

УДК 678.046.361

## ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ НАПОЛНЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С НОВЫМИ ПРОМОТОРАМИ АДГЕЗИИ

О.А. КРОТОВА<sup>+</sup>, А.В. КАСПЕРОВИЧ, Ж.С. ШАШОК

УО «Белорусский государственный технологический университет», кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, ул. Свердлова 13а, 220006, г. Минск, Беларусь.

*Исследовано влияния новых промоторов адгезии на технологические и упруго-прочностные свойства наполненных эластомерных композиций на основе натурального каучука. Промоторы адгезии получены модификацией поверхности кремнекислотного наполнителя ионами металлов переменной валентности. Установлено, что применение в резиновых смесях синтезированных промоторов адгезии повышает вязкость по Муни эластомерных композиций. Модифицированные кремнекислотные наполнители увеличивают минимальный и максимальный крутящие моменты, а также время достижения оптимальной степени вулканизации. Выявлено, что введение в наполненные эластомерные композиции новых промоторов адгезии повышает стойкость вулканизатов к тепловому старению.*

**Ключевые слова:** эластомерная композиция, промотор адгезии, металлокорд, вязкость, кинетика вулканизации, прочность.

### Введение

Модификация эластомерных композиций является одним из приоритетных направлений, позволяющих существенно улучшить качество резин, а также эксплуатационные характеристики изделий на их основе. Поэтому поиск новых модификаторов и их систем, обладающих более высокой активностью, широким спектром действия, экологически чистых и экономически более перспективных, чем их существующие аналоги, является важной задачей [1].

Одним из путей повышения прочности связи в системе «резина–металлокорд» является введение в состав резиновых смесей модификаторов адгезии, в качестве которых могут использоваться органические и неорганические соединения металлов переменной валентности (кобальта, никеля и других), системы на основе смол [2–5].

**Цель данной работы** – исследование влияния новых промоторов адгезии на основе модифицированного кремнекислотного наполнителя на технологические и технические свойства эластомерных композиций.

### Материалы и методы исследования

Промоторы адгезии получены на кафедре технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов УО «Белорусский государ-

ственный технологический университет». Синтезированные соединения представляют собой модифицированный ионами металлов переменной валентности (кобальтом и/или никелем) кремнекислотный наполнитель (МККН). Содержание металлов в исследуемых промоторах адгезии приведено в табл. 1.

Таблица 1 – Содержание металлов в промоторах адгезии

Обозначение	Металл	Содержание, мас.%
Стеарат кобальта	Co	10,5
ККН	–	–
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 Ni	1,8 0,7
МККН2 Co–Ni	Co Ni	3,7 0,8
МККН3 Co–Ni	Co Ni	5,8 1,2

\* ККН – кремнекислотный наполнитель; МККН – модифицированный кремнекислотный наполнитель.

В качестве объекта исследования использовалась наполненная эластомерная композиция на основе натурального каучука (НК), предназначенная для обрешивания металлокорда. Полученные про-

<sup>+</sup> Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: o.krotova@belstu.by.

моторы адгезии, а также ККН вводились в резиновые смеси на вальцах фирмы «Rubicon» (Германия) в дозировке 0,6 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Образцом сравнения являлась эластомерная композиция, содержащая 0,6 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука применяемого в промышленности стеарата кобальта.

Определение пластоэластических свойств резиновых смесей осуществляли на ротационном сдвиговом вискозиметре MV2000 в соответствии с ГОСТ Р 54552-2011, а исследование кинетики вулканизации – на реометре ODR2000 согласно ISO 3417. Твердость резин определялась по ГОСТ Р ИСО 7619-1-2009. Стойкость вулканизаторов к воздействию повышенных температур оценивалась по изменению физико-механических показателей в соответствии с ГОСТ Р 54553-2011 и ИСО 188-82.

### Результаты и их обсуждение

Вязкость перерабатываемого материала определяет динамику процесса переработки, служит мерой усилия, которое необходимо приложить к материалу для осуществления течения его с заданной скоростью на той или иной стадии процесса [6]. В табл. 2 приведены результаты исследований по определению вязкости по Муни эластомерных композиций, содержащих используемые промоторы адгезии.

