

УДК 678.046.361

О. А. Кротова, А. В. Касперович, Ж. С. Шашок
Белорусский государственный технологический университет

СИНТЕЗИРОВАННЫЕ КОБАЛЬТ- И НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИЕ ПРОМОТОРЫ АДГЕЗИИ В СОСТАВЕ МОДЕЛЬНЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Исследовано влияние новых модификаторов адгезии на технологические свойства ненаполненных эластомерных композиций на основе синтетического изопренового каучука SKI-3. Синтезированные промотеры адгезии представляют собой модифицированные кобальтом, никелем, а также комбинацией кобальта и никеля кремнекислотные наполнители и содержат на поверхности пониженное количество (по сравнению с промышленным стеаратом кобальта) ионов металлов переменной валентности. Количественный состав модификаторов адгезии был исследован методом рентгенофлуоресцентного анализа на волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре Axios (PANalytical, Нидерланды). Определены зависимости изменения вязкости по Муни резиновых смесей, релаксационных процессов, протекающих в объеме эластомерной матрицы, и времени достижения оптимальной степени вулканизации от дозировок исследуемых промотеров адгезии и количества ионов металлов на их поверхности.

Установлены тип и дозировка синтезированных промотеров адгезии резины к латунированному металлокорду, способствующих улучшению технологических свойств ненаполненных эластомерных композиций. Выявлено, что введение в резиновые смеси на основе SKI-3 кобальтсодержащих модифицированных кремнекислотных наполнителей с 7,3 и 9,3 мас. % кобальта позволяет получить эластомерные композиции, близкие по свойствам композициям, содержащим промышленный стеарат кобальта.

Ключевые слова: промотер адгезии, резина, металлокорд, вязкость, релаксация, кинетика вулканизации.

O. A. Krotova, A. V. Kasperovich, Zh. S. Shashok
Belarusian State Technological University

THE SYNTHESIZED COBALT- AND NICKEL-CONTAINING ADHESION PROMOTERS IN MODEL ELASTOMER COMPOSITIONS

The influence of new modifiers of adhesion on the technological properties of the unfilled elastomer compositions based on synthetic isoprene rubber SKI-3 is investigated. Synthesized adhesion promoters constitute silica acid fillers modified with cobalt, nickel, and a combination of cobalt and nickel. This fillers contain a reduced number (compared with industrial cobalt stearate) of ions of metals of variable valence on the surface. The samples were investigated by roentgenofluorescence analysis on wave x-ray fluorescence spectrometer Axios (PANalytical, Netherlands) to establish the quantitative composition of the adhesion modifiers. Tests are carried out to determine the dependency of the change of Mooney viscosity of rubber mixtures, relaxation processes, occurring in volume of an elastomer matrix, and the time to reach the optimal degree of vulcanization of the investigated dosages of the adhesion promoters and amounts of metal ions on their surface.

The type and dosage of the synthesized promoters of adhesion of rubber to the brass plated steel cord are established that improve the technological properties of the unfilled elastomer compositions. It is revealed that the introduction of rubber mixtures based on SKI-3 cobalt-containing modified silica acid fillers with 7.3 and 9.3 wt. % allows obtaining elastomeric compositions with similar properties to the compositions containing industrial cobalt stearate.

Key words: promoter adhesion, rubber, steel cord, viscosity, relaxation, kinetics of vulcanization.

Введение. Резинометаллокордные системы – сложные в конструкционном и структурном отношении материалы. Не менее трудна функциональность таких материалов: они обеспечивают безопасную эксплуатацию шин и резинотехнических изделий в условиях интенсивного статического и динамического нагружений, воздействия высоких температур, различных сред и других агрессивных воздействий [1].

Эксплуатационная надежность резинометаллических изделий существенно зависит от прочности связи между армирующими элементами и степени сохранения этого показателя после действия агрессивных факторов [2]. Известно [3], что для повышения адгезионной прочности в состав эластомерных композиций вводят промотеры адгезии, среди которых наибольшее распространение получили системы

на основе органических солей металлов переменной валентности, в первую очередь кобальта [4]. Роль модификатора, однако, не сводится к функции только промотора адгезии, поскольку в его присутствии, как правило, изменяется весь комплекс свойств резиновых смесей и их вулканизатов [5].

