

УДК 678.046.361

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ КРЕМНЕКИСЛОТНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ КАК ПРОМОТОР АДГЕЗИИ РЕЗИНЫ К МЕТАЛЛОКОРДУ

О.А. Кротова¹, А.В. Касперович^{1*}, канд. техн. наук, Ж.С. Шашок¹, канд. техн. наук,
О.В. Стоянов², д-р техн. наук

¹Белорусский государственный технологический университет
(220006, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, д. 13а;
*e-mail: andkasp@belstu.by)

²ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
(420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68)

Статья поступила 05.12.2016

С целью повышения прочности адгезионной связи резины на основе каучука СКИ-3 к металлокорду исследовано влияние промоторов адгезии, представляющих собой модифицированный ионами металлов переменной валентности (Co и Ni) кремнекислотный наполнитель. Показано, что такие промоторы адгезии не оказывают существенного влияния на технологические и физико-механические свойства резины при комнатной температуре, но повышают стойкость вулканизатов к воздействию повышенных температур (до 100 °С) и увеличивают прочность связи резина—металлокорд в условиях воздействия агрессивных факторов в процессе эксплуатации металлокордных изделий.

Ключевые слова: эластомерная композиция, металлокорд, вязкость, релаксация, кинетика вулканизации, твердость, прочность, адгезия, старение

Введение

Необходимым условием достаточной долговечности резинометаллокордных изделий является высокий уровень адгезионной прочности между резиной и металлокордом [1, 2]. В процессе эксплуатации резинометаллокордные изделия подвергаются воздействию таких негативных факторов, как повышенная температура, кислород и влага воздуха, соли, проникающие на границу резина—металлокорд через проколы и порезы, что, в свою очередь, приводит к ослаблению и разрушению прочности связи резины с металлокордом. Известно [2], что введение кобальта в латунное покрытие и кобальтсодержащих промоторов адгезии в состав эластомерных композиций положительно влияет на устойчивость покрытия к коррозии и стабильность адгезии латунированного металлокорда к резине. Это обусловлено тем, что в процессе вулканизации образуется ре-

акционноспособный сульфид кобальта, который принимает участие в адгезионном взаимодействии. В то же время ионы кобальта, снижая ионную проводимость оксида цинка, уменьшают диффузию ионов меди и цинка в область контакта, что препятствует образованию рыхлых и неактивных сульфидных пленок.

Ранее было установлено [3–6], что модифицированный ионами металлов переменной валентности кремнекислотный наполнитель оказывает положительное влияние на прочностные и адгезионные свойства наполненных резин на основе натурального каучука, а также на прочность связи модельных (ненаполненных) резин на основе каучука СКИ-3 с металлокордом. В связи с тем, что в промышленности наиболее часто используют синтетический полиизопреновый каучук [7], а наполнитель (техуглерод) может оказывать влияние на адгезионные свойства резиноме-

таллокордных систем, целью данной работы являлось исследование влияния синтезированных промоторов адгезии на основе модифицированного кремнекислотного наполнителя на свойства наполненных эластомерных композиций на основе каучука СКИ-3.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали синтезированные промоторы адгезии, представляющие собой модифицированный ионами металлов переменной валентности (кобальтом и/или никелем) кремнекислотный наполнитель (МККН). Характеристика промоторов адгезии по содержанию в них ионов металлов переменной валентности представлена в табл. 1. Промоторы адгезии вводили в наполненные резиновые смеси на основе каучука СКИ-3 в количестве 0,6 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Образцом сравнения являлась эластомерная композиция, содержащая 0,6 мас. ч. стеарата кобальта.

Определение вязкости по Муни резиновых смесей и коэффициентов релаксации осуществляли на ротационном сдвиговом вискозиметре MV2000 в соответствии с ГОСТ Р 54552—2011, а исследование кинетики вулканизации — на реометре ODR2000 согласно ГОСТ 12535—84. Твердость резин определяли по ГОСТ Р ИСО 7619-1—2009. Стойкость вулканизатов к воздействию повышенных температур оценивали по изменению физико-механических показателей в соответствии с ГОСТ

Р 54553—2011 и ИСО 188—82. Исследование прочности связи резины с металлокордом осуществляли в соответствии с ГОСТ ISO 5603—2013.

