

*На правах рукописи*

**Меледина Людмила Афанасьевна**  
**НОВЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ И ПРОМОТОРЫ**  
**АДГЕЗИИ ДЛЯ РЕЗИН, ПОЛУЧЕННЫЕ НА**  
**ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ СЛОИСТЫХ**  
**СИЛИКАТОВ**

05.17.06 – технология и переработка полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук



Москва – 2006

Работа выполнена на кафедре Химии и физики полимеров и полимерных материалов имени Б.А.Догадкина Московской государственной академии тонкой химической технологии имени М.В.Ломоносова.

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент  
Кандырин Кирилл Леонидович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Берестнев Валентин Аркадьевич

доктор технических наук, профессор  
Шмурак Илья Львович

Ведущая организация: ООО «Реам-РТИ»

Защита состоится 25 декабря 2006 года в 16 часов на заседании Диссертационного совета Д 212.120.07 в Московской государственной академии тонкой химической технологии имени М.В.Ломоносова по адресу 119831, Москва, ул. Малая Пироговская, д.1

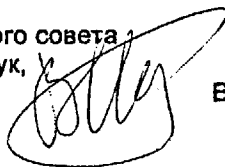
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московской государственной академии тонкой химической технологии имени М.В.Ломоносова

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 119571, Москва, пр. Вернадского, 86, МИТХТ им. М.В.Ломоносова.

Автореферат разослан 24 ноября 2006 г.

Автореферат размещен на сайте [www.mitht.ru](http://www.mitht.ru) 21 ноября 2006 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук,  
профессор



В.В.Шевелев.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Высокая стоимость нефтяного сырья, из которого получают технический углерод, и высокая энергоемкость процессов получения кремнекислотных наполнителей, обуславливают актуальность исследования по созданию новых типов экологически чистых наполнителей и расширению возможностей их применения. В связи с этим, особый научный и практический интерес представляет использование синтетических гидросиликатов кальция. Современные технологии гидротермального и гидрохимического синтеза позволяют получить на основе соединений кремния дисперсные и однородные продукты с регулируемым составом и значительно расширить ассортимент наполнителей для эластомерных материалов. Использование для синтеза гидросиликатов отходов химических и металлургических производств повышает экологическую и экономическую целесообразность их использования.

Для крепления резин к металлу широко используются кобальтсодержащие промоторы адгезии, введение которых отрицательным образом сказывается на физико-механических свойствах резин. Поиск новых промоторов адгезии со сниженным содержанием кобальта или не содержащих его является актуальной проблемой.

Цель работы. Целью работы является исследование структуры и поверхностных свойств синтетических гидросиликатов для получения на их основе новых наполнителей, промоторов адгезии и носителей агентов сочетания в рецептуре резин различного назначения.

Научная новизна. Установлена взаимосвязь между структурой, составом и свойствами гидросиликатов и изучено их влияние на свойства резин. Определены особенности морфологии гидросиликатов, обусловленные слоистой структурой частиц и низкой поверхностной концентрацией силанольных групп, что отличает их от кремнекислотных наполнителей.

Предложен способ получения активного наполнителя с высоко развитой поверхностью путем кислотной обработки синтетического гидросиликата кальция.

Показана эффективность использования гидросиликатов кальция, кобальта и никеля в качестве компонента комбинированных промоторов адгезии резин к металлу.

Выявлено высокое промотирующее действие гидросиликата никеля в системе резина-латунированный металлокорд, не уступающее по своей активности кобальтсодержащим промоторам.

Практическая значимость. Предложен новый тип усиливающего наполнителя – активированный синтетический слоистый гидросиликат кальция (ГСК Са), который превосходит по свойствам такие мине-

ральные наполнители как каолин и бентонит. На основе проведенных исследований разработаны удобные светлоокрашенные твердые формы силановых агентов сочетания с использованием в качестве носителя ГСК Са вместо технического углерода и белой сажи.

Разработаны принципиально новые комбинированные промоторы адгезии резины к латунированному металлокорду на основе гидросиликатов кобальта и никеля, которые по своей эффективности не уступают широко известным промотирующим системам на основе органических солей кобальта (Manobond 680С, нафтенат и стеарат Со), но имеют при этом пониженное на 60-80% содержание металла в своем составе.

Апробация работы. Результаты данной работы докладывались и обсуждались на международной конференции «Euroreal Polymer Congress» (Москва, 2005); XI и XII международных научно-практических конференциях «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии» (Москва, 2005 и 2006); Международной конференции «Times of Polymers» (Неаполь, 2006).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из 5 глав (Введение, Литературный обзор, Объекты и методы исследования, Полученные результаты и их обсуждение (2 раздела), Заключение), выводов, списка цитируемой литературы (170 ссылок). Работа изложена на 164 страницах машинописного текста, содержит 26 таблиц и 30 рисунков.

Объекты и методы исследования: Основными объектами исследования являлись гидросиликаты кальция, кальция/кобальта, кальция/никеля. В работе использовали следующие методы исследования: сканирующая электронная спектроскопия, рентгеновский дифракционный анализ, дифференциальный термический анализ, Рамановская спектроскопия, Фурье-ИК-спектроскопия, стандартные методы испытаний эластомеров, специально разработанные методики.

## **РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Различные по составу силикаты, в основном природного происхождения, широко используются в резинотехнической и шинной промышленности. Синтетические силикаты отличаются от природных регулируемой степенью дисперсности, однородностью по составу и строению, низким содержанием примесей. Значительный интерес к гидросиликатам в качестве наполнителей вызван их способностью, не только удешевлять, но и придавать качественно новые полезные свойства материалам и изделиям, возможностью задавать или корректировать эти свойства. Высокорастворимая поверхность высокодисперсных по-

рошков синтетических гидросиликатов делает их эффективными экологически безопасными наполнителями и сорбентами различными веществами. Кроме того, в процессе синтеза в зависимости от поставленных задач появляется возможность варьирования свойств получаемого продукта.

Таким образом, задачей данного исследования является выявление потенциальных возможностей использования синтетических слоистых гидросиликатов в качестве ингредиентов резин различного назначения.

### Исследование состава и структуры синтетического гидросиликата кальция.

Химический состав, и главным образом, химия поверхности являются основными характеристиками наполнителей и в большинстве случаев определяют возможности их использования. Поэтому в первую очередь представляло интерес изучить структуру гидросиликата.

