

Влияние промоторов адгезии на упруго-прочностные свойства и структуру эластомерных композиций

Ольга А. Кротова,	¹	o.krotova@belstu.by
Андрей В. Касперович,	¹	andkasp@belstu.by
Жанна С. Шашок,	¹	shashok@belstu.by
Любовь В. Попова	²	luba030883@yandex.ru

¹ кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, Белорусский гос. технол. ун-т

² кафедра инженерной экологии, Воронеж. гос. ун-т. инж. техн., пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия

Реферат. Исследовано влияние новых промоторов адгезии на упруго-прочностные свойства ненаполненных эластомерных композиций на основе синтетического изопренового каучука СКИ-3, а также на структуру их вулканизатов. Синтезированные промоторы адгезии представляют собой модифицированные кобальтом, никелем, а также комбинацией кобальта и никеля кремнекислотные наполнители и содержат на поверхности пониженное количество (по сравнению с промышленным стеаратом кобальта) ионов металлов переменной валентности. Проведены испытания по определению зависимостей изменения условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и плотности поперечного сшивания резин от дозировок исследуемых промоторов адгезии и количества ионов металлов на их поверхности. Выявлено влияние типа и дозировки синтезированных промоторов адгезии резины к латунированному металлокорду на стойкость эластомерных композиций к тепловому старению. Установлено, что вулканизаты, содержащие синтезированные промоторы адгезии, имеют большую стойкость к воздействию повышенных температур по сравнению с резинами, содержащими промышленный стеарат кобальта. Увеличение дозировок, модифицированных кремнекислотных наполнителей в эластомерных композициях и количества металлов на их поверхности приводит к снижению стойкости вулканизатов к тепловому старению. При этом ионы никеля оказывают меньшее окислительное воздействие на резины по сравнению с ионами кобальта, что может быть связано с их меньшей активностью. Определено, что введение промоторов адгезии приводит к образованию дополнительных поперечных связей. Выявлено, что использование в эластомерных композициях минеральных промоторов в меньшей степени оказывает влияние на плотность поперечного сшивания резин после теплового старения по сравнению со стеаратом кобальта. При введении в эластомерные композиции модифицированных никелем кремнекислотных наполнителей наблюдается увеличение плотности сшивания резин при воздействии повышенных температур.

Ключевые слова: промотор адгезии, эластомерная композиция, металлокорд, прочность, структура вулканизата

The influence of adhesion promoters on elastic and strength properties and structure of elastomeric compositions

Olga A. Krotova,	¹	o.krotova@belstu.by
Andrei V. Kasperovich,	¹	andkasp@belstu.by
Zhanna S. Shashok,	¹	shashok@belstu.by
Lubov V. Popova	²	luba030883@yandex.ru

¹ technology of petrochemical synthesis and polymer materials processing department, Belarusian state technological university

² environmental engineering department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia

Summary. The effect of new promoters on the adhesion of elastic and strength properties unfilled elastomeric compositions based on synthetic isoprene rubber SKI-3 and also on the structure of their vulcanizates are investigated. Synthesized adhesion promoters constitute silica fillers modified with cobalt, nickel, and a combination of cobalt and nickel. They contain on the surface a reduced number (compared with industrial stearate, cobalt) ions of metals of variable valence. Tests are carried out to determine the dependency of changes of the tensile strength, the elongation at break and the density of the crosslinking of rubbers on dosages of the investigated adhesion promoters and amounts of metal ions on their surface. The effect of type and dosage of the synthesized promoters of adhesion of rubber to steel bracedcord on heat aging resistance of elastomeric compositions are established. It is established that the vulcanizates containing synthesized adhesion promoters have greater high temperatures resistance as compared with the rubber materials containing industrial cobalt stearate. Increasing dosages of modified silica acid fillers in elastomeric compositions, quantity of metals on their surface leads to the decrease of the resistance of vulcanizates to heat ageing. While Nickel ions have less oxidation effect on rubber, compared to cobalt ions that may be due to their lesser activity It is determined that the introduction of adhesion promoters leads to the formation of additional cross-linking. It is revealed that use the mineral promoters in the elastomeric compositions affects less the density of cross-linkage of rubber after heat aging as compared with the cobalt stearate. When administered in an elastomeric composition the silica modified nickel, increasing the crosslinking density of rubber upon exposure to elevated temperatures was observed.