Результаты и их обсуждение

Технологические свойства каучуков и резиновых смесей характеризуют их поведение в процессах переработки. Для оценки и прогнозирования технологического поведения эластомеров и эластомерных композиций на их основе используют различные методы исследования. Одним из таких методов является ротационная вискозиметрия. Вязкость материала определяет динамику процесса переработки, служит мерой усилия, которое необходимо приложить к материалу для осуществления его течения с заданной скоростью на той или иной стадии процесса [8]. В процессе вулканизации резиновых смесей происходит образование не только пространственной сетки вулканизата [9], но и адгезионных связей, ответственных за крепление резины к металлокорду. В связи с этим начальным этапом исследований было определение пластоэластических свойств и кинетических параметров вулканизации резиновых смесей с синтезированными промоторами адгезии. Зависимость технологических свойств наполненных резиновых смесей от природы промоторов адгезии представлена в табл. 2.

1. Содержание ионов металлов в промоторах адгезии

Промотор адгезии	Металл	Содержание металла в промоторе, % (мас.)
Стеарат кобальта	Co	10,5
МККН1 Co		4,6
МККН2 Co		7,3
МККН3 Co		9,3
МККН1 Ni	Ni	2,4
МККН2 Ni		4,2
МККН3 Ni		6,1
МККН1 Co—Ni	Co	1,8
	Ni	0,7
МККН2 Co—Ni	Co	3,7
	Ni	0,8
МККН3 Co—Ni	Co	5,8
	Ni	1,2

2. Технологические свойства наполненных резиновых смесей

Промотор адгезии	Вязкость по Муни, усл. ед.	Коэффициент релаксации резиновых смесей, %	Время достижения оптимальной степени вулканизации t ₉₀ , мин
Стеарат кобальта	25,0	82,0	36,70
МККН1 Co	26,1	81,6	44,69
МККН2 Co	24,6	82,9	43,93
МККН3 Co	24,2	82,2	40,62
МККН1 Ni	23,9	82,4	42,26
МККН2 Ni	24,1	82,6	43,79
МККН3 Ni	24,5	82,9	44,33
МККН1 Co—Ni	25,0	82,4	42,64
МККН2 Co—Ni	24,7	83,4	41,62
МККН3 Co—Ni	24,7	81,0	42,83

Как видно из табл. 2, природа модификатора адгезии практически не оказывает влияния на вязкость по Муни резиновых смесей и релаксационные процессы, протекающие в объеме полимерной матрицы.

Анализ кинетических параметров процесса вулканизации эластомерных композиций показал (см. табл. 2), что введение в резиновые смеси любого МККН приводит к увеличению времени достижения оптимальной степени вулканизации. Так, для образцов со стеаратом кобальта t_{90} составляет 36,70 мин, а в случае введения в резиновые смеси синтезированных промоторов адгезии значение данного показателя находится в диапазоне 40,62—44,69 мин. Такой характер изменения свойств может быть обусловлен наличием на поверхности МККН полярных силанольных групп, которые могут адсорбировать ускорители вулканизации, что и замедляет скорость структурирования эластомера [9]. В то же время изменение содержания на поверхности МККН ионов Co от 4,6 до 9,3% (мас.) приводит к сокращению оптимума вулканизации эластомерных композиций на 10% (с 44,69 до 40,62 мин соответственно). В случае же введения в резиновые смеси никельсодержащих модифицированных кремнекислотных наполнителей повышение количества ионов металла от 2,4 до 6,1% (мас.) приводит к некоторому увеличению (от 42,26 до 44,33 мин) времени достижения оптимальной степени вулканизации. При использовании в полимерных композициях кобальт-никельсодержа-

щих промоторов адгезии не выявлено определенной зависимости изменения t_{90} от количества ионов металлов переменной валентности на поверхности МККН. Такое различие в кинетических свойствах исследуемых композиций может быть связано с природой металлов переменной валентности.

Механические свойства резин обусловлены их высокоэластичностью и релаксационными свойствами, т.е. зависимостью напряжения от времени действия нагрузки и скорости деформирования. Для обеспечения высокой адгезионной прочности в системе резина—металл необходимо, чтобы упруго-жесткостные свойства резины приближались к соответствующим характеристикам металла. Одной из характеристик таких свойств является твердость. В связи с этим проводили исследования твердости резин по Шору А, условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве. Поскольку в процессе эксплуатации шины подвергаются воздействию повышенных температур, представляло интерес выявить влияние синтезированных промоторов адгезии на стойкость вулканизатов к тепловому старению. Для этого определяли изменение условной прочности при растяжении и изменение относительного удлинения при разрыве после теплового старения при 100 °С (табл. 3).

