

А. В. Касперович, О. А. Кротова, Е. Э. Потапов,
С. В. Резниченко, В. Ф. Шкодич

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО КРЕМНЕЗЕМА НА АДГЕЗИЮ РЕЗИНЫ К МЕТАЛЛОКОРДУ

Ключевые слова: резина, металлокорд, адгезия, соединения кобальта.

Поверхностной модификацией белой сажи хлоридом кобальта (II), получен промотор адгезии резины к металлокорду, с низкой концентрацией ионов Co (II). Исследовано влияние полученного промотора на технологические и физико-механические свойства наполненных эластомерных композиций на основе синтетического полиизопренового каучука, а также на свойства резинометаллокордных систем.

Keywords: rubber, steel cord, adhesion, cobalt compounds.

Rubber adhesion promoter with low Co(II) ions concentration for steel cord, was prepared by surface modification of fumed silica with cobalt chloride. The effect of this promoter on processing and physico-mechanical properties of the filled elastomer compositions based on synthetic polyisoprene rubber, and also on the properties of rubber – metal systems was investigated.

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 исполь-

зованием 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-408 и 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 I помещали белую сажу 2 и приготовленный раствор соли кобальта 3. Полученную смесь перемешивали с помощью магнитной мешалки 4.

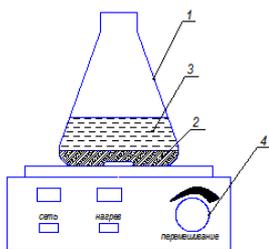


Рис. 1 – Схема установки: 1 – плоскодонная колба; 2 – белая сажа; 3 – раствор соли кобальта; 4 – магнитная мешалка

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 LVC 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 бреккерных 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 бреккера 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	Смесь		
	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 PerkasilKS-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	Смесь		
	1	2	3
Крутящий момент, дН·м			
минимальный	2,17	2,20	2,29
максимальный	17,53	17,04	17,75
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	25,9	26,1
после теплового старения (120°C, 16 ч)	8,6	8,6	8,4
Относительное удлинение при разрыве, % до старения	610	640	610
после теплового старения	160	170	160
Сопротивление раздиру, кН/м до старения	138	141	140
после теплового старения	34	34	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 напря-

жение 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.

Литература

1. Ц.Б. Портной, А.Г. Ликумович, Н.А. Охотина, Е.Г. Мохнаткина, Р.С. Ильясов, *Каучук и резина*, 2, 25-28 (2004).
2. Ю.А. Бобров, К.Д. Кандырин, И.Л. Шмурак, Е.Э. Потапов, *Каучук и резина*, 2, 37-45 (2005).
3. Д.С. Дик, *Технология резины: Рецептуростроение и испытания*. Научные основы и технологии, СПб, 2010. 620 с.
4. Ц.Б. Портной, Т.И. Лонцакова, Е.Г. Мохнаткина, Р.С. Ильясов, А.Г. Ликумович, *Каучук и резина*, 2, 28-29 (2004).
5. Г.И. Кострыкина, Т.Н. Судзиловская, М.А. Кокорева, И.А. Бородин, *Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология*, 54, 10, 138-140 (2011).
6. Пат. РФ 2095378 (1997).
7. Л.А. Меледина, Е.В. Сахарова, К.Л. Кандырин, Е.П. Гордон, *Каучук и резина*, 5, 18-21 (2006).
8. Ю.А. Бобров. Автореф. дисс. канд. техн. наук, Московская гос. академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, Москва, 2003, 16 с.
9. М.В. Бурмистр, В.В. Шилов, В.И. Овчаров, *X Юбилейная Рос. научно-практ. конф. «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технология»* (Москва, Российская федерация, 19-23 мая, 2003). Москва, 2003, С. 87.
10. Пат. Япония 1145871 (2003).
11. Л.А. Меледина. Автореф. дисс. канд. хим. наук, Московская гос. академия тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова, Москва, 2006, 24 с.

© **А. В. Касперович** – канд. техн. наук, доц. каф. технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов Белорусского государственного технологического университета, andkasp@belstu.by; **О. А. Кротова** – аспирант каф. технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов Белорусского государственного технологического университета, olja_2525@mail.ru; **Е. Э. Потапов** – д-р хим. наук, профессор каф. химии и физики полимеров и процессов их переработки Московского государственного университета тонкой химической технологий им. М.В. Ломоносова, depchphp@mitht.ru; **С. В. Резниченко** – д-р. хим. наук, профессор, заведующий каф. химии и физики полимеров и процессов их переработки Московского государственного университета тонкой химической технологий им. М.В. Ломоносова, depchphp@mitht.ru; **В. Ф. Шкодич** – канд. хим. наук, доц. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, shkodich@mail.ru.

© **A. V. Kasperovich** – Ph.D. of Engineering Science, vice professor, The Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing, Belarusian State Technological University, andkasp@belstu.by; **O. A. Krotova** – undergraduate The Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing, Belarusian State Technological University, olja_2525@mail.ru; **E. E. Potapov** – Doctor of Chemical Science, professor The Department of Polymer Chemistry and Physics and their processing, Lomonosov Moscow State Academy of Fine Chemical Technology, depchphp@mitht.ru; **S. V. Reznichenko** – Doctor of Chemical Science, professor Headhe Department of Polymer Chemistry and Physics and their processing, Lomonosov Moscow State Academy of Fine Chemical Technology, depchphp@mitht.ru; **V. F. Shkodich** - Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Kazan National Research Technological University, shkodich@mail.ru.