

Л.А. Меледина,
Е.В. Сахарова,
К.Л. Кандырин,
Е.Э. Потапов

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ В КОМБИНИРОВАННЫХ ПРОМОТОРАХ АДГЕЗИИ РЕЗИНЫ К ЛАТУНИРОВАННОМУ МЕТАЛЛОКОРДУ

УДК 541.12.012.5

Использование активного серосодержащего компонента совместно с ККН, в качестве носителя, позволяет снизить содержание металла в промотирующей системе. Повышение адгезионной прочности при введении в резину системы «ККН – органическая соль металла – тиокол» обусловлено взаимной активацией компонентов. Однако нами было установлено, что адсорбция тиокола на поверхности ККН сопровождается химическим взаимодействием между этими компонентами системы, тем самым, снижая эффективность системы в целом.

Основным фактором, определяющим прочность связи резин с латунированным металлокордом, является формирование на его поверхности нестехиометрических сульфидов меди, образующих с граничным слоем резины связи физической и, возможно, химической природы. Влияние традиционных, содержащих соединения кобальта (редко – никеля) промоторов адгезии на формирование межфазного сульфидного слоя на границе раздела «резина-латунь» и на свойства граничных с латунией слоев резины обусловлено в первую очередь, образованием в процессе вулканизации нестехиометрических сульфидов кобальта (никеля). Сульфиды кобальта и никеля, имеющие близкие к сульфидам меди параметры кристаллической решетки, входят в состав межфазного сульфидного слоя, повышая его устойчивость к электрохимическим превращениям, что положительно сказывается на устойчивости адгезионного соединения [1-5].

Однако использование промоторов адгезии на основе соединений металлов переменной валентности (СМПВ) сопряжено с рядом отрицательных явлений: увеличением окислительной деструкции эластомерной основы композиции, снижени-

ем степени сшивания граничных с латунией слоев резины, необходимостью применения повышенных дозировок серы. В связи с этим, введение органических солей металлов в резины не должно превышать 0.2% в пересчете на металл.

В процессе формирования сульфидного слоя определяющую роль играют активные серосодержащие соединения в массиве вулканизуемой резиновой смеси, обеспечивающие образование сульфидов металлов необходимой структуры и состава [6-8]. Помимо серосодержащих соединений, образующихся в процессе серной вулканизации, положительную роль могут играть дополнительно вводимые добавки, такие как тиурамполисульфиды [9], дисульфиды алкилфенолов [10], тиоколы [11-13] и др.

Ван Оой [14] показал, что промотирующая активность органических солей металлов переменной валентности увеличивается при использовании систем с носителем. В своих исследованиях он использовал в качестве носителя осажденную кремнекислоту, оксиды алюминия и циркония, а также технический углерод. На наш взгляд, для этой цели предпочтительны кремнекислотные наполнители (ККН). При их использовании улучшаются как физико-механические свойства вулканизатов так и адгезионные свойства композитов [15, 16]. Исходя из этого, логичным представляется введение в промотирующую систему как активных серосодержащих соединений, так и кремнекислотных носителей с целью направленного воздействия на межфазный сульфидный слой при одновременном снижении содержания кобальта в композиции.

Для получения комбинированных промоторов адгезии мы использовали в качестве серосодержащего компонента жидкие органические полисульфиды

(тиоколы). Органические соли металлов наносили на кремнекислотный наполнитель (Росил-175) с помощью раствора тиокола в органическом растворителе.

Резины, содержащие комбинированные промотирующие системы со сниженным со-

держанием ионов металла, обеспечивают одинаковый уровень прочности связи с металлокордом и прочностных свойств, обладая лучшим комплексом свойств по сравнению с резинами, содержащими традиционные промоторы адгезии (табл. 1).