Результаты исследования твердости резин по Шору А показали, что величина данного показателя для всех образцов имеет близкие значения и составляет 68,3—70,7 усл. ед.

3. Физико-механические показатели наполненных резин

Промотор адгезии	Твердость по Шору А, усл. ед.	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Изменение условной прочности при растяжении, %		Изменение относительного удлинения при разрыве, %	
				после теплового старения при 100 °С в течение, ч			
				72	168	72	168
Стеарат кобальта	68,5	21,3	510	–5,2	–52,6	–25,5	–72,5
МККН1 Co	70,0	20,6	510	–1,9	–41,7	–23,5	–62,7
МККН2 Co	68,3	21,6	505	–3,7	–41,2	–20,8	–62,4
МККН3 Co	68,9	21,8	500	–4,6	–49,1	–22,0	–66,0
МККН1 Ni	68,9	21,5	520	–3,3	–46,0	–21,2	–63,5
МККН2 Ni	70,6	21,1	505	–2,8	–41,7	–23,8	–60,4
МККН3 Ni	70,7	21,7	515	–4,1	–41,9	–24,3	–59,2
МККН1 Co–Ni	70,5	21,3	510	–3,3	–45,5	–19,6	–64,7
МККН2 Co–Ni	69,6	21,7	510	–3,7	–48,4	–23,5	–62,7
МККН3 Co–Ni	69,4	21,7	525	–4,6	–45,2	–23,8	–63,8

Анализ физико-механических характеристик резин выявил, что природа и количество ионов металлов переменной валентности на поверхности МККН практически не оказывают влияния на прочностные свойства наполненных вулканизатов на основе каучука СКИ-3. Так, условная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве эластомерных композиций с промышленным модификатором адгезии составляют соответственно 21,3 МПа и 510%, а значения данных показателей резин, содержащих синтезированные промоторы адгезии, находятся в пределах от 20,6 до 21,8 МПа и от 500 до 525% соответственно.

Анализ результатов исследования упруго-прочностных свойств вулканизатов после теплового старения показал, что наполненные эластомерные композиции на основе каучука СКИ-3, содержащие синтезированные промоторы адгезии, имеют большую стойкость к воздействию повышенных температур по сравнению с резинами, в состав которых входит стеарат кобальта. Так, после 168 ч старения изменение условной прочности при растяжении вулканизатов со стеаратом кобальта составляет –52,6%, а минимальное значение данного показателя в случае использования в рецептурах резиновых смесей новых модификаторов адгезии наблюдается при введении МККН3 Со, содержащего 9,3% (мас.) ионов Со, и составляет –49,1%. Аналогичный характер имеет и показатель изменения относительного удлинения при разрыве: его минимальное значение, равное –66,0%, после 168 ч старения наблюдается также у образцов с МККН3 Со, в то время как для резин со стеаратом кобальта значение данного показателя составляет –72,5%. Повышение стойкости к тепловому старению вулканизатов, содержащих новые промоторы адгезии, может быть обусловлено меньшим количеством ионов металлов переменной валентности на поверхности МККН и, следовательно, меньшим их влиянием на окислительные процессы, протекающие в объеме полимерной матрицы.

Крепление резины к металлу представляет собой одну из сложнейших задач, поскольку в этом случае контактируют совершенно раз-

нородные материалы, к тому же сильно различающиеся по модулю. В связи с этим адгезия резины к металлокорду имеет решающее значение в обеспечении надежности изделий и их долговечности [10]. С целью прогнозирования работоспособности резинометаллокордных систем на практике определяют прочность связи резины с металлокордом при воздействии различных агрессивных факторов.

Результаты исследования влияния промоторов адгезии на прочность связи наполненных резин на основе каучука СКИ-3 с металлокордом 9Л20/35 представлены в табл. 4.

