

## ВЛИЯНИЕ N-ИЗОПРОПИЛ-N'-ФЕНИЛФЕНИЛЕНДИАМИНА-1,4 НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ ПРОМОТОРОВ АДГЕЗИИ РЕЗИНЫ К МЕТАЛЛОКОРДУ

А.А. Семенов, К.Л. Кандырин, А.К. Дремин

**И**сследовано влияние антиоксиданта N-изопропил-N'-фенилфенилендиамин-1,4 (диафена ФП) на прочность связи резин, в состав которых входят кобальтсодержащие промоторы адгезии, с металлокордом. Показано, что в присутствии диафена ФП прочность связи резин брекерного типа, содержащих в качестве промоторов адгезии нафтенат кобальта и стеарат кобальта, повышается, т.е. наблюдается активация действия данных промоторов адгезии.

Крепление резин к металлу представляет собой одну из сложнейших задач, поскольку в этом случае контактируют совершенно разнородные и не обладающие сродством друг к другу материалы, к тому же сильно различающиеся по модулю. Наиболее часто встречающимся сочетанием является крепление резин на основе полиизопрена к латунированной стали, поскольку наиболее массовым типом резинометаллических изделий в настоящее время стали радиальные шины с металлокордом в брекере.

Высокая прочность связи резин с армирующим их материалом является важным условием, определяющим прочность, а, следовательно, долговечность и надежность автошины. Одним из наиболее распространенных способов достижения высокой прочности связи резин с металлокордом является метод вулканизационного крепления через латунное покрытие при использовании специальных добавок – промоторов адгезии. В качестве промоторов адгезии резины к металлокорду широкое распространение получили соединения кобальта.

Механизм крепления резины к металлокорду можно сформулировать следующим образом: за формирование прочной и устойчивой к различным воздействиям адгезионной связи резины с латунию ответственен образующийся на межфазной границе нестехиометрический сульфид меди  $Cu_xS$ , где  $x$  приближается (но не равен) к двум. При образовании сульфидов другого состава прочность

связи резко снижается, однако если количество образующегося  $Cu_xS$  слишком велико, связь также ослабляется. Таким образом, прочность связи резины с металлокордом максимальна при образовании на поверхности слоя латуни тонкого и механически прочного слоя  $Cu_xS$  в оптимальном количестве [1]. Его формирование идет в граничном с латунию слое резины в результате взаимодействия ионов меди, переносимых различными комплексообразователями из слоя латуни (в основном, из оксидного слоя, находящегося над поверхностью собственно латуни) в массив резины, с молекулярной или активированной серой.

Таким образом, для формирования оптимального по составу и свойствам слоя сульфида меди необходимо наличие в резине комплексообразователей средней активности, причем в оптимальных концентрациях [2].

Кобальтсодержащие промоторы адгезии модифицируют сульфид меди сульфидом кобальта [3]; регулируют высвобождение меди из латунированного покрытия металлокорда, тем самым, создавая оптимальный по толщине слой сульфидов меди; способствуют образованию именно нестехиометрических сульфидов меди  $Cu_xS$  в приграничном слое, которые отвечают за прочность связи резины с металлокордом; способствуют быстрому образованию сульфидов меди, опережающему вулканизацию, что увеличивает взаимодействие между сульфидами меди и резиной, т.к. композиция в этот момент представляет собой вязкоупругую

жидкость, которой легче проникнуть в образующийся слой сульфидов меди.

Известно, что производные п-фенилендиамина являются хорошими пассиваторами металлов переменной валентности. Это важное качество для сохранения должного уровня свойств вулканизатов на основе каучуков, полученных с использованием катализаторов, содержащих металлы переменной валентности. Такими катализаторами являются Циглера-Натта, которые используют при синтезе СКИ. Кроме того, металлы могут попадать

в резину в процессе переработки каучука, изготовления резиновой смеси и собственно резинового изделия посредством контакта с металлическими деталями оборудования.

Целью работы было изучить влияние диафена ФП на активность промоторов адгезии, содержащих соединения кобальта – металла переменной валентности, комплексобразование которого с аминными противостарителями известно.

В работе изучались модельные смеси, состав которых представлен в табл. 1.

Таблица 1. Состав модельных смесей.

Ингредиенты	№ СМЕСИ				
	1	2	3	4	5
	Содержание, массовые части				
СКИ-3	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
ZnO	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Стеариновая кислота	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Сульфенамид М	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Сера полимерная	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
Стеарат Со/ Нафтенат Со	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Диафен ФП	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0

Были проведены исследования влияния концентрации диафена ФП, как на прочностные свойства вулканизатов, так и на прочность связи резины с металлокордом.

Влияние диафена ФП на механические свойства вулканизатов оценивали по коэффициенту сохранения свойств по прочности, который рассчитывали исходя из испытаний образцов до старения и после термоокислительного старения в среде воздуха при 100°C в течение 96 часов (рис. 1 и рис. 3).

Прочность связи резины с металлокордом 3л30 (Н-метод) оценивали до старения, после паровоздушного старения при 90°C в течение 72 часов, после солевого старения в 10-ти % растворе NaCl в течение 7 суток (рис. 2 и рис. 4).

