

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 678.049.9

**КРОТОВА**  
**Ольга Александровна**

**ПРОМОТОРЫ АДГЕЗИИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО  
КРЕМНЕКИСЛОТНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ  
ПРОЧНОСТИ СВЯЗИ В СИСТЕМЕ «РЕЗИНА–МЕТАЛЛОКОРД»**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

по специальности  
05.16.09 – материаловедение (химическая промышленность)

Минск 2017

Научная работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет».

Научный руководитель **Касперович Андрей Викторович**, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Официальные оппоненты: **Песецкий Степан Степанович**, доктор технических наук, профессор, заведующий отделом «Технология полимерных композиционных материалов и изделий» Государственного научного учреждения «Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого Национальной Академии наук Беларуси»;

**Воронцов Александр Сергеевич**, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой материаловедения и ресурсосберегающих технологий учреждения высшего образования «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы»

Оппонирующая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий»

Защита состоится «23» июня 2017 г. в 13.00 ч на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.04 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» по адресу: 220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, зал заседаний ученого совета, ауд. 240, корп. 4.  
Тел.: 8-(017)-327-80-46, факс 8-(017)-327-62-17.  
e-mail: zholnerovich@belstu.by

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан «22» мая 2017 г.

Ученый секретарь совета  
по защите диссертаций  
кандидат технических наук, доцент

Н.В. Жолнерович

## ВВЕДЕНИЕ

Прочное и стабильное крепление резины к латунированному металлокорду является одним из наиболее важных условий, определяющих срок эксплуатации автомобильных шин, конвейерных лент, клиновых ремней, шлангов высокого давления и др. Высокая долговечность резинометаллокордных систем обеспечивается двумя факторами: надежным креплением обкладочной резины к металлокорду и деформационно-прочностными свойствами резин в межкордном пространстве. Одним из путей повышения прочности связи в системе «резина–металлокорд» является введение в рецептуру обкладочных эластомерных композиций промоторов адгезии. В связи с этим большое внимание уделяется разработке новых эффективных модификаторов адгезии, обеспечивающих высокие исходные показатели прочности связи резины с металлокордом и их лучшее сохранение в условиях воздействия эксплуатационных факторов (повышенных температур, теплового старения, паров воды и водных растворов солей, проникающих при проколах протектора на границу «металлокорд–резина»).

Основным типом практически используемых промоторов адгезии являются системы на основе органических солей металлов переменной валентности, в первую очередь кобальта (стеарат, нафтенат кобальта). Их использование, однако, сопряжено с некоторыми отрицательными явлениями: при дозировках в резиновой смеси промоторов более 0,1–0,3% ускоряется каталитическое окисление эластомерной матрицы, возрастает склонность резиновых смесей к подвулканизации, происходит деструкция поперечных вулканизационных связей. В этой связи снижение содержания ионов металлов переменной валентности в составе эластомерных композиций за счет создания более эффективных промоторов адгезии является весьма актуальным и перспективным направлением развития производства резиноармированных изделий.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами.** Работа выполнялась на кафедре технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов в рамках государственной комплексной программы научных исследований «Химические технологии и материалы, природно-ресурсный потенциал 2013–2015», подпрограмма «Полимеры и композиты» задание 2.64 «Модифицирование эластомерных композиций для получения изделий с улучшенным комплексом технических свойств» (ГР № 20141111, 2014–2015 гг.), гранта Министерства образования Республики Беларусь ГБ 15–039 «Разработка и исследование новых промоторов адгезии шинной резины к металлокорду на основе минеральных наполнителей» (ГР № 20150504,

2015 г.), темы ГБ 20–16 «Разработка физико-химических основ получения модифицированных изделий с повышенными эксплуатационными характеристиками из исходных и вторичных органических композиционных материалов» (2016–2020) этап 2016 г. «Исследование влияния технологической добавки на основе модифицированной белой сажи на прочность связи резина–металлокорд».

**Цель и задачи исследования.** Цель исследования – повышение прочности связи в резинометаллокордных системах за счет применения кремнекислотного наполнителя, модифицированного ионами металлов переменной валентности.

Для достижения поставленной цели определены следующие задачи:

– провести анализ используемых в резиновой промышленности промоторов адгезии к металлокорду и современных направлений исследований в данной области;

– получить промоторы адгезии резины к металлокорду путем модификации поверхности кремнекислотного наполнителя ионами металлов переменной валентности;

– исследовать влияние полученных промоторов адгезии на пластозластические, физико-механические и адгезионные свойства ненаполненных (модельных) эластомерных композиций на основе каучуков общего назначения;

– определить влияние модифицированных ионами кобальта и/или никеля ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) кремнекислотных наполнителей на технологические и упругопрочностные свойства наполненных (промышленных) эластомерных композиций на основе каучуков общего назначения;

– установить зависимость прочности связи промышленных эластомерных композиций с металлокордом от природы и дозировки полученных промоторов адгезии;

– провести опытно-промышленные испытания эластомерных композиций с модифицированными кремнекислотными наполнителями по определению монолитности резинометаллокордных систем.

*Объект исследования* – эластомерные композиции, предназначенные для обрешивания металлокорда, содержащие модифицированные кремнекислотные наполнители с различным количеством ионов металлов переменной валентности.

*Предмет исследования* – технологические и технические свойства эластомерных композиций с модифицированными кремнекислотными наполнителями, а также прочность связи резины с металлокордом.

Выбор объекта обусловлен целью и задачами исследования.

**Научная новизна** заключается в том, что для повышения прочности связи и стабильности адгезионного взаимодействия резины с металлокордом впер-

вые предложено использовать вместо промышленного промотора адгезии стеарата кобальта кремнекислотный наполнитель, модифицированный ионами металлов переменной валентности. Высокоэффективное ингибирование коррозии металлокорда полученными промоторами обусловлено меньшей скоростью выделения ионов металлов переменной валентности с поверхности модифицированного кремнекислотного наполнителя по сравнению со стеаратом кобальта.

**Положения, выносимые на защиту:**

– предложена новая форма промоторов адгезии резины к металлокорду, отличающаяся от известных (стеарат кобальта) тем, что ионы металлов ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) осаждены на поверхность кремнекислотного наполнителя;

– особенности взаимодействия модифицированного ионами  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  кремнекислотного наполнителя с эластомерной матрицей, обуславливающие усиление адгезии резины к металлокорду и не снижающие показатели упругопрочностных свойств вулканизатов в условиях эксплуатации;

– установленные зависимости изменения свойств наполненных эластомерных композиций на основе каучуков общего назначения от природы ионов металлов переменной валентности и дозировки полученных промоторов адгезии, позволяющих получить резины с улучшенной стойкостью к реверсии и воздействию повышенных температур;

– модифицированные ионами кобальта ( $\text{Co}^{2+}$ ), а также совместно ионами кобальта и никеля ( $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ ) кремнекислотные наполнители, способствующие повышению прочности связи в системе «резина–металлокорд» при воздействии повышенных температур, паровоздушного и солевого старений.

**Личный вклад соискателя ученой степени** заключается в поиске, систематизации и анализе научной литературы по теме диссертации; участии в постановке цели и задач исследования; в планировании и проведении экспериментов; обработке основных результатов исследования, проведении необходимых расчетов; формулировке теоретических выводов, подготовке публикаций.

**Апробация результатов диссертации и информация об использовании ее результатов.** Основные результаты исследований представлены и обсуждены на: 64-й научно-технической конференции студентов и магистрантов (Минск, 2013), научно-практической конференции «ПИРХТ-2013» (Воронеж, 2013), шестой всероссийской Каргинской конференции «Полимеры–2014» (Москва, 2014), международной научно-технической конференции «Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии» (Могилев, 2014), XXI-ой международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии» (Москва, 2016 гг.), 80-ой научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (Минск, 2016 гг.), VII международной конференции

«Композит–2016» (Энгельс, 2016), 27-м международном симпозиуме «Проблемы шин, РТИ и эластомерных композитов» (Москва, 2016).