Применение в эластомерных композициях взамен промышленного промотора адгезии кобальт- и кобальт-никельсодержащих модифицированных кремнекислотных наполнителей не приводит к существенному изменению прочности связи резины с металлокордом при 20 °С. Так, значение данного показателя образцов, содержащих стеарат кобальта, составляет 421,8 Н, а у резинометаллокордных систем с кремнекислотными наполнителями, модифицированными кобальтом и совместно кобальтом и никелем, в зависимости от типа и количества металлов переменной валентности находится в пределах 390,1–419,3 Н. Образцы с никельсодержащими МККН обла-

4. Прочность связи резины на основе каучука СКИ-3 с металлокордом 9Л20/35

Промотор адгезии	Прочность связи резины с металлокордом, Н				
	при температуре, °С		после старения		
	20°	100	теплого*	солевого**	паровоздушного***
Стеарат кобальта	421,8	250,8	287,1	325,6	337,5
МККН1 Со	395,6	270,0	294,3	320,1	339,6
МККН2 Со	408,6	285,9	306,2	327,1	352,4
МККН3 Со	419,3	268,5	320,4	344,2	363,2
МККН1 Ni	378,4	246,6	272,3	321,3	311,0
МККН2 Ni	381,3	251,2	274,6	315,6	324,6
МККН3 Ni	386,5	262,3	270,6	310,3	334,2
МККН1 Со–Ni	390,1	263,6	291,6	315,2	326,2
МККН2 Со–Ni	396,8	287,6	292,5	324,3	336,4
МККН3 Со–Ni	415,3	291,9	293,7	336,9	341,2

*В течение 16 ч при 120 °С.

**Кипячение в 5%-м растворе NaCl в течение 6 ч.

***В течение 120 ч при 90 °С.

дают меньшей прочностью связи по сравнению со всеми исследуемыми системами: для них значение данного показателя составляет 378,4—386,5 Н.

Резинометаллокордные системы, содержащие практически все синтезированные промоторы адгезии, имеют более высокую адгезионную прочность при 100 °С по сравнению с образцами, содержащими стеарат кобальта. При этом максимальное значение прочности связи (291,9 Н) выявлено у образцов с МККН3 Со—Ni, что на 16% больше, чем у систем со стеаратом кобальта.

Результаты исследования резинометаллокордных систем при воздействии на них повышенной температуры (120 °С) также свидетельствуют о том, что эластомерные композиции с кобальт- и никельсодержащими МККН имеют большую прочность связи резины с металлокордом, чем образцы с промышленным модификатором адгезии. Так, увеличение количества ионов металлов переменной валентности на поверхности кремнекислотных наполнителей, модифицированных кобальтом, приводит к повышению прочности связи в системе резина—металлокорд от 294,3 до 320,4 Н, в случае модифицированных кобальтом и никелем — от 291,6 до 293,7 Н. Значение данного показателя для образцов со стеаратом кобальта составляет 287,1 Н.

Исследование адгезионных свойств систем после солевого старения показало, что наибольшую прочность связи резины с металлокордом (344,2 Н) имеют образцы, содержащие модифицированный кобальтом кремнекислотный наполнитель МККН3 Со.

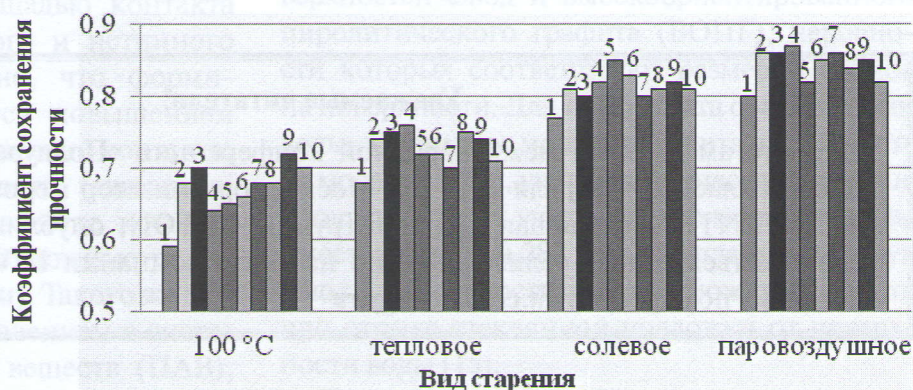
Аналогичная зависимость изменения свойств резинометаллокордных систем наблюдается и после паровоздушного старения. Так, при введении в эластомерные композиции МККН3 Со (с максимальным количеством ионов Со) прочность связи резины с металлокордом

составляет 363,2 Н, а у образцов с промышленным модификатором — 337,5 Н.

На основании экспериментальных данных были рассчитаны коэффициенты сохранения прочности связи резины с металлокордом k [11] после различных видов старения (рисунок).

