейный характер.

Хемосорбированный на поверхности технического углерода кислород не исключает его влияния на процесс теплового разрушения резин во внутренних слоях шин. Поэтому важна оценка технического углерода как антиоксиданта в резинах.

При исследовании невулканизированных резиновых смесей было обнаружено, что технический углерод ведет себя в них как эффективный антиоксидант [17, с. 478]. Так, например, К. Швейцер [18] показал, что сопротивление старению натурального каучука при 140 °С повышается по мере увеличения содержания в нем технического углерода. Аналогичные исследования были проведены и для бутадиен-стирольного каучука [19-20]. А.С. Кузьминский с сотрудниками [21] установил, что увеличение дозировки технического углерода в бутадиен-стирольном каучуке от 10 до 50 масс.ч. приводит к резкому торможению реакции окисления. При этом уменьшается не только скорость процесса, но и, в значительной степени, предел поглощения кислорода.

Стабилизирующее действие технического углерода можно объяснить исследуя природу его поверхности. Рядом исследователей [22-25] было доказано присутствие на поверхности технического углерода фенольных, хинонных и карбоксильных групп, содержащих подвижный водород. Эти группы могут участвовать в реакциях обрыва цепи. Дж. Спакман и А. Чарльсби [26] отмечают способность технического углерода адсорбировать свободные радикалы и, тем самым, ингибировать окислительные процессы. По мнению М. Звара [27] она обусловлена наличием неспаренных электронов в ароматической структуре технического углерода. Однако Дж. Спакман [26, 28] установил, что после взаимодействия технического углерода с 1,1-дифенил-2-нитрилгидразидом и радикалами бис-азобутиронитрила число неспаренных электронов не только уменьшается, но даже увеличивается. На основании этих результатов автор предположил, что неспаренные электроны технического углерода не являются теми участками его поверхности, на которых происходит связывание свободных радикалов.

Скорее всего, ингибирующее действие технического углерода объясняется наличием подвижного водорода на его поверхности, способного обрывать цепные реакции окисления.

В работах Р. Шелтона и В. Уикхема [11], а также К. Швейцера с

сотрудниками [29] исследовалось влияние различных вулканизирующих агентов на способность технического углерода ингибировать термическое окисление вулканизатов бутадиен-стирольного каучука. Т. Грувер и К. Роллан [12] провели аналогичное исследование для резин на основе полибутадиена. Результаты, полученные для серных вулканизатов показали, что в этих системах технический углерод ускоряет окисление. Однако, для смеси того же состава, но вулканизованной перекисью наблюдался ингибирующий эффект. Ингибирующее действие технического углерода возрастало с увеличением количества хемосорбированного кислорода, особенно в виде хинонных групп. Канальный технический углерод обладает большим стабилизирующим действием, чем печной и термический в перекисных вулканизатах.

Для объяснения эффекта ускорения окисления в наполненных серных вулканизатах был проведен эксперимент по исследованию влияния технического углерода на термоокислительную стойкость резин, вулканизованных серой до и после экстракции [12, 29, 30]. В результате эксперимента было обнаружено стабилизирующее действие технического углерода в экстрагированных ацетоном или хлороформом серных вулканизатах. По мнению авторов, эластомеры, вулканизованные серой, содержат эффективный антиоксидант, возможно побочный продукт вулканизации. Этот антиоксидант взаимодействует с техническим углеродом, уменьшая стойкость наполненных резин к окислению. Таким образом, термостабилизирующее действие технического углерода зависит не столько от типа вулканизационных связей, сколько от взаимодействия с антиоксидантами, образующимися как побочные продукты вулканизации.

Ингибирующее действие технического углерода описано Р. Шелтоном [11] и связано с присутствием в эластомерах в виде примесей металлов, например сульфата железа, являющимся катализаторами окисления. Технический углерод дезактивирует эти соединения и, тем самым, препятствует процессу окисления. Известно, также, что при наполнении резин техническим углеродом уменьшается полисульфидность поперечных связей [31, 32]. Это также должно повышать термостабильность резин за счет увеличения стабильности вулканизационных сшивок.

А.С. Кузьминским [31], а также Н.Н. Лежневым [33] описана способность технического углерода адсорбировать находящиеся в вулканизате антиоксиданты и, тем самым, уменьшать их защитное

действие.

По данным К.Б. Пиотровского и З.Н. Тарасовой [4] углеродные наполнители повышают защитное действие серосодержащих антиоксидантов и уменьшают защитное действие аминов и фенолов. Рядом авторов [11, 29, 34] установлена оптимальная концентрация технического углерода в эластомере (5 масс.ч.) при которой он наиболее эффективно ингибирует окисление. Таким образом, технический углерод, вследствие химически активной поверхности, является антиоксидантом, а как адсорбент, может снижать защитное действие антиоксидантов, находящихся в составе резины.

Немаловажное влияние на термоокислительные процессы (особенно для массивных изделий) оказывает кинетика диффузии кислорода. В наполненных техническим углеродом вулканизатах на основе карбоцепных эластомеров наблюдается увеличение скорости окисления, обуславливающее возможность перехода режима окисления из кинетического в диффузионный [35]. Активация окислительного процесса в наполненных вулканизатах подтверждается и данными об ускорении химической релаксации напряжения при термическом старении резин в напряженном состоянии. Однако, это явление в значительной мере маскируется сильно выраженной зависимостью скорости релаксации напряжения вулканизатов от величины действующего напряжения, обусловленной разрушением связей наполнитель – каучук. Для ненаполненных вулканизатов такой зависимости не наблюдается [36, с. 70].