**Опубликование результатов диссертации.** По результатам выполненных исследований опубликовано 17 печатных работ, в том числе 8 статей в научных журналах, включенных в перечень научных изданий ВАК (3,2 авторских листа), 4 материала конференций, 4 тезиса докладов, патент Республики Беларусь.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, списка литературы и приложений. Полный объем диссертации 183 с., из них 40 с. занимают 22 иллюстрации и 38 таблиц; 18 с. – список использованных источников, включающий 186 наименований и 17 публикаций соискателя, и приложения на 20 с.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Первая глава** посвящена анализу используемых в промышленности промоторов адгезии резины к металлокорду и современных направлений исследований в данной области. В настоящее время для повышения прочности связи в системе «резина–металлокорд» на предприятиях используются органические соли кобальта и органические смолообразующие системы. В композиции с солью кобальта быстрее связываются сера и ускоритель вулканизации, что способствует получению высококомодульных резин и увеличению усилий, необходимых для извлечения металлокорда из резины. Наличие ионов кобальта приводит к уменьшению электропроводности пленки оксида цинка и снижению скорости диффузии ионов меди и цинка через эту пленку. В результате подавляется образование на поверхности латуни сульфида цинка, не способного к образованию связи с резиной, и сульфида меди, избыточное количество которого обуславливает возникновение слабого граничного слоя. При высоких концентрациях кобальта в смеси на поверхности слоя оксида цинка образуется пленка металлического кобальта, представляющего собой активную поверхность для восстановления кислорода. В таких условиях процесс отделения цинка заметно ускоряется и нарушается целостность межфазной пленки; ионы меди и цинка мигрируют в смесь, что приводит к снижению прочности связи резины с металлокордом. На втором месте после кобальта по достигаемой прочности адгезионного соединения стоят аналогичные соединения никеля, вследствие чего они эпизодически используются в разных странах, но до сих пор эффективной формы применения никеля в резинах так и не найдено. Имеются сведения о том, что при использовании никеля с кобальтом в составе одного соединения можно получить промоторы адгезии, превосходящие аналогичные соединения кобальта, особенно в условиях теплового старения. Анализ литера-

турных данных показал, что ведутся активные исследования по использованию в качестве промоторов адгезии неорганических соединений металлов переменной валентности, представляющих собой гидросиликаты, неорганические соли, оксиды. В тоже время известно, что в рецептурах шинных обкладочных эластомерных композиций используется кремнекислотный наполнитель (ККН), способствующий повышению теплоотвода, и, в сочетании со специальными компонентами, повышению прочности связи в резинометаллокордной системе.

На основании анализа литературных данных сформулированы цель, задачи и основные направления исследований по теме диссертационной работы.

**Во второй главе** приведено обоснование выбора и описание объектов и методов исследований.

В качестве объектов исследований использовались ненаполненные и наполненные эластомерные композиции на основе каучуков общего назначения, содержащие модифицированный кремнекислотный наполнитель (МККН). Ненаполненные композиции изготавливали на основе синтетического изопренового каучука (СКИ-3) в соответствии с ГОСТ 14925-79. Наполненные эластомерные композиции изготавливали на основе натурального каучука (НК) и СКИ-3.

Полученные промоторы адгезии с различным содержанием на поверхности МККН ионов металлов переменной валентности приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Содержание ионов металлов в промоторах адгезии

Обозначение	Металл	Содержание, мас. %
Стеарат кобальта	Co	10,5
МККН1 Co	Co	4,6
МККН2 Co	Co	7,3
МККН3 Co	Co	9,3
МККН1 Ni	Ni	2,4
МККН2 Ni	Ni	4,2
МККН3 Ni	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

Установление качественного и количественного состава промоторов адгезии было осуществлено с исследованием сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 и методом РФА на волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре Axios. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре NEXUS E.S.P. в матрице KBr в интервале частот 400–4000 см<sup>-1</sup>. Для исследования вязкости и релаксационных характеристик резиновых смесей использовали методы ротационной вискозиметрии (вискозиметр Муни MV 2000), для определе-

ния кинетики вулканизации – вибрационной реометрии (виброреометр ODR 2000). Выявление зависимостей изменения свойств эластомерных композиций от природы и дозировки промоторов адгезии осуществляли по стандартным методикам: определение упруго-прочностных показателей, стойкости резин к воздействию повышенных температур в воздушной среде, прочности свя-

зи резины с металлокордом. Определение параметров пространственной сетки вулканизатов проводили с использованием метода равновесного набухания по уравнению Флори-Ренера.

Экспериментально полученные результаты статистически обрабатывались с привлечением программного обеспечения. Установлено, что погрешности измерений при исследовании пластоэластических (вискозиметр MV 2000) и вулканизационных (реометр ODR 2000) характеристик не превышала 2,2%, в остальных испытаниях – 6,5%.

**В третьей главе** приведены результаты исследований влияния полученных промоторов адгезии на свойства ненаполненных (модельных) эластомерных композиций на основе каучука СКИ-3.

Получение промоторов адгезии осуществляли путем модификации поверхности ККН при смешении его с водным раствором, содержащим различные концентрации солей металлов переменной валентности. Смесь компонентов перемешивали при комнатной температуре, отстаивали и фильтровали на бумажном фильтре. Затем осадок промывали дистиллированной водой. Осушку полученных продуктов проводили в термошкафу до содержания влаги не более 6,5% (в соответствии с требованиями ISO 5794-1).

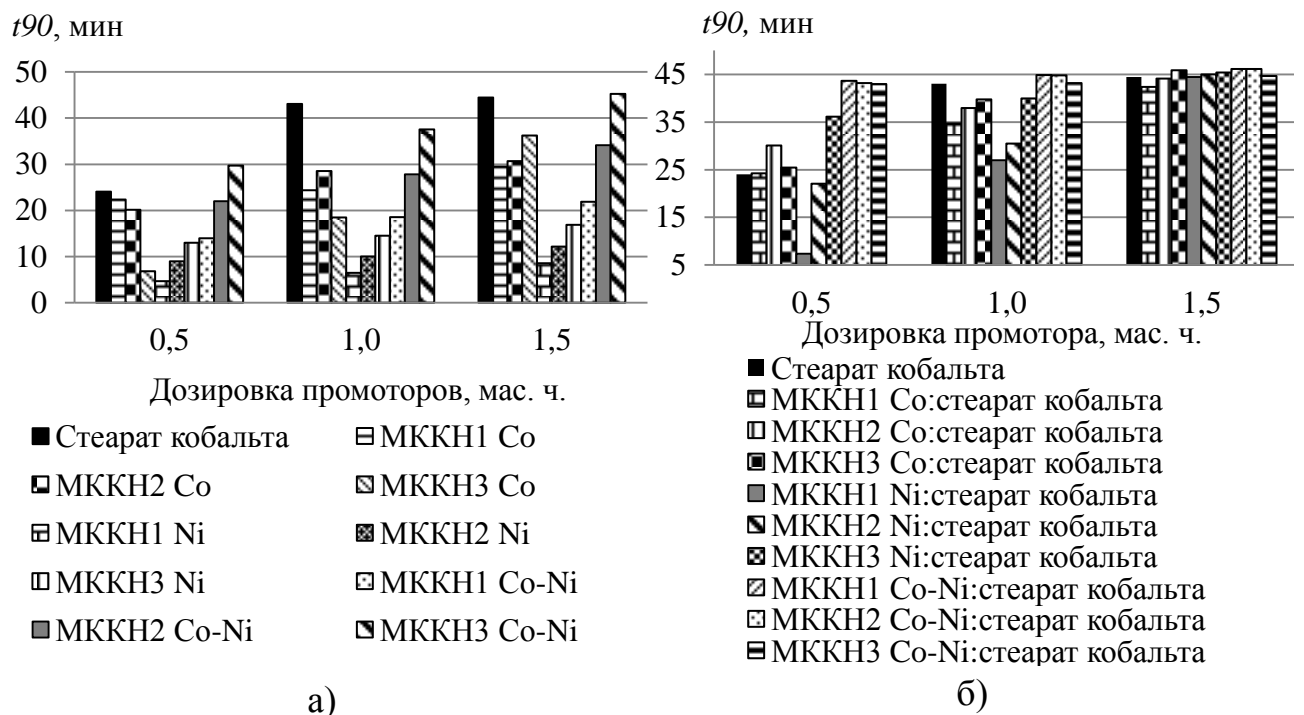
Выбор ККН для получения промоторов адгезии основан на общеизвестных механизмах взаимодействия функциональных силанольных групп ККН с ионами металлов переменной валентности, а также применения данного компонента в составе модифицирующих систем для повышения прочности связи резины с металлокордом.