Keywords: adhesion promoter, elastomer composition, steel, strength, structure of vulcanizate

Для цитирования

Кротова О. А., Касперович А. В., Шашок Ж. С., Попова Л. В. Влияние промоторов адгезии на упруго-прочностные свойства и структуру эластомерных композиций // Вестник ВГУИТ. 2016. № 2. С 201–209. doi:10.20914/2310-1202-2016-2-201-209

For citation

Krotova O. A., Kasperovich A. V., Shashok Z. S., Popova L. V. The influence of adhesion promoters on elastic and strength properties and structure of elastomeric compositions. *Vestnik VSUET* [Proceedings of VSUET]. 2016. no 2 pp. 201–209 (in Russ.). doi:10.20914/2310-1202-2016-2-201-209

Введение

Одним из основных факторов, определяющих работоспособность резинометаллокордных систем, является надёжное крепление резины к металлокорду [1–3]. По этой причине большое внимание уделяется поискам новых эффективных промоторов адгезии, обеспечивающих высокие исходные показатели прочности связи латунированный металлокорд – резина и их лучшее сохранение при эксплуатации. Следует отметить, что в присутствии модификаторов адгезии, как правило, изменяются не только адгезионные свойства эластомерных композиций, но также и весь комплекс свойств вулканизатов – упруго-прочностные и динамические; стойкость к старению, усталостная выносливость и др.

Основным типом практически используемых промоторов адгезии являются системы на основе органических солей металлов переменной валентности и в первую очередь кобальта [4, 5]. Их использование, однако, сопряжено с некоторыми отрицательными явлениями: при дозировках в резиновой смеси промоторов более 0,1–0,3% (в пересчёте на атомы металла) ускоряется каталитическое окисление эластомерной матрицы, возрастает склонность эластомерных композиций к подвулканизации, происходит деструкция вулканизационных связей. В связи с этим создание промоторов адгезии, свободных от металлов переменной валентности или содержащих их в небольшой концентрации, является перспективным направлением развития производства резиноармированных изделий.

1.1 Цель, объекты и методы исследований

Цель работы – исследовать влияние новых синтезированных промоторов адгезии на основе кремнекислотного наполнителя на упруго-прочностные свойства эластомерных композиций и их структуру.

Синтезированные промоторы адгезии представляют собой модифицированный кобальтом, никелем, а также совместно кобальтом и никелем кремнекислотный наполнитель (МККН). Характеристика исследуемых модификаторов адгезии по количественному содержанию металла на их поверхности приведена в таблице 1.

В качестве объекта исследования использовалась ненаполненная эластомерная композиция

на основе синтетического изопренового каучука СКИ-3. Промоторы адгезии, а также кремнекислотный наполнитель (ККН) вводились в резиновые смеси в дозировках 0,5; 1,0 и 1,5 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука. Образцом сравнения являлась эластомерная композиция, содержащая промышленный стеарат кобальта.

Определение физико-механических свойств резин проводилось в соответствии с ГОСТ 270-75. Исследование стойкости вулканизатов к термическому старению осуществлялось согласно ГОСТ 9.024-74. Для установления плотности поперечного сшивания резин использовалась методика равновесного набухания с применением уравнения Флори – Ренера.

Таблица 1

Характеристика промоторов адгезии

Table 1

Characterization of adhesion promoters

Обозначение Designation	Металл Metal	Содержание, мас. % Content, wt. %
Стеарат кобальта Cobalt stearate	Co	10,5
ККН SAA	–	–
МККН1 Co MSAA1 Co	Co	4,6
МККН2 Co MSAA2 Co	Co	7,3
МККН3 Co MSAA3 Co	Co	9,3
МККН1 Ni MSAA1 Ni	Ni	2,4
МККН2 Ni MSAA2 Ni	Ni	4,2
МККН3 Ni MSAA3 Ni	Ni	6,1
МККН1 Co-Ni MSAA 1 Co-Ni	Co Ni	1,8 0,7
МККН2 Co-Ni MSAA 2 Co-Ni	Co Ni	3,7 0,8
МККН3 Co-Ni MSAA 3 Co-Ni	Co Ni	5,8 1,2

1.2 Результаты и обсуждение

Механические свойства резин обусловлены их высокоэластичностью и релаксационными свойствами, т. е. зависимостью напряжения от времени действия нагрузки и скорости деформирования. Для оценки влияния промоторов адгезии на упруго-прочностные свойства вулканизатов определяли условную прочность при растяжении (f_p) и относительное удлинение при разрыве (ϵ_p) (таблица 2).