Основная часть. Целью работы являлось исследование влияния новых синтезированных промоторов адгезии на основе кремнекислотного наполнителя в сравнении с промышленным стеаратом кобальта на технологические свойства эластомерных композиций.

Исследуемые промоторы адгезии характеризуются пониженным содержанием металлов. Это вызывает интерес к данным веществам, учитывая экологическую и технологическую опасность солей металлов переменной валентности, которые могут способствовать окислению каучуков и резин в процессе переработки и эксплуатации [6].

Синтезированные промоторы адгезии, представляющие собой модифицированный кобальтом, никелем, а также совместно кобальтом и никелем кремнекислотный наполнитель (МККН), были получены на кафедре технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов Белорусского государственного технологического университета. Характеристика исследуемых промоторов адгезии по количественному содержанию металла на их поверхности приведена в табл. 1.

Таблица 1
Характеристика промоторов адгезии

Обозначение	Металл	Содержание, мас. %
Стеарат кобальта	Со	10,5
ККН	–	–
МККН1 Со	Со	4,6
МККН2 Со	Со	7,3
МККН3 Со	Со	9,3
МККН1 Ni	Ni	2,4
МККН2 Ni	Ni	4,2
МККН3 Ni	Ni	6,1
МККН1 Со-Ni	Со	1,8
	Ni	0,7
МККН2 Со-Ni	Со	3,7
	Ni	0,8
МККН3 Со-Ni	Со	5,8
	Ni	1,2

В качестве объекта исследования использовалась ненаполненная эластомерная композиция на основе синтетического изопренового каучука СКИ-3. Промоторы адгезии, а также кремнекислотный наполнитель (ККН) вводились в резиновые смеси в дозировках 0,5, 1,0 и 1,5 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука. Образцом

сравнения являлась эластомерная композиция, содержащая применяемый в промышленности стеарат кобальта.

Определение вязкости по Муни резиновых смесей осуществлялось на ротационном вискозиметре MV2000 в соответствии с ГОСТ 10722–76. Исследование релаксации напряжений эластомерных композиций, содержащих промоторы адгезии, проводилось на вискозиметре MV2000, который в течение минуты после остановки ротора фиксировал зависимость вращающего момента от времени [7]. На основании полученных данных рассчитывался коэффициент релаксации (K_p), который является критерием оценки перерабатываемости каучуков и резиновых смесей. Кинетика вулканизации определялась на реометре ODR2000 согласно ГОСТ 12535–84.

Пластоэластические свойства каучуков и резиновых смесей характеризуют их поведение в процессах переработки, т. е. их технологические свойства [8]. Одним из методов оценки и прогнозирования технологического поведения эластомеров и эластомерных композиций на их основе является ротационная вискозиметрия. В табл. 2 представлены результаты определения вязкости по Муни и коэффициентов релаксации ненаполненных резиновых смесей, содержащих исследуемые промоторы адгезии.

Из полученных данных видно, что увеличение дозировок стеарата кобальта, ККН, а также никель- и кобальтсодержащих промоторов адгезии приводит к повышению вязкости по Муни резиновых смесей. Наибольшее значение данного показателя (24,8 усл. ед.) выявлено у эластомерной композиции, содержащей 1,5 мас. ч. стеарата кобальта. Повышение вязкости резиновых смесей может быть обусловлено агломерацией полярных частиц промоторов адгезии за счет более сильного взаимодействия их друг с другом, чем с эластомерной матрицей [9].