Исследуемые промоторы адгезии вводили в резиновые смеси как индивидуально, так и в комбинации (в соотношении 1:1) с применяемым в промышленности стеаратом кобальта в дозировках от 0,5 до 1,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Анализ реологических характеристик резиновых смесей, определяющих их перерабатываемость на технологическом оборудовании и степень затекания между нитями корда, показал, что введение в эластомерные композиции МККН с количеством ионов  $\text{Co}^{2+}$  на поверхности 7,3 и 9,3 мас. % в дозировке 0,5 мас. ч., с 6,1 мас. % ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , кобальтнিকельсодержащих промоторов адгезии практически во всех дозировках, а также 0,5 и 1,0 мас. ч. комбинации стеарата кобальта с МККН с 4,6 и 7,3 мас. % ионов  $\text{Co}^{2+}$  позволяет получить смеси, значение вязкости по Муни для которых находится на уровне композиций с промышленным промотором адгезии. На основании расчета коэффициентов релаксации выявлено, что при введении в эластомерные композиции практически всех исследуемых промоторов адгезии в дозировках 1,0 и 1,5 мас. ч. увеличивается скорость протекания релаксационных процессов в объеме полимера по сравнению с композициями, содержащими стеарат кобальта.

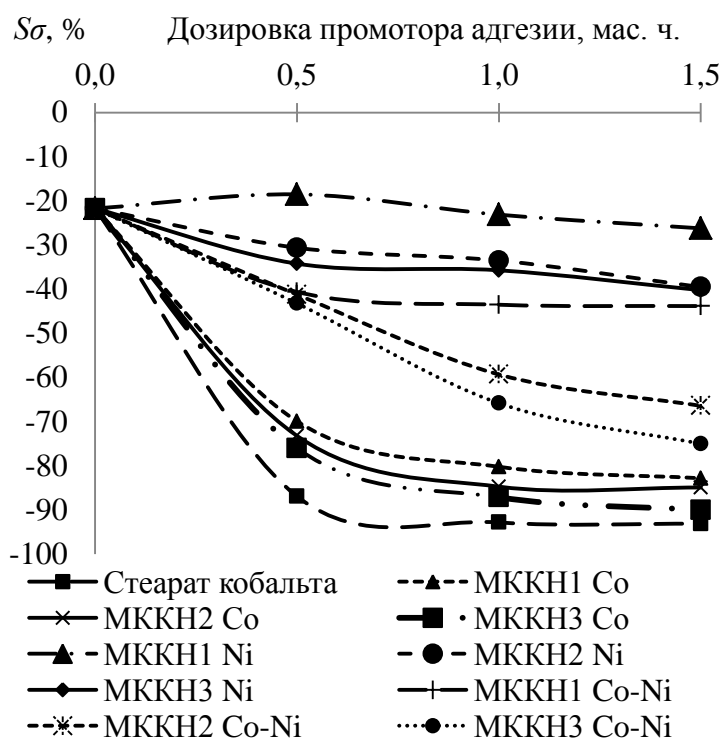


Результаты исследования кинетических параметров процесса вулканизации (рисунок 1) показали, что применение в эластомерных композициях МККН, практически во всех случаях, приводит к уменьшению времени достижения оптимальной степени вулканизации ( $t_{90}$ ). При этом наибольшие изменения данного показателя наблюдаются в случае использования в резиновых смесях никельсодержащих кремнекислотных наполнителей ( $t_{90}$  уменьшается в 1,8–6,6 раз). Кобальт- и кобальт-никельсодержащие МККН в меньшей степени оказывают влияние на процесс вулканизации: время достижения оптимальной степени вулканизации уменьшается в 1,1–3,5. Введение в резиновые смеси комбинаций стеарата кобальта с полученными промоторами адгезии приводит к сокращению времени достижения оптимума вулканизации в 1,1–3,2 раз. Такой характер изменения кинетических параметров вулканизации, возможно, может быть обусловлен ускорением процессов сшивания цепей каучука в присутствии МККН за счет возможного взаимодействия полученных промоторов с компонентами вулканизирующей группы. Кроме того, полученные промоторы адгезии имеют большее (по сравнению со стеаратом кобальта) значение рН, что может также приводить к увеличению скорости вулканизации резиновых смесей при использовании серных вулканизирующих систем.



**Рисунок 1 – Зависимости времени достижения оптимальной степени вулканизации ненаполненных эластомерных композиций на основе СКИ-3 от природы ионов металлов и дозировки промоторов адгезии**

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что природа ионов металлов и дозировка МККН практически не влияют на упруго-прочностные свойства резин. Причиной изменения свойств вулканизатов под действием температуры является распад и перегруппировка поперечных связей, а также деградация макромолекул полимер в результате их окисления. Установлено, что эластомерные композиции, содержащие опытные ингредиенты, в меньшей степени подвержены воздействию повышенной температуры по сравнению с резинами со стеаратом кобальта (рисунок 2). Это может быть связано с пониженным количеством ионов металлов на поверхности МККН, и, как следствие, снижением их каталитического влияния на реакции окисления макромолекул.



**Рисунок 2 – Зависимости изменения условной прочности при растяжении  $S_{\sigma}$  ненаполненных резин на основе СКИ-3 после 72 ч термоокислительного старения от природы ионов металлов и дозировки промоторов ( $T=100^{\circ}\text{C}$ )**

Выявлено, что никельсодержащие МККН оказывают меньшее окислительное воздействие на резины, чем модифицированные кобальтом кремнекислотные наполнители, что может быть обусловлено меньшей окислительной активностью никеля по сравнению с кобальтом.

Установлено, что стойкость к воздействию повышенных температур вулканизатов, содержащих комбинации промоторов адгезии, меньше, чем у резин с модификаторами адгезии в индивидуальном виде.

Результаты исследования влияния полученных промоторов на прочность связи резины с металлокордом (таблица 2) показали, что при  $20^{\circ}\text{C}$  наибольшее значение данного показателя имеют образцы, содержащие стеарат кобальта, а также модифицированный ионами кобальта кремнекислотный наполнитель с 7,3 и 9,3 мас. % ионов  $\text{Co}^{2+}$  в дозировках 1,0 и 1,5 мас. ч. В тоже время, использование в эластомерных композициях полученных кобальтсодержащих промоторов позволяет увеличить адгезионную прочность резинометаллокордных систем при  $100^{\circ}\text{C}$  в 1,1–1,9 раз, после теплового старения – в 1,2–1,4 раза, а после паровоздушного старения – в 1,1–1,2 раза, по сравнению с образцами, содержащими промышленный модификатор.

Таблица 2 – Прочность связи ненаполненной резины с металлокордом

Промотор адгезии	Дозировка промотора адгезии, мас. ч.	Прочность связи резины с металлокордом, Н (коэффициент сохранения прочности связи резины с металлокордом)				
		20°C	100°C	тепловое старение <sup>1)</sup>	солевое старение <sup>2)</sup>	паровоздушное старение <sup>3)</sup>
Стеарат кобальта	0,5	52,7	11,2 (0,21)	15,0 (0,28)	35,1 (0,67)	21,9 (0,42)
	1,0	54,5	9,6 (0,18)	15,8 (0,29)	39,1 (0,72)	20,9 (0,38)
	1,5	55,4	8,7 (0,16)	16,2 (0,29)	47,8 (0,86)	18,6 (0,34)
МККН1 Со	0,5	41,5	12,7 (0,31)	18,5 (0,45)	37,6 (0,91)	24,8 (0,60)
	1,0	44,8	12,8 (0,29)	18,4 (0,41)	32,6 (0,73)	24,7 (0,55)
	1,5	46,2	14,2 (0,31)	14,6 (0,32)	30,4 (0,66)	19,4 (0,42)
МККН2 Со	0,5	45,2	13,0 (0,29)	19,3 (0,43)	40,2 (0,89)	23,7 (0,52)
	1,0	50,5	14,5 (0,29)	14,3 (0,28)	37,1 (0,73)	22,6 (0,45)
	1,5	51,2	16,9 (0,33)	14,2 (0,28)	27,5 (0,54)	19,4 (0,38)
МККН3 Со	0,5	46,5	13,3 (0,29)	21,4 (0,46)	30,7 (0,66)	25,5 (0,55)
	1,0	52,9	11,9 (0,22)	12,1 (0,23)	28,5 (0,54)	22,2 (0,42)
	1,5	53,1	11,5 (0,22)	11,8 (0,22)	28,4 (0,53)	19,6 (0,37)

<sup>1)</sup> воздушная среда при температуре 120°C в течение 16 ч;

<sup>2)</sup> кипячение в 5%-ном растворе NaCl в течение 6 ч;

<sup>3)</sup> паровоздушная среда при температуре 90°C в течение 120 ч.

