

На правах рукописи

ПОРТНОЙ ЦАЛИК БЕРОВИЧ
АДГЕЗИОННО-АКТИВНЫЕ СИСТЕМЫ
В РЕЗИНОВЫХ СМЕСЯХ ДЛЯ БРЕКЕРА ШИН
РАДИАЛЬНОЙ КОНСТРУКЦИИ

05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань - 2004

Работа выполнена в ОАО «Нижнекамскшина»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Лиакумович Александр Григорьевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Косточко Анатолий Владимирович

кандидат технических наук
Зарипов Ильдар Накибович

Ведущая организация: Московская государственная академия
тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова

Защита состоится 9 июня 2004 г. в 10 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.080.01 в Казанском государственном
технологическом университете по адресу: 420015, г. Казань, 68
(зал заседаний Ученого совета)

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке
Казанского государственного технологического университета

Автореферат разослан 6 мая 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат технических наук, доцент



Н.А. Охотина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Выпуск конкурентоспособных отечественных шин серийного производства возможен только при комплексном решении проблемы, направленном на совершенствование рецептуры резиновых смесей, конструкции шин и всего технологического процесса производства шин. Анализ рекламаций и результатов эксплуатационных испытаний шин показывает, что в настоящее время до 50% легковых радиальных шин выходят из эксплуатации из-за разрушений брекера, поскольку протектор имеет небольшую толщину и миграция влаги в зону брекера наиболее вероятна. Работоспособность брекера определяется адгезионными свойствами металлокорда и обкладочных резин.

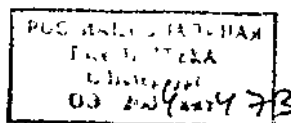
Анализ принципиального состава брекерных резин ведущих мировых фирм показывает, что их изготавливают на основе НК с применением кобальтсодержащих соединений, которые позволяют существенно повысить стойкость резино-металлокордной системы к воздействию агрессивных сред - влаги, солей и других факторов. На российских заводах большинство брекерных резин выпускают на основе СКИ-3 или его комбинации с натуральным каучуком.

Освоенная отечественной шинной промышленностью высокомодульная брекерная резина на основе СКИ-3 с активным техуглеродом П 234, белой сажей, модификатором РУ и нафтенатом кобальта характеризуется высокой первоначальной прочностью связи с металлокордом, стабильной в условиях теплового старения. Однако в условиях влажного старения адгезионные свойства резино-металлокордной системы снижаются вследствие коррозии под влиянием аммиака, выделяемого модификатором РУ.

В настоящее время достаточно успешно идут работы по созданию отечественного производства кобальтсодержащих промоторов на основе фракций СЖК для замены импортного нафтената кобальта. Это стеараты кобальта - модификатор КС, дисолен К, выпускаемые в промышленном масштабе, а также опытные образцы кобальт-борсодержащих промоторов адгезии.

Система типа HRH «акцептор CH_2 -групп - донор CH_2 -групп» (гексаметилентетрамин, гексаметиленметоксимеламина совместно с резорцином или резорцинформальдегидными смолами и солями кобальта) в качестве модификаторов брекерных резин на шинных заводах России проходит только опытную проверку.

В связи с этим, разработка новых промотирующих систем, позволяющих повысить устойчивость и надежность резинокордных композитов в условиях влажного старения, привлекательных и с экономической точки зрения, чрезвычайно актуальна.



Цель работы. Целью исследования является разработка новых промоторов адгезии бреккерных резин к латунированному металлокорду на основе отечественного сырья, повышающих устойчивость адгезионной связи к влажному старению и характеризующихся лучшим распределением в резиновых смесях и возможностью понижения дозировки кобальта.

Для достижения поставленной цели решались задачи:

- установление влияния химической структуры промоторов адгезии: кобальт- и кобальт-борсодержащих органических солей, систем на основе гексаметоксиметиленмеламина, резорцина и соединений кобальта на их адгезионную активность в рецептурах бреккерных смесей при сравнительном исследовании систем зарубежных и отечественных производителей;

- создание новых адгезионно-активных систем на основе эвтектических смесей известных кобальтсодержащих промоторов и полимерных солей кобальта;

- разработка рекомендаций для опытно-промышленного освоения отечественных промоторов адгезии в рецептурах бреккерных смесей на заводах ОАО «Нижекамскшина»

Научная новизна. Показана возможность повышения эффективности действия стеарата Со при использовании эвтектических смесей с нафтенатом Со при их соотношении от 80:20 до 40:60 с более низкой температурой плавления. Установлено, что дистектическая смесь 40% мас. стеарата и 60 %мас. олеата кобальта является молекулярным соединением, улучшающим пластоэластические и адгезионные свойства бреккерных смесей. Получена и испытана полимерная соль кобальта на основе олигомера изопрена, модифицированного малеиновым ангидридом, обеспечивающая высокий уровень адгезионных свойств в условиях влажного старения при вдвое меньшем содержании кобальта в резиновой смеси по сравнению с Манобондом 680С. Методом оптической микроскопии показано, что все новые системы характеризуются лучшим распределением в резиновых смесях.