Таблица.1 Свойства модельных резин брекерного типа* содержащих различные промоторы**

показатели	смесь			
	1	2	3	4
Содержание промотора, масс.ч.	1.0	2.0	2.0	2.0
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	15.2	15.3	16.2	16.4
Относительное удлинение при разрыве, %	450	420	425	460
Условная прочность при растяжении, МПа при 20 ⁰ С	23.4	23.5	22.9	22.9
после старения в течение 72ч., T=100 ⁰ С	15.4	15.0	15.6	18.4
Прочность связи резины с металлокордом Зл30 по Н-методу, Н при 20 ⁰ С	328	343	355	346
после паровоздушного старения, в течение 96 ч., T=90 ⁰ С	219	209	220	218
коэффициент стабильности	0.67	0.61	0.62	0.63

* смеси на основе каучука СКИ-3 (масс.ч. на 100 масс.ч. каучука): П-234 – 60; ПН-6ш – 4; Стеариновая кислота – 1; Ацетонанил – 1; оксид цинка – 5; сера полимерная – 7.5; сульфенамид Т – 0.8; температура вулканизации 155⁰С, время 20 мин, для Н-метода 40 мин.

** смесь 1 – стеарат Со (9.6% Со); смесь 2 – стеарат Ni (9.6% Ni) смесь 3 – стеарат Со:Тиокол: Росил-175 (3.8%Со); смесь 4 – стеарат Ni:Тиокол: Росил-175 (3.8% Ni).

Тиокол выступает в качестве дополнительного вулканизующего агента [17], обеспечивающего образование дополнительных связей с высокой теплостойкостью. Наличие тиокола в комбинированных промоторах способствует формированию вулканизационной сетки со связями различной степени сульфидности, что приводит к улучшению механических свойств вулканизатов, особенно после старения.

Использование комбинированных промоторов адгезии способствует повышению как исходной прочности связи между резиной и латунированным металлокордом, так и ее устойчивости в условиях паровоздушного старения. По мнению Ваддела [18], улучшение адгезионных свойств в системе резина-латунь в присутствии ККН обусловлено не только его положительным влиянием на физико-механические свойства резин. Осажденная кремнекислота способна оптимизировать относительные концентрации элементов внутри межфазного сульфидного слоя, образующегося на поверхности латуни во время вулканизации. ККН легко адсорбирует жидкий тиокол благодаря

своей высокой адсорбционной способности и дисперсности. Макромолекулы тиокола образуют гидрофобный слой на поверхности частиц ККН, тем самым улучшая диспергирование наполнителя в массе полимера. В таких системах тиокол может рассматриваться как донор активной серы, а также как комплексообразователь, способный повысить активность традиционных кобальт-содержащих соединений.

Основным преимуществом комбинированных систем мы считаем то, что они способны медленно выделять ионы металла, подобно неорганическим системам, действуя при этом в качестве ингибиторов коррозии. Важной особенностью таких систем является то, что системы, содержащие никель, показывают такую же адгезионную активность, как и аналогичные системы с кобальтом (табл. 1).

Нами было установлено, что адсорбция тиокола на поверхности ККН сопровождается химическим взаимодействием между функциональными группами тиокола и поверхностными группами носителя, которое приводит к образованию геля. Таким образом, ККН не является инерт-

ным субстратом для системы «тиокол-СМПВ».

Как известно, поверхность ККН содержит гидроксильные (силанольные) группы, их количество колеблется от 4 до 6 на 1 нм² [19]. Число силанольных групп, их распределение и структура поверхности частиц оказывает влияние на адсорбционные свойства, следовательно, на активность ККН в качестве наполнителя или адсорбента.

Взаимодействие тиокола с носителем происходит уже при комнатной температуре; при выдержке смеси в течение 24 часов, содержание геля составляет 27%. При 100⁰С содержание геля уже через 20 минут достигает 53%. (рис. 1).

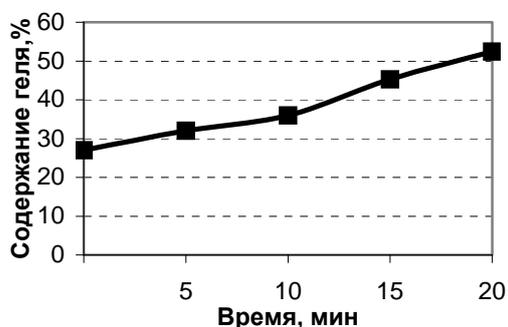


Рис.1 Кинетика сшивания тиокола на поверхности ККН при 100⁰С.

