

- изделий // Каучук и резина. —1980. —№ 4. —С. 15-18.
46. Карбасов О.Г., Меняк В.Я. Прогнозирование среднего ресурса работоспособности клиновых ремней // Каучук и резина. —1970. —№ 1. —С. 37-38.
 47. Проблемы оценки и расчета надежности резиновых технических изделий // Каучук и резина. —1980. —№ 4. —С. 30-34,
 48. Ротенберг Р.В. Надежность машин и идеи резервирования//Вестник машиностроения. —1968. -№ 10. —С. 19-23.
 49. РД 50-690-89. Надежность в технике. Методы оценки показателей надежности по экспериментальным данным. —Введ. 01.01.91 до 01.01.94. —М.: Изд-во стандартов, 1990. —131 с.
 50. Ллойд Д.К., Липов М. Надежность: организация исследования, методы, математический аппарат. —М.: Советское радио, 1964. —688 с.
 51. Айвязан С.А., Бухштабер В.М., Енюков И.С., Мешалкин Л.Д. Прикладная статистика: Классификация и снижение размерности. -М.: Финансы и статистика, 1989. —607.
 52. Меняк В.Я., Горелик В.М., Карбасов О.Г. Влияние вида отказа резиновых деталей на параметры математической модели надежности // Каучук и резина. —1973. —№ 5. —С. 39-44.
 53. Горелик В.М., Меняк В.Я., Шляхман А.А. Применение распределения Вейбулла при оценке надежности резинотехнических изделий // Производство шин, РТИ и АТИ. -М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1975. —№ 1. —С. 47-50.

УДК 678.021:678.7

Гоголев А.А., Смирнов А.Г., Дзюра Е.А.,
Науменко А.П., Закирова В.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ КРЕПЛЕНИЯ БРЕКЕРНЫХ РЕЗИН К ЛАТУНИРОВАННОМУ МЕТАЛЛОКОРДУ

Виконано дослідження нового адгезійного модифікатора ADE-10MB у рецептурі брекерних сумішей, показано що він дозволить поліпшити міцність та адгезію гуми до металокорду, значно покращить санітарно-токсикологічні умови в робочій зоні.

INVESTIGATION OF PECULIARITIES OF MODIFYING SYSTEM FOR ADHERING OF BREAKER RUBBERS TO BRASS STEEL CORD

The examinations of the new adhesiveness modifier ADE-10MB in the formula of belt intermixtures are executed, is shown, that it will allow to improve strength and adhesion of gum to a steel cord, considerably refines sanitary-toxicological environment in a working area.

Непрерывно расширяющийся ассортимент грузовых шин радиальной конструкции, предназначенных для автомобилей марки МАЗ, КрАЗ, КамАЗ большой грузоподъемности, эксплуатирующихся при повышенных нагрузках и скоростях движения, обуславливает необходимость дальнейшего совершенствования комплекса

технических характеристик резин, прочности и надёжности связи в элементах конструкции шин.

Обеспечение надёжности адгезионной связи резина — металлокорд является одним из важнейших факторов повышения работоспособности радиальных шин. Совершенствование модифицирующей системы и рецептуры брекерной резины для обкладки латунированного металлокорда — один из путей решения этой проблемы.

Из описанных в патентной и периодической литературе систем и классов специальных добавок, вводимых для улучшения адгезии резин к латунированному металлокорду, на практике широко используются соединения кобальта, система из резорцина, доноров аминометилирующих групп и минерального усилителя (система HRH) и комбинация солей кобальта с системой HRH [1-3].

Применяемые в отечественной и зарубежной промышленности системы имеют ряд недостатков, в том числе отсутствие стабильности прочности связи металлокорд — резина при воздействии повышенной температуры и влажности [4, 5].

На предприятиях шинной промышленности стран СНГ, с учётом доступности сырьевой базы, в брекере грузовых радиальных шин традиционно применяется комплексное соединение резорцина и уротропина (модификатор РУ) [6], существенным образом повышающий прочность связи с кордом после вулканизации и положительно влияющий на многие механические свойства резин.

Однако, модификатор РУ, обладает рядом существенных недостатков, обусловленных его малой растворимостью в эластомерной матрице, недостаточно высокой реакционной способностью по отношению к полиизопрену, склонностью к возгонке, выделением летучих продуктов аминного типа в процессах смешения и вулканизации [7,8].

В состав модификатора РУ входит резорцин — дефицитный продукт, преимущественно поступающий по импорту.