Упруго-прочностные показатели резин

Table 2

Elastic-strength characteristics of rubbers

Наименование про- мотора адгезии Name of adhesion promoter	Дозировка промотора адгезии, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука Dosage of adhesion promoter, wt. h. on 100 wt. h rubber	Условная прочность при растяжении, МПа Conditional tensile strength, MPa	Относительное удлинение при разрыве, Elongation at break, %
Без промотора Without a promoter	–	23,5	820
Стеарат кобальта Cobalt stearate	0,5	23,6	825
	1,0	23,5	850
	1,5	23,1	835
ККН SAA	0,5	23,6	850
	1,0	24,4	860
	1,5	25,5	840
МККН1 Co MSAA1 Co	0,5	24,9	830
	1,0	23,2	840
	1,5	23,3	840
МККН2 Co MSAA2 Co	0,5	24,3	820
	1,0	24,2	840
	1,5	23,9	830
МККН3 Co MSAA3 Co	0,5	24,6	825
	1,0	24,1	830
	1,5	23,1	845
МККН1 Ni MSAA1 Ni	0,5	23,3	840
	1,0	23,8	820
	1,5	24,4	830
МККН2 Ni MSAA2 Ni	0,5	24,2	850
	1,0	23,6	860
	1,5	24,8	825
МККА3 Ni MSAA3 Ni	0,5	23,7	840
	1,0	24,1	830
	1,5	25,4	825
МККН1 Co-Ni MSAA1 Co-Ni	0,5	25,4	830
	1,0	25,5	850
	1,5	25,1	830
МККН2 Co-Ni MSAA2 Co-Ni	0,5	23,8	835
	1,0	23,6	855
	1,5	24,1	845
МККН3 Co-Ni MSAA3 Co-Ni	0,5	24,3	820
	1,0	24,3	830
	1,5	24,0	820

Из полученных данных видно, что условная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве резин без промоторов адгезии и с промышленным стеаратом кобальта имеют близкие значения, которые находятся в диапазоне 23,1–23,6 Н и 820–850% соответственно. Результаты исследований упруго-прочностных свойств вулканизатов, содержащих синтезированные промоторы адгезии, показали, что их природа и дозировка практически не оказывают влияния на данные

показатели ненаполненных эластомерных композиций на основе каучука СКИ-3. Так, показатели условной прочности при растяжении находятся в пределах 23,1–25,5 МПа, а относительного удлинения при разрыве – от 820 до 860%.

Причиной изменения свойств каучуков под действием температуры является деструкция макромолекул в результате их окисления и образования радикалов. Этот процесс может быть охарактеризован по степени изменения физико-механических показателей вулканизатов.

Стойкость резин на основе ненаполненных резиновых смесей к тепловому старению оценивали по изменению условной прочности при растяжении (S_σ) и относительного удлинения при разрыве (S_ϵ) после старения в воздушной среде при 100 °С.

Результаты исследования стойкости к тепловому старению резин, содержащих исследуемые промоторы адгезии, представлены в таблице 3.

Таблица 3

Изменение упруго-прочностных показателей резин

Table 3

The change of elastic-strength characteristics of rubbers

Наименование промотора адгезии Name of adhesion promoter	Дозировка промотора адгезии, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука Dosage of adhesion promoter, wt. h. on 100 wt. h rubber	Изменение условной прочности при растяжении после теплового старения, % Change conditional tensile strength after heat aging, %		Изменение относительного удлинения при разрыве после теплового старения, % Change of elongation at break after heat aging, %	
		72 часа 72 hours	120 часов 120 hours	72 часа 72 hours	120 часов 120 hours
Без промотора Without a promoter	—	-21,7	-38,7	-7,9	-17,1
Стеарат кобальта Cobalt stearate	0,5	-86,9	-97,5	-4,8	-10,3
	1,0	-92,8	разрушение destruction	-7,6	разрушение destruction
	1,5	-93,1	разрушение destruction	-4,8	разрушение destruction
KKH SAA	0,5	-21,2	-39,8	-10,0	-13,5
	1,0	-18,9	-41,4	-9,9	-18,6
	1,5	-13,3	-32,5	-9,5	-13,7
MKKH1 Co MSAA1 Co	0,5	-69,9	-90,4	-7,8	-13,3
	1,0	-80,2	-97,4	-8,9	-23,8
	1,5	-82,8	-99,1	-7,7	-22,6
MKKH2 Co MSAA2 Co	0,5	-73,3	-91,4	-7,9	-21,3
	1,0	-84,7	-96,7	-7,7	-22,0
	1,5	-84,9	-98,3	-8,4	-18,1
MKKH3 Co MSAA3 Co	0,5	-76,0	-92,3	-9,1	-18,2
	1,0	-87,1	-98,3	-6,6	-20,5
	1,5	-90,0	-99,1	-9,5	-26,6
MKKH1 Ni MSAA1 Ni	0,5	-18,5	-40,8	-9,5	-23,2
	1,0	-23,1	-42,9	-7,9	-22,0
	1,5	-26,2	-45,5	-9,6	-24,1
MKKH2 Ni MSAA2 Ni	0,5	-30,6	-43,8	-10,0	-24,7
	1,0	-33,5	-45,8	-9,9	-23,8
	1,5	-39,5	-50,0	-9,1	-21,8
MKKA3 Ni MSAA3 Ni	0,5	-34,2	-48,9	-8,9	-26,8
	1,0	-35,7	-50,2	-9,6	-24,7
	1,5	-40,2	-53,5	-9,7	-23,6
MKKH1 Co-Ni MSAA1 Co-Ni	0,5	-40,6	-51,6	-9,0	-22,3
	1,0	-43,5	-62,4	-10,0	-24,7
	1,5	-43,8	-72,1	-9,6	-19,9
MKKH2 Co-Ni MSAA2 Co-Ni	0,5	-41,2	-58,4	-9,6	-21,0
	1,0	-59,3	-78,0	-9,4	-24,0
	1,5	-66,4	-85,9	-9,5	-22,5
MKKH3 Co-Ni MSAA3 Co-Ni	0,5	-43,2	-67,5	-9,1	-18,3
	1,0	-65,8	-85,6	-9,0	-21,7
	1,5	-75,0	-91,7	-9,8	-22,0