Введение же модифицированных кобальтом кремнекислотных наполнителей приводит к снижению вязкости по Муни эластомерных композиций с увеличением дозировок исследуемых компонентов и количества ионов металла на их поверхности. Так, при введении 0,5 мас. ч. кобальтсодержащего МККН с минимальным (4,6 мас. %) количеством металла вязкость по Муни резиновой смеси составляет 27,7 усл. ед., а при использовании 0,5 мас. ч. промотора с 9,3 мас. % Со – 20,3 усл. ед. Муни. Такой характер изменения свойств может быть связан с тем, что при модификации ККН кобальтом происходит уменьшение количества групп –ОН на его поверхности, а следовательно, ослабляется взаимодействие между частицами кремне-

кислотного наполнителя, что приводит к улучшению взаимодействия неполярного полимера с полярной добавкой.

Таблица 2
Вязкость по Муни и коэффициенты релаксации ненаполненных резиновых смесей

Наименование промотора адгезии	Дозировка промотора адгезии, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Вязкость по Муни, усл. ед. Муни	Коэффициент релаксации резиновых смесей K_p , %
Стеарат кобальта	0,5	19,7	63,4
	1,0	21,3	52,8
	1,5	24,8	48,8
ККН	0,5	16,0	65,0
	1,0	21,5	60,0
	1,5	23,1	55,4
МККН1 Со	0,5	27,7	45,9
	1,0	17,1	59,1
	1,5	15,8	66,4
МККН2 Со	0,5	20,9	53,6
	1,0	16,8	61,3
	1,5	15,2	70,1
МККН3 Со	0,5	20,3	55,2
	1,0	16,3	68,9
	1,5	15,1	73,4
МККН1 Ni	0,5	15,4	70,6
	1,0	16,8	67,1
	1,5	18,7	65,5
МККН2 Ni	0,5	17,9	66,4
	1,0	19,3	65,9
	1,5	20,1	64,8
МККН3 Ni	0,5	21,1	62,2
	1,0	21,6	61,1
	1,5	22,8	58,0
МККН1 Со-Ni	0,5	19,4	65,8
	1,0	19,6	64,7
	1,5	19,7	63,4
МККН2 Со-Ni	0,5	20,1	62,3
	1,0	21,9	60,0
	1,5	23,5	57,9
МККН3 Со-Ni	0,5	21,6	60,2
	1,0	22,8	58,5
	1,5	24,3	56,0

Резиновые смеси являются многокомпонентными системами, состоящими из множества ингредиентов различного назначения. Это приводит к большому разнообразию форм молекулярной подвижности и соответствующих им релаксационных процессов, протекающих в объеме эластомерной матрицы [10].

Анализ расчетных коэффициентов релаксации резиновых смесей показал, что увеличение содержания никель- и кобальт-никельсодержащих промоторов адгезии приводит к некоторому

снижению скорости релаксационных процессов, протекающих в объеме эластомерной матрице. Аналогичный характер изменения релаксационных свойств наблюдается в эластомерных композициях со стеаратом кобальта и ККН. Использование кобальтсодержащих промоторов адгезии несколько увеличивает скорость протекания релаксационных процессов. Так, при введении 1,5 мас. ч. модифицированных кобальтом кремнекислотных наполнителей, содержащих 4,6, 7,3 и 9,3 мас. % Со, значения K_p составляют соответственно 66,4, 70,1 и 73,4% (у образцов со стеаратом кобальта K_p изменяется от 48,8 до 63,4%). Неоднозначный характер изменения релаксационных свойств исследуемых промоторов адгезии и их взаимодействием с поверхностью каучука и ингредиентами резиновой смеси. Повышение коэффициентов релаксации резиновых смесей при использовании модифицированных кобальтом кремнекислотных наполнителей косвенно свидетельствует о их равномерности распределения и совместимости с эластомерной матрицей.

Резиновые изделия представляют собой продукты вулканизации резиновых смесей. Сущность процессов вулканизации заключается в соединении макромолекул каучука поперечными связями различной природы и энергии в пространственную вулканизационную сетку [8]. На данный процесс оказывают влияние все ингредиенты эластомерной композиции.

Исследуемые промоторы адгезии могут принимать участие в процессе вулканизации с образованием химических и физических связей на различных стадиях процесса, а также взаимодействовать с компонентами вулканизирующей системы. Результаты исследования влияния промоторов адгезии на время достижения оптимальной степени вулканизации представлены на рис. 1 и 2.

