

Введение Формирование связи с достаточно высокой и стабильной прочностью в системе металлокорд-резина всегда остается в центре внимания при создании новых рецептур и новых ингредиентов для обкладочных резиновых смесей [1]. Крепление резины к металлу представляет собой одну из сложнейших задач, поскольку в этом случае контактируют совершенно разнородные и не обладающие сродством друг к другу материалы, к тому же сильно различающиеся по модулю [2]. Системы для крепления латунированного корда должны обеспечивать удовлетворительную начальную адгезию к корду при высоких уровнях ее сохранения, несмотря на воздействие тепла, влажности, динамических нагрузок и других видов старения в условиях окружающей среды. Наиболее эффективный метод повышения адгезионной прочности в системе металлокорд-резина - введение в рецептуру резиновых смесей специальных ингредиентов, так называемых промоторов адгезии [3]. В настоящее время в резиновых смесях используют два типа промоторов адгезии: органические соли металлов переменной валентности, как правило, кобальта и никеля, и всевозможные модифицирующие органические смолы. Наибольшее распространение на сегодняшний день имеют продукты, содержащие бор, выпускаемые под торговой маркой Монобонд, характеризующиеся наибольшей эффективностью, а также нафтенаты и стеараты кобальта [4]. Проводятся активные исследования по созданию промоторов адгезии, свободных от металлов переменной валентности, или содержащих их в невысокой концентрации [5-8]. Использование органических солей металлов переменной валентности сопряжено с некоторыми отрицательными явлениями: при повышенных дозировках промоторов ускоряется каталитическое окисление эластомерной матрицы, возрастает склонность резиновых смесей к подвулканизации, происходит деструкция материала. Отмеченные недостатки можно частично компенсировать правильным выбором промотора и совместным его использованием со стабилизирующими, модифицирующими и активирующими добавками, а также и другими специальными ингредиентами резиновых смесей [1]. В последние годы проявляется все больший интерес к промоторам неорганической природы, особенно к минеральным, что вызвано, главным образом, относительной дешевизной исходного сырья. Так, например, использование модифицированного полимерными аммониевыми солями сапонита приводит к повышению адгезии между латунированным кордом и резиной в 1,5-2,0 раза при нормальных условиях и сохраняется в процессе теплового, паровоздушного и коррозионного воздействий [9]. Использование гидросиликатов в качестве бифункциональных компонентов каркасных резин повышает физико-механические свойства материала и ведет к повышению адгезии [10, 11]. Характерной особенностью неорганических промоторов адгезии является их способность медленно выделять ионы металла, что положительно сказывается на эффективности крепления резин к

латунированному металлу при эксплуатации. Это позволяет вводить соли металлов в значительных дозировках без нежелательных эффектов. Целью данной работы являлось получение промотора путем модификации белой сажи ионами кобальта и исследование влияния полученного соединения на прочность связи резины с металлокордом, а также на физико-механические свойства вулканизатов. Экспериментальная часть В качестве объектов исследования выступали модифицированный высокодиспергируемый кремнезем PerkasilKS-408и содержащие его эластомерные композиции на основе СКИ-3. Модификацию кремнезема осуществляли в водном растворе, содержащем хлорид кобальта (II), аммоний хлорид и аммиак, при температуре 20°C, рис. 1. В плоскодонную колбу 1помещали белую сажу 2и приготовленный раствор соли кобальта 3. Полученную смесь перемешивали с помощью магнитной мешалки4. Рис. 1 - Схема установки: 1 - плоскодонная колба; 2 - белая сажа; 3 - раствор соли кобальта; 4 - магнитная мешалка При взаимодействии кремнезема с раствором соли кобальта (II) происходило появления сиреневой окраски, что связано с протеканием процессов комплексообразования между ионами кобальта и гидроксильными группами на поверхности кремнезема. Затем смесь отстаивали и фильтровали с последующим промыванием дистиллированной водой. После фильтрования модифицированный кремнезем сушили сначала при температуре 20°C, а затем в термошкафу при температуре 60°C. Количество кобальта, которое вступило во взаимодействие с белой сажой, определяли титрованием исходного и отфильтрованного растворов. Оптимальная концентрация ионов кобальта в исходном растворе составляла 5 г/л, величина pH раствора при этом должна была на уровне 10,1-10,2. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, полученным на микроскопе JEOL-5610 LVс системой электронно-зондового энергодисперсионного рентгеновского микроанализа EDXJED-2201, а также рентгенофлуоресцентного анализа на волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре AXIOS, модифицированный кремнезем имел следующий состав, % мас.: Si- 55,15, O- 37,03, Co - 3,68, Cu - 3,74, Cl- 0,41. Оценку влияния модифицированного кремнезема на технологические, физико-механические и адгезионные свойства проводили на брекерных резиновых смесях на основе 100 мас.ч. каучука СКИ-3 и 58 мас.ч. активного технического углерода. Образцом сравнения была резиновая смесь, содержащая в качестве промотора адгезии стеарат кобальта. Содержание промоторов адгезии в исследуемых резиновых смесях составило: смесь - 1 мас.ч. стеарата кобальта, смесь 2 - 1 мас.ч. модифицированной белой сажи, смесь 3 - 0,5 мас.ч. стеарата кобальта и 0,5 мас.ч. модифицированной белой сажи. Особое внимание уделялось оценке стабильности системы металлокорд-резина при воздействии различных сред, так как разрушение брекера из-за недостаточной стабильности резинокордной системы при воздействии влаги при повышенной температуре может явиться одной из причин выхода шин из эксплуатации.