Исследование влияния содержания ККН на стойкость резин к тепловому старению показало, что увеличение дозировки этого компонента в составе эластомерных композиций способствует сохранению упруго-прочностных свойств резин по сравнению с образцом без промотора адгезии. Причем S_0 вулканизатов с ККН после 72 ч старения составляет $-13,3\%$, после 120 ч $-32,5\%$, а для образца без промотора адгезии эти показатели несколько ниже.

В результате определения стойкости ненаполненных резин на основе СКИ-3 к тепловому старению установлено, что ионы металлов, входящие в состав как промышленного стеарата кобальта, так и синтезированных промоторов адгезии, ускоряют процессы окисления эластомерных композиций. Следует отметить, что наибольшие изменения наблюдаются в структуре вулканизатов, содержащих стеарат кобальта. Так, изменение условной прочности при растяжении образцов без промотора адгезии составляет $-21,7\%$ после 72 ч старения и $-38,7\%$ после 120 ч, а при введении 0,5 мас. ч. промышленного модификатора адгезии эти показатели составляют $-86,9$ и $-97,5\%$ соответственно. При этом выявлено, что после 120 ч старения резины, содержащие 1,0 и 1,5 мас. ч. стеарата кобальта, разрушились в термошкафу.

Введение модифицированных кобальтом кремнекислотных наполнителей в меньшей степени оказывает негативное влияние на стойкость резин к воздействию повышенных температур, чем использование промышленного промотора адгезии. При этом наибольшее изменение стойкости резин к тепловому старению выявлено при использовании кобальтсодержащего промотора с 9,3 мас. % Со и составляет от $-76,0$ до $-90,0\%$ после 72 ч старения и от $-92,3$ до $-99,1\%$ после 120 ч при дозировках модификатора адгезии соответственно 0,5–1,5 мас. ч. Повышенная стойкость резин к тепловому старению эластомерных композиций, содержащих новые промоторы адгезии, может быть обусловлена меньшим количеством ионов металла на поверхности модифицированных кремнекислотных наполнителей и, следовательно, меньшей их окислительной активностью.

В результате исследований выявлено, что вулканизаты с никель- и кобальт-никельсодержащими промоторами адгезии в меньшей степени подвержены воздействию повышенных температур по сравнению с резинами, содержащими модифицированные кобальтом кремнекислотные

наполнители. Так, значения изменения условной прочности при растяжении резин при использовании модифицированных никелем кремнекислотных наполнителей составляют от $-18,5$ до $-40,2\%$ после 72 ч старения и от $-40,8$ до $-53,5\%$ после 120 ч. Эластомерные композиции с кобальт-никельсодержащими МККН по стойкости к тепловому старению занимают промежуточное положение между резинами с кобальт- и никельсодержащими промоторами: S_0 находится в пределах от $-40,6$ до $-75,0\%$ после 72 ч старения и от $-51,6$ до $-91,7\%$ после 120 ч. Такой характер изменения свойств может быть связан с более низкой окислительной активностью ионов никеля по сравнению с ионами кобальта.