Исходя из вышеизложенного, способность технического углерода ингибировать окисление эластомеров определяется протеканием целого ряда реакций. Именно этот комплекс реакций и является причиной столь сложного и противоречивого влияния технического углерода на термическое старение эластомеров.

2. Минеральные наполнители. В резиновой промышленности широко используется целый ряд минеральных наполнителей, многие из которых способны повышать теплостойкость резин [10, 37]. Так, например, оксид цинка, хорошо известный как активатор вулканизации, применяется также и как наполнитель для получения теплостойких эластомеров [14]. В этом случае его дозировка составляет 5-40 масс.ч. С этой же целью используют оксиды магния, алюминия и дисульфид молибдена.

Повышает сопротивление тепловому старению и тонкодисперсный тальк. Им наполняют резины на основе бутадиен-стирольных ка-

учуков [38, 39].

Однако наибольший интерес среди минеральных наполнителей представляет коллоидная кремнекислота. Она является наиболее активным наполнителем этого класса и не удивительно, что именно ей посвящено большинство проводимых исследований. Как правило, диоксид кремния обеспечивает более высокую теплостойкость резин, чем технический углерод. Это относится к эластомерам на основе БСК, БНК, силиконового каучука [10]. Замена технического углерода на коллоидную кремнекислоту в резинах из НК обеспечивает увеличение коэффициента теплового старения в 1,5-2,5 раза [17, с. 384]. Однако уровень начальных показателей (прочность, модуль, износостойкость) при этом несколько снижается. Поэтому чаще оксид кремния применяют как добавку к резинам, содержащим технический углерод [40].

В условиях термического старения при сжатии, применение минеральных наполнителей нежелательно. Их использование в резинах на основе НК и полихлоропрена повышает остаточную деформацию сжатия по сравнению с вулканизатами, наполненными техническим углеродом [7]. Таким образом, при выборе наполнителя очень важно знать в каких условиях эксплуатируется данный материал.

В условиях анаэробного старения, согласно результатам ДТА и ТАГ, кремнекислотный наполнитель повышает энергию активации термоциклизации и снижает энергию активации термораспада каучука СКД.

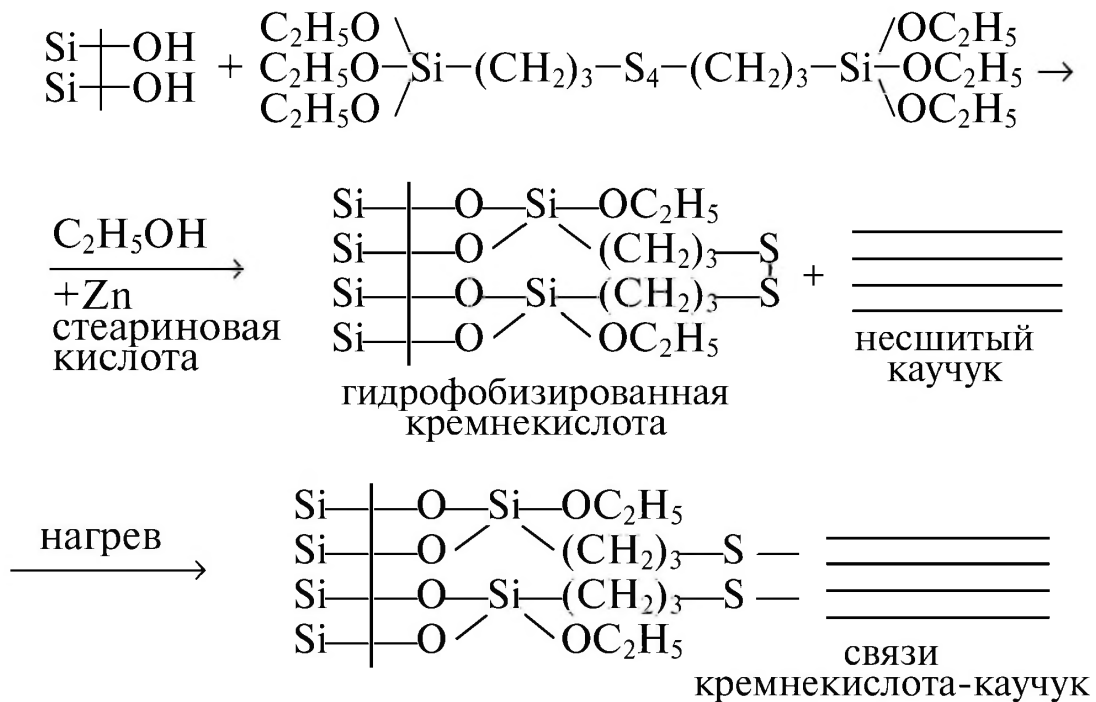
В последнее время появилось большое количество работ, посвященных модификации наполнителей, особенно минеральных с целью улучшения их свойств. В этом направлении уже достигнуты определенные успехи. Каолин, например, не является активным наполнителем. Однако, после обработки его поверхности меркапто- и алюмосиланами он приобретает способность повышать не только прочность, но и теплостойкость резин на основе БСК [12, 41]. Вулканизаты на основе НК, наполненные каолином, модифицированным γ -меркаптопропилтриэтоксисиланом, заметно превосходят аналогичные вулканизаты, содержащие двуокись кремния и активный технический углерод, по прочностным показателям после теплового старения [42]. Французской фирмой «Блан Минеро де Пари» предложен модифицированный наполнитель Аржифлекс – продукт химической прививки диамина к каолину, с аминной группировкой которого взаимодействует альдегид. Получаемый «аминопласт» прочно связан с поверх-

ностью каолина и реагирует в процессе смешения с эластомером. Комбинация его с техническим углеродом придает резинам стойкость к тепловому старению [39].