Проблема создания новых модифицирующих систем, не уступающих по своей активности модификатору РУ и солям кобальта, к тому же лишенных их основных недостатков, является весьма актуальной научной и практической задачей.

Целью настоящей работы явился поиск путей создания модифицирующих систем с повышенной стабильностью и надёжностью адгезии на основе отечественной сырьевой базы.

Перспективным промышленным направлением решения проблемы, является использование фенольных олигомеров с функциональными группами — целого ряда активных соединений, в частности, олигоэфирэпоксидов (ОЭЭ), а также создание промоторов адгезии, не выделяющих аммиак. Перспектива промышленного применения олигомеров обусловлена возможностью изменения характера распада реакции модификатора РУ, достигаемая за счёт протонодонорных свойств фенольных соединений: участием гидроксил-групп фенола в комплексообразовании с уротропиновым компонентом РУ и уменьшения количества выделяющегося аммиака.

Эффективность систем модификаторов изучали в резинах на основе полиизопрена СКИ-3. Смеси изготавливались по типовой рецептуре для обкладки брекера.

Наполненные резиновые смеси готовили в лабораторном резиносмесителе периодического действия (объем рабочей камеры 2 л, скорость вращения роторов 40 об./мин — I стадия и 30 об./мин — II стадия).

Эпоксидные смолы вводили в начале цикла смешения. Температура выгрузки смеси составила 145 ± 5 °С, продолжительность смешения — 5 мин. Модификатор и вулканизирующие агенты вводили на второй стадии смешения, температура выгрузки — 105 ± 5 °С, продолжительностью цикла — 2 мин.

Вулканизация смесей осуществлялась в прессе при давлении 10 МПа при температуре 155 ± 2 °С. Оценивали прочность связи резин с латунированным металлокордом марки 29Л18/15, содержание меди в котором 67 ± 3 %.

Для исследования особенностей взаимодействия модификаторов между собой использовали методы дифференциально-термического, термогравиметрического анализа, экстракционные методы. Изучение коррозионной стойкости резино-металлокордных образцов производили по разработанным НИИШП (РФ, г.

Москва) методикам — после теплового старения (100 °С, 72 час); после старения в 5 %-ном растворе хлорида натрия (90 °С, 24 час); после паровоздушного старения (90 °С, 96 час.).

Ранее в работе [9, 10] показано, что при термическом распаде модификатора РУ в присутствии ОЭЭ ингибируется процесс выделения газообразных продуктов с уменьшением количества летучих в 3-4 раза. Оценку влияния модифицирующих систем производили посредством современных методов исследования резиновых смесей и вулканизатов [11, 12].

Результаты сравнительного исследования по выделению летучих продуктов модифицированных резин на основе каучука СКИ-3 представлены в таблице 1.

Таблица 1 — Свойства смесей модифицированных резин на основе 100 масс.ч. СКИ-3

Показатель	Тип и содержание добавок, масс.ч				
	РУ (2)	РУ (4)	РУ+ Нафтенат Со (2+1)	РУ + ОЭЭ (2+2)	РУ + Нафтенат Со + ОЭЭ (1+1+2)
Содержание летучих соединений, % при 150 °С, 60 мин	1,68	1,81	1,88	1,22	1,27
Вязкость по Муни при 100 °С, ед.	83	86	83	85	83
Стойкость к подвулканизации по Муни при 130 °С, мин. вязк., ед. Т ₅ , мин	71	76	71	76	72
	14	12	15	16	16
Реометр 100S ф. Монсанто при 153°С, 30 мин. Т _s М _{мин} , дН·м Т ₅₀ Т ₉₀ М _{мах} , дН·м	2'55"	2'45"	2'48"	3'01"	2'55"
	13,1	16,6	13,0	14,6	13,1
	8'55"	7'00"	9'03"	7'55"	7'44"
	17'00"	10'32"	16'43"	13'48"	12'26"
	60,1	68,5	59,9	57,4	53,9

Из исследуемых модификаторов уменьшают выделение летучих в смеси только системы, содержащие ОЭЭ, снижая содержание летучих при вулканизации до 1,22 — 1,27 %.

Смеси, модифицированные РУ в комбинации с ОЭЭ характеризуются повышенной вязкостью и устойчивостью к подвулканизации.