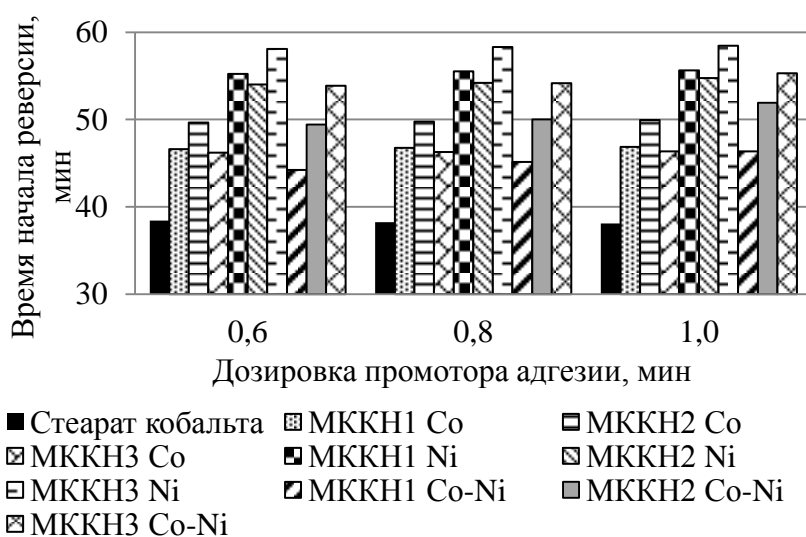
В условиях воздействия агрессивных сред большая прочность и стабильность связи резины с металлокордом образцов с МККН, вероятно, обусловлена тем, что полученные промоторы адгезии приводят к снижению скорости образования избыточного количества сульфидов меди при старении, которые формируют на поверхности латуни рыхлую пленку с низкой механической прочностью. Кроме того, МККН, вероятно, медленнее, чем стеарат кобальта, выделяют ионы металлов в процессе термоокислительного старения, что препятствует образованию на поверхности корда пленки металлического кобальта, представляющую собой активную поверхность для восстановления кислорода. Это, в свою очередь, предотвращает нарушение целостности межфазной пленки и миграции меди и цинка в смесь.

Сравнительный анализ адгезионных свойств резинометаллокордных систем, содержащих индивидуальные модификаторы адгезии и комбинации промоторов, показал, что большая прочность связи достигается при использовании полученных промоторов в индивидуальном виде. При этом наиболее целесообразно введение их в эластомерные композиции в дозировке 0,5–1,0 мас. ч., поскольку дальнейшее увеличение их концентрации в полимерной системе практически не влияет на прочность связи резины с металлокордом, однако снижает стойкость вулканизатов к тепловому старению.

**Четвертая глава** посвящена исследованию особенностей изменения свойств наполненных эластомерных композиций при введении МККН в промышленные резиновые смеси. За основу были выбраны композиции, предназначенные для обрешивания металлокордного брекера, на основе НК и

СКИ-3, содержащие 0,6 мас. ч. модификатора адгезии. Исследуемые промоторы адгезии вводились в эластомерные композиции в дозировке от 0,6 до 1,0 мас. ч.

Установлено, что замена в рецептуре наполненных резиновых смесей на основе НК промышленного промотора на МККН приводит к повышению вязкости по Муни эластомерных композиций (в 1,2–1,9 раз). Причем, наименьшее изменение данного показателя наблюдается при использовании кобальтсодержащих МККН. Это может быть связано с тем, что из-за полярной поверхности МККН обладают слабым потенциалом взаимодействия с макромолекулой неполярного каучука. Кроме того, стеарат кобальта может оказывать в резиновых смесях пластифицирующее действие благодаря наличию остатка стеариновой кислоты; по этой причине вязкость эластомерных композиций с промышленным промотором ниже, чем у смесей с МККН.

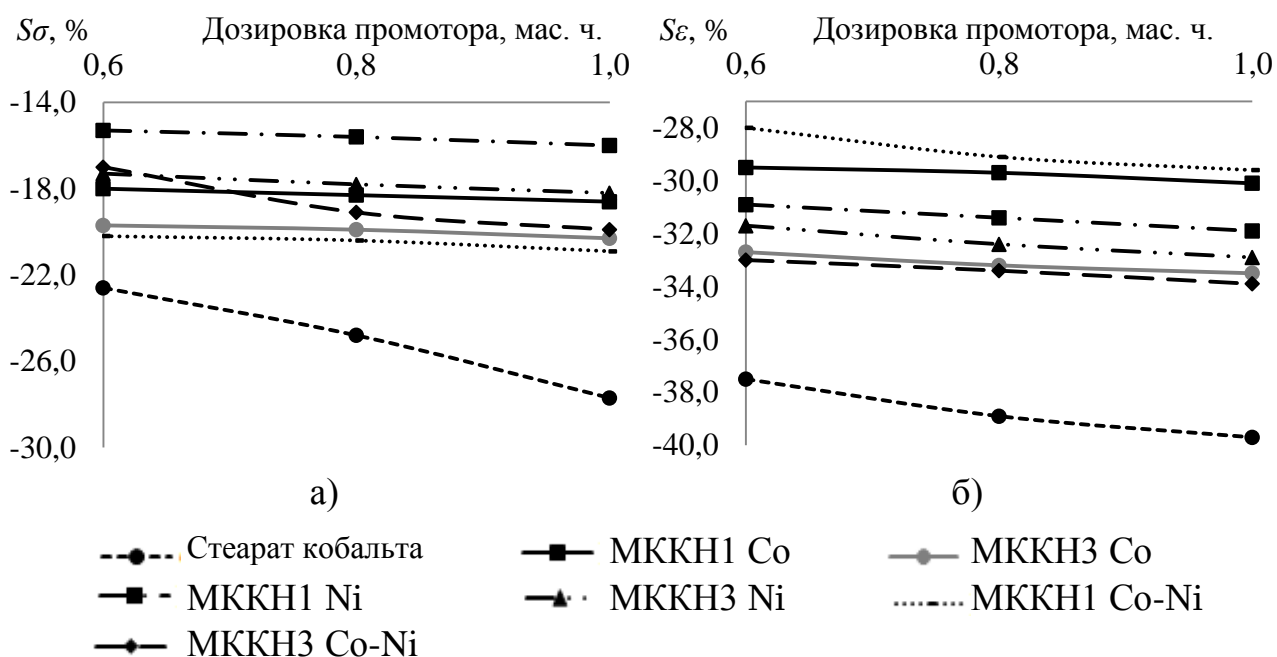


**Рисунок 3 – Зависимость времени начала реверсии вулканизатов на основе НК от природы ионов металлов и дозировки промоторов**

Анализ кинетических параметров процесса вулканизации показал, что введение в резиновые смеси полученных модификаторов адгезии повышает в 1,2–1,5 раз стойкость эластомерных композиций к реверсии (рисунок 3). Так, время начала реверсии образцов со стеаратом кобальта составляет 38,1–38,4 мин, а при использовании МККН – 44,2–58,1 мин. Это может быть обусловлено тем, что

МККН оказывают меньшее влияние на разрушение и перегруппировку поперечных связей резин, а также на окисление макромолекул полимера при перевулканизации за счет меньшего количества ионов металлов на поверхности полученных промоторов адгезии.

Определено, что полученные промоторы адгезии практически не оказывают влияния на упруго-прочностные свойства вулканизатов. В тоже время, введение в эластомерные композиции модифицированных кремнекислотных наполнителей способствует повышению (до 1,4 раз) стойкости резин к воздействию повышенной (100°C) температуры (как по условной прочности при растяжении, так и по относительному удлинению при разрыве) по сравнению с образцами, содержащими стеарат кобальта (рисунок 4), что коррелирует с данными, полученными при исследовании модельных композиций.



а) изменение условной прочности при растяжении  $S\sigma$ , %;

б) изменение относительного удлинения при разрыве  $S\varepsilon$ , %

**Рисунок 4 – Зависимости изменения упруго-прочностных показателей наполненных резин на основе НК после 168 ч термоокислительного старения от природы ионов металлов и дозировки промоторов адгезии ( $T=100^\circ\text{C}$ )**

**Таблица 3 – Прочность связи наполненной резины на основе НК с металлокордом**

Промотор адгезии	Прочность связи резины с металлокордом, Н / Дозировка промотора, мас. ч.		
	0,6	0,8	1,0
Стеарат кобальта	333±18	353±18	366±16
МККН1 Co	312±17	327±17	341±17
МККН2 Co	331±15	344±17	361±20
МККН3 Co	333±16	345±16	365±15
МККН1 Ni	320±16	323±16	329±17
МККН2 Ni	320±17	324±15	331±16
МККН3 Ni	319±16	328±16	335±15
МККН1 Co-Ni	301±14	309±14	317±15
МККН2 Co-Ni	305±17	314±15	328±17
МККН3 Co-Ni	332±17	340±19	358±20

Исследования показали, что введение в наполненные резиновые смеси на основе натурального каучука МККН с 7,3 и 9,3 мас. % ионов  $\text{Co}^{2+}$ , а также с 5,8 мас. % ионов  $\text{Co}^{2+}$  и 1,2 мас. % ионов  $\text{Ni}^{2+}$  не приводит к значительному изменению адгезионных свойств в системе «резина–металлокорд» при  $20^\circ\text{C}$  по сравнению с образцом сравнения (таблица 3).