Практическая значимость. Усовершенствована рецептура бреккерных резиновых смесей с использованием отечественных кобальтсодержащих промоторов нафтената кобальта Луч-1 и борсодержащего стеарата кобальта СК-10 Бор, по эффективности действия близких к Манобонду 680С, и алкилрезорцинполисульфидной смолы Тиарез, аналогичной по эффективности известным резорцинсодержащим смолам типа Penacolite. На основе результатов опытно-промышленного выпуска легковых радиальных шин разработана документация для внедрения систем в действующее производство.

За счет установленной возможности снижения дозировки Манобонда 680С на 0,1 мас. ч. получена годовая экономия - 800 тыс.руб.

Апробация работы и публикации. Результаты работы докладывались на 8-й (Москва, 2001) и 10-й (Москва, 2003) Российских научно-практических конференциях «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технология», на Юбилейной научно-методической конференции «Ш Кирпичниковские чтения» (Казань, 2003), на Межрегиональной научно-практической конференции «Инновационные процессы в области образования науки и производства», Нижнекамск, 2004 г.

По материалам диссертации опубликовано 6 печатных работ (4 - статьи, 2 - материалы конференций).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложения. Работа содержит стр., 24 таблицы и 9 рисунков. Список литературы включает 112 наименований.

Объекты и методы исследования. Промоторы адгезии на основе солей кобальта, резорциновых смол, резиновые смеси для брекера легковых радиальных шин. Методы оценки пласто-эластических и вулканизационных свойств резиновых смесей, прочностных и адгезионных свойств вулканизатов, методы оптической и электронной микроскопии, дифференциально-термический анализ.

Автор приносит глубокую благодарность коллективу ЦЗЛ ОАО «Нижнекамскшина» и доценту КГТУ Охотиной Н.А. за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Сравнительные испытания кобальтсодержащих промоторов адгезии различных производителей

Кобальтсодержащие промоторы, выпускаемые российскими и зарубежными фирмами, отличаются химическим составом, выпускной формой, однородностью. Поэтому нами исследована возможность применения отечественных кобальтсодержащих промоторов адгезии в рецептуре резиновых смесей для металлокордного брекера легковых шин радиальной конструкции взамен импортных продуктов. Основные сведения о промоторах, свойства которых соответствуют техническим условиям, приведены в табл. 1.

Выбранные промоторы отличаются содержанием кобальта (Дисолен К - невысокое, нафтенат кобальта, СК-10 Бор и Луч 1 - среднее, октоат кобальта и Манобонд 680С- высокое), органической частью, наличием солей других металлов — цинка и бора. Их испытания были проведены в брекерных смесях на основе каучуков СКИ-3 и НК (80:20, мас. ч.) в сравнении с серийным Дисоленом К и эффективным промотором мирового уровня Манобондом 680 С.

Таблица 1. Характеристика кобальтсодержащих модификаторов

Модификатор	Фирма-производитель	Массовая доля Со, %	Массовая доля В, %
Дисолен К (Со-Zn-стеарат)	«Реплакс»	6,4	-
Стеарат Со	«Shepherd»	9,5	-
Нафтенат кобальта	«Shepherd»	10,4	-
Луч 1 (Нафтенат кобальта)	ОАО «Луч»	9,3	0,5
СК-10 Бор (Со-В-стеарат)	ОАО «Сплав»	9,6	1,0
Октоат кобальта	ОАО «Сплав»	19,0	1,0
Манобонд 680С (Со-В-ацилат)	«Rhodia»	22,5	1,8

Для установления влияния содержания Со в резиновой смеси на физико-механические и адгезионные свойства в брекерные смеси были введены по 1 мас. ч. промоторов с различным содержанием кобальта. Показано, что по сравнению с контрольной смесью, не содержащей промотора, у всех смесей несколько повышается вязкость, особенно в случае стеаратов кобальта. С увеличением содержания кобальта в смесях наблюдается снижение устойчивости резиновых смесей к подвулканизации (t_0 уменьшается от 2,4 до 1,2 мин) и ускорение вулканизации (t_{90} сокращается от 10,5 до 8,5 мин). Деформационно-прочностные свойства вулканизатов всех смесей находятся примерно на одном уровне, но показатели условного напряжения при удлинении 300% и сопротивления раздиру несколько ниже для смеси с Манобондом 680С. Вулканизаты смесей со стеаратами кобальта имеют более высокий уровень начальной прочности связи с металлокордом 4Л27, но степень сохранения свойств после старения у них наименьшая. На рис. 1а и 1б показано влияние содержания кобальта в резиновых смесях на тепловое и влажное старение.