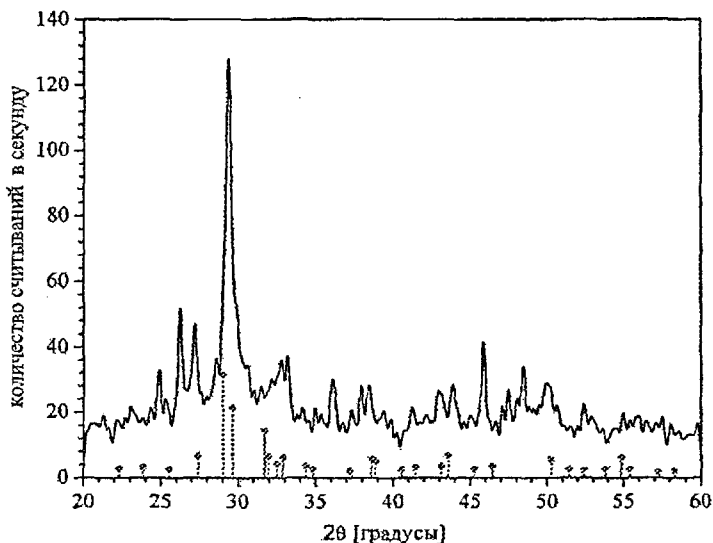


Рисунок 1. Рентгеновская дифракция силиката кальция при 20°C; сплошные линии = экспериментальный образец, ■ = Пломбиерит-14 Å - данные базы данных JCPDS 00-029-0331 (I).

Результаты рентгеновской дифракции показывают, что синтетический гидросиликат кальция (ГСК Са) имеет структуру, относящуюся к минералам группы тоберморита, и соответствует химической формуле

$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Незначительные различия между экспериментальной рентгенограммой и данными, взятыми из базы данных, связаны, по-видимому, с наличием примесей, например,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{CaCl}_2$ , и пр. Кроме того, при температуре ниже  $80^\circ\text{C}$  возможно присутствие других фаз гидросиликата кальция, которые содержат большее количество связанной воды, что так же может оказывать влияние на данные анализа.

Поскольку в структуре ГСК Ca содержится значительное количество воды, которая способна оказывать отрицательное влияние на свойства резин, представляло интерес изучить процесс дегидратации. Дифференциальный термический анализ показал, что потеря массы в образце происходит во всем интервале температур. В первом интервале при температурах  $50\text{-}200^\circ\text{C}$  происходит испарение молекулярной воды, а также удаление абсорбированной воды из пор минерала, образец теряет около 10% массы. Процесс дегидратации поверхностных  $-\text{OH}$  групп начинается при температурах выше  $500^\circ\text{C}$ . При температуре около  $800^\circ\text{C}$ , вероятно, образец представляет собой  $\text{CaSiO}_3$ , который не содержит воду или  $-\text{OH}$  группы в своей структуре.

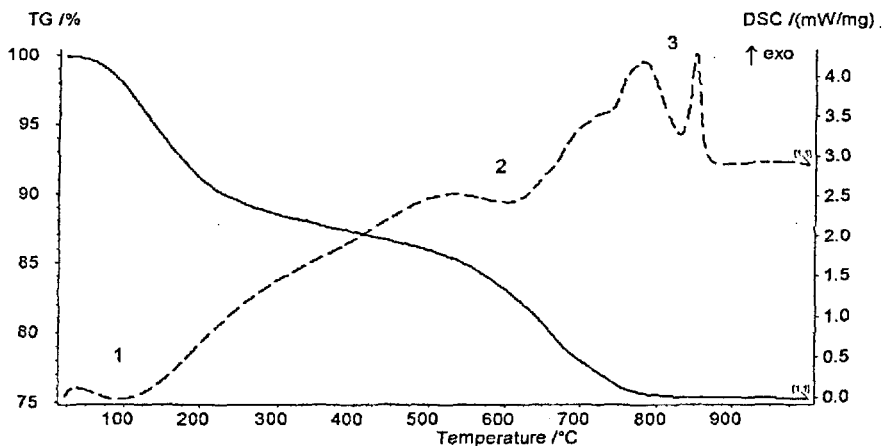


Рисунок 2. Данные термогравиметрического анализа (сплошная линия) и дифференциальной сканирующей калориметрии (пунктирная линия) гидросиликата кальция.

На кривой ДТА имеются два пика (1 и 2) указывающие на протекание эндотермических реакций при температурах соответствующих началу потери массы образцом. Таким образом, происходит поглоще-

ние энергии необходимой для удаления воды. Эндотермический пик 3 при  $T \approx 820^\circ\text{C}$  не сопровождается существенными изменениями в массе образца, и относится к структурным изменениям в силикате.

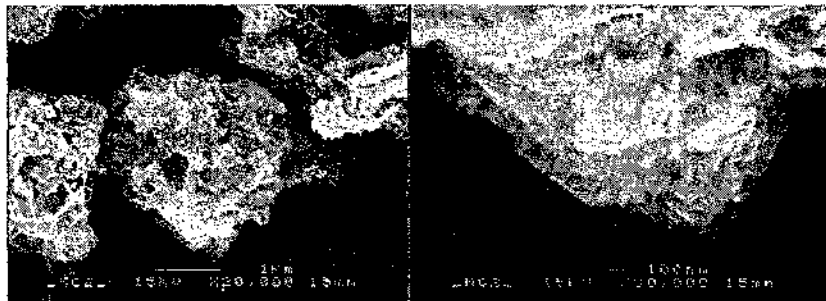


Рисунок 3. Микрофотографии частицы гидросиликата кальция.

На микрофотографиях частиц ГСК Са, полученных при помощи электронного сканирующего микроскопа видно, что частицы имеют слоистую структуру характерную для группы филлосиликатов. Структура тоберморита представляет собой множество последовательно уложенных слоев наноразмерной толщины, состоящих из одной цепочки Са-катионов и двух силикатных цепочек. Слои связываются друг с другом за счет ионов кальция и молекул воды, находящихся в межслоевом пространстве (галереях).