Фирмой «Дегусса» предложено для модифицирования поверхности кремнезема применять бис-1,3-триэтоксисилилпропилтетрасульфид – активный агент Si69 [43, с. 31]. Это вещество является не только модификатором поверхности кремнезема, но и вулканизирующим агентом. Его применение позволяет избежать обычной серной вулканизации, на которую двуокись кремния оказывает неблагоприятное влияние, изменяя ее кинетику и уменьшая степень образования поперечных связей. Взаимодействие Si69 с кремнекислотой происходит в две стадии.

Первая стадия гидрофобизирование поверхности кремнекислоты протекает очень быстро, однако в этой реакции участвуют только те силанольные группы, для которых нет стерических препятствий. После окончания процесса гидрофобизирования поверхности кремнезема активные для вулканизации тетрасульфидные группы Si69 атакуют каучуковую матрицу.

Цель второй реакции – расщепление тетрасульфидного мостика и последующая реакция образовавшихся «осколков» с каучуком. Эта реакция успешно протекает в присутствии ускорителя.



Вулканизационная структура, получающаяся при сшивании с помощью активного агента Si69, несомненно, коренным образом отличается от той структуры, которая образуется при применении

обычных вулканизирующих агентов (серы с ускорителем, перекисей, тиурамов и т.д.). При вулканизации обычными вулканизирующими агентами, как правило, образуются связи между макромолекулами каучука внутри каучуковой матрицы. При применении Si69 происходит образование через пропиловую группу модификатора мостика между наполнителем и каучуком. При этом на одной частице кремнезема происходит связывание двух или большего числа различных каучуковых цепей. Таким образом, при бессерной вулканизации с помощью Si69 частица кремнезема выступает как «множественный» центр сшивания, а количество связей каучук – каучук незначительно. Модифицированный таким образом кремнезем можно применять также и совместно с техническим углеродом. В этом случае во время процесса смешения происходит обычное образование связанного каучука на частице технического углерода так, что после окончания процесса сшивания одна каучуковая цепь, «исходящая» из частицы кремнезема, может пройти зону связанного каучука, а затем опять соединяется с другой частицей кремнезема. Связи кремнеземный наполнитель – каучук являются более прочными, чем какие-либо другие возможные виды связи, например, каучук – технический углерод.

Согласно последним данным фирмы «Дегусса», вулканизаты на основе каучуков общего назначения, содержащих кремнекислотный наполнитель или его смесь с техническим углеродом, а также Si69, обладают следующими положительными характеристиками: высокая стойкость к реверсии, прочность при разрыве, низкая деформация при сжатии, хорошие динамические свойства и превосходная стойкость к старению в атмосфере горячего воздуха.

Таким образом, применение минеральных наполнителей повышает теплостойкость эластомеров, а использование в сочетании с ними промоторов межфазного взаимодействия позволяет значительно увеличить данный эффект [44].

3. Органические наполнители. Одним из таких наполнителей является лигнин. Он составляет 20-30 % вещества древесины. Название лигнин охватывает разнообразные продукты, характер которых зависит не только от породы дерева, но и от конкретного процесса его переработки.

Лигнин, благодаря ароматическому строению и высокой химической активности представляет интерес для использования в рецептуре резин с целью улучшения сопротивления тепловому старению [13].

Лучшие свойства (как до, так и после старения) достигаются при наполнении лигнином каучука на стадии латекса вследствие более равномерного распределения в эластомерной матрице, обуславливающего значительное повышение межмолекулярного и химического взаимодействия лигнина с каучуком. М. Кейлен с сотрудниками показали [17, с. 428], что лигнин, полученный сульфатным методом и осажденный вместе с натуральным, бутадиен-стирольным или хлоропреновым каучуками из латексной смеси, придает вулканизатам разрывную прочность того же порядка, что и канальный технический углерод при равном наполнении. Г. Мюррей и В. Уотсон [45] показали, что лигнин придает бутадиен-стирольному каучуку стойкость к окислению и может использоваться как неокрашивающий стабилизатор.

Лигнин повышает сопротивление резин на основе НК раздиру, а для вулканизатов, наполненных коллоидной кремнекислотой, также и разрывную прочность при нормальных условиях и после старения (70 °С, 72 часа). Во всех остальных случаях прочность резин на основе НК падает, однако после старения эта разница практически исчезает. При введении лигнина в вулканизаты на основе бутадиен-стирольного каучука их прочность увеличивается до старения в 4,5 раза, а после старения (100 °С, 72 часа) в 2 раза. Рост прочностных свойств (как до, так и после старения) наблюдается в резинах на основе БСК, наполненных техническим углеродом, однако он имеет тенденцию к уменьшению при повышении активности наполнителя. Лигнин повышает также сопротивление образованию и разрастанию трещин при 70 °С бутадиен-стирольных резин, причем в гораздо большей степени, чем для вулканизатов на основе НК. Так, введение 20 масс.ч. лигнина в наполненные техническим углеродом резины из БСК позволяет уменьшить скорость образования трещин в 60 раз, а рост трещин – более чем в 100 раз. Такое резкое увеличение сопротивления образованию и росту трещин авторы объясняют способностью лигнина выравнивать локальные перенапряжения, и, тем самым, понижать их концентрацию.

Хотя стабилизирующее действие лигнина известно давно, природа этого явления не вполне ясна. Одни авторы считают, что лигнин препятствует протеканию ионных и радикальных процессов [49]. При исследовании ИК-спектров лигнино-каучукового геля было обнаружено наличие в лигнине гидроксильных, карбоксильных, а также промежуточных хиноидных структур, которые могут замедлять окис-

лительные процессы.