Характер изменения коэффициентов сохранения прочности связи в условиях теплового старения и влажного старения не одинаков: первые максимальны при содержании Со в резиновой смеси около 0,1%, вторые возрастают пропорционально содержанию Со, т.е. максимальный процент сохранения прочности связи имеют смеси с Манобондом 680С и с октоатом кобальта, содержащие больше кобальта. Более низкие коэффициенты сохранения прочности связи при солевом старении в случае Дисолена К, стеарата кобальта и СК-10 Бор, вероятно, являются следствием не только меньшей концентрации кобальта, но и того, что стеараты кобальта практически не подавляют коррозию латуни в растворе хлорида натрия, и, следовательно, не ингибируют электрохимические реакции и удаление цинка из латуни.



**а - 1 -100°x72ч; 2 -85°x168ч;
3 - 55°x 168ч x 85% влажн.**

**б - 1 -10% NaCl, 90°С, 7ч;
2 -пар, 90°С, 96ч ; 3 -вода, 10 суток**

Рис.1. Влияние концентрации кобальта в резиновой смеси на коэффициенты сохранения прочности связи с металлокордом после теплового старения (а) и после влажного старения (б)

Проведенные исследования показали, что удовлетворительный уровень сохранения свойств резинокордной системы возможен при введении в смеси от 0,05 до 0,1% кобальта, что соответствует 1 мас. ч. промотора с содержанием кобальта около 10%. Это соотношение учитывалось при дальнейших исследованиях кобальтсодержащих промоторов.

Расширенные лабораторные испытания бреккерных смесей позволили оценить влияние органической компоненты промоторов и влияние добавок-солей цинка и бора. Показано, что нафтенат Со и Манобонд 680С несколько снижают вязкость резиновых смесей и их устойчивость к подвулканизации по сравнению со стеаратами кобальта, что наличие стеарата цинка снижает стабильность прочности связи в условиях солевого и парового старения, а введение не менее 1% бора повышает ее стабильность.

Наиболее близкими к Манобонду 680С по способности обеспечить высокий уровень адгезионных свойств в системе резина-металлокорд оказались отечественные промоторы - нафтенат кобальта Луч-1 и борсодержащий стеарат кобальта СК-10 Бор, которые и были рекомендованы для производственных испытаний в рецептурах бреккерных смесей для легковых радиальных шин и грузовых шин с цельнометаллическим каркасом (ЦМК). Результаты испытаний резиновых смесей производственного приготовления, представленные в табл. 2, подтвердили закономерности, полученные при лабораторных испытаниях, и высокую эффективность кобальт-борсодержащих промо-

торов, особенно СК-10 Бор.

Таблица 2. Физико-механические свойства брекерных резиновых смесей с кобальтсодержащими проторами адгезии производственного изготовления

Наименование показателей	Дозировка протора, мас. ч		
Манобонд 680С	0.5	-	-
СК-10 Бор (Со-В- стеарат)	-	1.0	-
Луч 1 (Со-В- нафтенат)	-	-	1.0
<i>Свойства невулканизованных смесей</i>			
Пластичность	0.33	0.25	0.24
Вязкость по Муни, ед.Муни	80 0	80.0	81
Подвулканизация, 130°С, мин t_5 / t_{35}	8.5/16.0	9.0/14.5	6.3/11.8
Условная когезионная прочность	0.37	0.55	0.38
<i>Свойства вулканизатов (155°С×15 мин)</i>			
Услови. напряжение при удл.и 300%, МПа	16.5	18 0	17.8
Условная прочность при растяжении, МПа	22.4	25.2	24 8
Относительное удлинение, %	410	415	425
Сопrotивление раздиру, кН/м	144	117	120
Кoэффициент сохранения прочности при 100°С	0.66	0.63	0.66
- после старения 100°С×72ч.	0.23	0.37	0.38
Усталостная выносливость при многократном растяжении 150%, тыс.цикл.	17.5	18.9	15.1
Теплообразование, °С	52	53	54
<i>Прочность связи с м/к 4л27, II-метод, II</i>			
- исходная	379	375	400
- при 100°С	324	329	363
- коэф. сохранения прочности	0.85	0.88	0.90
- после старения 100°С×72ч.	169	275	321
- коэф. старения	0.45	0.73	0.66
- после старения в 5% NaCl, 6ч	248	309	266
- коэф. старения	0.65	0.82	0.67
- после старения 35°С×72ч.×70% влажн.	302	333	324
- коэфф. старения	0 80	0.89	0.81
- после вылежки в воде 10 суток	213	309	325
- коэф. старения	0.56	0.82	0 81
- после паровоздушного старения, 90°С, 96ч	200	294	297
- коэф. старения	0.53	0.79	0.73