Анализ эластических свойств всех исследуемых композиций показал, что определённой зависимости в изменении относительного удлинения при разрыве в процессе теплового старения от дозировки и природы модификатора адгезии не наблюдается. Так, после 72 ч старения минимальное значение S_0 вулканизатов составляет $-4,8\%$ (при использовании 0,5 и 1,5 мас. ч. стеарата кобальта), а максимальное $-10,0\%$ (при введении 0,5 мас. ч. ККН и никельсодержащего МККН с 4,2 мас. % Ni, а также 1,0 мас. ч. МККН с 1,8 мас. % Со и 0,7 мас. % Ni). Аналогичный характер изменения свойств выявлен и после 120 ч старения (изменение относительного удлинения при разрыве находится в пределах от $-10,3$ до $-26,8\%$).

Структура пространственной сетки оказывает существенное влияние на прочностные и эластические свойства вулканизатов, а также определяет стойкость резин к термическим и термоокислительным воздействиям. Плотность поперечного сшивания является одной из основных характеристик образующейся пространственной сетки. При растяжении с конечной скоростью прочность резин при увеличении густоты сетки изменяется по кривой с максимумом. Положение максимума на кривой зависимости прочности от концентрации поперечных связей зависит от типа каучука и типа вулканизующей системы. Влияние типа вулканизующей системы на свойства резин связано прежде всего с образованием поперечных связей различной энергии. Результаты исследования влияния вводимых промоторов адгезии на характеристики вулканизационной сетки эластомерных композиций представлены в таблице 4.

Таблица 4

Характеристики вулканизационной сетки ненаполненных эластомерных композиций

Table 4

Vulcanization characteristics of the grid unfilled elastomeric compositions

Наименование промотора адгезии Name of adhesion promoter	Дозировка промотора адгезии, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука Dosage of adhesion promoter, wt. h. on 100 wt. h rubber	Плотность поперечного сшивания $\nu \cdot 10^5$, моль/см ³ Density of cross-linkage $\nu \cdot 10^5$, mol/cm ³		
		до старения to aging	после 72 ч старения after 72 h of aging	после 120 ч старения after 120 h of aging
Без промотора Without a promoter	–	5,23	6,31	6,23
Стеарат кобальта Cobalt stearate	0,5	5,71	3,08	4,74
	1,0	5,69	1,95	–
	1,5	5,70	1,88	–
ККН SAA	0,5	5,40	6,26	6,08
	1,0	5,50	6,13	6,08
	1,5	5,65	6,20	6,19
МККН1 Co MSAA1 Co	0,5	5,99	4,55	5,73
	1,0	5,49	3,01	4,73
	1,5	5,68	2,99	4,29
МККН2 Co MSAA2 Co	0,5	5,80	4,39	5,35
	1,0	5,47	3,10	4,39
	1,5	5,60	2,82	4,22
МККН3 Co MSAA3 Co	0,5	5,79	3,80	5,39
	1,0	5,28	3,78	4,10
	1,5	5,17	2,62	4,45
МККН1 Ni MSAA1 Ni	0,5	5,43	6,53	6,61
	1,0	5,48	6,72	6,80
	1,5	5,56	6,87	6,96
МККН2 Ni MSAA2 Ni	0,5	5,46	6,61	6,84
	1,0	5,51	6,77	6,95
	1,5	5,57	6,91	7,01
МККА3 Ni MSAA3 Ni	0,5	5,49	6,68	7,12
	1,0	5,48	6,84	7,09
	1,5	5,54	6,96	7,08
МККН1 Co-Ni MSAA1 Co-Ni	0,5	5,38	6,52	6,14
	1,0	5,45	5,91	5,08
	1,5	5,53	5,22	3,95
МККН2 Co-Ni MSAA2 Co-Ni	0,5	5,58	6,33	5,61
	1,0	5,63	5,02	4,43
	1,5	5,78	4,54	3,29
МККН3 Co-Ni MSAA3 Co-Ni	0,5	5,84	5,90	5,03
	1,0	5,91	4,56	3,90
	1,5	5,97	3,62	2,74

Анализ данных показал, что введение практически всех промоторов адгезии приводит к увеличению плотности поперечного сшивания (ν) макромолекул каучука по сравнению с образцом без промотора. Это может свидетельствовать об участии модификаторов адгезии в процессе образования сетчатой структуры вулканизата, в результате чего могут образовываться дополнительные поперечные связи. Выявлено, что наибольшую

плотность сшивки имеют вулканизаты, содержащие 0,5 мас. ч. модифицированного кобальтом кремнекислотного наполнителя с 4,6 мас. % Co и 1,5 мас. ч. модифицированного кобальтом и никелем кремнекислотного наполнителя с 5,8 мас. % Co и 1,2 мас. % Ni, для которых плотность поперечного сшивания соответственно равна $5,99 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ и $5,97 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ (у образца без промотора адгезии $5,23 \cdot 10^{-5}$ моль/см³).