Вулканизационные характеристики резин, полученные на реометре 100S ф. Монсанто при $153\text{ }^{\circ}\text{C}\times 30$ мин (табл. 1) показывают, что резины модифицированные системами РУ+ОЭЭ (2+2), РУ+нафтенат Со+ОЭЭ (1+1+2) имеет меньшую степень вулканизации, наибольшими структурирующими свойствами обладает модификатор РУ (4 масс.ч.).

Физико-механические показатели резин, содержащих комбинацию модификатора РУ с другими промоторами адгезии, приведены в табл. 2.

При введении ОЭЭ в резиновую смесь, модифицированную РУ или его комбинацией с нафтенатом кобальта в количестве 2 масс.ч. происходит снижение условного напряжения при 300 % удлинении прочностных характеристик вулканизатов, повышается относительное удлинение, сопротивление раздиру, твердость резин, возрастает сопротивление тепловому старению, усталостная выносливость.

Сравнительная оценка адгезионных свойств резин (рис. 1.) показывает, что модифицирующие системы на основе ОЭЭ в комбинации с модификатором РУ равноценны системе РУ + нафтенат Со (2+1) по стабильности и надёжности крепления резин к металлокорду при воздействии парово-воздушной и солевой среды.

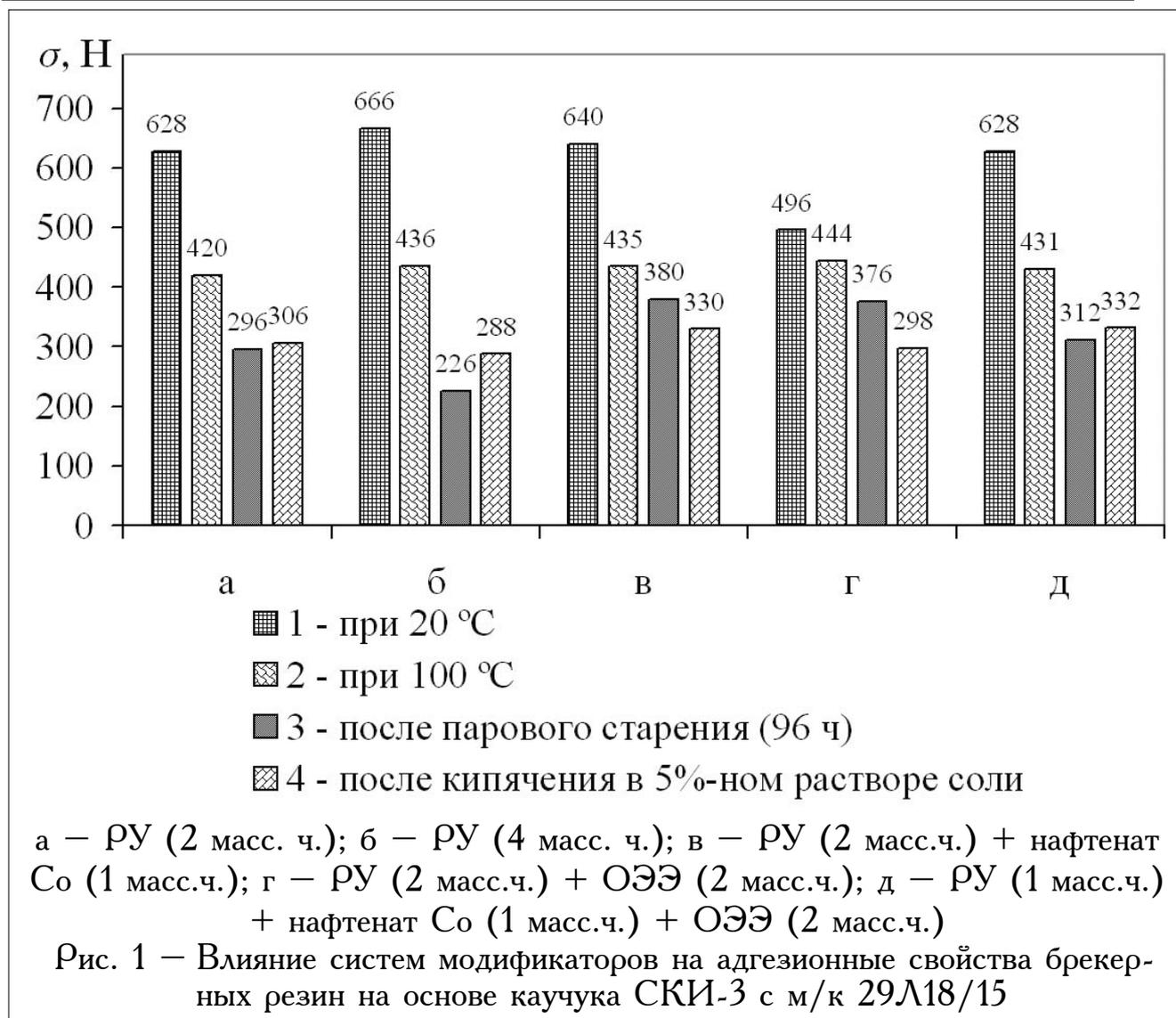
Резины, содержащие систему РУ/нафтенат Со/ОЭЭ, не уступают по прочности и стабильности связи с металлокордом, а имеют даже ряд преимуществ по динамическим и работоспособным свойствам резинокордного соединения по сравнению с композитами, включающими РУ или комбинацию его с нафтенатом Со или ОЭЭ. Обеспечивая высокий технический уровень резин, превышающий по отдельным показателям резины с нафтенатом кобальта, созданная рецептура, экономична, разработана с учётом отечественной сырьевой базы, с использованием доступных и более дешёвых материалов.