В тоже время, исследование прочности связи резины с латунированным металлокордом в условиях воздействия повышенной температуры ( $100^\circ\text{C}$ ) показало (таблица 4), что эластомерные композиции, содержащие МККН, имеют большее значение данного показателя, по сравнению с образцами, содержащими стеарат кобальта. Максимальное значение прочности связи при  $100^\circ\text{C}$ , которое на 22–25% больше, чем у образцов с промышленным промотором адгезии, выявлено при использовании в рецептуре резиновых смесей МККН, содержащего 5,8 мас. % ионов  $\text{Co}^{2+}$  и 1,2 мас. % ионов  $\text{Ni}^{2+}$ .

Таблица 4 – Прочность связи наполненной резины с металлокордом при 100°C и после теплового старения

Промотор адгезии	Прочность связи резины с металлокордом, Н / Дозировка промотора, мас. ч.					
	100°C			Тепловое старение*		
	0,6	0,8	1,0	0,6	0,8	1,0
Стеарат кобальта	144±6	149±6	153±7	263±12	265±11	271±12
МККН1 Со	152±6	156±5	159±4	288±14	294±13	302±10
МККН2 Со	169±8	172±6	176±6	307±16	312±13	320±12
МККН3 Со	158±7	160±5	166±6	328±15	330±14	342±13
МККН1 Ni	152±5	154±6	156±8	299±13	298±12	295±15
МККН2 Ni	168±7	167±4	168±5	274±14	270±11	266±14
МККН3 Ni	168±5	169±8	170±6	263±12	260±10	259±11
МККН1 Со-Ni	170±6	171±7	171±5	285±12	287±11	293±14
МККН2 Со-Ni	152±7	156±6	158±5	265±11	266±10	271±12
МККН3 Со-Ni	181±9	183±4	186±7	276±12	281±12	285±14

\* воздушная среда при температуре 120°C в течение 16 ч.

При воздействии на образцы солевого и паровоздушного старений установлено (таблица 5), что применение в наполненных эластомерных композициях МККН с 9,3 мас. % ионов  $Co^{2+}$  позволяет получить резинметаллокордные системы, прочность связи которых соответственно на 11 и 15% выше, чем у образцов, содержащих промышленный модификатор адгезии.

Таблица 5 – Прочность связи наполненной резины с металлокордом после солевого и паровоздушного старений

Промотор адгезии	Прочность связи резины с металлокордом, Н / Дозировка промотора, мас. ч.					
	Солевое старение <sup>1)</sup>			Паровоздушное старение <sup>2)</sup>		
	0,6	0,8	1,0	0,6	0,8	1,0
Стеарат кобальта	262±12	273±11	280±12	269±12	254±13	249±10
МККН1 Со	282±13	286±13	295±11	256±13	262±12	269±12
МККН2 Со	273±12	280±12	296±12	288±12	292±15	297±14
МККН3 Со	290±14	296±12	302±14	309±13	313±15	314±15
МККН1 Ni	270±12	272±11	273±14	290±14	288±13	281±12
МККН2 Ni	273±11	274±14	275±13	261±11	254±14	251±11
МККН3 Ni	277±13	278±12	279±12	234±12	231±11	229±10
МККН1 Со-Ni	250±11	251±11	252±11	240±11	243±12	247±11
МККН2 Со-Ni	253±12	261±11	267±11	253±13	257±10	264±12
МККН3 Со-Ni	286±12	287±13	289±14	287±13	290±14	292±14

<sup>1)</sup> кипячение в 5%-ном растворе NaCl в течение 6 ч;

<sup>2)</sup> в паровоздушной среде при температуре 90°C в течение

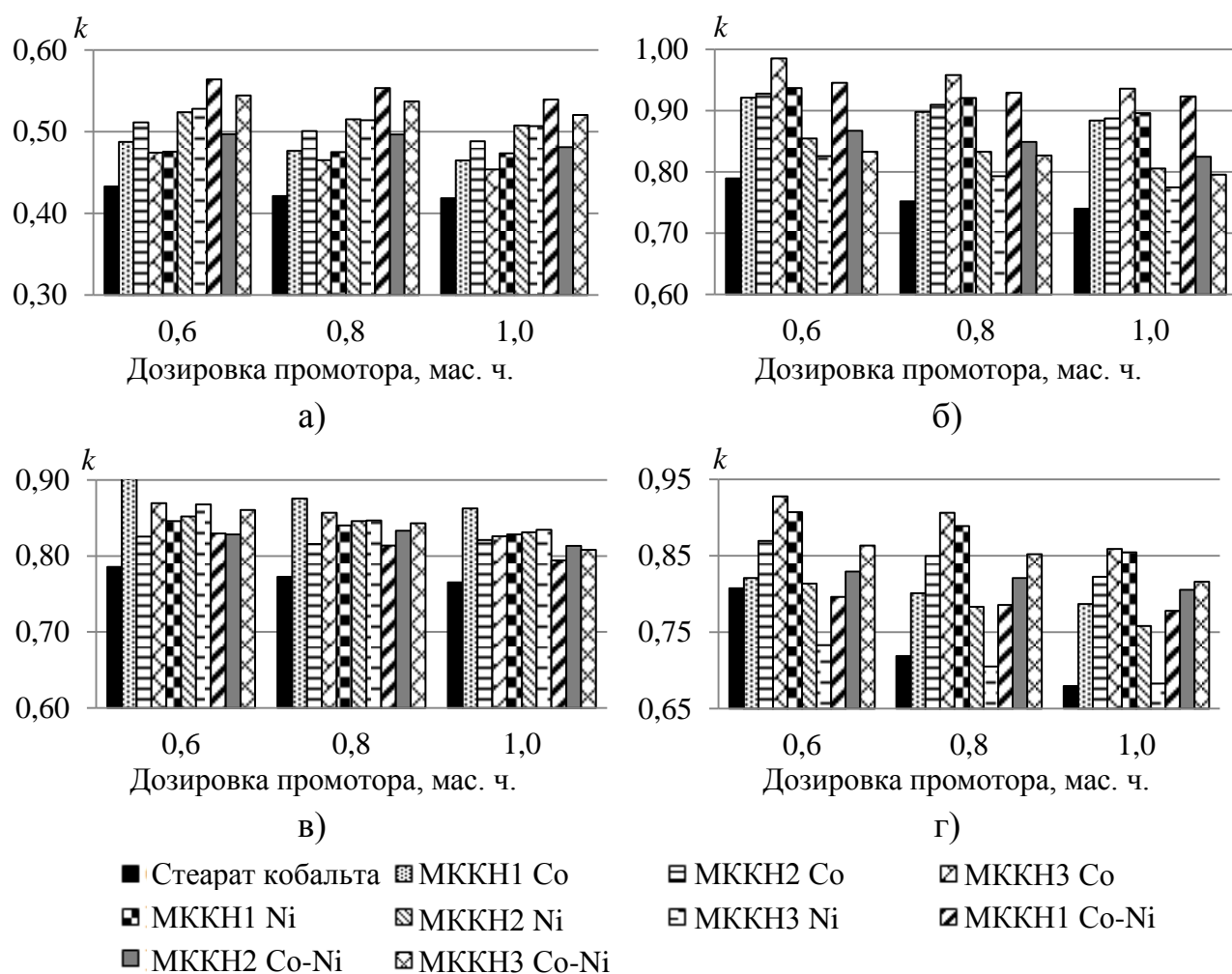
120 ч.

Аналогичная зависимость изменения адгезионных свойств наблюдается и после теплового старения (таблица 4). Прочность связи резины с металлокордом состаренных образцов с кобальтсодержащими МККН на 11–25% выше, чем у систем со стеаратом кобальта.

Увеличение дозировки промоторов адгезии в наполненных эластомерных композициях на основе натурального каучука от 0,6 до 1,0 мас. ч. не оказывает значительного влияния на прочность связи в системе «резина–металлокорд».