Изменение содержания стеарата кобальта не оказывает существенного влияния на плотность поперечного сшивания резин: ν находится в пределах $5,69 \cdot 10^{-5}$ – $5,71 \cdot 10^{-5}$ моль/см³. Дозировка модифицированных кобальтом кремнекислотных наполнителей и количество ионов металла на их поверхности оказывает неоднозначное влияние на плотность сшивки вулканизатов: ν изменяется в диапазоне от $5,17 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ (у образца с 1,5 мас. ч. кобальтсодержащего МККН с 9,3 мас. % Со) до $5,99 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ (у образца с 0,5 мас. ч. кобальтсодержащего МККН с 4,6 мас. % Со).

При введении никель- и кобальтнिकельсодержащих промоторов адгезии в эластомерные композиции плотность поперечного сшивания резин увеличивается с повышением дозировки данных компонентов и количества металлов на их поверхности. Однако, значения плотности сшивки в этих случаях ниже, чем при использовании стеарата кобальта (ν изменяется от $5,38 \cdot 10^{-5}$ до $5,63 \cdot 10^{-5}$ моль/см³). В тоже время плотность поперечного сшивания резин, содержащих модифицированные совместно кобальтом и никелем кремнекислотные наполнители с 3,7 мас. % Со и 0,8 мас. % Ni в дозировке 1,5 мас. ч. и с 5,8 мас. % Со и 1,2 мас. % Ni во всех дозировках, составляет $5,78 \cdot 10^{-5}$ – $5,97 \cdot 10^{-5}$ моль/см³, т. е. превосходит образцы с промышленным модификатором адгезии.

При высоких температурах в каучуках и резинах протекают разнообразные химические процессы, определяемые как химическим составом и структурой самого каучука, так и составом резины. В этом случае возможно беспорядочное сшивание макромолекул за счёт взаимодействия полимерных радикалов и образования разветвлённых и сшитых структур.

На основании полученных результатов установлено, что плотность поперечного сшивания вулканизатов без промоторов адгезии и содержащих ККН после 72 ч старения выше, чем у образцов до старения. Так, плотность сшивки резин без промотора адгезии составляет $6,31 \cdot 10^{-5}$ моль/см³, а с ККН в зависимости от вводимой дозировки находится в пределах $6,13 \cdot 10^{-5}$ – $6,26 \cdot 10^{-5}$ моль/см³. Увеличение продолжительности теплового старения образцов до 120 ч приводит к небольшому снижению (до 3 %) плотности сшивки данных резин.

При введении в эластомерные композиции стеарата кобальта, а также модифицированных кобальтом кремнекислотных наполнителей наблюдается уменьшение плотности поперечного сшивания резин после теплового старения в течение 72 ч по сравнению с образцами

до старения. Причём чем больше ионов кобальта содержится в эластомерной композиции, тем в большей степени происходит уменьшение плотности сшивки вулканизатов. Это может быть связано с разрушением полисульфидных поперечных связей и частичной деструкцией цепей полимеров, инициированной ионами кобальта, в процессе воздействия повышенных температур. Следует отметить, что использование в эластомерных композициях кобальтсодержащих минеральных промоторов в меньшей степени оказывает влияние на плотность поперечного сшивания резин после 72 ч старения по сравнению со стеаратом кобальта. Так, при изменении дозировки промышленного модификатора адгезии от 0,5 до 1,5 мас. ч. наблюдается уменьшение плотности поперечного сшивания вулканизатов от $3,08 \cdot 10^{-5}$ до $1,88 \cdot 10^{-5}$ моль/см³, что соответственно в 1,85–3,03 раза меньше, чем у образцов до старения. В тоже время в случае использования синтезированных промоторов адгезии наибольшее уменьшение плотности сшивки резин после 72 ч старения (от $3,80 \cdot 10^{-5}$ до $2,62 \cdot 10^{-5}$ моль/см³) выявлено при введении кобальтсодержащего МККН с максимальным (9,3 мас. %) содержанием кобальта.