Механизм взаимодействия тиокола и ККН изучали с помощью метода инфракрасной спектроскопии, в качестве дисперсионной среды для всех образцов использовали вазелиновое масло.

Полоса поглощения в ИК-спектре ККН (рис. 2) при 1020-1100 см⁻¹ обусловлена валентными колебаниями связей Si-O-Si. Размытые полосы поглощения в интервале 3200-3600 см⁻¹ обусловлены валентными колебаниями OH-групп.

В ИК-спектре тиокола четко выделяется полоса поглощения при 2550-2590 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями групп -SH. К сожалению, в ИК-спектрах ККН и тиокола в вазелиновом масле происходит перекрывание полос поглощения в областях 2800-3000 см⁻¹ и 1300-1500 см⁻¹, что делает интерпретацию результатов достаточно сложной.

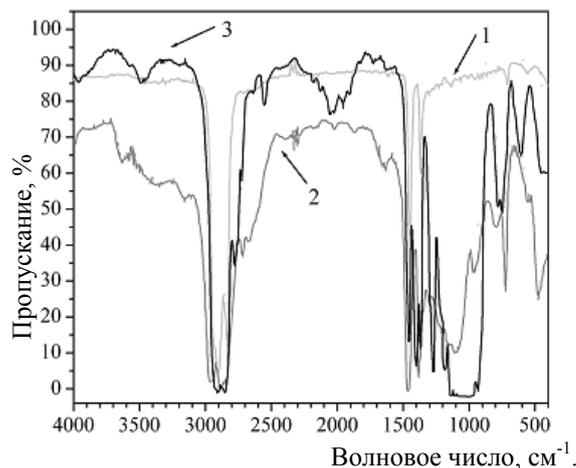


Рис.2. ИК-спектры вазелинового масла (1), ККН (2) и тиокола (3).

Однако, четко видно, что имеющаяся в спектре тиокола полоса поглощения с максимумом при 2550-2590 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями сульфгидрильных групп -SH, отсутствует в спектре смеси тиокола и ККН (рис. 3).

На основании анализа данных спектроскопии можно сделать вывод, что взаимодействие тиокола с поверхностью ККН протекает с участием концевых сульфгидрильных групп тиокола и силанольных групп ККН с отщеплением воды или сероводорода и образованием связей Si-S или Si-O, соответственно, по схемам:

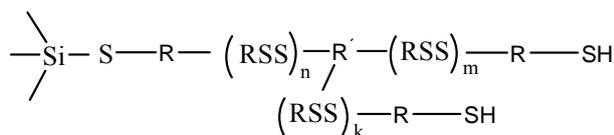
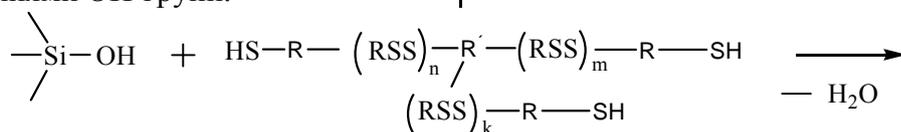