Результаты исследований показали, что повышение содержания промышленного стеарата кобальта от 0,5 до 1,5 мас. ч. приводит к увеличению времени достижения оптимальной степени вулканизации (t_{90}) от 24,06 до 44,47 мин соответственно. В то же время введение в резиновые смеси кремнекислотного наполнителя и кобальтсодержащих промоторов адгезии в аналогичных дозировках приводит к сокращению оптимума вулканизации по сравнению с образцами, содержащими стеарат кобальта. При этом наибольшее изменение кинетики вулканизации наблюдается при использовании 0,5 мас. ч. синтезированного промотора с 9,3 мас. % Со. Так, t_{90} данной эластомерной композиции составляет 6,80 мин, что на 72% меньше, чем при использовании стеарата кобальта в той же дозировке.

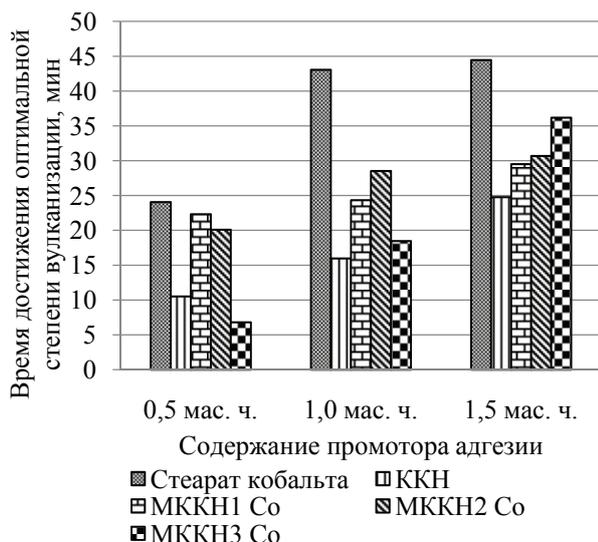


Рис. 1. Время достижения оптимальной степени вулканизации эластомерных композиций со стеаратом кобальта, ККН и кобальтсодержащими промоторами адгезии

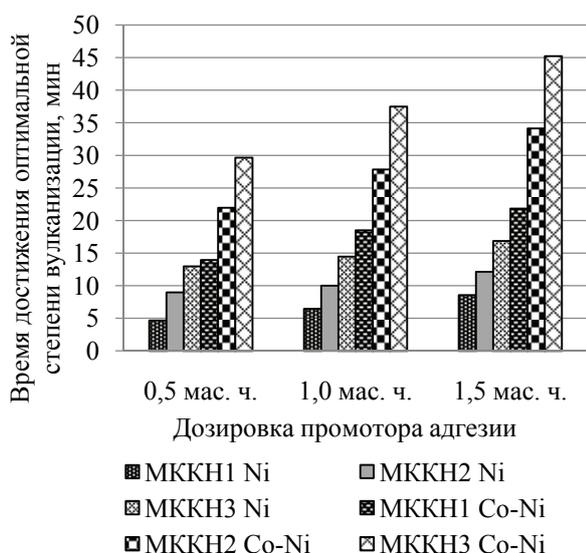


Рис. 2. Время достижения оптимальной степени вулканизации эластомерных композиций с никель- и кобальтннкельсодержащими промоторами адгезии

Следует отметить, что с повышением содержания модифицированных кобальтом кремнекислотных наполнителей время достижения оптимальной степени вулканизации увеличивается. Максимальное значение $t_{90} = 36,2$ мин выявлено при использовании 1,5 мас. ч. кобальтсодержащего промотора с 9,3 мас. % Со.

В случае применения модифицированных кобальтом кремнекислотных наполнителей не наблюдается строгой закономерности изменения кинетики вулканизации от количественного содержания ионов кобальта на поверхности синтезированных промоторов адгезии.