Из полученных данных видно, что при увеличении времени старения до 120 ч плотность поперечного сшивания вулканизатов, содержащих 0,5 мас. ч. промышленного промотора адгезии и все модифицированные кобальтом кремнекислотные наполнители, несколько повышается по сравнению с образцами, подвергавшимися старению в течение 72 ч. Такой характер изменения плотности сшивки эластомерных композиций может быть связан с большим количеством радикалов, образующихся под действием повышенных температур, которые, рекомбинируя друг с другом, приводят к образованию дополнительных поперечных связей. Следует отметить, что при более длительном старении (120 ч) резины, содержащие стеарат кобальта, имеют более низкие значения плотности сшивки, чем образцы с кобальтсодержащими неорганическими промоторами. Так, плотность поперечного сшивания резин, содержащих 0,5 мас. ч. промышленного промотора адгезии составляет $4,74 \cdot 10^{-5}$ моль/см³, а при введении 0,5 мас. ч. кобальтсодержащих МККН значение этого показателя в зависимости от количества металла на поверхности модификатора адгезии находится в пределах от $5,73 \cdot 10^{-5}$ до $5,35 \cdot 10^{-5}$ моль/см³. Плотность сшивки эластомерных композиций, содержащих 1,0 и 1,5 мас. ч. стеарата кобальта, после 120 ч старения не определялась, поскольку данные образцы разрушились в термошкафу.

Плотность поперечного сшивания эластомерных композиций, содержащих модифицированные никелем кремнекислотные наполнители, при воздействии повышенных температур увеличиваться. При этом максимальное значение $\nu = 7,12 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ после 120 ч старения имеет образец, содержащий 0,5 мас. ч. МККН с 6,1 мас. % Ni. Повышение плотности поперечного сшивания резин после старения может свидетельствовать о протекании процессов структурирования в объёме эластомерной матрицы за счёт взаимодействия образующихся радикалов под действием температуры.

После теплового старения в течение 72 ч вулканизаты с кобальтнیکельсодержащими промоторами в минимальных дозировках, а также с кобальтнیکельсодержащим МККН с 1,8 мас. % Со и 0,7 мас. % Ni в дозировке 1,0 мас. ч. характеризуются более высокой плотностью поперечного сшивания по сравнению с образцами до старения. При этом максимальное значение этого показателя ($6,52 \cdot 10^{-5}$ моль/см³) выявлено у образцов, содержащих промотор адгезии с 1,8 мас. % Со и 0,7 мас. % Ni в минимальной дозировке. Однако, при увеличении времени воздействия повышенных температур (120 ч) наблюдается уменьшение плотности сшивания эластомерные композиции с кобальтнیکельсодержащими промоторами. Причём чем выше дозировка данных модификаторов адгезии и больше количество металлов на их поверхности, тем меньше плотность поперечного сшивания резин. Так, плотность сшивки эластомерных композиций, содержащих МККН с 1,8 мас. % Со и 0,7 мас. % Ni уменьшилась от $6,14 \cdot 10^{-5}$ до $3,95 \cdot 10^{-5}$ моль/см³, а с 5,8 мас. % Со и 1,2 мас. % Ni от $5,03 \cdot 10^{-5}$ до $2,74 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ при изменении дозировки соответственно от 0,5 до 1,5 мас. ч.

Таким образом, на основании полученных данных определено, что эластомерные композиции, содержащие синтезированные промоторы адгезии, в меньшей подвержены воздействию

повышенных температур по сравнению с резинами, содержащими промышленный стеарат кобальта. Увеличение дозировок модифицированных кремнекислотных наполнителей в эластомерных композициях и количества металлов на их поверхности приводит к снижению стойкости вулканизатов к тепловому старению. Это может быть связано с каталитической активностью металлов переменной валентности и ускорением реакции окисления полимера. Ионы никеля оказывают меньшее окислительное воздействие на резины по сравнению с ионами кобальта, что может быть связано с их меньшей активностью.

Установлено, что введение в резиновые смеси промоторов адгезии приводит к образованию дополнительных поперечных связей у вулканизатов. Резины, содержащие модифицированный кобальтом кремнекислотный наполнитель в дозировке 0,5 мас. ч., МККН с 3,7 мас. % Со и 0,8 мас. % Ni в дозировке 1,5 мас. ч., а также МККН с 5,8 мас. % Со и 1,2 мас. % Ni во всех дозировках, имеют наибольшую плотность поперечного сшивания до старения. Введение в эластомерные композиции стеарата кобальта, модифицированных кобальтом и комбинацией кобальта и никеля кремнекислотных наполнителей приводит к уменьшению плотности сшивки вулканизатов после теплового старения. Такой характер изменения свойств может быть связан с разрушением полисульфидных поперечных связей и частичной деструкцией цепей полимеров, инициированной ионами кобальта, в процессе воздействия повышенных температур. Выявлено, что использование в эластомерных композициях минеральных промоторов в меньшей степени оказывает влияние на плотность поперечного сшивания резин после теплового старения по сравнению со стеаратом кобальта. При введении в эластомерные композиции модифицированных никелем кремнекислотных наполнителей наблюдается увеличение плотности сшивания резин при воздействии повышенных температур.