#### **Исследование свойств синтетического гидросиликата кальция в качестве наполнителя резин.**

Высокоразвитая фрактальная поверхность частиц гидросиликата кальция позволяет предположить возможность их использования в качестве наполнителя резин. Однако, исследования свойств резиновых смесей и вулканизатов, наполненных кремнекислотным наполнителем ККН (Табл. 2, Рис. 4) показали, что ГСК Са не проявляет усиливающих свойств. Введение силанового агента в резины, наполненные ГСК Са, не позволяет существенно улучшить ни технологические свойства резиновых смесей, ни упруго-прочностные свойства вулканизатов.

Наблюдаемый эффект связан с тем, что частицы ГСК имеют более крупный размер (средний размер по данным электронной микроскопии – 5 мкм) и сильно взаимодействуют друг с другом. Использование традиционных силановых агентов сочетания оказалось малоэффективным вследствие того, что поверхность ГСК Са содержит меньшее количество Si-OH групп, способных взаимодействовать с функцио-

нальными группами силана. Таким образом, эффективной гидрофобизации полярной поверхности ГСК Са не происходит.

Таблица 1. Кинетические параметры вулканизации модельных резиновых смесей на основе каучука СКМС-30АРК, содержащих 60 мас.ч. наполнителей и 6 мас.ч. Z-6940

Наименование показателя	Наполнитель			
	БС-120	БС-120+ Z-6940	ГСК Са	ГСК Са+ Z-6940
$M_L, Н^*м$	1,2	0,5	1,1	0,9
$t_s, мин$	12,5	5	3	6
$M_H, Н^*м$	3,1	3,9	3,8	4,7
$T_{90}, мин$	33,5	21	6	21,5
$R_c, мин^{-1}$	1,4	4,8	4	10,5

Примечание: здесь и далее  $M_L$  – минимальный крутящий момент;  $t_s$  – время начала вулканизации;  $M_H$  – максимальный крутящий момент;  $t_{90}$  оптимальное время вулканизации;  $R_c$  – скорость вулканизации, рассчитанная по наклону кривой в главном периоде.

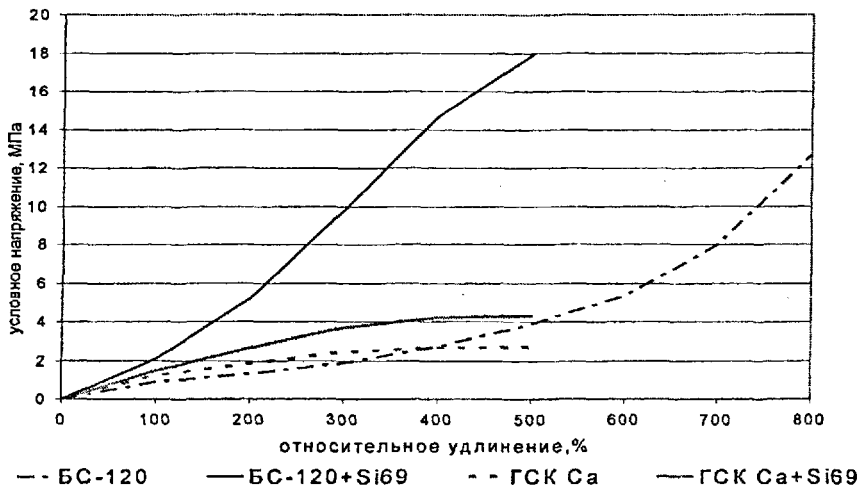


Рисунок 4. Упруго-прочностные свойства вулканизатов наполненных 60 мас.ч. различными наполнителями.



Повысить степень взаимодействия ГСК Са с каучуком и силановым агентом сочетания удалось путем химической активации его поверхности. Как видно из СЭМ-микрофотографий, после обработки ГСК Са раствором 17% соляной кислоты дисперсный состав ГСК Са существенно изменился, значительно повысилось количество наноразмерных частиц, а удельная адсорбционная поверхность по БЭТ выросла с 60 до 450 м<sup>2</sup>/г. В процессе обработки ГСК Са кислотой происходит выщелачивание ионов Са<sup>2+</sup> из кристаллической структуры гидросиликата, причем по-видимому, преимущественно вымываются ионы, находящиеся в галереях частиц.

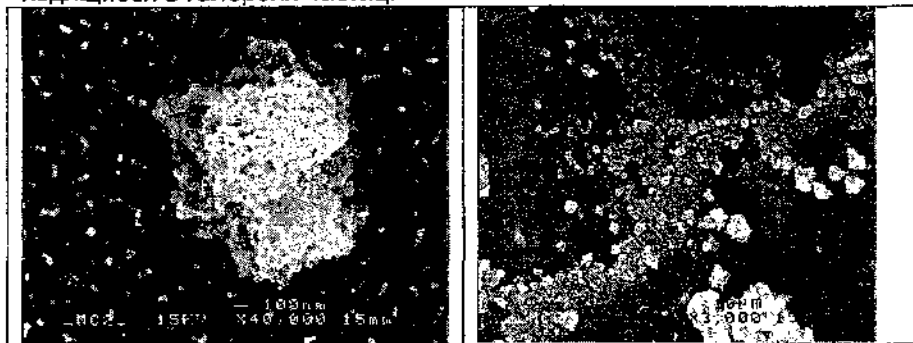


Рисунок 5. СЭМ фотографии частицы гидросиликата кальция после обработки 17% соляной кислотой.

Поверхность ГСК Са обогащается силанольными группами, приобретает более кислую реакцию. Замедляется процесс вулканизации, возрастает вязкость и степень сшивания резиновых смесей. Усиливающая способность активированного ГСК Са приближается к БС-120, однако, присутствие видимых на Рис. 5 крупных частиц не позволяет ГСК Са конкурировать с белой сажей. Тем не менее, ГСК Са, даже не обработанный кислотой, по своим свойствам резин превосходит такие традиционные минеральные наполнители как каолин и бентонит и вполне может служить их альтернативой.

Таблица 2. Свойства резиновых смесей и вулканизатов на основе каучука СКМС-30 АРК наполненных различными минеральными наполнителями (50 мас.ч.)

	Наполнитель			
	ГСК Са	активированный ГСК Са	каолин	бентонит
$M_L, Н^*м$	0,8	1,1	0,5	0,4
$t_s, мин$	3,0	4,5	13,5	10,0
$M_H, Н^*м$	2,9	3,5	1,9	1,5
$t_{90}, мин$	6,5	17,5	29,0	70,0
$R_c, мин^{-1}$	28,6	9,4	6,4	1,7
$F_p, МПа$	4,3	7,2	2,4	1,7
$F_{300}, МПа$	1,0	3,2	0,8	1,0
$\epsilon, \%$	550	630	790	640

Примечание: здесь и далее  $F_{300}$  – условное напряжение при удлинении 300%;  $F_p$  – условное напряжение при разрыве;  $\epsilon$  – относительное удлинение при разрыве.