Интересно, что в резинах, содержащих лигнин, при старении наблюдается уменьшение концентрации свободной серы и повышение плотности поперечных связей [48]. По-видимому, в процессе изготовления резин лигнин присоединяется к цепям каучука, блокируя активные центры полимера и препятствуя сшиванию каучуковых цепей. При старении эти связи разрушаются, способствуя дальнейшему образованию серных сшивок.

В работе [50] описано влияние лигнина на резины из НК, содержащие различные вулканизирующие системы. Авторы отмечают способность лигнина не только уменьшать общее количество поперечных сшивок, но и регулировать соотношение связей различной сульфидности. Если в резинах, не содержащих лигнин, при переходе от эффективной к обычной вулканизирующей системе количество полисульфидных связей увеличивается почти в 7 раз, то для резин, содержащих лигнин, этот показатель остается практически постоянным. Таким образом, лигнинонаполненные резины характеризуются более равномерным распределением связей различной сульфидности. Это объясняет способность лигнина повышать прочность резины с обычной вулканизирующей системой после старения и с эффективной системой до старения.

Применение сухого лигнина, (в виде лигнинной муки) при непосредственном введении в резиновую смесь заметно ухудшает физико-механические свойства вулканизатов, однако существует целый ряд исследований, посвященных влиянию малых добавок (до 5 масс.ч.) сухого лигнина на свойства резин [13, с. 41-43]. Известно применение небольших количеств лигнина для замены части традиционных наполнителей (аэросила, литопола, мела и др.). При этом отмечалось некоторое улучшение сопротивления вулканизатов тепловому старению.

Для повышения усиливающей способности и стабилизирующего действия лигнина были предложены различные способы его модификации, как физической, так и химической [51-54].

Таким образом, лигнин принадлежит к числу наполнителей, повышающих стойкость вулканизатов к тепловому старению.

4. Волокнистые наполнители. Наполнение пластмасс короткими волокнами особенно асбестом, для повышения их тепло- и термостойкости широко известно [55, с. 480, 56, 57, с. 439-440, 58, с. 279, 59]. В качестве наполнителей для эластомеров короткие волокна (за

исключением асбеста) применяются сравнительно недавно, в основном для повышения жесткости, когезионной прочности и уменьшения ползучести [58, с. 297, 60-65]. Данных о теплостойкости резиноволокнистых композитов сравнительно немного. Различные авторы отмечали способность коротких волокон обеспечивать пространственную стабильность резиноволокнистых композитов в условиях повышенных температур, а также улучшать термомеханические свойства матрицы [62, 64, 66-67]. Однако теория этого явления не была разработана.

Наиболее простой и тривиальной была попытка использовать для этих целей волокна асбеста [66, 68-70]. Однако она не принесла значительного успеха из-за отсутствия прочности связи между волокнами и матрицей. В результате, волокна асбеста в таких резиноволокнистых композитах (РВК) служат нежелательными концентраторами напряжений. Исключение составляет нитрильная резина. Однако, несмотря на заметное падение прочностных свойств при нормальных условиях, асбестовые волокна обеспечивали определенный рост теплостойкости [71, 72].

С.Н. Свешников исследовал резины на основе БСК и СКИ, армированные алюмосиликатным [73] и базальтовым [74, 75] волокном. Данные наполнители позволили повысить сопротивление резин тепловому старению. Фирмой «Каополайт Комбасшин Энджиниринг» (США) разработан волокнистый кальцинированный каолин марки «Файбер-Кал». Он обеспечивает композитам высокую теплостойкость и во многих случаях заменяет асбест [76].

Имеются сведения также о повышении теплостойкости при использовании целлюлозных волокон [63, 68, 77, 78]. Авторы отмечают [61], что ползучесть РВК, содержащего Сантовеб при 70 °С и нагрузке 70 кг/см² за 24 часа составляет всего 0,4 % от ползучести эластомерной матрицы за то же время при нагрузке только 17,5 кг/см². П. Хамед и П. Ли [79] установили эффект повышения прочностных свойств после теплового старения (120 °С, 72 часа) при введении коротких волокон нерегенерированной целлюлозы в резиновую матрицу на основе СКЭПТ. Однако небольшие добавки (до 2 масс.ч.) целлюлозных волокон не оказывают заметного влияния на теплостойкость резин [80]. В работах С. Де [81, 82] описано повышение стойкости к тепловому старению резин, наполненных коротким джутовым волокном.

Однако большее внимание уделялось термостойким волокнам.

Так, резины, содержащие арамидные волокна, обладают более высокими физико-механическими показателями при повышенных температурах [83, 84]. По данным А. Фолди [62, 85] введение арамидных волокон в эластомерную матрицу сопровождается понижением прочности, но при высоких температурах этот показатель превосходит аналогичный для ненаполненных эластомеров. Например, наполнение резин на основе хлоропрена арамидными волокнами позволяет в 2 раза увеличить прочность при повышенных температурах. Арамидные волокна позволяют также повысить теплостойкость алкилированного хлорсульфированного полиэтилена [86]. Для повышения теплостойкости силиконовых резин использовали графитовое и угольное волокно [87]. По данным Л. Гоэтлера и К. Шена [64] повышенной теплостойкостью обладают только композиты с достаточно большим отношением длины волокон к их диаметру (от 180 до 3100).