Поскольку в настоящее время в промышленности используется импортный и дорогостоящий Манобонд 680С, был проведен комплекс исследо-

ваний по возможности уменьшения его дозировки. Данные статистической обработки результатов испытаний 25 заправок резиновых смесей с дозированной Манобонда 680С от 0,1 до 0,5 мас. ч., показали, что наиболее стабильны свойства резин, содержащих не менее 0,4 мас. ч. Манобонда 680С. Именно эта дозировка была рекомендована для выпуска серийной продукции в ОАО «Нижнекамскшина», что позволяет получить годовую экономию 800 тыс руб.

Брекерные резиновые смеси производственного изготовления с нафтенатом кобальта Луч-1 и борсодержащим стеаратом кобальта СК-10 Бор были использованы при изготовлении покрышек 175/70P13 КАМА-205. Сборка прошла без замечаний по конфекционной клейкости. Результаты испытаний срезов готовых покрышек, представленные в табл. 3, показали соответствие всех показателей нормам контроля.

Таблица 3. Показатели испытаний автопокрышки 175/70P13 КАМА-205

Промотор адгезии	Прочность связи в слоях автопокрышки, кН/м			
	протектор- текст. брекер	текст. брекер- м/к брекер	м/к брекер- м/к брекер	м/к брекер- каркас
Луч-1	12,3	13,8	13,6	10,4
СК-10 Бор	12,6	12,9	12,8	10,3
Манобонд 680С	12,4	13,4	13,0	9,9
Норма	н/м 10,8	н/м 10,8	н/м 10,8	н/м 7,8

На основании проведенных исследований, нами подготовлена вся технологическая документация для организации производства брекерных резиновых смесей с применением серийных партий отечественных промоторов, в первую очередь, кобальт-борсодержащих.

Исследование систем на основе гексаметоксиметилмеламин, производных резорцина и солей кобальта

Адгезионные системы, содержащие гексаметоксиметилмеламин (ГМММ) совместно с резорцином или резорцинформальдегидными смолами и солями кобальта, высокоэффективны, но на шинных заводах России проходят только опытную проверку.

Нами проведены испытания широко известных арилрезорциновых смол фирмы «Indspes» - Penacolite PDL-516 и Penacolite B-19-S и смол на основе сланцевых алкилрезорцинов - Кивирол и Тиарез в комбинации с од-

ной из модификаций ГМММ - Cyrez CRA100 фирмы «Cytec» и Манобондом 680С.

Предварительно нами было установлено, что для достижения оптимального уровня адгезии к металлокорду бреккерные смеси должны содержать не менее, мас. ч.: Cyrez CRA100 - 4,0; резорцин - 2,0; Манобонд 680С - 0,1. В этой же серии испытаний был отработан режим смешения при вводе смол и соли Со на первой стадии, а ГМММ - на второй.

Расширенные испытания показали, что резорцинсодержащие смолы в дозировке 1,5-2,5 мас. ч. несколько повышают вязкость и когезионную прочность резиновых смесей, снижают их устойчивость к подвулканизации (особенно Penacolite, содержащие свободный резорцин), а прочностные свойства мало зависят от дозировки и типа смолы. Лучший комплекс свойств обеспечивает смола Тиарез.

По сравнению с контролем (смесь с 0,4 мас. ч. Манобонда 680С) опытные вулканизаты более теплостойки и устойчивы к тепловому старению, а также имеют в 2-3 раза большую усталостную выносливость. Результаты испытаний на прочность связи резин с металлокордом 4Л27 в нормальных условиях и после старения представлены в табл. 4.

Данные табл. 4 свидетельствуют о том, что системы с резорциновыми смолами обеспечивают более высокие коэффициенты теплостойкости, влагостойкости, сопротивления паровоздушному старению, но имеют более низкие коэффициенты старения в солевой среде. Наибольшую стабильность свойств обеспечивает алкилрезорцинполисульфидная смола Тиарез.

Таким образом, нами впервые показано, что алкилрезорцинполисульфидная смола Тиарез может конкурировать с известными резорцинсодержащими смолами Penacolite B-19-S и Penacolite PDL-516 фирмы «Indspec», применяемыми совместно с ГМММ и кобальтборсодержащим промотором в адгезионной системе для повышения прочности связи резины с металлокордом при длительном воздействии пара и влажности.