Таблица 2 – Физико-механические свойства бреккерных резин на основе 100 масс.ч СКИ-3 с разными модифицирующими системами (Режим вулканизации: 153 °С×15 мин.)

Показатель	Тип и содержание добавок, масс.ч				
	РУ (2)	РУ (4)	РУ + Нафтенат Со (2+1)	РУ + ОЭЭ (2+2)	РУ + Нафтенат Со + ОЭЭ (1+1+2)
Условное напряжение при удл. 300 %, МПа	15,2	17,1	14,5	13,4	13,8
Условная прочность при растяжении, МПа:					
при 22 °С	21,9	21,9	21,8	20,0	21,0
при 100 °С	12,0	12,5	12,1	11,4	12,3
К σ	0,55	0,57	0,56	0,57	0,59
после старения (120 °С, 12 ч)					
К σ	8,8	9,3	8,9	9,5	9,7
К σ	0,40	0,43	0,41	0,48	0,46
Относительное удлинение, %	450	400	480	530	482
Сопротивление раздиру, кН/м	117	115	100	119	120
Твердость по Шору А, ед.	78	82	80	82	81
Эластичность по отскоку, %					
при 22 °С	33	31	29	34	32
при 100 °С	47	50	46	53	56
Модуль внутреннего трения, К, МПа					
при 22 °С	1,9	2,0	2,0	2,3	2,0
при 100 °С	1,4	0,8	0,8	1,1	0,9
Динамический модуль, Е, МПа					
при 22 °С	6,5	7,2	8,1	8,3	7,5
при 100 °С	6,3	6,3	5,6	5,4	5,3
Гистерезисные потери, (К/Е)					
при 22 °С	0,28	0,28	0,25	0,28	0,27
при 100 °С	0,21	0,13	0,14	0,20	0,18

Одной из причин коррозионных реакций резинометаллокордных систем является вода, выделяющаяся при реакции стеариновой кислоты с оксидом цинка уже при умеренных температурах.

С целью решения данной проблемы разработан и испытан кобальтборсодержащий модификатор АДЕ-10МБ с различным со-



держанием кобальта 5,5 %, 7 % и 8,9 % при постоянном содержании бора ($C_B = 0,35$ %).

Испытания модификаторов проводили в рецептуре резин для обрешетки брекера легковых шин радиальной конструкции на основе 100 масс.ч. НК в дозировке 1,0 и 1,5 масс.ч. вместо 1,0 масс.ч. нафтената кобальта, с исключением из рецептуры стеарина.

По показателю «прочность связи резина-металлокорд» при нормальных условиях (табл. 3) резины с модификатором, содержащим кобальт до 7 % находятся практически на одном уровне с показателями эталонной резины. В условиях паровоздушного старения все испытанные образцы обеспечивают большее сохранение адгезионных свойств, а в условиях солевого старения не уступают нафтенату кобальта.