На основании экспериментальных данных рассчитаны коэф-

коэффициенты сохранения прочности связи резины с металлокордом  $k$  после различных видов старения (рисунок 5).



Анализ полученных зависимостей показал, что резинометаллокордные системы, содержащие модифицированные ионами металлов переменной валентности кремнекислотные наполнители обладают большей стабильностью при воздействии агрессивных факторов по сравнению с образцами со стеаратом кобальта.

На основании проведенных исследований установлено, что наиболее целесообразно для повышения прочности и стабильности связи резины с металлокордом при воздействии повышенных температур, кислорода воздуха, солевого и паровоздушного старения использовать в эластомерных композициях 0,6 мас. ч. кобальтсодержащих промоторов адгезии с 7,3 и 9,3 мас. % ионов  $\text{Co}^{2+}$ , а также кобальтнickedельсодержащих МККН с 5,8 мас. % ионов  $\text{Co}^{2+}$  и 1,2 мас. % ионов  $\text{Ni}^{2+}$ .

Комплексные исследования влияния полученных модифицированных кремнекислотных наполнителей на свойства эластомерных композиций и резинометаллокордных систем проведены с использованием наполненных резиновых смесей на основе СКИ-3, содержащих 0,6 мас. ч. промоторов адгезии.

Выявлено, что полученные модификаторы адгезии практически не оказывают влияния на пластоэластические и упруго-прочностные свойства эластомерных композиций на основе синтетического полиизопрена. В то же время, вулканизаты с полученными промоторами (как и резины на основе НК) характеризуются большей стойкостью к воздействию повышенных температур, по сравнению с образцами, в состав которых входит применяемый в промышленности стеарат кобальта.

Установлено, что резинометаллокордные системы, содержащие МККН с 5,8 мас. % ионов  $Co^{2+}$  и 1,2 мас. % ионов  $Ni^{2+}$ , имеют повышенную адгезионную прочность при 100°C, которая на 16% больше, чем у образца со стеаратом кобальта (таблица 6).

Таблица 6 – Прочность связи наполненной резины на основе СКИ-3 с металлокордом

Промотор адгезии	Прочность связи резины с металлокордом, Н				
	20°C	100°C	тепловое старение	солевое старение	паровоздушное старение
Стеарат кобальта	422±20	251±11	287±13	326±15	338±16
МККН1 Co	396±19	270±13	294±13	320±15	340±15
МККН2 Co	409±20	286±14	306±14	327±16	352±14
МККН3 Co	419±21	269±12	320±15	344±17	363±16
МККН1 Ni	378±18	247±10	272±14	321±15	311±15
МККН2 Ni	381±19	251±12	275±12	316±13	325±14
МККН3 Ni	387±19	262±11	271±13	310±14	334±16
МККН1 Co-Ni	390±19	264±12	292±14	315±12	326±16
МККН2 Co-Ni	397±20	288±13	293±14	324±14	336±17
МККН3 Co-Ni	415±21	292±14	294±13	337±15	341±17

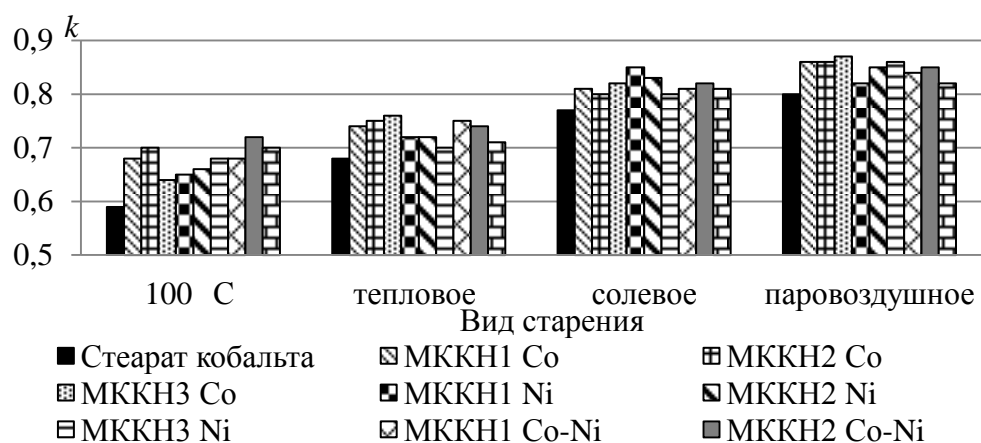
Из представленных в таблице 6 данных видно, что наибольшей прочностью связи после воздействия температуры, солевого и паровоздушного старений имеют резинометаллокордные системы, содержащие модифицированный кобальтом кремнекислотный наполнитель с 9,3 мас. % ионов  $Co^{2+}$ .

Сравнение коэффициентов сохранения

прочности связи наполненной резины на основе СКИ-3 с металлокордом (рисунок б) показало, что резинометаллокордные системы, содержащие полученные промоторы адгезии, более стойки к воздействию агрессивных факторов по сравнению с образцами с промышленным модификатором.

Таким образом, установлено, что для улучшения эксплуатационных характеристик эластомерных композиций и резинометаллокордных систем наиболее целесообразно использовать в рецептуре обкладочных резиновых смесей на основе полиизопреновых каучуков (НК, СКИ-3) МККН с 7,3 и 9,3 мас. % ионов  $Co^{2+}$ ; с 5,8 мас. % ионов  $Co^{2+}$  и 1,2 мас. % ионов  $Ni^{2+}$  в дозировке 0,6 мас. ч.





**Рисунок 6 – Коэффициенты сохранения прочности связи наполненной резины на основе СКИ-3 с металлокордом**

**В пятой главе** приведены результаты испытаний резинометаллокордных образцов с промоторами адгезии на основе кремнекислотно-го наполнителя, полученные в центральной за-

водской лаборатории (ЦЗЛ) ОАО «Белшина». Показана практическая целесообразность использования кобальт-, никель- и кобальт-никельсодержащих промоторов адгезии на основе кремнекислотного наполнителя в брекерных резиновых смесях, так как при их применении повышается прочность связи резины с металлокордом: до старения в 1,20–1,35 раз; после теплового старения в 1,43 раз; после солевого старения в 1,20 раз.

Важно отметить, что введение полученных промоторов адгезии на основе модифицированного кремнекислотного наполнителя в условиях ЦЗЛ ОАО «Белшина» не приводит к изменению технологических режимов изготовления резиновых смесей, принятых на данном предприятии.

О новизне технического решения свидетельствует патент Республики Беларусь «Промотор адгезии резины к металлокорду» (№ 20852 от 28.02.2017).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные результаты диссертации

1. Впервые получены промоторы адгезии резины к металлокорду путем модификации кремнекислотного наполнителя ионами  $Co^{2+}$  и/или  $Ni^{2+}$ , содержащие на поверхности не более 10 мас. % ионов металлов переменной валентности [1, 6, 9, 11–13].

2. Установлено, что МККН, вводимые в ненаполненные (модельные) эластомерные композиции на основе каучука СКИ-3, практически не оказывают влияния на упруго-прочностные свойства вулканизатов и, в тоже время, резинометаллокордные системы с МККН имеют в 1,1–1,9 раз большую прочность связи при воздействии агрессивных факторов, по сравнению с образцами, содержащими стеарат кобальта. Такой характер изменения свойств может быть обусловлен тем, что полученные промоторы снижают скорость образования избыточного количества сульфидов меди при старении, которые формируют на поверхности латуни рыхлую пленку с низкой механической прочностью, и пре-

пятствуют образованию на поверхности корда пленки металлического кобальта, являющейся активной в реакциях восстановления кислорода. Показано, что целесообразно введение в эластомерные композиции промоторов адгезии в индивидуальном виде в дозировках 0,5–1,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука, поскольку дальнейшее увеличение их концентрации в резиновой смеси практически не влияет на прочность связи резины с металлокордом, однако снижает стойкость вулканизатов к тепловому старению [2, 3, 7, 15, 16].

3. Определено, что применение в промышленных эластомерных композициях промоторов адгезии на основе МККН обеспечивает повышение в 1,2–1,5 раз стойкость вулканизатов к реверсии и до 1,5 раз стойкость вулканизатов к воздействию повышенной температуры, что может быть связано с менее активным каталитическим влиянием ионов металлов на реакции окисления каучуков и резин ввиду их пониженной концентрации на поверхности полученных промоторов адгезии [5, 8, 10].