Были проведены исследования по влиянию различных типов волокон на теплостойкость пористых резин [88]. Все исследованные волокна (фенилон, арамид МП и оксалон) показали себя более эффективными наполнителями, чем традиционно применяющаяся для этих целей коллоидная кремнекислота. При наполнении волокнами прочность материала увеличивалась как до, так и после старения. Эффективность волокон росла в ряду фенилон < арамид МП < оксалон, достигая при использовании оксалона более чем двукратного увеличения прочности (при нормальных условиях и после старения). В работе [89] описано армирование фтористых резин угольным волокном. Повышение теплостойкости таких композитов наиболее заметно при испытаниях на сжатие. Наибольшее сопротивление накоплению остаточной деформации сжатия резин (ОДС) обеспечивает наполнитель с длиной волокна 5 мм. Его введение уменьшает величину ОДС резин после выдержки 24 часа при 250 °С с 58 % до 37 %.

Для повышения термостабильности полиуретанов вводили добавки стекловолокна [90], а также волокнистого наполнителя «Франклин Файбер» на основе сульфата кальция [91]. Стекловолокно не уменьшало текучести материала и не влияло на его полимеризацию. С целью повышения теплостойкости стекловолокном наполняли резины на основе каучуков общего назначения [92], а также ЭПДК и термоэластопластов [93].

По данным [70] армирование нитрильных резин короткими волокнами позволяет значительно повысить их износостойкость при 100 °С. Так, для отрезков металлокорда этот показатель увеличивает-

ся в 2-3 раза, стекловолокна – в 1,5-2,0 раза, асбестовых волокон – на 10-15 %.

Однако, сведений о влиянии наиболее широко применяемых полиамидных волокон на теплостойкость резин почти нет. Известно, например, что введение коротких волокон полиамида в резиновую матрицу на основе НК повышает стойкость к тепловому старению [94], а наиболее высоким уровнем термостабильности характеризуются композиты, содержащие полиамидные волокна, пропитанные латексно-резорцинформальдегидным составом. Аналогичный эффект был обнаружен и для резин на основе СКЭП [95].

Механизм повышения теплостойкости при армировании резин короткими волокнами представлен в работе [96]. Дисперсные наполнители в значительно меньшей степени, чем волокнистые ограничивают способность сшитых эластомеров к большим деформациям. В процессе термоокисления термическому старению подвергаются, главным образом, более слабые полисульфидные связи. При деформировании таких материалов разрушение идет по термодеструктурированным при тепловом старении связям, в результате чего образцы характеризуются низким коэффициентом теплового старения. В резиноволокнистых композитах, напротив, деформируемость материала существенно ограничена короткими волокнами. Поэтому воздействие на ослабленные или разрушенные поперечные связи возможно только при разрушении связей эластомер – волокно. Именно адгезионные связи в данном случае являются определяющими, и их теплостойкость характеризует сопротивление тепловому старению композиционного материала в целом. Справедливость данного объяснения подтверждается следующими фактами, приведенными в статье.

- Известно [97], что применение в резинах технического углерода в сочетании с адгезионным модификатором повышает прочность связи между резиновой матрицей и волокном. В результате экспериментальных исследований был обнаружен синергический эффект от совместного применения волокнистых наполнителей и технического углерода.
- Экспериментально установлено, что сопротивление тепловому старению РВК определяется не теплостойкостью армирующих волокон, а термостойкостью адгезионных связей волокно – матрица. Природа волокна влияет на теплостойкость композитов лишь в той мере, в которой обеспечивает сохранение размеров волокон в процессе изготовления материала и количество активных функциональных групп на их поверхности, способных к образованию связей с эластомерной матрицей с помощью химических модификаторов.

Из вышеизложенного можно заключить, что введение в резиновую матрицу коротких волокон в сочетании с адгезионно-активным модификатором является эффективным методом повышения теплостойкости химически сшитых композитов на эластомерной основе.

Заключение. Приведенные результаты исследований позволяют сформулировать главное направление в разработке путей повышения теплостойкости резин как композитных материалов – наполнители в виде дисперсных частиц и волокон различной природы могут эффективно повышать теплостойкость резин, если их применяют в сочетании с активными химическими агентами способными связывать поверхность наполнителя с эластомером. Как правило, лучшие результаты позволяют получать смеси наполнителей различной дисперсности или различной химической природы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Утленко Е.В., Смирнов А.Г., Дзюра Е.А., Тепловое отслоение протекторов СКГШ // Тезисы докладов второго Всесоюзного симпозиума «Проблемы шин и резинотехнических композитов. Прочность и долговечность», 23-25 октября 1990 г. -М.: ЦНИИТЭнефтехим. -1990. –С. 170-171.
2. Кузьминский А.С., Лежнев Н.И., Зуев Ю.С. Окисление каучуков и резин. -М.: Госхимиздат, 1957. -209 с.
3. Кузьминский А.С., Кавун С.М., Кирпичев В.П. Физико-химические основы получения, применения и переработки эластомеров. -М.: Химия, 1976. -346 с.
4. Пиотровский К.Б., Тарасова З.Н. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов. -М.: Химия, 1980. -185 с.
5. Кавун С.М., Некоторые теоретические и практические аспекты старения и стабилизации эластомеров общего назначения // Каучук и резина. –1994. -№ 5. -С. 32-43.
6. Mayo F.R., Egger K., Irwin C.K. Accelerated oxidation of polyisoprene. Metal-catalyzed oxidations in solution // Rubber chemistry and technology. -1968. -V.41, №2. -P.271-288.
Mayo F.R., Heller J., Walrath R.L., Irwin K.C. Accelerated oxidation of polyisoprene. Effect of gidrazine sulfur compounds, and phenyl-naphthylamine in solution // Ibid. -P.289-295.
Mayo F.R., Parkinson D.B. Accelerated oxidation of polyisoprene. Effect of sulfinic acids on bulk natural rubber // Ibid. -P. 300-303.
7. Эмануэль Н.М. Химическая физика старения и стабилизации эластомеров. // Успехи химии. -1985. -Т. 54, № 9. -С. 1393-1419.
8. Курлянд В.Д., Смирнов В.П., Перфильева М.С., и др. Модификация резин на основе полиизопрена лигнином и лигнино-олигомерными добавками // Каучук и резина. –1988. -№ 8. -С. 23-25.
9. Литвинова Т.В. Пластификаторы резиновых смесей. –М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1971. –84 с.
10. Федюкин Д.Л., Махлис Ф.А. Технические и технологические свойства резин. –М.: Химия, 1985. – 236 с.
11. Shelton J.P., Wichham W.T. Carbon black in the oxidation of butadien-styrene vulcanizates // Industrial and engineering chemistry. –1957. -V. 49, № 8. –P. 1277-1282.
12. Cruwer J.T., Rollmann K.W. Antioxidant properties of carbon black in unsaturated elastomers. Studies with cis-polybutadiene // Journal of applied polymer science. –1964. –V. 8. –P. 1169-1183.
13. Онищенко З.В., Савельева М.Б., Блох Г.А. Пути и перспективы использования лигнина в производстве резиновых изделий: Тем. обзор. -М.: ЦНИИТЭнефтехим. -1983. -66 с.
14. Горелик Р.А., Какабадзе Р.Ш., Мейлахс Л.А. и др. Минеральные наполнители резиновых смесей: Тем. обзор. -М.: ЦНИИТЭнефтехим. -1984. -85с.
15. Зуев Ю.С., Дегтева Т.Г. Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях. -М.: Химия, 1985. -264 с.
16. Chen C.H., Kocnig J.L., Collins E.A. The influence of carbon black on the reversion process in sulfur-accelerated vulcanization of nature rubber // Rubber chemistry and technology. -1982. -V. 55, № 1. - P. 103-115.