Таблица 3 – Влияния кобальтсодержащего модификатора АДЕ-10МБ на адгезионные свойства резиновых смесей брекера легковых шин (100 НК + 58 П-234)

Наименование показателя	Нафтенат Со	Содержание, масс.ч.		
		1,0	—	—
	АДЕ-10 МБ (C _B =0,35 %) (C _{Co} =7 %)	—	1,0	—
	Стеарин	—	—	1,5
	Стеарин	1,0	—	—
Прочность связи по Н-методу, Н				
М/к 4Л/27				
	при 23 °С	325	322	324
	100 °С×2 ч/К	305/0,94	277/0,86	300/0,93
	старение 120 °С×12 ч/К	291/0,90	286/0,89	290/0,90
	Солевое старение 90 °С×24 ч/К	293/0,90	277/0,86	278/0,86
	Паровоздушное старение 90 °С×96 ч/К	234/0,72	245/0,76	253/0,78
М/к 9Л15/27				
	при 23 °С	430	448	457
	100 °С×2 ч/К	396/0,92	393/0,88	393/0,86
	старение 120 °С×12 ч/К	365/0,85	380/0,85	398/0,87
	Солевое старение 90 °С×24 ч/К	352/0,82	355/0,79	360/0,79
	Паровоздушное старение 90 °С×96 ч/К	335/0,78	362/0,81	370/0,81

На основании проведенных исследований:

- установлено, что применение различных промоторов адгезии (модификаторов), не выделяющих летучих, приводящих к аминолизу латуни, повышает устойчивость прочности связи в системе латунированный металлокорд-резина;
- сформулированы требования к применяемым в качестве промоторов адгезии соединениям и показаны разные пути достижения одних и тех же результатов, заключающиеся в необходимости уменьшения аминолиза латуни при использовании серийно применяемой системы НРН за счёт введения ОЭЭ или замена РУ на промоторы, не выделяющих аммиак;
- показан новый подход к созданию рецептуры брекерной резины для обеспечения надежной адгезионной связи резина — металлокорд, заключающийся в снижении коррозионных реакций, вызываемых аммиаком и водой, путем уменьшения выделения аммиака;

ка при разложении модификатора РУ в присутствии олигоэфир-эпоксида (ОЭЭ) или исключением стеариновой кислоты с заменой ее на стеараты цинка (АДЕ-10МБ), не выделяющих воду, как одного из продуктов реакции оксида цинка и стеариновой кислоты;

- введение модификатора АДЕ-10 МБ в рецептуру брекерной смеси позволяет повысить прочность и надежность связи резины с металлокордом после паровоздушного и солевого старения;
- модификатор АДЕ-10 МБ, получаемый из доступного сырья по экологически чистой технологии без сточных вод и выбросов в атмосферу, улучшает санитарно-токсикологическую среду рабочей зоны с исключением выделения аммиака, фенола, формальдегида и других вредных веществ при смешении, вулканизации и эксплуатации резин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тугорский И.А., Потапов Е.Э., Шварц А.Г. Модификация резин соединениями двухатомных фенолов: Тем. обзор. -М.: ЦНИИТЭнефтехим. -1976. -82 с.
2. Патент 4340515 США, МКИ С08 L 7/00. Промотор адгезии для улучшения адгезии резин к армирующему материалу.
3. Потапов Е.Э., Тугорский И.А. // Каучук и резина, 1985. -№ 3, -С. 42-45.
4. Донская М.М. // Шинная пром-сть: Экспр.-информ. Москва: ЦНИИТЭнефтехим. -1981. -№ 1. -С. 20-33.
5. Бертран Г., Самбюис В. Последние достижения в области технологии резины и латекса // Межд. конф. по каучуку и резине, Киев, 1978 г. -Киев. -1978. Препринт. -С. 3.
6. А.С. 258574 СССР, МКИ С08d. Способ модификации резин; Оpubл. Б.И. 1970. № 1.
7. Weening W.E. // Gummi, Asbest, Kunststoffe. -1976. -Bd. 29, №. 11. -S.749-757.
8. Weening W.E. // Kautschuk u Gummi, Kunststoffe. -1978. -Bd. 31, No. 4. -S. 227-232.
9. Гоголев А.А., Левит Г.М., Шварц А.Г. // Каучук и резина. -1989. -№ 4. -С. 26-28.
10. Гоголев А.А., Левит Г.М., Шварц А.Г. // Каучук и резина. -1989. -№ 10. -С. 26-30.
11. Овчаров В.И., Бурмистр М.В., Тютин В.А., Вербас В.В., Смирнов А.Г., Науменко А.П. Свойства резиновых смесей и резин. Оценка, регулирование, стабилизация. Научное издание./ Под общ. ред. канд. техн. наук В.И. Овчарова. -М: Изд. Дом «САНТ-ТМ», -2001. -400 с.
12. Методы исследования структуры и свойств полимеров: Учеб. пособие / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. -Казань: КГТУ, 2002. -604 с.