Таблица 2 – Вязкость по Муни наполненных резиновых смесей на основе НК

Наименование промотора адгезии	Дозировка промотора адгезии, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Вязкость по Муни, усл. ед. Муни
Стеарат кобальта	0,6	16,1
ККН	0,6	21,7
МККН1 Co	0,6	23,9
МККН2 Co	0,6	25,2
МККН3 Co	0,6	29,1
МККН1 Ni	0,6	30,8
МККН2 Ni	0,6	30,9
МККН3 Ni	0,6	31,3
МККН1 Co-Ni	0,6	20,3
МККН2 Co-Ni	0,6	24,9
МККН3 Co-Ni	0,6	31,2

Анализ показывает, что замена в рецептуре наполненных резиновых смесей применяемого в промышленности стеарата кобальта на ККН и синтезированные промоторы адгезии приводит к повышению вязкости по Муни эластомерных композиций. Наибольшее увеличение данного показателя (в 1,94 раза) по сравнению с образцом, содержащим промышленный промотор, наблюдается в случае применения в резиновых смесях никельсодержащего (6,1 мас.% Ni) и кобальт-никельсодержащего (5,8 мас.% Co, 1,2 мас.% Ni) промоторов адгезии. Такой характер изменения свойств может быть связан с тем, что из-за полярной поверхности МККН обладают слабым потенциалом взаимодействия с макромолекулой каучука, но сильным взаимодей-

ствием в системе кремний–кремний посредством образования водородной связи. Это приводит к возникновению прочной пространственной сетки, которая увеличивает вязкость по Муни [7]. Следует отметить, что при использовании в эластомерных композициях модифицированных кобальтом, а также комбинацией кобальта и никеля кремнекислотных наполнителей с увеличением содержания ионов металлов переменной валентности на их поверхности вязкость резиновой смеси повышается. Так, изменение количества ионов кобальта на поверхности МККН от 4,6 до 9,3 мас.% (МККН3) приводит к возрастанию вязкости резиновой смеси соответственно от 23,9 до 29,1 усл. ед. Муни. Это, вероятно, обусловлено увеличением полярности поверхности модифицированных кремнекислотных наполнителей за счет прививки ионов Co и Ni. В случае введения в эластомерные композиции кобальт-никельсодержащих промоторов значение данного показателя изменяется от 20,3 до 31,2 усл. ед. Муни с увеличением количества ионов металлов на поверхности МККН. Концентрация ионов никеля на поверхности никельсодержащих промоторов адгезии не оказывает существенного влияния на значение вязкости по Муни резиновых смесей, которая составляет 30,8–31,3 усл. ед.

В процессе вулканизации между молекулами каучука образуются связи различных типов [8]. Образование поперечных связей осуществляется через ряд химических реакций, обычно протекающих с участием агента вулканизации и ускорителей. В табл. 3 представлены данные о кинетике вулканизации резиновых смесей, содержащих новые промоторы адгезии.

Результаты исследования свидетельствуют о том, что использование в эластомерных композициях синтезированных промоторов адгезии вместо стеарата кобальта приводит к изменению кинетических параметров процесса сшивания (табл. 2). Из полученных данных видно, что введение в резиновые смеси ККН, а также кобальт-, никель- и кобальт-никельсодержащих промоторов адгезии приводит к увеличению минимального (ML) и максимального (MH) крутящих моментов по сравнению с образцом, содержащим промышленный стеарат кобальта. Так, максимальное увеличение ML до 4,33 дН·м выявлено при введении в эластомерные композиции кобальтсодержащего МККН3 с 9,3 мас.% Co, у образца со стеаратом кобальта значение данного показателя составляет 2,51 дН·м. Минимальный крутящий момент определяется вязкоупругими свойствами эластомеров [9], что согласуется с данными, полученными при исследовании вязкости по Муни резиновых смесей. Максимальный крутящий момент позволяет косвенно судить о свойствах резин [10], его уменьшение или увеличение может свидетельствовать об изменении структуры вулканизаторов. Наибольшее значение MH (45,24 дН·м) характерно для резиновых смесей кобальт-никельсодержащего промотора адгезии с