Немаловажным преимуществом смолы Тиарез является отсутствие свободного резорцина, который, в силу своей высокой летучести, ухудшает экологическую обстановку. Учитывая уровень соотношения цены продукта и его качества и прогнозируемое повышение эксплуатационных свойств шин, мы предполагаем проведение широких опытно-промышленных испытаний смолы Тиарез.

Таблица 4. Адгезионные свойства бреккерных резиновых смесей, содержащих 4 мас. ч. Sугез CRA 100, 0,4 мас. ч. Манобонд 680С и по 2 мас. ч. смол Penacolite B-19-S (1), Penacolite PDL-516 (2), Кивирол (3) и Тиарез (4)

Показатели	Контроль	1	2	3	4
<i>Прочность связи с м/к 4Л27, Н-метод, Н</i>					
-исходная	343	366	356	377	385
-при 100°С	306	335	316	350	347
-коэф. сохранения прочности	0.89	0.92	0.89	0.93	0.90
-старение, 100°Сx72ч.	228	226	212	226	242
-коэф. старения	0.66	0.62	0.63	0.60	0.63
-старение, 5% NaCl, 6ч	312	255	268	265	290
-коэф. старения	0.91	0.70	0.80	0.72	0.75
-старение, 10% NaCl, 90°С, 6ч	303	232	272	280	324
-коэф. старения	0.88	0.64	0.81	0.74	0.84
-старение 55°С, 168 ч., 85% вл.	297	313	300	356	343
-коэф. старения	0.87	0.86	0.89	0.94	0.89
-вылужка в воде 10 суток	275	286	275	322	313
-коэф. старения	0.80	0.78	0.82	0.85	0.80
-паровое старение, 90°С, 96ч	223	282	280	307	308
-коэф. старения	0.65	0.77	0.83	0.81	0.79

Новые промотирующие системы с использованием солей кобальта

Смеси кобальтовых солей нафтенной и стеариновой кислот

При использовании кобальтсодержащих промоторов адгезии возникают проблемы с их распределением. Известно, что задача частично решается при применении эвтектических смесей ингредиентов кристаллической структуры. Нами такой подход был предложен для повышения эффективности действия отечественного промотора стеарата Со при применении его в смеси с дорогостоящим импортным нафтенатом кобальта.

При сплавления нафтената кобальта с температурой размягчения по методу кольца и шара 110°С и стеарата кобальта с температурой размягчения 100°С были изготовлены смеси солей с соотношением нафтенат Со:стеарат Со от 0:100 до 100:0 (% мас). Изменение температуры размягчения полученных составов от соотношения компонентов смеси представлено на рис 3.

Как видно из рис. 3., на фазовой диаграмме наблюдается эвтектическое понижение температуры размягчения смешанных солей на 47-31°С по сравнению с температурой размягчения нафтената Со - 110°С в широком интервале соотношений нафтената к стеарату от 10:90 до 80:20.

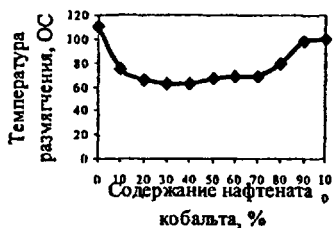


Рис. 3. Диаграмма плавкости смесей нафтената и стеарата Со



Рис. 4. Диаграмма плавкости смесей олеата и стеарата Со

Для оценки эффективности адгезионного влияния индивидуальные нафтенат и стеарат Со и их смешанные соли были введены в бреккерные смеси на основе 100% каучука СКИ-3. Результаты испытаний смешанных солей эвтектического диапазона (табл. 5) подтвердили возможность повышения эффективности стеарата Со за счет повышения стабильности адгезионной связи в условиях солевого и влажного старения.

Таблица 5. Адгезионные свойства бреккерных смесей, содержащих смешанные соли нафтената и стеарата кобальта

Показатели	Нафтенат Со:стеарат Со, % мас.				
	0:100	30:70	50:50	70:30	100:0
<i>Прочность связи с м/к 4Л27, Н-метод, Н</i>					
- исходная	310	313	312	302	322
- при 100°C	233	232	237	220	250
- коэф. сохранения прочности	0,75	0,74	0,76	0,73	0,77
- старение, 100°Cx72ч.	189	203	180	181	206
- коэф. старения	0,61	0,65	0,58	0,60	0,64
- старение, 5% NaCl, 6ч	233	228	237	251	236
- коэф. старения	0,72	0,73	0,76	0,78	0,78
-старение, 10% NaCl, 90°C, 7ч	210	216	218	232	211
-коэф. старения	0,68	0,69	0,70	0,72	0,70
-вылежка в воде 10 суток	242	257	278	277	254
-коэф. старения	0,78	0,82	0,89	0,86	0,84
- паровое старение, 90°C, 96ч	214	213	227	229	221
- коэф. старения	0,69	0,68	0,73	0,71	0,73