#### Исследование свойств гидросиликата кальция в качестве носителя жидких ингредиентов резин.

Высокоразвитая поверхность синтетического ГСК Са и его слоистая структура позволяет ему легко сорбировать различные жидкости на своей поверхности. Поэтому представляло интерес использование его в качестве носителя для жидких ингредиентов резин.

Количество и тип поверхностных гидроксильных групп, а также характер их распределения на поверхности частицы оказывает влияние на адсорбционные свойства, а следовательно, и на активность дисперсных продуктов в качестве наполнителей или адсорбентов. В связи с этим, являлось необходимым изучить химическую природу поверхности наполнителей (ККН и ГСК Са) и их взаимодействие с различными функциональными соединениями, используемыми в резинах. С помощью различных видов спектроскопии было показано, что поверхность ГСК Са отличается по природе от поверхности ККН.

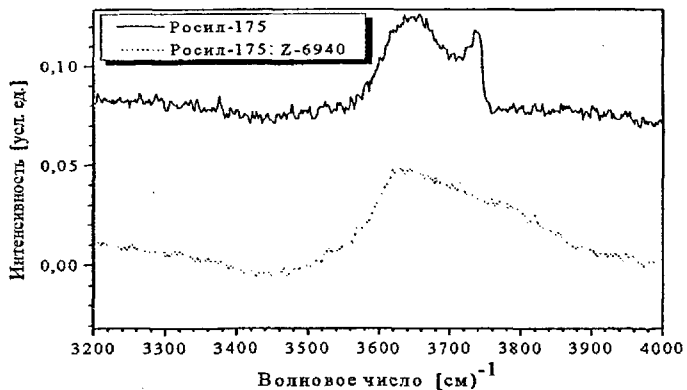


Рисунок 6. Фурье-ИК спектры ККН до и после обработки бифункциональным силаном.

Присутствие различного рода гидроксильных групп на поверхности кремнекислотного наполнителя характеризуется наличием в ИК-спектре широкой полосы поглощения в интервале  $3550 - 3760 \text{ см}^{-1}$  обусловленной симметричными валентными колебаниями  $\text{—OH}$  в силанольных группах. Наличие пика с центром  $3735,4 \text{ см}^{-1}$  обусловлено колебания  $\text{—OH}$  групп в изолированных силанольных группах, а пик при  $3629,4 \text{ см}^{-1}$  указывает на присутствие вицинальных силанольных групп. После обработки ККН силаном Z-6940, происходит взаимодействие поверхностных гидроксильных групп с этоксигруппами силана, что подтверждается исчезновением полос  $3735,4 \text{ см}^{-1}$  и  $3629,4 \text{ см}^{-1}$  и появлением широкой адсорбционной полосы в интервале  $3450 - 3800 \text{ см}^{-1}$ .

ИК-спектр гидросиликата кальция также показывает наличие гидроксильных групп характеризующихся полосой с максимумами при  $3735,4 \text{ см}^{-1}$  и  $3629,4 \text{ см}^{-1}$ .

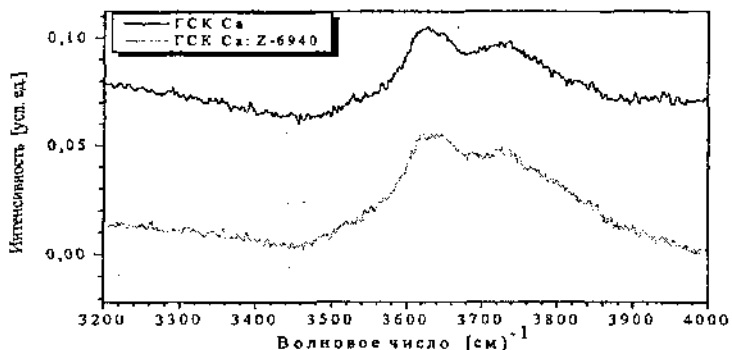
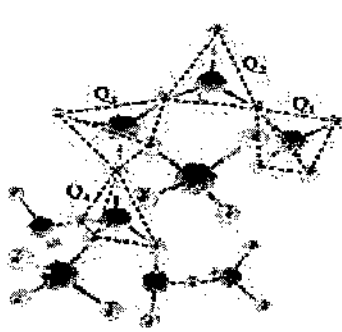


Рисунок 7. Фурье-ИК спектры ГСК Са до и после обработки бифункциональным силаном.

Однако после обработки гидросиликата силаном не происходит значительных изменений, которые могли бы характеризовать химическое взаимодействие между ними. Из спектров видно, что происходит незначительное снижение интенсивности полос характерных для  $\text{—OH}$  групп и увеличение диапазона длин волн, что говорит об сорбционном характере взаимодействия.

В Рамановском спектре ГСК Са (Рис. 8) наиболее интенсивные полосы проявляются в диапазоне  $400 - 1000 \text{ см}^{-1}$ . Полосы в интервале  $800 - 1000 \text{ см}^{-1}$  связаны с симметричными валентными колебаниями  $\text{Si—O}$  связи в тетраэдрах  $(\text{SiO}_4)^{2-}$ . Полоса с центром  $1080 \text{ см}^{-1}$  это колебания связи в  $\text{Q}^3$  тетраэдрах, пик  $980 \text{ см}^{-1}$  в  $\text{Q}^2$  тетраэдрах,  $840-860 \text{ см}^{-1}$  в  $\text{Q}^1$  тетраэдрах. Деформационные колебания  $\text{Si—O}$



Структура цепочек кремнекислородных тетраэдров в силикатах.