Таблица 3 – Кинетика вулканизации наполненных резиновых смесей на основе НК

Наименование промотора адгезии	Дозировка промотора адгезии, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	ML, дН·м	MH, дН·м	ts <sub>2</sub> , мин	t <sub>50</sub> , мин	t <sub>90</sub> , мин	Rh, дН·м/мин	ΔS, дН·м	tRh, мин	tR <sub>2</sub> , мин
Стеарат кобальта	0,6	2,51	40,05	12,73	20,10	25,26	3,60	37,54	20,00	38,43
ККН	0,6	2,84	41,55	13,46	22,62	32,27	2,60	38,71	20,36	45,94
МККН1 Co	0,6	3,45	43,95	12,86	22,14	31,65	2,76	40,50	19,68	46,59
МККН2 Co	0,6	4,18	43,63	13,43	23,00	32,64	2,71	39,45	20,73	49,64
МККН3 Co	0,6	4,33	44,85	12,02	21,57	31,12	2,80	40,52	19,24	46,19
МККН1 Ni	0,6	4,12	44,71	12,92	23,16	34,09	2,66	40,59	20,73	55,23
МККН2 Ni	0,6	3,72	44,92	12,71	23,46	34,27	2,71	41,20	20,67	54,01
МККН3 Ni	0,6	4,01	44,94	13,20	24,17	35,79	2,65	40,93	21,86	58,08
МККН1 Co–Ni	0,6	3,28	42,30	13,67	22,60	31,43	2,73	39,02	20,49	44,22
МККН2 Co–Ni	0,6	3,25	42,34	13,60	22,82	32,62	2,65	39,09	20,06	49,42
МККН3 Co–Ni	0,6	3,86	45,24	12,68	23,28	33,99	2,73	41,39	21,00	53,87

Примечание: ML – минимальный крутящий момент; MH – максимальный крутящий момент; ts<sub>2</sub> – время увеличения минимального крутящего момента на 2 единицы; t<sub>50</sub> – время достижения заданной (50%) степени вулканизации; t<sub>90</sub> – время достижения оптимальной степени вулканизации; Rh – скорость вулканизации; ΔS – разница между максимальным и минимальным крутящими моментами; tRh – время достижения максимальной скорости вулканизации; tR<sub>2</sub> – время начала реверсии.

5,8 мас.% Co и 1,2 мас.% Ni (у образца сравнения 40,05 дН·м). Следует отметить, что изменение содержания ионов Co на поверхности кремнекислотных наполнителей от 4,6 до 9,3 мас.% приводит к увеличению ML в 1,73 раза (от 3,45 до 4,33 дН·м) и не оказывает существенного влияния на значения максимальных крутящих моментов, которые составляют 43,63–44,85 дН·м. При использовании в эластомерных композициях никель- и кобальт-никельсодержащих промоторов адгезии не выявлено строгой закономерности изменения ML и MH от концентрации ионов металлов на их поверхности.

Замена в рецептуре резиновых смесей стеарата кобальта на кремнекислотный наполнитель и синтезированные промоторы адгезии не оказывает существенного влияния на стойкость смесей к подвулканизации. Так, значение ts<sub>2</sub> эластомерных композиций с промышленным промотором адгезии составляет 12,73 мин, а у образцов с неорганическими промоторами находится в пределах 12,02–13,67 мин.

Использование в исследуемых эластомерных композициях в качестве промоторов адгезии МККН, а также ККН приводит к увеличению времени достижения заданной степени (t<sub>50</sub>) и оптимума вулканизации (t<sub>90</sub>) по сравнению с образцом сравнения. При этом введение в резиновые смеси никельсодержащего промотора адгезии с 6,1 мас.% Ni оказывает наибольшее воздействие на данные показатели: время достижения заданной степени вулканизации увеличивается до 24,17 мин, а оптимум вулканизации – до 35,79 мин (у образца со стеаратом кобальта t<sub>50</sub> равно 20,10 мин, t<sub>90</sub> – 25,26 мин).

Скорость вулканизации эластомерных композиций, содержащих ККН и МККН меньше, чем у смесей со стеаратом кобальта. Причем при использовании в резиновых смесях кремнекислотного наполнителя данный показатель имеет наименьшее значение 2,60 дН·м/мин (у образца с промышленным промотором 3,60 дН·м/мин). Значения скоростей вулканизации эластомерных композиций, со-

держащих синтезированные промоторы адгезии, близки и изменяются в пределах 6% (от 2,65 до 2,80 дН·м/мин).

Увеличение времени достижения оптимальной степени вулканизации и уменьшение скорости вулканизации эластомерных композиций с синтезированными промоторами адгезии может быть обусловлено тем, что на поверхности ККН и МККН содержатся полярные силанольные группы (–ОН), которые адсорбируют ускорители вулканизации [8].