Сравнительный анализ кинетических параметров вулканизации показал, что, как и в случае модифицированных кобальтом кремнекислотных наполнителей, применение никель- и кобальтннкельсодержащих промоторов адгезии приводит к сокращению оптимума вулканизации по сравнению со стеаратом кобальта (исключение составляет промотор с 5,8 мас. % Со и 1,2 мас. % Ni в дозировках 0,5 и 1,5 мас. ч.). Наибольшее значение $t_{90} = 16,88$ мин выявлено при использовании 1,5 мас. ч. никельсодержащего промотора адгезии с 6,1 мас. % Ni, что в 2,63 раза меньше, чем у эластомерной композиции, содержащей 1,5 мас. ч. стеарата кобальта.

Следует отметить, что увеличение дозировок в эластомерной композиции модифицированных никелем, комбинацией кобальта и никеля кремнекислотных наполнителей, а также количества металлов на их поверхности приводит к увеличению времени достижения оптимальной степени вулканизации. Так, изменение от 0,5 до 1,5 мас. ч. дозировки никельсодержащего промотора адгезии с 2,4 мас. % Ni приводит к увеличению t_{90} от 4,69 до 8,57 мин, а в случае использования промотора с 6,1 мас. % Ni – от 12,99 до 16,88 мин соответственно.

Заключение. Установлено, что введение в эластомерные композиции модифицированных кремнекислотных наполнителей с 7,3 и 9,3 мас. % Со в дозировке 0,5 мас. ч., с 4,2 мас. % Ni в дозировках 1,0 и 1,5 мас. ч., а также с 6,1 мас. % Ni и кобальтннкельсодержащих промоторов адгезии во всех дозировках позволяет сохранить значение вязкости по Муни резиновых смесей на уровне композиций, содержащих промышленный промотор адгезии.

Введение в эластомерные композиции кобальтсодержащих МККН в дозировках 1,0 и 1,5 мас. ч., модифицированных никелем, а также комбинацией кобальта и никеля кремнекислотных наполнителей во всех дозировках способствует ускорению релаксационных процессов, протекающих в объеме эластомерной матрицы. Выявлено, что максимальные значения коэффициентов релаксации имеют резиновые смеси, содержащие 1,5 мас. ч. МККН с 7,3 и 9,3 мас. % Со и 0,5 мас. ч. МККН с 2,4 мас. % Ni.

Анализ кинетических параметров процесса вулканизации показал, что применение в эластомерных композициях синтезированных промоторов адгезии практически во всех случаях приводит к уменьшению времени достижения оптимальной степени вулканизации. При этом наибольшие изменения данного показателя наблюдаются в случае использования в резиновых смесях никельсодержащих кремнекислотных наполнителей (t_{90} уменьшается в 1,85–6,65 раз).

Кобальт- и кобальтннкельсодержащие МККН в меньшей степени оказывают влияние на процесс вулканизации: время достижения оптимальной степени вулканизации уменьшается в

1,08–3,54. Такой характер изменения свойств может быть связан с ускорением процессов сшивания цепей каучука в присутствии синтезированных промоторов адгезии.

Литература

1. Каблов В. Ф. Физико-химия резинокордных композитов // Материалы 22-го симпозиума «Проблемы шин и резинокордных композитов». 2011. Т. 1. С. 35–36.
2. Китаев И. Ю., Кострыкина Г. И. Влияние типа модификатора на изменение структуры и свойств композитов «резина – металл» под влиянием агрессивных сред // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2003. Т. 46, вып. 9. С. 40–42.
3. Донская М. М. Крепление резин к металлокорду // Шинная промышленность: экспресс-информация ЦНИИТЭнефтехим. 1981. № 1. С. 18–31.
4. Использование гидроксилатов Со и Ni для повышения адгезии в системе резина – латунированный металлокорд / Л. А. Меледина [и др.] // Каучук и резина. 2006. № 5. С. 18–21.
5. Иванов И. В., Тугорский И. А., Кандырин К. Л. Новый тип модифицирующих систем – тройные модификаторы на основе поликремниевой кислоты // Каучук и резина. 1998. № 6. С. 23–27.
6. Влияние кобальтсодержащих промоторов адгезии на контактное термоокисление СКИ-3, структуру и свойства граничных с латувью слоев резины / И. Г. Агатова [и др.] // Каучук и резина. 1992. № 6. С. 3–7.
7. Burhin H. G., Spreutels W., Sezna J. Вискозиметр Муни MV2000: измерения релаксации по Муни сырых полимеров и компаундированных каучуков // Kautschuk. Gummi. Kunststoffe. 1990. Т. 43, № 5. С. 431–436.
8. Реологические и вулканизационные свойства эластомерных композиций / И. А. Новаков [и др.]. М.: Академкнига, 2006. 332 с.
9. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов: учеб. для вузов. М.: Истек, 2009. 502 с.
10. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров: учеб. пособие. Омск, 2003. 276 с.