17. Усиление эластомеров / Под ред. Крауса Дж. -М.: Химия, 1968. -484 с.
18. Sweitzer C. Oxidation of rubber // Rubber age. -1952. -V.72. -P. 55.
19. Lyon F., Burgess K.A., Sweitzer C.W. Oxidation of unvulcanized rubber. Effect of carbon black // Industrial and engineering chemistry. -1954. -V. 46. -P. 596-600.
20. Sweitzer C.W., Lyon F. Oxidation of unvulcanized cold rubber, influence of adsorption by carbon black // Industrial and engineering chemistry. -1952. -V. 44, № 1. -P. 125-131.
21. Кузьмиский А.С., Любчанская Л.И., Хитрова Н.Г. и др. Влияние сажа на развитие окислительных процессов в каучуках и резинах // ДАН СССР. -1952. -Т. 82, № 1. -С. 131-133 // Rubber chemistry and technology. -1953. -V. 26, №3. -P. 852-861.
22. Studebaker M. Effect of carbon black on oxidation of rubber // Rubber chemistry and technology. -1957. -V. 30. -P. 1438.
23. Hallum J., Drushel H. The organic nature of carbon black surfaces // Journal of physics chemistry. -1958. -V. 62. -P. 110-116.
24. Suito E., Arakawa M. Infrared studies of the rubber filler system: Infrared absorption spectra of inorganic fillers // Rubber chemistry and technology. -1965. -V. 38, № 1. -P. 219-226.
25. Печковская К.А. Сажа как усилитель каучука. -М.: Химия, 1968. -215 с.
26. Spackman J.W., Charbesly A. Nature of the link carbon to elastomer investigated by electron spin resonance // The fourth rubber technology conference. London, may 22nd to 26th. -1962. -P. 1-10 (Preprint 24).
27. Szwarc M. The action of carbon black in stabilizing polymeric materials // Journal of polymer science. -1956. -V. 19, № 93. -P. 589-590.
28. Spackman J.W. Effect of free radicals on carbon black studies by electron spin resonance // Chemistry & industry. -1961. -№ 38. -P. 1532-1533.
29. Lyon F., Burgess K.A., Sweitzer C.W. Dual inhibition-acceleration role of carbon black in rubber oxidation // Industrial and engineering chemistry. -1956. -V. 48, № 9. -P. 1544-1546.
30. Studebaker M.I., Beatty J.R. The oxidative hardening of SBR // Rubber chemistry and technology. -1972. -V. 45, № 2. -P. 450-456.
31. Влияние углеродных саж на эффективность действия ускорителей вулканизации различного строения: отчет о НИР/ П/я В 8749. -Инв. № 8-68-72. -М., 1972. -105 с.
32. Porter M. Effect of reinforcing fillers on the chemical structure of sulphur vulcanizates of natural rubber // Kautschuk und gummy kunststoffe. -1969. -V.22, № 8. -P.419-424.
33. Лежнев Н.Н., Новикова И. С., Козырев Б.М. и др. О вероятном механизме взаимодействия сажи с фенил-2-нафтиламино и меркаптобензтиазолом (каптаксом) // ДАН СССР. -1964. -Т. 159, № 5. -С. 1127-1130.
34. Shelton J. Carbon black in the oxidation of rubber // Rubber chemistry and technology. -1957. -V. 30. -P. 1251.
35. Cuneen J.I. Studies of the rubber filler system // Rubber chemistry and technology. -1968. -V. 41, № 2. -P. 182-208.
36. Кузьминский А.С., Седов В.В. Химические превращения эластомеров. -М. Химия. -1984. -193 с.
37. Hindmarsh P., Morrell S. Rubber to meet the challenge of temperature // European rubber journal. -1980. -April. -P. 10-16.
38. Plank A.R. Talk as a filler in elastomers // Rubber world. -1982. -V. 1986, № 2. -P.35-36.
39. Даровских Г.Т., Кисель Л.О. Наполнение эластомерных композиций // Ленинградский технологический институт. -Л. -1983. -136 с.
40. Machurat J. Silica to improve natural - rubber - carbon black compounds. Abstracts of the 132nd meeting of the ACS Rubber Division // Elastomerics. -1987. -№10. -P. 27.
41. Pinter P.E., McGill C.R. Comparing rubber fillers in an energy conscious economy // Rubber world. -1978. -V. 177, № 5. -P.30-37.
42. Florea T.G. Elastomer reinforcement with chemically modified and speciality clays // Elastomerics. -1986. -№7. -P.22-27.
43. Красильникова М.К., Лежнев Н.Н. Свойства минеральных наполнителей -белых саж и перспективы их применения в шинной промышленности: Тем.обзор. -М.: ЦНИИТЭнефтехим. -1980. -45 с.
44. Donnet I.B. Black and white Fillers and Tire Compound // Rubber Chemistry and technology. -1998. -V. 71, № 3. -P.744.
45. Murray G.S., Watson W.H. Elastomer reinforcement with nonblack fillers // India rubber world. -1948. -V. 118, № 5. -P.667-669.
46. Kumaran M.G., De S.K. Utilization of lignin in rubber compounding // Journal of applied polymer science. -1978. -V.22, № 7. -P. 1885-1893.