Сравнительный анализ коэффициентов сохранения прочности связи резины с металлокордом показал, что резинометаллокордные системы, содержащие синтезированные промоторы адгезии, имеют большую стойкость к воздействию повышенных температур, солевого и паровоздушного старения по сравнению с образцами с промышленным модификатором. При этом введение в эластомерные композиции МККН2 Со и МККН3 Со позволяет получить системы с повышенной стойкостью к воздействию агрессивных факторов.

Повышение прочности связи резины с металлокордом при воздействии агрессивных факторов, а также повышение стойкости к их воздействию у образцов, содержащих синтезированные промоторы адгезии, может быть связано с меньшим каталитическим воздействием металлов переменной валентности на реакции окисления переходного адгезионного слоя ввиду их меньшего количества. Кроме того, возможен и такой аспект действия неорганических кобальтсодержащих промоторов адгезии, как снижение скорости образования избыточного количества сульфидов меди при старении [12], которые



Коэффициенты сохранения прочности связи наполненной резины на основе каучука СКИ-3 с металлокордом в зависимости от промотора адгезии:

1 — стеарат кобальта; 2 — МККН1 Со; 3 — МККН2 Со; 4 — МККН3 Со; 5 — МККН1 Ni; 6 — МККН2 Ni; 7 — МККН3 Ni; 8 — МККН1 Со—Ni; 9 — МККН2 Со—Ni; 10 — МККН3 Со—Ni

формируют на поверхности латуни рыхлую пленку с низкой механической прочностью.

Заключение

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что введение в наполненные эластомерные композиции на основе каучука СКИ-3 синтезированных промоторов адгезии:

- не приводит к значительному изменению вязкости по Муни резиновых смесей;
- не оказывает влияния на релаксационные процессы, протекающие в объеме полимера;
- увеличивает время достижения оптимальной степени вулканизации эластомерных композиций на 11–20% по сравнению с композициями, содержащими стеарат кобальта;
- не сказывается существенно на уровне физико-механических свойств резин;
- позволяет повысить на 7–22% стойкость вулканизатов к воздействию повышенных температур.

В зависимости от количественного и качественного содержания ионов металлов переменной валентности на поверхности МККН прочность связи резины с металлокордом при воздействии агрессивных факторов повышается на 5–16% по сравнению с системами, содержащими стеарат кобальта. Максимальная прочность связи резины с металлокордом после теплового, солевого и паровоздушного

старения достигается при введении в эластомерные композиции 0,6 мас. ч. МККН3 Со, содержащего 9,3% (мас.) ионов Со.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кострыкина Г.И., Судзиловская Т.Н., Кокорева М.А., Бородин И.А. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 10. С. 138–140.
2. Шмурак И.Л. // Каучук и резина. 2013. № 2. С. 56–60.
3. Кротова О.А., Касперович А.В., Шашок Ж.С., Потапов Е.Э., Резниченко С.В. // Каучук и резина. 2016. № 4. С. 28–32.
4. Кротова О.А., Касперович А.В., Шашок Ж.С. // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. № 3. С. 58–62.
5. Кротова О.А., Касперович А.В., Шашок Ж.С., Стоянов О.В. // Клеи. Герметики. Технологии. 2016. № 10. С. 33–39.
6. Kasperovich A.V., Krotova O.A., Potapov E.E., Reznichenko S.V., Shkodich V.F. // Polymer Science. Series D. 2016. T. 9. N 1. С. 68–71.
7. Пичугин А.М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. М.: Научное издание, 2008. 383 с.
8. Шутилин Ю.Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров: монография. Воронеж: Воронеж гос. технол. акад., 2003. 871 с.
9. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов: Учеб. для вузов. М.: Истек, 2009. 502 с.
10. Shi X., Ma M., Lian C., Zhu D. // J. Applied Polym. Sci. 2013. DOI: 10.1002/AP P. 39460.
11. Андрейкова Л.Н., Ходакова С.Я., Хорова Е.А. // Каучук и резина. 2013. № 3. С. 68–69.
12. Меледина Л.А., Сахарова Е.В., Кандырин К.Л., Гордон Е.Н. // Каучук и резина. 2006. № 5. С. 18–21.

Уважаемые читатели!

По итогам Десятой международной конференция «Полиуретаны 2017», которая состоялась 27 февраля 2017 г. в Москве, организатор мероприятия — компания INVENTRA, входящая в состав Группы CREON, опубликовала пост-релиз. Ознакомиться с пост-релизом можно на сайте компании INVENTRA в разделе «Новости» по адресу: www.creonenergy.ru