связи в  $(\text{SiO}_4)^{2-}$  тетраэдрах проявляются в диапазоне  $600 - 680 \text{ см}^{-1}$ . Узкие полосы  $600-640 \text{ см}^{-1}$  в  $\text{Q}^3$  тетраэдрах,  $650 - 680 \text{ см}^{-1}$  колебания связи в  $\text{Q}^2$  тетраэдрах. Вибрация связи  $\text{Ca—O}$  в октаэдрах имеет полосу при  $330 \text{ см}^{-1}$ . Полосы поглощения в диапазоне  $<280 \text{ см}^{-1}$  мало изучены, но большинство исследователей связывают их с наличием

комплексных вибраций Me-O и неорганических ионов, в нашем случае это могут быть колебания связи Ca – O в октаэдрах, и перемещения Ca<sup>2+</sup> ионов. Широкая полоса в интервале 1200 – 1400 см<sup>-1</sup> связана с деформационными колебаниями O-H связи в молекулах воды. После обработки ГСК Са силианом появляются полосы поглощения характерные для колебаний C-H связи в метиленовых группах этоксисилана: 1500 – 1300 см<sup>-1</sup> деформационные колебания и 2800 – 3000 см<sup>-1</sup> валентные колебания. А так же появление полос средней интенсивности с пиками 488,79 см<sup>-1</sup>, 460,35 см<sup>-1</sup> и 438,13 см<sup>-1</sup> характерных для внутренних деформаций Si – O – Si связей.

В отличие от ГСК Са, обработка ККН бифункциональным силианом приводит к значительным изменениям. Так, например, интенсивность полос поглощения в диапазоне 430 - 490 см<sup>-1</sup> значительно выше, чем в случае ГСК Са. Валентные колебания Si-O связи в Si – O – Si структурах проявляются пиком с центром 1093,28 см<sup>-1</sup>. Колебания C-H связи в метиленовых группах этоксисилана характеризуются валентными колебаниями 2800 – 3000 см<sup>-1</sup>, и деформационными колебаниями 695 – 720 см<sup>-1</sup>. Наличие широкой интенсивной адсорбционной полосы с центром 1381,5 см<sup>-1</sup> связано с деформационными колебаниями связи O-H в молекулах воды, после обработки ККН силианом ее интенсивность значительно снижается.

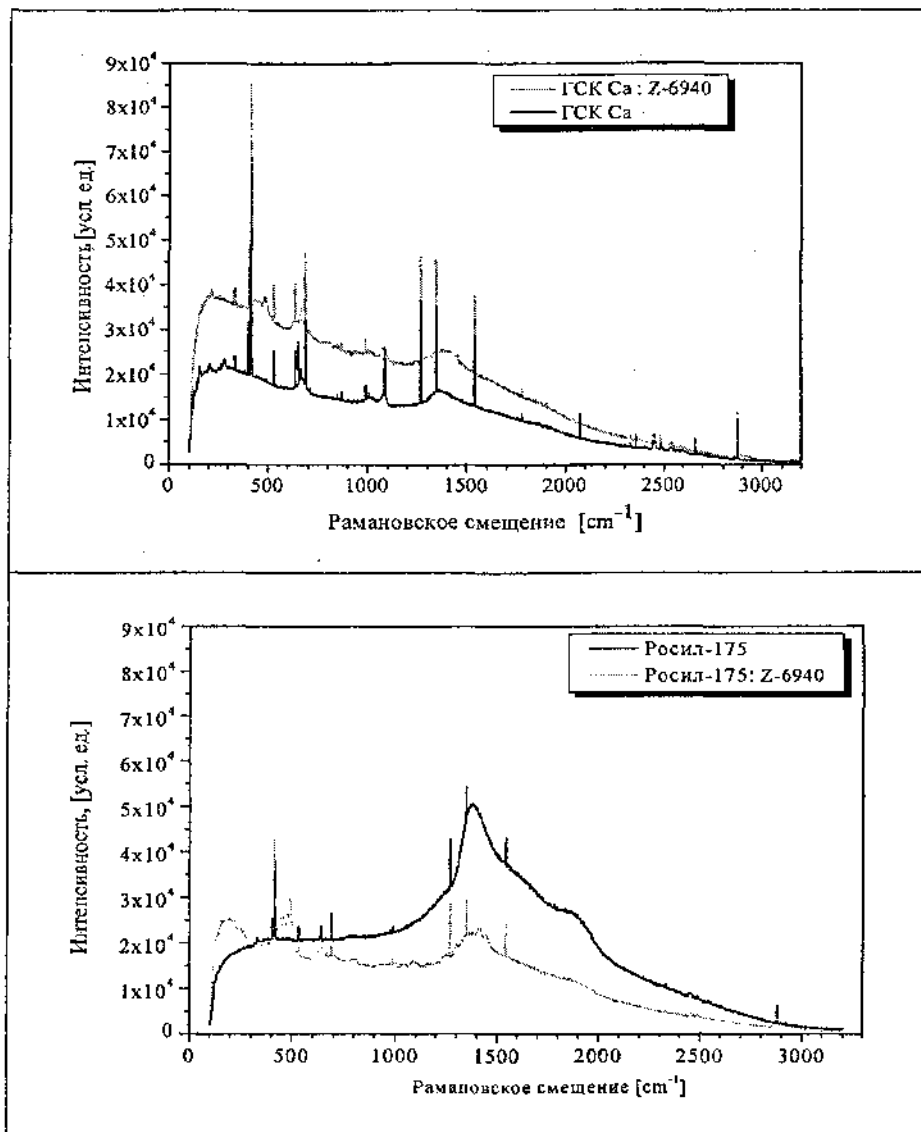


Рисунок 8. Рамановские спектры ККН и ГСК Са до и после обработки силиновым агентом.

Проводимые в последние годы в МИТХТ исследования показали, что олигомерные полисульфиды (тиоколы) также могут служить эффективным агентом сочетания белой сажи с каучуком, а кроме того, активным компонентом комбинированных промоторов адгезии резины к латунированному металлокорду. Ранее для получения твердых концентратов тиокола использовали ККН. Нами было установлено, что адсорбция тиокола на поверхности ККН сопровождается химическим взаимодействием между функциональными группами тиокола и поверхностными группами носителя, что приводит к гелеобразованию и в значительной степени снижает активность концентрата.

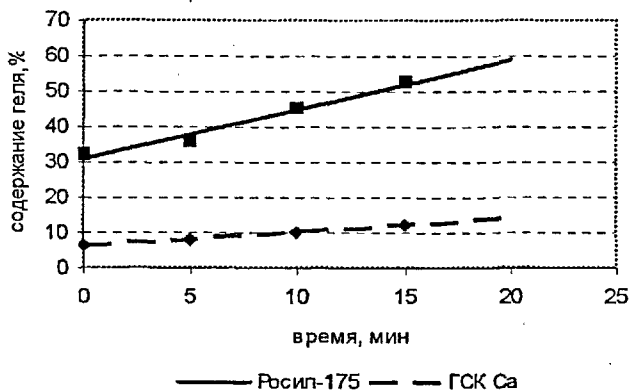


Рисунок 9. Кинетика сшивания тиокола на поверхности ККН и ГСК Са при 100°C.