References

1. Kablov V. F. Physical-chemistry rubber-cord composites. *Materialy 22-go simpoziuma "Problemy shin i rezinokordnyh kompozitov"* [Materials of the 22th symposium "Problems of tires and rubber-cord composites"], 2011, pp. 35–36 (In Russian).
2. Kitaev I. Ju., Kostrykina G. I. Impact type modifier to modify the structure and properties of composites "rubber-metal" under the influence of aggressive media. *Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Himija i himicheskaja tehnologija* [Proceedings of the higher educational institutions. Chemistry and chemical engineering], 2003, vol. 46, no. 9, pp. 40–42 (In Russian).
3. Donskaja M. M. Mounting rubber to steel cord. *Shinnaja promyshlennost': ekspress-informacija TsNII-Tneftehim* [Tire Industry: express information TsNII-Tneftehim], 1981, no. 1, pp. 18–31 (In Russian).
4. Meledina L. A., Saharova E. V., Kandyrin K. L., Gordon E. N. Use hydroxylate Co and Ni to improve adhesion to brass – system rubber steel cord. *Kauchuk i rezina* [Kauchuk and rubber], 2006, no. 5, pp. 18–21 (In Russian).
5. Ivanov I. V., Tutorskij I. A., Kandyrin K. L. A new type of modifying systems – triple modifiers based on polysilicic acid. *Kauchuk i rezina* [Kauchuk and rubber], 1998, no. 6, pp. 23–27 (In Russian).
6. Agatova I. G., Saharova E. V., Potapov E. E., Shershnev V. A. Effect of cobalt adhesion promoters in the contact thermal oxidation of SKI-3, the structure and properties of the boundary layers of rubber with brass. *Kauchuk i rezina* [Kauchuk and rubber], 1992, no. 6, pp. 3–7 (In Russian).
7. Burhin H. G., Spreutels W., Sezna J. Mooney MV2000: measuring the Mooney relaxation of raw polymers and compounded rubbers. *Kautschuk. Gummi. Kunststoffe* [Kauchuk. Rubber. Plastics], 1990, vol. 43, no. 5, pp. 431–436 (In Russian).
8. Novakov I. A., Vol'fson S. I., Novopol'ceva O. M., Krakshin M. A. *Reologicheskie i vulkanizacionnye svoystva jelastomernyh kompozicij* [Rheological and vulcanization properties of elastomeric compositions]. Moscow, Akademkniga Publ., 2006. 332 p.
9. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdjaev O. N. *Tehnologija jelastomernyh materialov: uchebnik dlja vuzov* [The technology of elastomeric materials: the textbook for high schools]. Moscow, Istek Publ., 2009. 502 p.
10. Zhovner N. A., Chirkova N. V., Hlebov G. A. *Struktura i svoystva materialov na osnove ehlastomerov: uchebnoe posobie* [Structure and properties of materials based on elastomers: a tutorial]. Omsk, 2003. 276 p.

Информация об авторах

Кротова Ольга Александровна – аспирант кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: o.krotova@belstu.by

Касперович Андрей Викторович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: andkasp@belstu.by

Шашок Жанна Станиславовна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shashok@belstu.by

Information about the authors

Krotova Ol'ga Aleksandrovna – PhD student, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: o.krotova@belstu.by

Kasperovich Andrey Viktorovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, Head of the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andkasp@belstu.by

Shashok Zhanna Stanislavovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, Assistant Professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shashok@belstu.by

Поступила 19.02.2016