47. Nando G.B., De S.K. Effect of lignin on vulcanizate properties of styrene-butadiene rubber // *Kautschuk und gummi kunststoffe*. -1978. -Bd. 31, № 6. -S. 435-436, 438.
48. Kurnaran M.G., De S.K. Compounding of natural rubber with lignins // *Kautschuk und gummi kunststoffe*. -1977.-Bd. 30, № 12. -P. 911-915
49. Емельянов Д.П., Эпштейн В.Г., Сергеева Н.Л. и др. Получение и использование лигнинонаполненного каучука // *Химия древесины. Лигнин и его использование*. –Рига: Зинатне, 1968. -Вып. 1. -С. 379-384.
50. Nando G.B., De S.K. Effect of lignin on the network structure and properties of natural rubber mixes vulcanization systems // *Journal of applied polymer science*. -1980. -V.25, № 6. -P. 1249-1252.
51. А.С. № 852904 СССР. МКИ кл. С08L 9/00, С08L 97/00. Резиновая смесь / Соболева Н.И. Галанов О.П. Сморгыо Л.Н. -Опубл. 07.08.1981.
52. Милешкевич Я. Г. Лигнинонаполненные резины // Тезисы докладов Всесоюзной конференции по химии и использованию лигнина. -Рига: Зинатне, 1976. -С. 109-110.
53. А.С. № 837970 СССР. МКИ кл. С08L 23/22. С08L 97/02. Резиновая смесь на основе бутилкаучука / Соболева Н.И., Галанов О.П., Харчевников В.М. и др. -Опубл. 15.06.1981.
54. Онищенко З.В. Применение лигнина в резинах // *Вопросы химии и хим. технологии*. -Харьков. – 1981. -Вып. 63. -С. 110-114.
55. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Под ред. Каца Г.С., Милевски Д.В. - М.: Химия, 1981. -736 с.
56. Shi T.W., Crygnoia A. Polyester fiber and multifiber reinforcement of polystyrene // 30th Anniv. techn. conf. 1975. -Sec. C-2. -P. 1-8.
57. Современные композиционные материалы / Под ред. Браутмана Л. и Крока Р. -М.: Мир, 1970. - 672 с.
58. Многокомпонентные полимерные системы / Под ред. Голда Р.Ф. -М.: Химия, 1974. -328 с.
59. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композитов. -М.: Химия, 1978. – 174 с.
60. Дзюра Е.А., Серебро А.Л. Свойства и применение в пневматических шинах резин, армированных короткими отрезками волокон различной природы: Темат. обзор. -М.: ЦНИИТЭнефтехим. -1978. -62 с.
61. Дзюра Е.А., Волченко Л.М., Маркова И.В. и др. Пути варьирования жесткостных свойств резино-волоконистых композитов // *Промышленность СК, шин и РТИ*. -1986. -№ 5. -С. 13-16.
62. Foldi A.P. Reinforcement of rubber compounds with short individual fibers // *Rubber world*. -1987. - V.19, № 2. -P.19-26.
63. Anthoine G., Arnold R., Boustany K. Reinforcement elastomers through discontinuous fibers // *European rubber journal*. -1975. -V. 157, № 7. -P.28-32, 34-35.
64. Goettler L.A., Shen K.S. Short, fiber reinforced elastomers // *Rubber chemistry and technology*. -1983. - V. 56, № 3. -P. 619-638.
65. Дзюра Е.А., Науменко А.И. Влияние адгезионной прочности между резиновой матрицей и волокном на ползучесть резиноволоконистых композитов // *Композиционные полимерные материалы*. - 1986. -Вып. 30. -С. 16-19.
66. Brokenbrow B.E., Sims D., Stokoe A.G. Effect of discontinuous fiber on characteristics of rubber compounds // *Rubber journal*. -1969. -V. 151, № 10. -P. 61.
67. Ягнятинская С.М., Гольдберг Б.Б., Леонов И.И. и др. Технология изготовления, свойства и особенности применения резин с волоконистыми наполнителями в РТИ: Тем. обзор. -М.: ЦНИИТЭнефтехим. -1979. -54 с.
68. Соловьев К.М., Несиоловская Т.Н., Кузнецова И.А. Получение волоконистых наполнителей резин и пути улучшения их свойств: Темат. обзор. -М.: ЦНИИТЭнефтехим.-1986. -60 с.
69. Заявка №60-210648 Япония. МКИ С08L 23/16, С08K 13/04. Теплоизолирующий материал / Окамото Хисао, Исикура Сэйдзо. -Опубл. 23.10.85.
70. Шелудько Г.П., Блох Г.А. Влияние армирования резин на их технологические свойства и термостойчивость // Тезисы докладов Всесоюзной научно-техн. конф. «Совершенствование методов приготовления и формования резиновых смесей». Ярославль, Май 1974. -С. 85-86.
71. Smoley E.M., Gillette H.G. Discontinuous fiber as a reinforcement for elastomers // *Machine design*. - 1973. -V. 45, № 22. -P. 104.
72. Кемракова О.В., Малышева Т.Б., Смирнова Е.В. Исследование термических процессов в бинарных наполненных каучуковых смесях // *Промышленность СК, шин и РТИ*. -1987. -№ 6. -С. 34-37.
73. Об эффекте армирования резин высокодисперсным алюмосиликатным волоконистым наполнителем / Свешников С.Н., Петрова Л.Ф., Сандул Г.В. и др. // Тезисы докл. Всес. научно-техн. конф.