Взаимодействие тиокола с носителем происходит уже при комнатной температуре, после выдержки смеси в течение 24 часов, содержание геля составляет 27%. Кинетика сшивания тиокола на поверхности ККН при 100°C показывает, что содержание геля в смеси ККН и тиокола (1:2) постоянно увеличивается и через 20 минут достигает 53%. Следует отметить, что данное содержание геля не является максимальным, и процесс сшивания тиокола на поверхности ККН при дальнейшем прогревании будет продолжаться.

Взаимодействие тиокола с поверхностью ККН протекает с участием концевых сульфидрильных групп тиокола и силанольных групп ККН с отщеплением воды или сероводорода и образованием связей Si-S или Si-O, соответственно, по схемам:

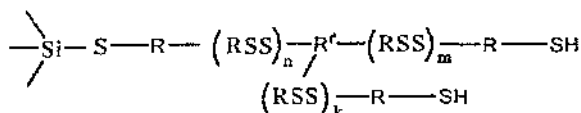
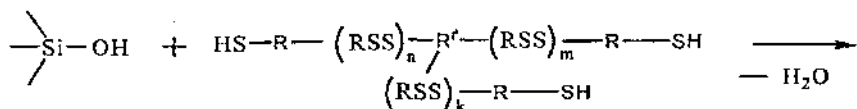


Схема 1

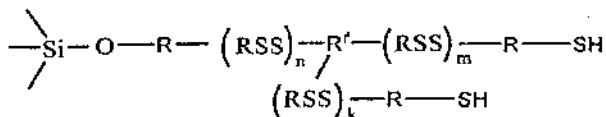
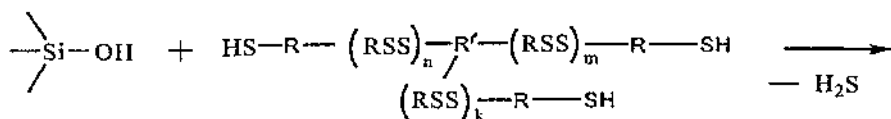


Схема 2

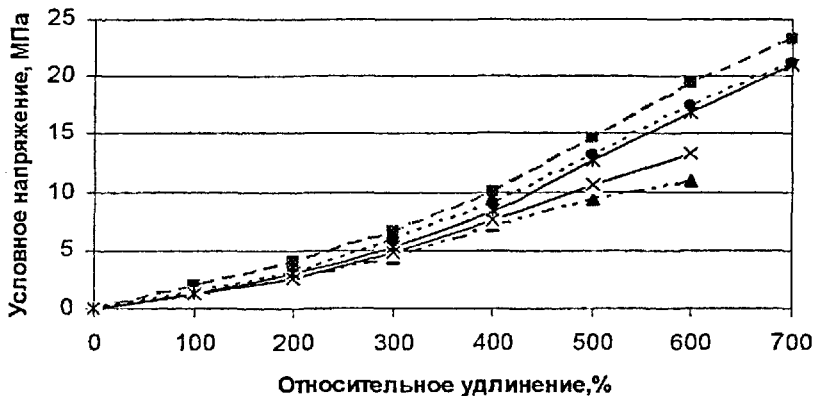
Более вероятным представляется протекание реакции по второй схеме, с образованием более прочной связи Si-O, однако можно предположить параллельное течение обеих реакций. В результате происходит сшивание макромолекул тиокола с образованием гетерогенных вулканизационных узлов на поверхности ККН.

В отличие от ККН, гидросиликат Са обладает достаточно инертной поверхностью. Физический характер адсорбции подтверждается данными кинетики сшивания тиокола на поверхности гидросиликата (Рис.9), откуда видно, что значительного образования геля в смеси тиокол-ГСК Са не происходит ни при нормальной температуре, ни при нагревании.

**Разработка твердых концентратов силановых агентов на основе гидросиликата кальция.**

Относительно инертная поверхность по отношению к силановым агентам и высокая адсорбционная способность гидросиликата кальция позволили получить эффективные твердые концентраты бистриэтоксисилипропил тетрасульфида (Si-69).





--▲-- контрольная      -■- Z-6940      ---●--- C-S-H:Z-6940  
 —×— Росил-175:Z-6940    —✱— Z-6945

Рисунок 10. Зависимость «нагрузка-удлинение» вулканизатов на основе каучука СКМС-30АРК наполненных 60 мас.ч. Росил-175 при введении различных видов силанового агента. (6 мас.ч. Z-6940 бистриэтоксисилилпропил тетрасульфид, 12 мас.ч. твердых концентратов Z-6945 – Z-6940:N-330; C-S-H:Z-6940, носитель ГСК Са).

Введение твердого агента сочетания на основе ГСК Са в резины позволяет получить вулканизаты по упруго-прочностным свойствам не уступающие резинам, содержащим жидкий силан и превосходящие коммерческий продукт на основе технического углерода. Это говорит о том, что силановый агент легко десорбируется с поверхности гидросиликата в процессе смешения, в результате чего происходит эффективная гидрофобизация поверхности частиц наполнителя и дальнейшее образование химических связей с каучуком.

**Разработка комбинированных промоторов адгезии на основе тиокола, стеарата Со и гидросиликата кальция.**

Известно (В. Дж. Ван Ой, 1984), что использование неорганического носителя (ККН, оксид алюминия) позволяет повысить активность органических солей металлов переменной валентности в качестве промоторов адгезии резин к латунированному металлокорду, а также в значительной степени снизить содержание металла в резине. Эффективность комбинированных промоторов на основе тиокола и стеарата кобальта обусловлена взаимно согласованным действием компонентов,

причем ГСК Са служит носителем, обратимо связывающим тиокол, позволяя повысить активность промотирующей системы.

Таблица 2. Свойства модельных бреккерных резин содержащих различные промоторы адгезии.