Смеси кобальтовых солей олеиновой и стеариновой кислот

Недавно показано, что смесь стеариновой и олеиновой кислот в соотношении 60:40 (% мас.) имеет минимальное поверхностное натяжение, что обеспечивает синергический рост реологических и вулканизационных свойств резиновых смесей и динамических свойств резин. Поэтому представлялось интересным исследовать, не проявится ли такой же эффект в действии смешанных кобальтовых солей, полученных при этом соотношении олеата и стеарата кобальта.

Для этого были синтезированы индивидуальные кобальтовые соли олеиновой и стеариновой кислот, а затем путем их сплавления были получены смешанные соли с соотношением олеат Со: стеарат Со = 0:100-100:0. По результатам определения температуры плавления полученных солей построена диаграмма плавкости (рис. 5), которая отличается от диаграммы смесей стеарата и нафтэната наличием двух минимумов и максимума.

Эвтектические точки соответствуют составам: 40:60 и 80:20 % мас. олеата и стеарата Со, а максимум - 60:40 % олеата и стеарата Со. Эта, так называемая дистектическая точка, соответствует ранее обнаруженному синергическому соотношению исходных кислот.

Известно, что в двойных системах насыщенных высших жирных кислот дистектическая точка на диаграммах плавления свидетельствует об образовании молекулярных соединений, которые кристаллизуются в точках максимума. Массовое соотношение 60 % олеата и 40 % стеарата кобальта соответствует их мольному соотношению (1,5-2):1. Следовательно, можно предположить, что в точке дистектики образуется координационное соединение - π -комплекс иона кобальта (II) с углеводородными остатками олеиновой кислоты состава: 1 моль стеарата кобальта и 2 моля олеата кобальта. Возможность существования такого комплекса, впервые нами обнаруженного, подтверждается данными ДСК, ИК-спектроскопии.

Испытания индивидуальных и смешанных солей в брекерных резиновых смесях не показали особых различий в деформационно-прочностных свойствах вулканизатов, но можно отметить, что резиновая смесь, содержащая дистектическую смесь солей, имеет меньшую вязкость. Возможно, образующийся молекулярный комплекс лучше всего совмещается с каучуком и способствует лучшему диспергированию технического углерода.

Наиболее заметно преимущество адгезионных свойств вулканизатов, содержащих дистектическую смесь кобальтовых солей (табл. 6): коэффициенты сохранения прочности связи с металлокордом выше, чем у индивидуальных солей, и приближаются к уровню Манобонда 680С.

*В работе принимала участие канд. хим. наук Рахматуллина А.П.

Таблица 6. Адгезионные свойства резиновых смесей, содержащих стеарат и олеат кобальта и их дистектическую смесь

Показатели	Манобонд 680С	Стеарат Со	Олеат Со	Дистектическая смесь солей Со
<i>прочность связи с м/к 4Л27, Н-метод, Н</i>				
-исходная	343	344	261	380
-при 100°С	306	280	180	330
-коэф. сохранения прочности	0.89	0.81	0.69	0,87
-старение, 100°Сх72ч.	228	231	167	299
-коэф. старения	0.66	0.67	0.64	0,71
-старение, 5% NaCl, 6ч	312	242	183	361
-коэф. старения	0.91	0.70	0.70	0,86
-старение, 10% NaCl, 90°С, 6ч	303	241	167	364
-коэф. старения	0.88	0.70	0.64	0,87
-вылежка в воде 10 суток	275	248	162	277
-коэф. старения	0.80	0.72	0.62	0,72
-паровое старение, 90°С, 96ч	223	227	156	248
-коэф. старения	0.65	0.66	0,60	0,65

Полимерная соль кобальта

В связи отсутствием гарантированной непрерывной поставки живичной канифоли в ОАО «Нижнекамскшина» для ее замены были испытаны различные повысители клейкости типа нефтеполимерных смол. Очень хорошие результаты - высокая клейкость при минимальной дозировке - были получены при использовании олигомера изопрена, модифицированного малеиновым ангидридом. Поскольку этот олигомер, хорошо совмещающийся с каучуками, содержит значительное количество функциональных карбоксильных групп, нам показалось интересным синтезировать на его основе кобальтовые соли.