Вулканизационные и реологические характеристики определяли на реометре ODR 2000 при температуре 143°C. Определение физико-механических характеристик исследуемых эластомерных композиций осуществляли в соответствии с ГОСТ 270-75. Оценку сопротивлению раздиру резин проводили по ГОСТ 262-93. Определение прочности связи резины с кордом марки 9Л20/35 проводили Н-методом согласно ГОСТ 14863-69. Оценку стабильности адгезионных свойств резиновых смесей осуществляли при комнатной температуре, при 100°C, а также при различных режимах старения: термостабильность при 120°C в течение 16 ч, в паровоздушной среде при 90 С в течение 120 ч, стойкость в 5 %-м растворе хлорида натрия при кипячении в течение 6 ч. Результаты и их обсуждение

Полученные результаты испытания прочности связи резины с металлокордом до и после старения представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Прочность связи металлокорда с резиной

Прочность связи металлокорда с резиной*	Н-метод	Н Смес	1	2	3	до старения	454	426	455	100°C
× 20 мин	426	(0,94)	439	(1,03)	440	(0,97)	после теплового старения	429	(0,94)	429
	(1,01)	426	(0,94)	после паровоздушного старения	395	(0,87)	379	(0,89)	407	(0,89)
	после солевого старения	463	(1,02)	456	(1,07)	452	(0,99)	*В скобках приведены коэффициенты сохранения прочности		

Согласно полученным результатам, все кобальтсодержащие промоторы адгезии обеспечивают высокий уровень адгезионных свойств, как до старения, так и после. Применение модифицированного высокодиспергируемого кремнезема Perkasil KS-408 дополнительно приводит к увеличению коэффициентов сохранения прочности и связи резины с металлокордом. Это, предположительно, может быть связано с тем, что применяемая модифицированная белая сажа в силу своей природы и меньшему содержанию кобальта, по сравнению со стеаратом кобальта, проявляет меньшую окислительную активность по отношению к полимеру, а также ингибирует процесс коррозии металлокорда. Также представляло интерес исследовать влияние полученного соединения на физико-механические свойства резин. Результаты испытаний физико-механических показателей полученных резиновых смесей и вулканизатов приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Влияние промоторов адгезии на физико-механические свойства бреккерных металлокордных резиновых смесей и вулканизатов

Показатель	Смес	1	2	3
Крутящий момент, дН·м	минимальный	2,17	17,53	2,20
	максимальный	2,29	17,75	2,20
Время начала подвулканизации, мин		8,82	8,60	8,72
Время достижения 50% вулканизации, мин		12,11	12,12	12,18
Время достижения 90% вулканизации, мин		21,38	21,85	21,85
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа		11,0	11,0	11,2
Условная прочность при растяжении, МПа	до старения	26,0	8,6	25,9
	после теплового старения (120°C, 16 ч)	8,6	26,1	8,4
Относительное удлинение при разрыве, %	до старения	610	160	640
	после теплового старения	170	610	160
Сопротивление раздиру, кН/м	до старения	138	34	141
	после теплового старения	34	140	35

Как видно из представленных экспериментальных данных, введение

модифицированной белой сажи приводит к увеличению минимального крутящего момента. Максимальный крутящий момент при этом снижается в случае применения только модифицированной белой сажи и увеличивается при совместном ее использовании со стеаратом кобальта. Время начала подвулканизации незначительно снижается при введении исследуемой добавки. Введение модифицированной белой сажи также приводит к некоторому повышению времени достижения 50 и 90% вулканизации. Условное напряжение при удлинении 300%, условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве и сопротивление раздиру при 23°C и после теплового старения также практически не изменяются. Заключение Таким образом, модифицированный хлоридом кобальта (II) кремнезем может применяться в качестве промотора адгезии резины к металлокорду. Его применение позволит не только удешевить эластомерные композиции, но и улучшить их адгезионные свойства.