промотор	стеарат Со	Стеарат Со +тиокол + росил -175 (1:1:0,5)	Стеарат Со + тиокол + ГСК Са (1:1:1)
Содержание металла в промоторе, %	9,6	3,8	3,2
Прочность связи с кор- дом ЗЛ30,Н исходная после паровозд. стар.	324	358	365
	216	219	224
Коэффициент ста- бильности	0,66	0,61	0,61
F <sub>p</sub> , МПа: исходная после старения 72 ч. при 100°С	23,2	23,4	24,1
	15,4	16,1	15,8
F <sub>300%</sub> , МПа	15,6	16,1	16,2
ε, %	450	430	440

**Исследование влияния гидросиликатов Са/Со и Са/Ni на проч-  
ность связи резина-латунированный металлокорд и разработка  
комбинированных промоторов адгезии на их основе.**

Характерной особенностью неорганических промоторов адгезии является их способность медленно выделять ионы металла, что положительно сказывается на эффективности крепления резин к латунированному металлу при эксплуатации. Экспериментальные модифицирующие системы нерастворимы в каучуке, по-видимому, не смачиваются им, а следовательно, оказывают слабое влияние на кинетику вулканизации. Их слабая окислительная активность по отношению к полимеру обусловлена тем, что неорганические ионы кобальта (никеля) не задерживаются в массиве резины, а мигрируют к межфазной границе «резина-металлокорд». Находясь на поверхности металлокорда ионы оказывают эффективное антикоррозионное действие. Даже при введении в резины повышенных дозировок гидросиликатов, вулканизаты по прочностным свойствам после старения значительно превосходят ре-

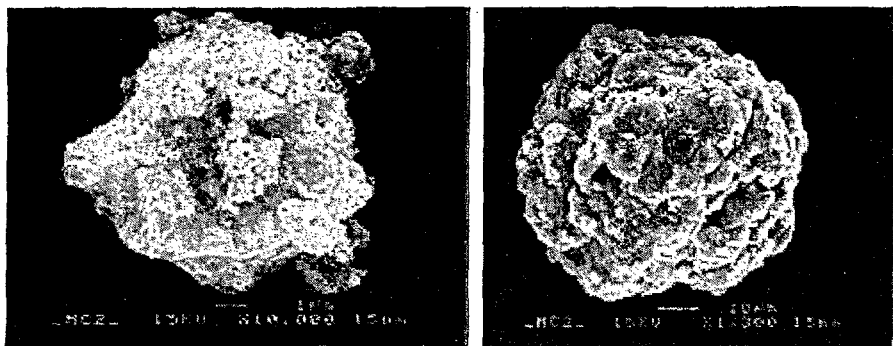
зины содержащие стеарат кобальта, но при этом оказывают значительное меньшее влияние на адгезионную связь резина-латунь.

Таблица 3. Свойства модельных смесей брекерного типа и вулканизатов содержащих различные промоторы адгезии.

	Стеарат Со	ГСК Са/Со	ГСК Са/Ni
Вулканизационные характеристики резиновых смесей при 155 <sup>0</sup> С			
M <sub>L</sub> , кН•м	0,79	0,73	0,77
M <sub>H</sub> , кН•м	3,72	2,62	2,97
t <sub>s</sub> , мин	3,2	3,4	3,4
t <sub>90</sub> , мин	19,0	18,5	19,0
Физико-механические свойства вулканизатов			
F <sub>300%</sub> , МПа	11,3	9,9	11,0
ε, %	535	600	570
F <sub>p</sub> , МПа при 20 <sup>0</sup> С	22,5	21,1	21,6
после старения, 100 <sup>0</sup> С 72 ч.	10,5	12,4	15,6
Адгезионные свойства резин			
Прочность связи резины с кордом Зл30 по Н-методу, Н при 20 <sup>0</sup> С			
	326	242	218
после паровоздушного старения,	215	203	197
Коэффициент стабильности	0,66	0,81	0,9

1 мас.ч. стеарата кобальта (9,6% Со); 2 мас.ч. ГСК Са/Со (4,9% Со); 2 мас.ч. ГСК Са/Ni (5,3% Ni)

Положительное влияние неорганических солей кобальта и никеля на прочность связи «резина - латунированный металлокорд», дает все предпосылки для их использования в комбинированных промотирующих системах, содержащих тиокол. В случае использования соосаженных гидросиликатов Со/Са и Ni/Са система двухкомпонентна, и наполнитель не требуется.



а). Рисунок 11. СЭМ-микрофотографии а). частицы ГСК Ca/Co и б). комбинированного промотора на его основе.

Микроскопические исследования показали, что комбинированные промоторы представляют собой дисперсный материал, который образует достаточно стабильные агломераты размером порядка 100 мкм из частиц гидросиликата, связующим в этих частицах служит тиокол. В процессе переработки происходит разрушение агломератов. Отдельные частицы гидросиликата покрытые пленкой тиокола легко диспергируются в полимерной матрице. Не связанный тиокол из промотирующей системы служит модификатором резиновых смесей, улучшая реологические свойства смеси на начальной стадии вулканизации и способствуя затеканию резиновой смеси в структуру корда.

Эффективное действие комбинированных промоторов обусловлено несколькими составляющими. Тиокол образует серосодержащие комплексы с ионами Co (Ni), которые принимают участие в формировании оптимального адгезионного соединения между резиной и латунью в процессе вулканизации. Нерастворимые в резине гидросиликаты способны медленно отщеплять ионы  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  в процессе старения под воздействием влаги, обеспечивая защиту поверхности корда от коррозии. Кроме того, их использование в качестве носителя для тиокола позволило получить сыпучие, не обладающие неприятным запахом продукты, которые легко высвобождают тиокол в процессах переработки резиновых смесей.

Таблица 4. Свойства модельных резин брекерного типа содержащих различные промоторы адгезии на основе гидросиликатов.

промотор	стеарат Со	Стеарат Со + тиокол + росил (1:1:0,5)	ГСК Со/Са + тиокол (1:1)	ГСК Ni/Са + тиокол (1,5:1)
Содержание металла, %	9,6	3,8	2,5	3,0
Прочность связи резины с кордом Зл/30, Н исходная	328	365	312	371
после паровоздушного старения	219	224	232	253
Коэффициент стабильности	0,66	0,61	0,74	0,68
$F_p$ , МПа	23,4	22,9	20,8	20,2
$F_p$ , МПа (после старения 72 ч. при 100°C)	15,4	15,6	16	16
Коэффициент стабильности	0,66	0,68	0,76	0,78
$F_{300\%}$ , МПа	15,2	16,2	15,1	14,9
$\epsilon$ , %	450	425	420	400

Положительное влияние тиокола на реологические свойства резиновых смесей и формирование вулканизационных связей с низкой степенью сульфидности, так же вносит свой вклад в создание прочной и стабильной связи между резиной и латунированным металлокордом.