Разработанный способ получения полимерной соли позволяет вводить до 10% мас. кобальта, но наиболее технологичным является вариант получения соли с содержанием кобальта 4 % мас. - КМК-4. Это хрупкий, легко измельчающийся продукт темнокоричневого цвета, полностью растворимый в толуоле. Такая полимерная соль кобальта получена впервые.

КМК-4 был испытан в рецептуре брекерной резиновой смеси на основе 100% СКИ-3 взамен 0,4 мас.ч. Манобонда 680С в дозировке от 1,0 до 2,8 мас.ч. (0,4мас.ч Манобонда соответствует 2,25 мас. ч. КМК-4).

Оказалось (табл. 7), что при введении КМК-4 улучшаются пласто-эластические свойства и вулканизационные характеристики смесей, а деформационно-прочностные свойства вулканизатов находятся примерно на одном

уровне, но с увеличением дозировки промотора несколько уменьшается модуль при удлинении 300%, сопротивление раздиру, твердость, эластичность, но повышается динамическая выносливость, снижается теплообразование и гистерезисные потери.

Таблица 7. Физико-механические свойства брекерных резиновых смесей, содержащих промоторы адгезии Манобонд 680С и КМК-4

Показатели	Промотор, мас. ч.				
	М 680С	КМК - 4			
	0,4	1,0	1,5	2,25	2,8
<i>Свойства невулканизованных смесей</i>					
Пластичность	0,38	0,42	0,40	0,42	0,43
Эластич. восстановление, мм	1,02	0,95	0,98	0,94	0,83
Вязкость по Муни	89	87	87	86	85
Время начала подвулканизации при 130°C t_s , мин	10,2	11,5	11,6	11,9	11,8
Когезионная прочность, МПа	0,46	0,44	0,43	0,43	0,41
Клейкость по Тель-Так, МПа время дублирования, с 6/15	0,3/04	0,4/0,4	0,4/0,4	0,4/0,4	0,4/0,4
<i>Испытания на приборе MDR-2000 при 155°C*30 мин</i>					
M_{\min} дН·м	3,3	3,3	3,4	3,4	3,6
M_{\max} дН·м	20,7	19,1	20,3	19,0	18,9
t_s , мин	2,58	2,68	2,76	2,90	3,04
t_{50} , мин	5,36	6,16	6,40	6,46	6,63
t_{90} , мин	9,87	10,26	10,43	10,91	11,19
<i>Свойства вулканизатов (155°C*15 мин)</i>					
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	14,4	14,4	13,8	13,0	12,5
Условная прочность при растяжении, МПа - при 23°C	26,3	26,0	26,2	26,8	26,2
- при 100°C	15,3	16,2	17,1	16,4	16,1
- старение 100°C*72ч.	7,8	7,4	8,0	8,2	8,4
Относительное удлинение, %	520	510	530	532	545
Сопротивление раздиру, кН/м	137	132	130	129	126
Усталостная выносливость при 150%, тыс.цикл.	51,9	87,5	89,6	90,4	87,0
Твердость по Шору А, усл.ед., 23°C/100°C	70/66	68/64	68/65	69/64	67/63
Эластичность, % 23°C/100°C	32/50	32/48	32/48	32/49	32/47

По уровню адгезионных свойств резинокордных образцов, как видно из данных табл. 8, полимерная соль кобальта КМК-4 способствует сохранению свойств после солевого и влажного старения на уровне Манобонда 680С, но при вдвое меньшем содержании кобальта в резиновой смеси.

Таблица 8. Адгезионные свойства бреккерных резиновых смесей, содержащих промоторы адгезии Манобонд 680С и КМК-4

Показатели	Промотор, мас. ч.				
	М 680С	КМК - 4			
	0,4	1,0	1,5	2,25	2,8
<i>Прочность связи с м/к 4Л127, Н-метод, Н</i>					
- исходная	331	328	318	324	324
- при 100°С	244	269	254	240	225
- коэф. сохранения прочности	0,73	0,82	0,80	0,74	0,69
- старение, 100°Сх72ч.	209	207	197	194	195
- коэф. старения	0,63	0,63	0,62	0,60	0,60
- старение, 5% NaCl, 6ч	245	250	232	240	233
- коэф. старения	0,74	0,76	0,73	0,74	0,72
- паровое старение, 90°С, 96ч	225	236	229	226	230
- коэф. старения	0,68	0,72	0,72	0,70	0,71

Следовательно, полученная нами новая полимерная соль кобальта на основе олигомера изопрена, модифицированного малеиновым ангидридом, позволяет улучшить технологические свойства бреккерных смесей, получить вулканизаты с прочностными и адгезионными свойствами, не уступающими свойствам резин с промотором мирового уровня Манобондом 680С, но при вдвое меньшем содержании кобальта в резиновой смеси.