Следует отметить, что введение в резиновые смеси новых промоторов адгезии повышает стойкость эластомерных композиций к реверсии. Так, время начала реверсии образцов со стеаратом кобальта составляет 38,43 мин, а наименьшее значение данного показателя при использовании МККН – 44,22 мин.

Определение прочностных характеристик производилось в условиях растяжения с постоянной скоростью. Результаты определения твердости, условной прочности при растяжении ( $f_p$ ) и относительного удлинения при разрыве ( $\epsilon_p$ ) наполненных резин с исследуемыми промоторами адгезии представлены в табл. 4.

Анализ полученных данных показывает, что использование в эластомерных композициях исследуемых промоторов адгезии не приводит к существенному изменению их физико-механических показателей. Так, значения твердости резин по Шору А у всех образцов близки (58,7–61,6 усл. ед.) и находятся в допустимом интервале погрешностей, предусмотренных ГОСТ на данное измерение. Условная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве вулканизатов со стеаратом кобальта составляют соответственно 26,6 МПа и 525%, а у резин, содержащих неорганические промоторы, изменяются в пределах 25,5–27,1 МПа и 515–550%.

При воздействии повышенных температур со временем в структуре вулканизатов происходят необратимые изменения, связанные с окислением по-

Таблица 4 – Показатели упруго-прочностных свойств резин

Наименование промотора адгезии	Дозировка промотора адгезии, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Твердость по Шору А, усл. ед.	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
Стеарат кобальта	0,6	61,2	26,6	525
ККН	0,6	59,5	26,8	520
МККН1 Со	0,6	58,9	26,6	525
МККН2 Со	0,6	61,6	27,1	515
МККН3 Со	0,6	60,7	26,9	520
МККН1 Ni	0,6	60,2	26,1	550
МККН2 Ni	0,6	58,2	26,8	540
МККН3 Ni	0,6	61,4	25,5	520
МККН1 Со–Ni	0,6	58,9	26,3	500
МККН2 Со–Ni	0,6	58,7	26,4	525
МККН3 Со–Ni	0,6	59,9	25,9	530

Таблица 5 – Изменение упруго-прочностных показателей резин

Наименование промотора адгезии	Дозировка промотора адгезии, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Изменение условной прочности при растяжении $S_{\sigma}$ , %		Изменение относительного удлинения при разрыве $S_{\varepsilon}$ , %	
		после 72 часов старения	после 168 часов старения	после 72 часов старения	после 168 часов старения
Стеарат кобальта	0,6	-7,9	-22,6	-15,4	-37,5
ККН	0,6	-6,0	-19,0	-10,6	-28,8
МККН1 Со	0,6	-7,1	-18,0	-13,3	-29,5
МККН2 Со	0,6	-7,7	-19,2	-11,7	-31,1
МККН3 Со	0,6	-8,6	-19,7	-15,4	-32,7
МККН1 Ni	0,6	-7,3	-15,3	-14,5	-30,9
МККН2 Ni	0,6	-3,0	-20,1	-15,7	-32,4
МККН3 Ni	0,6	-3,9	-17,3	-12,5	-31,7
МККН1 Со–Ni	0,6	-8,0	-20,2	-11,0	-28,0
МККН2 Со–Ni	0,6	-5,3	-19,7	-16,2	-29,5
МККН3 Со–Ni	0,6	-5,8	-17,0	-16,0	-33,0

Примечание:  $S_{\sigma, \varepsilon} = (A_1 - A_0)/A_0 \cdot 100$ , где  $A_0$  – значение показателя до старения,  $A_1$  – значение показателя после старения.

лимерных цепей и образованием макрорадикалов. Данный процесс характеризуется степенью изменения таких физико-механических показателей резин, как условная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве. Для определения стойкости к воздействию повышенных температур исследуемые вулканизаты выдерживали при 100 °С в течении 72 и 168 ч. Изменения упруго-прочностных показателей резин после теплового старения представлены в табл. 5.