Таким образом, совместное использование гидросиликатов кобальта (никеля) с тиоколом позволяет получить эффективные промотирующие системы со сниженным содержанием в своем составе металлов переменной валентности.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение структуры и поверхностных свойств гидросиликатов двухвалентных металлов позволило получить новые материалы с улучшенным комплексом свойств. Высокорастворимая поверхность и высокая сорбционная способность дисперсных слоистых гидросиликатов позволяет использовать их как в качестве наполнителей так и носителей жидких ингредиентов в резинах различного назначения. Введение твердых концентратов силановых агентов на основе гидросиликата кальция в резиновые смеси, наполненные кремнекислотным наполнителем

телем, позволяет получить материалы по своим свойствам не уступающие резинам, которые содержат жидкие модификаторы и коммерческие продукты на основе технического углерода.

Использование соосажденных гидросиликатов кальция и кобальта (никеля) позволило разработать принципиально новый класс комбинированных промоторов адгезии резин к латунированному металлокорду. Предложенные модификаторы признаны перспективными для промышленного применения (заклЮчения ООО «НТЦ НИИШП» и ОАО «Московский шинный завод-М» приведены в Приложении к диссертации).

## ВЫВОДЫ

1. Изучены структура и химические свойства поверхности синтетического гидросиликата кальция (ГСК Са). С помощью современных методов исследования (рентгеновская дифракция, сканирующая электронная микроскопия, дифференциальный термический анализ) показано, что ГСК Са имеет слоистую структуру, что обуславливает его высокую сорбционную способность.
2. Изучено действие синтетических гидросиликатов кальция в качестве наполнителей резин различного состава. Показано, что ГСК является полусиливающим наполнителем. Опробованы различные пути повышения взаимодействия «полимер-наполнитель» в резинах наполненных ГСК Са, наиболее эффективным из которых является химическая активация поверхности раствором кислоты, при использовании которой удается получить наполнитель с усиливающими свойствами.
3. Показано, что процесс взаимодействия как бифункционального силана, так и органического полисульфида с поверхностью кремнекислотных наполнителей носит преимущественно необратимый химический характер, в то время как взаимодействие с поверхностью ГСК Са является адсорбционным и в значительной степени обратимо.
4. Разработаны твердые концентраты силановых модификаторов на основе ГСК Са, в качестве носителя, которые обеспечивают высокий уровень упруго-прочностных свойств резин, наполненных кремнекислотным наполнителем. Данные концентраты по своей активности не уступают известным коммерческим продуктам.
5. Разработаны и опробованы с положительным эффектом комбинированные промоторы адгезии на основе стеарата Со, тиокола и ГСК Са, которые обеспечивают высокий уровень исходной прочности связи в системе «резина-металлокорд» и ее повышенную устойчивость в условиях старения.
6. Синтезированы и испытаны двухкомпонентные комбинированные промоторы адгезии нового типа на основе тиокола и смешанных гид-

росиликатов Са /Со и Са /Ni. Установлено оптимальное соотношение компонентов в комбинированных промоторах ГСК Са/Со:тиокол (1:1), ГСК Ni/Со:тиокол (1,5:1).

7. Проведены расширенные испытания комбинированных промоторов адгезии на основе гидросиликатов Са /Со(Ni) и тиокола с оптимальным соотношением компонентов в брекерных резинах. Показано, что данные резины по своим адгезионным характеристикам и комплексу физико-механических свойств не уступают, а в некоторых случаях превосходят серийные брекерные резины, в состав которых входят традиционные Со-, Ni-содержащие промоторы адгезии.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. Стрелкова Л.А., Кандырин К.Л., Гордон Е.П. Использование гидросиликатов кобальта и никеля для повышения прочности связи резины с латунированным металлокордом. // XI международная научно-практическая конференция «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии». М., 2005, с.88
2. Стрелкова Л.А., Кандырин К.Л., Гордон Е.П. Исследование свойств резин, наполненных гидросиликатами кальция и магния. // XI международная научно-практическая конференция «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии». М., 2005, с.116.
3. L.Meledina, K.Kandyrin, E.Gordon Cobalt and nickel silicates as adhesion promoters of rubbers to brass-coated steel cord. // Proceedings of European polymer congress, June 27 - July 1, 2005, Moscow, Russia, p. 186, P5.4-28, Ref 3037
4. Меледина Л.А., Кандырин К.Л., Сахарова Е.В., Потапов Е.Э. Синтетические кремнийсодержащие носители для жидких органических полисульфидов. // XII международная научно-практическая конференция «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии». М., 2005, с.98.
5. Liudmila Meledina, Kirill Kandyrin, Cristopher Knee, Guennadiy Zaikov The layered silicate carriers for liquid ingredients for the rubber and tire industry. // Proceedings of III International Conference on Times of polymers (TOP) & Composites" June 18-22, 2006, Napoli, p. 113.
6. Меледина Л.А., Сахарова Е.В., Кандырин К.Л., Гордон Е.П. Использование гидросиликатов Со и Ni для повышения адгезии в системе резина-латунированный металлокорд.//Каучук и Резина, 2006 №5, С. 18-21
7. Liudmila Meledina, Kirill Kandyrin, Cristopher Knee, Guennadiy Zaikov The layered silicate carriers for liquid ingredients for the rubber and tire

- industry. "Polymers and Monomers. Reactions and Properties". Ed. by A. D'Amore, G.E. Zaikov // Nova Science Publ., New York, 2006, p.36.
8. Меледина Л.А., Сахарова Е.В., Кандырин К.Л., Потапов Е.Э. Исследование взаимодействия компонентов в комбинированных промоторах адгезии резины к латунированному металлокорду // Вестник МИТХТ № 5, стр.56

Подписано в печать 15.11.2006 . Тираж 80 экз. Заказ № 182

Издательско-полиграфический центр. МИТХТ  
119571 Москва, пр. Вернадского 86.