5 Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных): монография. Ч. 1. Казань: КГТУ, 2010. 506 с.

ЛИТЕРАТУРА

1 Шмурак И.Л. Адгезионное соединение металлокорд/резина. Формирование и разрушение // Каучук и резина. 2013. № 2. С. 56–60.

2 Banerjee A. et al. Microstructural evolution in Cu–Sn coatings deposited on steel substrate and its effect on interfacial adhesion // Surface & Coatings Technology. 2015. V. 262. P. 200–209.

3 Ling. C.Y. et al. A computational study of adhesion between rubber and metal sulfides at rubber–brass interface // Chemical Physics. 2015. V. 453. P. 7–12.

4 Меледина Л.А. Использование гидроксилатов Со и Ni для повышения адгезии в системе резина–латунированный металлокорд // Каучук и резина. 2006. № 5. С. 18–21.

REFERENCES

1 Shmurak I.L. Adhesive joint of the steel cord/rubber. The formation and destruction. *Kauchuk i rezina* [Rubber]. 2013, no. 2, pp. 56–60. (in Russian).

2 Banerjee A. et al. Microstructural evolution in Cu–Sn coatings deposited on steel substrate and its effect on interfacial adhesion, *Surface & Coatings Technology*, 2015, vol. 262, pp. 200–209.

3 Ling. C.Y. et al. A computational study of adhesion between rubber and metal sulfides at rubber–brass interface, *Chemical Physics*, 2015, vol. 453, pp. 7–12.

4 Meledina L.A. et al. Use hydroxylate Co and Ni to improve adhesion to brass - system rubber steel cord. *Kauchuk i rezina* [Rubber] 2006, no. 5, pp. 18–21. (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Ольга А. Кротова аспирант, кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, УО «Белорусский государственный технологический университет», ул Свердлова 13а, г. Минск, 220006, Беларусь, o.krotova@belstu.by

Андрей В. Касперович к.т.н., заведующий кафедрой, кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, УО «Белорусский государственный технологический университет», ул Свердлова 13а, г. Минск, 220006, Беларусь, andkasp@belstu.by

Жанна С. Шашок к.т.н., доцент, кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, УО «Белорусский государственный технологический университет», ул Свердлова 13а, г. Минск, 220006, Беларусь, shashok@belstu.by

Любовь В. Попова к.т.н., доцент, кафедра инженерной экологии, Воронеж. гос. ун-т. инж. техн., пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, luba030883@yandex.ru

КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

Андрей В. Касперович предложил методику проведения эксперимента и организовал производственные испытания
Жанна С. Шашок, Любовь В. Попова консультация в ходе исследования

Ольга А. Кротова обзор литературных источников по исследуемой проблеме, провела эксперимент, выполнила расчёты, написала рукопись, корректировала её до подачи в редакцию и несёт ответственность за плагиат

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 22.03.2016

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 20.04.2016

5 Grishin B.S. Materialy rezinovoj promyshlennosti (informatsionno-analiticheskaya baza dannykh) [The materials of rubber industru (information-analytical database)] Kazan, KGTU, 2010, 506 p. (in Russian).

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Olga A. Krotova graduate student, department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing, Belarusian State Technological University, 13a, Sverdlova str., Minsk, 220006, Republic of Belarus, o.krotova@belstu.by

Andrei V. Kasperovich Ph. D., head of department, department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing, Belarusian State Technological University, 13a, Sverdlova str., Minsk, 220006, Republic of Belarus, andkasp@belstu.by

Zhanna S. Shashok Ph. D., associate professor, department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing, Belarusian State Technological University, 13a, Sverdlova str., Minsk, 220006, Republic of Belarus, shashok@belstu.by

Lubov V. Popova Ph. D., associate professor, department of environmental engineering, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, Russia, luba030883@yandex.ru

CONTRIBUTION

Andrei V. Kasperovich proposed a scheme of the experiment and organized production trials

Zhanna S. Shashok, Lyuov V. Popova consultation during the study

Olga A. Krotova review of the literature on an investigated problem, conducted an experiment, performed computations, wrote the manuscript, correct it before filing in editing and is responsible for plagiarism

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 3.22.2016

ACCEPTED 4.20.2016