Схема 1

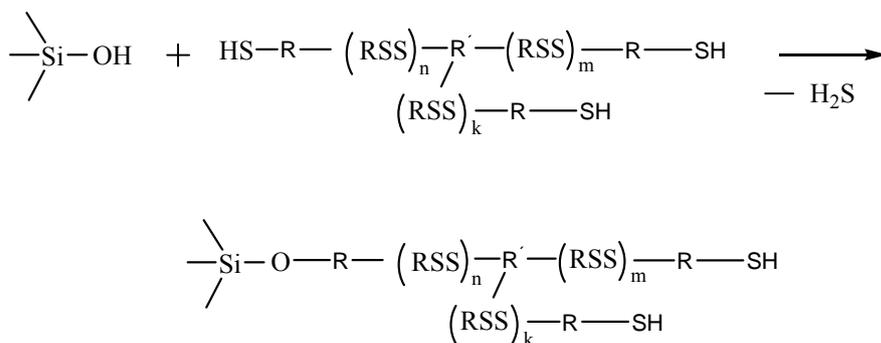


Схема 2

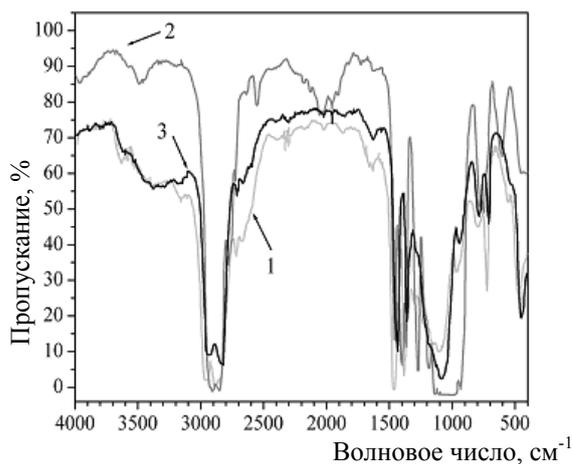


Рис.3. ИК-спектры смеси* тиокола и ККН (1), тиокола (2) и ККН (3).

* смесь при соотношении тиокол/ККН=1/2 из раствора в хлороформе была прогрета в течение 1 часа при 100°C.

Более вероятным представляется протекание реакции по второй схеме, с образованием более прочной связи Si-O, однако, можно предположить параллельное течение обеих реакций. В результате происходит сшивание макромолекул тиокола с образованием гетерогенных вулканизационных узлов на поверхности ККН.

Таким образом, тиокол в изучаемых комбинированных промотирующих системах находится в сшитом состоянии, что облегчает использование таких систем, практически не снижая доступности содержащейся в них серы. Изучаемые комбинированные системы с пониженным содержанием соединений металлов переменной валентности могут служить альтернативой существующим промоторам на основе органических солей кобальта и никеля.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Van Ooij W.J. //Rubber Chem Technol. – 1984. –V.57. –P.686.
2. Бобров Ю.А., Кандырин К.Л., Шмурак И.Л., Потапов Е.Э. //Каучук и резина – 2005. – № 2. – С. 37 – 45.
3. Fulton W.S. //Rubber Chem Technol. – 2005. – V. 78. – P.426.
4. Van Ooij W.J. Handbook of rubber bonding. – UK: RAPRA Technology, 2001. – 359 p.
5. Kim J.M., Van Ooij W.J. //Rubber Chem Technol. – 2002. – V.75. –P.199.
6. Ishikawa Y. //Rubber Chem Technol. – 1984, –V.57. –P.855.
7. Hamed G.R., Donatelli T. //Rubber Chem Technol. – 1983. – V.56. – P.450.
8. Салыч Г.Г., Сахарова Е.В., Кузин В.С., Потапов Е.Э. //Каучук и резина.–1988.–№4.–С.14–17.
9. Пат. США 5 085 905, 1992, МКИ⁵ В29D 022/00.
10. Агатова И.Г., Сахарова Е.В., Потапов Е.Э., Шершнева В.А. //Каучук и резина. – 1987. – №7. – С. 36–38.
11. Пат. США 4 269 250, 1981, МКИ⁵ В60С 009/02.
12. Прокофьев Я. А. Влияние органических олигомерных полисульфидов и соединений кобальта на комплекс адгезионных свойств резин. //Дисс.... канд. хим. наук, М., 1997. – 184 с.
13. Салыч Г.Г., Сахарова Е.В., Потапов Е.Э., Шершнева В.А. //Каучук и резина. – 1987. – №9. – С.24–27.
14. Van Ooij W.J. //Rubber Chem Technol. – 1984. – V.57. – P.421.
15. Tate P.E.R. //Rubber World. – 1985 – V.192. – №1. – P.37.
16. Cochet Ph.; Butcher D.; Bomal Y. //Kautsch Gummi Kunstst. – 1995. – V.48. – P.353.
17. Пат. Великобритании 1,144,634, 1969, МКИ⁵ С08К5/372.
18. Waddell W.H.; Evans L.R.; Goralsky E.G.; Snodgrass L.J. //Rubber Chem Technol. – 1996. – V.69. – P.48.
19. Sears G.W. //Anal. Chem. – 1956. – V.28, №12. – P.1981.