Синтез КМК-4 экономически целесообразен за счет использования доступного углеводородного сырья, а применение - за счет за счет сокращения использования дорогостоящего Манобонда 680С. В настоящее время материалы по этой разработке находятся на патентовании.

ВЫВОДЫ

1. Проведено сравнительное исследование промоторов адгезии для резино-металлокордных систем зарубежных и отечественных производителей применительно к условиям производства легковых радиальных шин в ОАО «Нижнекамскшина». Показано, что увеличение содержания кобальта в бреккерных смесях на основе СКИ-3 и НК (80:20) повышает их вязкость, снижает устойчивость к подвулканизации, но одновременно повышает стабильность

адгезионной связи в условиях теплового, солевого и паровоздушного старения. Показано, что оптимальным является введение от 0,05 до 0,1% мас. кобальта, что соответствует 1,0 мас. ч. промотора с содержанием кобальта около 10%.

2. Показано, что по эффективности действия в брекерных смесях отечественные кобальтсодержащие промоторы адгезии нафтенат кобальта Луч-1 и борсодержащий стеарат кобальта СК-10 Бор близки к импортному промотору Манобонд 680С. Показана возможность снижения дозировки дорогостоящего, применяемого в действующем производстве Манобонда 680С до 0,4 мас. ч. (годовая экономия составляет 800 тыс. руб.).

3. Показано, что алкилрезорцинполисульфидная смола Тиарез может конкурировать с известными резорцинсодержащими смолами Penacolite В-19-S и Penacolite PDL-516, применяемыми совместно с ГМММ и кобальтборсодержащим промотором в адгезионной системе для повышения прочности связи резины с металлокордом в условиях воздействия пара и влажности.

4. Установлена возможность повышения эффективности действия стеарата Со при использовании эвтектических смесей с нафтенатом Со при их соотношении от 80:20 до 40:60 с более низкой температурой плавления. Показано, что дистектическая смесь 40% мас. стеарата и 60 %мас. олеата кобальта является молекулярным соединением, улучшающим пластозластические и адгезионные свойства брекерных смесей.

5. Установлена возможность получения полимерной соли кобальта на основе олигомера изопрена, модифицированного малеиновым ангидридом. Показано, что при ее использовании улучшаются пласто-эластические и вулканизационные свойства брекерных смесей при сохранении физико-механических и адгезионных свойств вулканизатов на уровне, достигаемом при использовании Манобонда 680С, но при вдвое меньшем содержании кобальта в резиновой смеси.

Основные результаты работы представлены в следующих публикациях

1. Мохнаткин А. М. Особенности модифицирующего действия кобальтсодержащих промоторов в резинах для металлокордного брекера шин / А. М. Мохнаткин, Ц. Б. Портной // Материалы Юбилейной научно-методической конференции «Ш Кирпичниковские чтения». - Казань, 2003.- С.499-500.

2. Портной Ц. Б. Кобальтсодержащие промоторы адгезии в резинах для металлокордного брекера шин / Ц.Б. Портной, Е. Г. Мохнаткина // Материалы 10-й Российской научно-практической конференции резинщиков «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технология», Москва, 2003 г.

3. Портной Ц.Б. Исследование влияния состава модифицирующей группы на стабильность прочности связи в системе металлокорд-резина / Ц.Б. Портной, Н.А. Охотина, О.В. Балдина, Р.С. Ильясов, А.Г. Ликумович // Каучук и резина. - №2, 2004 г. - С.21.

4. Мохнаткина Е.Г. Перспектива применения технологических добавок / Е.Г. Мохнаткина, Ц.Б. Портной, В.А. Овсиенко, Л.Г. Донских, А.А. Нелюбин // Каучук и резина. - №2, 2004 г. - С. 26.

5. Рахматуллина А.П. Технологические активные добавки на основе цинковых и кальциевых солей стеариновой, олеиновой кислот и их смесей / А.П. Рахматуллина, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович, Ц.Б. Портной, Е.Г. Мохнаткина, Р.С. Ильясов // Каучук и резина. - №2, 2004 г. - С. 31.

6. Портной Ц.Б. Испытание материалов, обеспечивающих стабильность связи в системе резина-металлокорд ЦМК шин / Ц.Б. Портной, Л.Г. Донских, Е.Г. Мохнаткина, Т.В. Балдыкова // Материалы Межрегиональной научно-практической конференции «Инновационные процессы в области образования науки и производства», Нижнекамск, 2004 г. - С. 144.

Соискатель



Ц.Б. Портной

Заказ **128**

Тираж 80 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ
420015, Казань, К. Маркса, 68

11802