4. Выявлено, что замена в эластомерных композициях промышленного промотора адгезии стеарата кобальта на МККН позволяет повысить прочность связи резины с металлокордом в условиях воздействия агрессивных сред. Наиболее эффективным является применение в резиновых смесях 0,6 мас. ч. модифицированных кремнекислотных наполнителей с 7,3 и 9,3 мас. % ионов  $\text{Co}^{2+}$ , а также с кобальтнিকельсодержащим МККН с 5,8 мас. % ионов  $\text{Co}^{2+}$  и 1,2 мас. % ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , введение которых взамен стеарата кобальта приводит к повышению прочности связи в резинокордной системе при повышенной температуре (100°C) и после теплового старения до 1,25 раз, после солевого старения – до 1,11 раз, после паровоздушного старения – до 1,15 раз [4, 8, 14].

### **Рекомендации по практическому использованию результатов**

Разработанные в диссертационной работе модифицированные ионами  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  кремнекислотные наполнители могут быть использованы на предприятиях, выпускающих резинометаллокордные изделия. На основании проведенных лабораторных исследований в ЦЗЛ ОАО «Белшина» (г. Бобруйск) получен акт испытания резинометаллокордных образцов, содержащих МККН, в соответствии с которым применение МККН целесообразно в эластомерных композициях, предназначенных для обрешивания металлокорда, поскольку позволяет повысить прочность связи резины с металлокордом:

- до старения в 1,20–1,35 раз;
- после теплового старения в 1,43 раз;
- после солевого старения в 1,20 раз.

Новизну технического решения подтверждает патент Республики Беларусь «Промотор адгезии резины к металлокорду» [17].

**СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ**Статьи

1. A study of the influence of a new promoter on the adhesion of rubber to a metal cord / A.V. Kasperovich, O.A. Krotova, E.E. Potapov, S.V. Reznichenko, V.F. Shkodich // *Polymer Science*. – 2016. – Vol. 9. – № 1. – P. 68–71.

2. Влияние промоторов адгезии на упруго-прочностные свойства и структуру эластомерных композиций / О.А. Кротова, А.В. Касперович, Ж.С. Шашок, Л.В. Попова // *Вестник ВГУИТ*. – 2016. – № 2. – С. 201–209.

3. Кротова, О.А. Синтезированные кобальт- и никельсодержащие промоторы адгезии в составе модельных эластомерных композиций / О.А. Кротова, А.В. Касперович, Ж.С. Шашок // *Труды БГТУ*. – 2016. – № 4. – С. 67–72.

4. Особенности адгезионных свойств резинометаллокордных систем с модифицированными кремнекислотными наполнителями / О.А. Кротова, А.В. Касперович, Ж.С. Шашок, Е.Э. Потапов, С.В. Резниченко // *Каучук и резина*. – 2016. – № 4. – С. 26–30.

5. Кротова, О.А. Особенности свойств наполненных эластомерных композиций с новыми промоторами адгезии / О.А. Кротова, А.В. Касперович, Ж.С. Шашок // *Полимерные материалы и технологии*. – 2016. – Т. 2. – № 3. – С. 58–62.

6. Модификация кремнекислотного наполнителя шинных резин / О.А. Кротова, А.В. Касперович, И.В. Шуляк, Ж.С. Шашок, Е.Э. Потапов, С.В. Резниченко // *Каучук и резина*. – 2016. – № 6. – С. 18–21.

7. Adhesive properties of rubbers with promoters based on modified silica filler / O.A. Krotova, A.V. Kasperovich, Zh.S. Shashok, O.V. Stoyanov // *Polymer Science*. – 2017. – Vol. 10. – № 2. – P. 128–133.

8. Модифицированный кремнекислотный наполнитель как промотор адгезии резины к металлокорду / О.А. Кротова, А.В. Касперович, Ж.С. Шашок, О.В. Стоянов // *Клеи. Герметики. Технологии*. – 2017. – № 6. – С. 31–36.

Материалы конференций

9. Кротова, О.А. Способ модификации белой сажи / О.А. Кротова // 64-я научно-техническая конференция студентов и магистрантов: материалы 64-й науч.-техн. конф. студентов и магистрантов, Минск, 22–27 апреля 2013 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: Э.Т. Крутько [и др.]. – Минск, 2013. – Ч. 2. – С. 177–179.

10. Влияние модифицирующей добавки на свойства эластомерных композиций / А.В. Касперович, О.А. Кротова, М.С. Турко, А.А. Малашенко, Е.Э. По-

тапов // Проблемы и инновационные решения в химической технологии: материалы науч.-практ. конф., Воронеж, 1–3 октября 2013 г. / Воронеж. гос. ун-т инженерных технологий; редкол.: С.Ю. Панов [и др.]. – Воронеж, 2013. – С. 126–127.

11. Касперович, А.В. Модификатор адгезии в системе «шинная резина – металлокорд» / А.В. Касперович, О.А. Кротова, А.А. Малашенко // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии: материалы междунар. науч.-техн. конф., Могилев, 24–25 апреля 2014 г. / М-во образования Респ. Беларусь, М-во образования и науки Рос. Федерации, Могилев. обл. исполн. ком., Нац. акад. наук Респ. Беларусь, Белорус.-Рос. ун-т; редкол.: И.С. Сазонов (гл. ред.) [и др.]. – Могилев, 2014. – С. 117.

12. Никель- и кобальтннкельсодержащие промоторы адгезии в составе наполненных эластомерных композиций / О.А. Кротова, А.В. Касперович, Ж.С. Шашок, Е.Э. Потапов, С.В. Резниченко // Проблемы шин, РТИ и эластомерных композитов: сборник научных трудов 27 Международного симпозиума, Москва, 10–14 октября 2016 г. / ООО НПКЦ ВЕСКОМ; редкол.: И.В. Веселов (ответств. ред.). – Москва, 2016. – С. 258–265.

#### Тезисы докладов

13. Кобальтсодержащий промотор адгезии резины к металлокорду / А.В. Касперович, О.А. Кротова, В.Г. Лугин, Е.Э. Потапов, А.Г. Мозырев // Полимеры–2014: тез. шестой всероссийской Каргинской конф., Москва, 27–31 января 2014 г. / МГУ; ред. А.Е. Жирнова. – Москва, 2014. – Т. 1. – С. 367.

14. Касперович, А.В. Модификаторы адгезии резины к металлокорду с пониженным содержанием кобальта / А.В. Касперович, Ж.С. Шашок, О.А. Кротова // Технология органических веществ: тез. докл. 80-ой науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 1–12 февраля 2016 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; ред.: И.М. Жарский. – Минск, 2016. – С. 37.

15. Кротова, О.А. Влияние комбинаций промоторов адгезии на прочностные свойства резин / О.А. Кротова, А.В. Касперович, Ж.С. Шашок // Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии: тез. XXI науч.-практ. конф., Москва, 31 мая–3 июня 2016 г. / НИИШП. – 2016. – С. 78–79.

16. Кротова, О.А. Свойства резинометаллокордных систем с неорганическими промоторами адгезии / О.А. Кротова, А.В. Касперович, Ж.С. Шашок // Композит–2016: тез. докл. междунар. конф., Энгельс, 28–30 июня 2016 г. / М-во образования и науки Рос. Федерации, Энгельсский технол. институт; редкол.: Л.Г. Панова [и др.]. – Энгельс, 2016. – С. 330–331.

Патент

17. Промотор адгезии резины к металлокорду : пат. 20852 Респ. Беларусь : МПК С 08К 3/08 (2006.01), С 08К 3/36 (2006.01) / О. А. Кротова, А. В. Касперович, Ж. С. Шашок, С. В. Резниченко, Е. Э. Потапов, В. И. Букин, Д. В. Дробот ; дата публ.: 28.02.2017.

## РЕЗЮМЕ

Кротова Ольга Александровна

Промоторы адгезии на основе модифицированного кремнекислотного наполнителя для повышения прочности связи в системе «резина–металлокорд»

**Ключевые слова:** модифицированный кремнекислотный наполнитель, эластомерная композиция, вязкость по Муни, коэффициент релаксации, кинетика вулканизации, упруго-прочностные свойства, стойкость к воздействию повышенной температуры, прочность связи резины с металлокордом.

**Цель работы:** повышение прочности связи в резинOMETаллокордных системах за счет применения кремнекислотного наполнителя, модифицированного ионами металлов переменной валентности.