Из данных табл. 5 следует, что использование в эластомерных композициях ККН и синтезированных промоторов адгезии практически во всех случаях приводит к повышению стойкости резин к воздействию повышенных температур как по условной прочности при растяжении, так и по относительному удлинению при разрыве по сравнению с образцом, содержащим стеарат кобальта. Так, вулканизаты со стеаратом кобальта после 168 часов старения имеют  $S_{\sigma} = -22,6\%$ , а минимальное значение данного показателя в случае использования в рецептурах резиновых смесей новых промоторов адгезии наблюдается при введении МККН с 1,8 мас.% Со и 0,7 мас.% Ni и составляет  $-20,2\%$ . Аналогичный характер имеет и изменение относительного удлинения при разрыве после теплового старения. Минимальное значение  $S_{\varepsilon} = -33,0\%$  после 168 часов старения при использовании в эластомерных композициях МККН выявлено у образцов, содержащих промотор адгезии с 5,8 мас.% Со и 1,2 мас.% Ni, а у резин со стеаратом

кобальта значение данного показателя составляет  $-37,5\%$ . Повышение стойкости к тепловому старению вулканизатов, содержащих предложенные промоторы, может быть обусловлено меньшей концентрацией ионов металла на поверхности МККН и, следовательно, пониженной скоростью окисления каучука.

## Выводы

Установлено, что введение в резиновые смеси синтезированных промоторов адгезии приводит к повышению (до 1,94 раза) вязкости по Муни эластомерных композиций. Показано, что добавки кобальт(никель)содержащих промоторов адгезии оказывают влияние на кинетику вулканизации резиновых смесей: приводят к увеличению минимальных и максимальных крутящих моментов, а также времени достижения оптимальной степени вулканизации, уменьшению скорости вулканизации. Установлено, что применение промоторов адгезии на основе ККН не оказывает существенного влияния на упруго-прочностные свойства резин при нормальных условиях. Их введение в наполненные резиновые смеси позволяет повысить (до 1,5 раз) стойкость вулканизатов к воздействию повышенных температур.

## Литература

1. Логвинова, М.Я. Новые модифицирующие системы на основе молекулярных комплексов азотсодержащих гетероциклов и бифункциональных ненасыщенных органических кислот /

- М.Я. Логвинова, Л.М. Инжинова, Е.В. Сахарова, Г.Ф. Хлебов, С.В. Фомин, В.Ф. Каблов, Е.Э. Потапов // *Каучук и резина*. – 2011. – № 1. – С. 15–19.
2. Шмурак, И.Л. Шинный корд и технология его обработки / И.Л. Шмурак. – Москва, 2007. – 220 с.
  3. Кострыкина, Г.И. Модификаторы адгезии к латунированному металлокорду с пониженным содержанием кобальта / Г.И. Кострыкина [и др.] // *Химия и химическая технология*. – 2011. – Т. 54. – Вып. 10. – С. 138–140.
  4. Меледина, Л.А. Использование гидросиликатов 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. Бобров, Ю.А. Крепление резины к металлокорду с использованием соединений металлов переменной валентности / Ю.А. Бобров, К.Л. Кандырин, И.Л. Шмурак, Е.Э. Потапов. – Каучук и резина. – 2005. – № 2. – С. 37–45.
  6. Шутилин, Ю.Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров: монография / Ю.Ф. Шутилин. – Воронеж: Воронеж гос. технол. акад., 2003. – 871 с.
  7. Лимпер, А. Производство резиновых смесей / А. Лимпер. – СПб.: Профессия, 2013. – 264 с.
  8. Корнев, А.Е. Технология эластомерных материалов: учеб. для вузов / А.Е. Корнев, А.М. Буканов, О.Н. Шевердяев. – М.: Истек, 2009. – 502 с.
  9. Овчаров, В.И. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация / В.И. Овчаров [и др.]. – М.: Сант-ТМ, 2001. – 400 с.
  10. Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров: учеб. пособие / И.Б. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с.

---

Krotova O.A., Kasperovich A.V., Shashok Zh.S.

**Features properties of the filled elastomer compositions with new adhesion promoters.**

The effect of new promoters on adhesion technology and elastic-strength properties of the filled elastomer compositions based on natural rubber are investigated. Adhesion promoters are obtained by surface modification of silica acid filler ions of metals of variable valence. It is established that the use in rubber mixtures of synthesized adhesion promoters increases the Mooney viscosity of elastomeric compositions. Modified silica fillers increase the minimum and maximum torques and the time to reach the optimum degree of vulcanization. It is revealed that the introduction of in filled elastomer compositions with new adhesion promoters increases the resistance of vulcanizates to heat ageing.

**Keywords:** elastomeric composition, adhesion promoter, steel cord, viscosity, kinetics of vulcanization, strength.

*Поступила в редакцию 22.06.2016.*

© О.А. Кротова, А.В. Касперович, Ж.С. Шашок, 2016.