- «Современные проблемы в области синтеза резин». -Днепропетровск. -1980.
74. Исследование влияния базальтового волокнистого наполнителя на свойства резин на основе ненасыщенных каучуков / Свешников С.Н., Руденко Е.С., Сандул Г.В. и др. // Каучук и резина. - 1982. -№9. -С. 23-25.
 75. Свешников С.Н., Сандул Г.В., Чеканова А.А. Влияние модификации резиновой смеси и поверхности минерального волокна на свойства резиноволокнистой композиции // Промышленность СК, шин и РТИ. -1984. -№ 9. -С. 24-27.
 76. Fibrous calcined kaolin // Rubber world. -1986. -V. 195, № 3. -P. 51.
 77. Anthoine G. Arnold R.L , Boustany K. La fibre courte a melanger oux elastomeres enfin mise an points // Plast. mod. et elastom. -1977. -V. 29, № 7. -P. 87-88, 90-91, 93-95.
 78. Сантовеб W - усиливающий материал // РТ ЭИ ЦНИИТЭнефтехим. -М. -1983, № 3. -С. 11-12.
 79. Hamed P., Li P.C. Reinforcement EPDM elastomers through discontinuous unregenerated wood cellulose fibers // J. elastom. and plast. -1977. -V.9, № 4. -P.395-415.
 80. Beatty J., Hamed P. Effect of treated cellulose fiber on cut growth cutting and chipping characteristics of rubber compounds // Elastomerics. -1978. -V. 110, № 3. -P. 27-34.
 81. Murty V.M., De S.K. Short jute fiber reinforced rubber composites // Rubber chemistry and technology. -1982. -V. 55, № 2. -P. 287-308.
 82. Chakraborty S.K., Setua D.K. Short jute fiber reinforced carboxylated nitril rubber // Rubber chemistry and technology. -1982. -V. 55, № 5. -P. 1286-1307.
 83. 132-я конференция отделения резины американского химического общества // Каучук и резина. - 1988. -№6. -С. 41.
 84. Заявка 58-13642, Япония. МКИ C08L 21/00, C08L 77/00. Теплоустойкая резина / Какихара Рюити, Такада Талахино. -Опубл. 26.01.83.
 85. Foldi A.P., Cooper J.L., Effect of aramid fiber on the properties of rubber compounds // J. ind. fabrics. - 1982. -V. 1, № 2. -P. 17-25.
 86. Outzs L.L. Einsatz von aramidfaserpulpe neoprenemasterbatches // Gummi fasern kunststoffe. -1991. - V. 44, № 115. -P. 226-230, 232-234.
 87. Sieron J.K. Carbon fiber as a filler in silic elastomers // Rubber world. -1963. -V. 148, № 6. -P. 50.
 88. Новикова Л. А., Колесникова Н.Н., Толстухина Ф.С. Свойства резин из СКФ-260 с органическими волокнистыми наполнителями // Каучук и резина. -1978. -№ 6. -С. 19-20.
 89. Влияние волокнистых наполнителей на свойства резин из фторкаучуков / Гринблат М.П., Лундстрем А.М., Левит Р.М. и др. // Каучук и резина. -1974. -№ 1. -С. 15-16.
 90. Glass fiber reinforced elastomers for auto exterior parts // Automotive eng. -1976. -V. 84, № 3. -P.40.
 91. Competition for glass fiber // European rubber journal. -1985. -V. 164, № 1. -P. 23.
 92. Derringer G.S. Compounding with fibers for high performance elastomer compounds // Rubber world. - 1971. -V. 165, № 2. -P. 45-50.
 93. Sheeler J.W. Glass fiber as a reinforcement for elastomeric compounds // Rubber division 109th meeting. Rubber age. -1976. -V. 108, № 4. -P. 31.
 94. Senapati A.K., Nando G.B., Pradhan B. Characterization of short nylon fiber reinforced natural rubber composites // Int. j. polym. mater. -1988. -V. 12, № 2. -P. 73-92
 95. Nylon fiber reinforcement EPDM rubber // Chemical industry update. -1987. -Overseas. -V.26, № 7. -P.5.
 96. Дзюра Е.А., Волченко Л.М. Маркова И.В. Влияние коротковолокнистых наполнителей на теплоустойкость резин // Каучук и резина. -1988. -№2. -С. 21-23.
 97. Дзюра Е.А., Волченко Л.М., Кирюшина Н.Д. Влияние дисперсных наполнителей на адгезию резин, модифицированных малеимидами, к поликапроамидным нитям // Каучук и резина. -1987. - № 1. -С. 17-20.