**Методы исследования:** электронная микроскопия (микроскоп Jeol JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201); рентгенофлуоресцентный анализ (спектрометр Axios); ИК-спектроскопия (спектрометр NEXUS E.S.P.); ротационная вискозиметрия (вискозиметр Муни MV 2000), вибрационная реометрия (виброреометр ODR 2000); определение упруго-прочностных показателей, стойкости резин к термическому старению в воздушной среде, прочности связи резины с металлокордом по ГОСТ; определение параметров пространственной сетки резин методом равновесного набухания.

**Полученные результаты и их новизна.** Получены промоторы адгезии резины к металлокорду путем модификации кремнекислотного наполнителя ионами  $\text{Co}^{2+}$  и/или  $\text{Ni}^{2+}$ . Установлено, что применение в наполненных эластомерных композициях модифицированных кремнекислотных наполнителей (МККН) обеспечивает повышение стойкости вулканизатов к реверсии в 1,2–1,5 раз, стойкости к воздействию повышенной температуры до 1,5 раз. Наиболее эффективным является использование в резиновых смесях 0,6 мас. ч. МККН с 7,3 и 9,3 мас. % ионов  $\text{Co}^{2+}$ , а также МККН с 5,8 мас. % ионов  $\text{Co}^{2+}$  и 1,2 мас. % ионов  $\text{Ni}^{2+}$ . Их введение в резиновые смеси взамен стеарата кобальта приводит к повышению прочности связи в резинокордной системе при повышенной температуре (100°C) и после теплового старения до 1,25 раз, после солевого старения – до 1,11 раз, после паровоздушного старения – до 1,15 раз, что обусловлено меньшей скоростью выделения ионов металлов с поверхности МККН по сравнению со стеаратом кобальта.

**Рекомендации по использованию и область применения.** РезинOMETаллокордные системы с МККН прошли испытания на ОАО «Белшина». Разработанные в диссертационной работе промоторы адгезии могут быть использованы на предприятиях концерна «Белнефтехим» и Министерства промышленности Республики Беларусь, выпускающих резинOMETаллокордные изделия.

Прамотары адгезіі на аснове мадыфікаванага крэмнекіслотнага напаўняльніка для павышэння трываласці сувязі ў сістэме «гума–металакорд»

**Ключавыя словы:** мадыфікаваны крэмнекіслотны напаўняльнік, эластамерная кампазіцыя, глейкасць па Муні, каэфіцыент рэлаксацыі, кінетыка вулканізацыі, пругка-трываласныя ўласцівасці, устойлівасць да ўздзеяння павышанай тэмпературы, трываласць сувязі гумы з металакордам.

**Мэта работы:** павышэнне трываласці сувязі ў гумаметалакордных сістэмах за кошт выкарыстання крэмнекіслотнага напаўняльніка, мадыфікаванага іёнамі металаў зменнай валентнасці.

**Метады даследавання:** электронная мікраскапія (мікраскоп Jeol JSM-5610 LV с сістэмай хімічнага аналізу EDX JED-2201); рэнгенафлуарэсцэнтны аналіз (спектрометр Axios); ІЧ-спектраскапія (спектрометр NEXUS E.S.P.); ратацыйная вісказіметрыя (вісказіметр Муні MV 2000), вібрацыйная рэаметрыя (вібрарэомер ODR 2000); вызначэнне пругка-трываласных паказчыкаў, устойлівасці гум да тэрмічнага старэння ў паветраным асяроддзі, трываласці сувязі гумы з металакордам па ДАСТ; вызначэнне параметраў прасторавай сеткі гум метадам раўнаважнага набракання.

**Атрыманыя вынікі і іх навізна.** Атрыманы прамотары адгезіі гумы да металлокорду шляхам мадыфікацыі крэмнекіслотнага напаўняльніка іёнамі  $\text{Co}^{2+}$  і/або  $\text{Ni}^{2+}$ . Устаноўлена, што выкарыстанне ў напоўненых эластамерных кампазіцыях мадыфікаваных крэмнекіслотных напаўняльнікаў (МККН) забяспечвае павышэнне ўстойлівасці вулканізатаў да рэверсіі ў 1,2–1,5 раз, устойлівасці да ўздзеяння павышанай тэмпературы да 1,5 раз. Найбольш эфектыўным з'яўляецца выкарыстанне ў гумавых сумесях 0,6 мас. ч. МККН з 7,3 і 9,3 мас. % іёнаў  $\text{Co}^{2+}$ , а таксама МККН з 5,8 мас. % іёнаў  $\text{Co}^{2+}$  і 1,2 мас. % іёнаў  $\text{Ni}^{2+}$ . Іх увядзенне ў гумавыя сумесі замест сцеарата кобальту прыводзіць да павышэння трываласці сувязі ў гумакорднай сістэме пры павышанай тэмпературы ( $100^\circ\text{C}$ ) і пасля цеплавога старэння да 1,25 раз, пасля солевага старэння – да 1,11 раз, пасля парапаветранага старэння – да 1,15 раз, што абумоўлена меншай хуткасцю выдзялення іёнаў металаў зменнай валентнасці з паверхні МККН ў параўнанні са сцеаратам кобальту.

**Рэкамендацыі па выкарыстанню і вобласць прымянення.** Гумаметалакордныя сістэмы прайшлі выпрабаванні на ААТ «Белшына». Распрацаваныя ў дысертацыйнай працы прамотары адгезіі могуць быць выкарыстаны на прадпрыемствах канцэрна «Белнафтахім» і Міністэрства прамысловасці Рэспублікі Беларусь, якія выпускаюць гумаметалакордныя вырабы.

## SUMMARY

Olga A. Krotova

Adhesion promoters based on modified silica filler for increasing the bonding strength in the system «rubber–steel cord»

**Key words:** modified silica filler, elastomeric composition, Mooney viscosity, relaxation coefficient, kinetics of vulcanization, elastic-strength properties, resistance to high temperature exposure, strength of rubber–steel cord bonding.

**The aim of the research:** increasing the bonding strength in rubber–steel cord systems due to the use of silica filler modified with ions of metals of variable valence.

**The methods of the research:** electron microscopy (Jeol JSM-5610 LV microscope with EDX JED-2201 chemical analysis system), X-ray fluorescent analysis (Axios spectrometer); IR spectroscopy (NEXUS E.S.P. spectrometer); rotational viscosimetry (Mooney MV 2000 viscometer), vibration rheometry (ODR 2000 vibrationmeter); determination of elastic-strength indicators, resistance of rubbers to thermal aging in the air, strength of the connection of rubber with steel cord according to GOST; definition of parameters of a spatial grid of rubbers by the method of equilibrium swelling.

**The obtained results and their novelty.** The promoters of adhesion of rubber to steel cord by modifying the silica filler ions  $\text{Co}^{2+}$  and/or  $\text{Ni}^{2+}$  are obtained. It is determined that the use of modified silica fillers (MSF) in filled elastomer compositions provides the resistance of vulcanizates to reversion increased 1.2–1.5 times, the resistance to exposure to elevated temperature to 1.5 times. The most effective application in rubber compounds is 0.6 phr MSF with 7.3 and 9.3 wt. % ions  $\text{Co}^{2+}$ , and MSF with 5.8 wt. % ion  $\text{Co}^{2+}$  and 1.2 wt. % ion  $\text{Ni}^{2+}$ . The introduction this type of MSF in rubber compound instead of cobalt stearate increases the bond strength in rubber-cord system at an elevated temperature (100°C) and after heat aging to 1.25 times, after the salt ageing – to 1.11 times, after vapor aging – up to 1.15 times. This is due to the smaller rate of release of ions of metals of variable valency from the surface modified silica filler compared to the cobalt stearate.

**Recommendations for use and application.** The rubber-steel cord systems with MSF were tested at Belshina. The adhesion promoters developed in the dissertation work can be used at the enterprises of concern «Belneftekhim» and the Ministry of industry of the Republic of Belarus producing rubber-steel cord products.



Научное издание

**Кротова** Ольга Александровна

**ПРОМОТОРЫ АДГЕЗИИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО  
КРЕМНЕКИСЛОТНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ  
ПРОЧНОСТИ СВЯЗИ В СИСТЕМЕ «РЕЗИНА–МЕТАЛЛОКОРД»**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук по специальности

05.16.09 – материаловедение (химическая промышленность)

Ответственный за выпуск О. А. Кротова

Подписано в печать 19.05.2017. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.

Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,3. Уч.-изд. л. 1,0.

Тираж 60 экз. Заказ

Издатель и полиграфическое исполнение:

УО «Белорусский государственный технологический университет».  
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,  
распространителя печатных изданий

№ 1/227 от 20.03.2014.

Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.