Мы предполагали, что вследствие связывания ионов кобальта диафеном ФП эффективность действия промотора адгезии должна снижаться с повышением содержания антиоксиданта, однако на практике были получены более сложные зависимости.

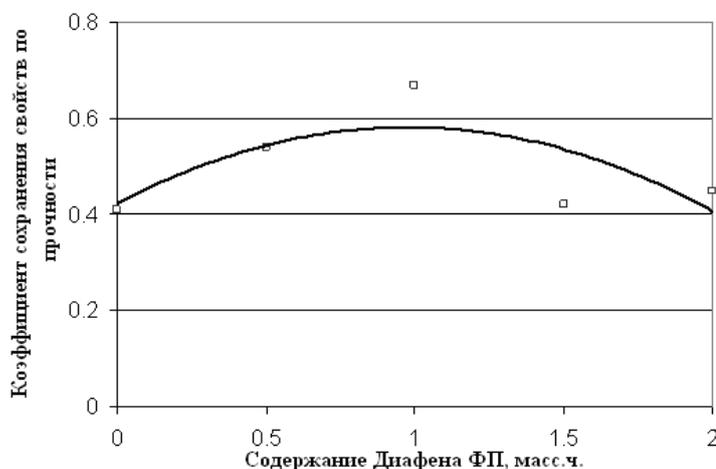


Рис. 1. Зависимость коэффициента сохранения свойств резин, содержащих стеарат кобальта, по прочности от концентрации диафена ФП.

Как можно видеть из рис. 2 и 4 зависимость прочности связи резины с металлокордом носит экстремальный характер и для стеарата кобальта, и для нафтената кобальта. Оптимум этой

зависимости приходится примерно на 1 м.ч. диафена ФП. Наличие оптимума в той же области концентраций диафена ФП прослеживается и при оценке коэффициента сохранения свойств по прочности.

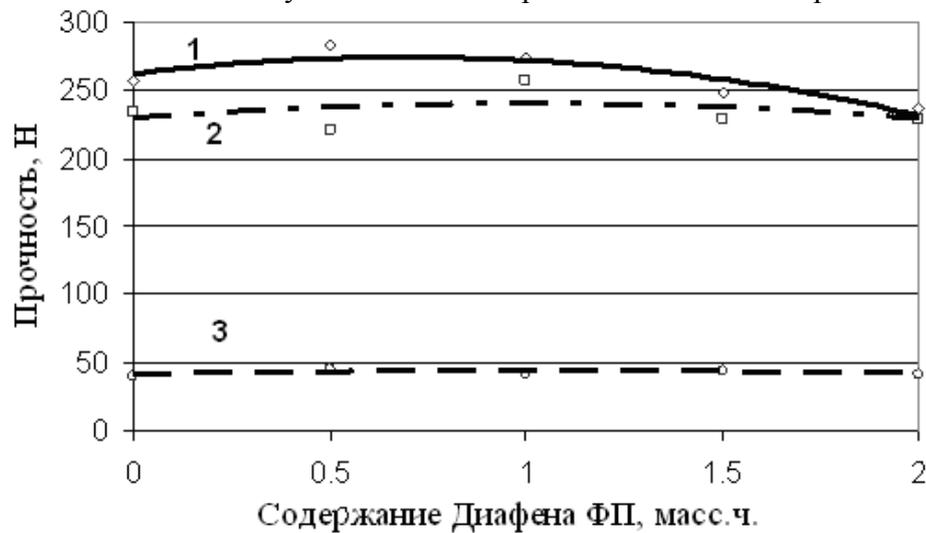


Рис. 2. Зависимость прочность связи резины, содержащей стеарат кобальта, с металлокордом Зл30 от концентрации диафена ФП при различных условиях (1 – до старения, 2 – после старения в течение 96 час., 3 – солевое старение).

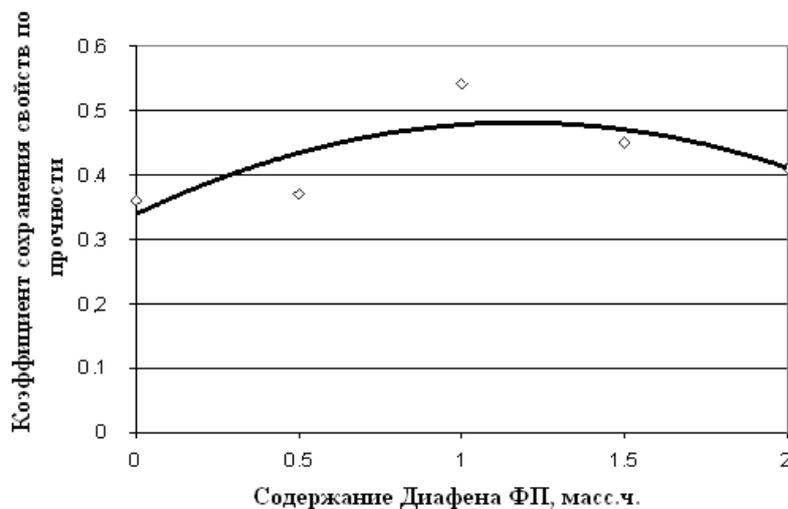


Рис. 3. Зависимость коэффициента сохранения свойств резин, содержащих нафтенат кобальта, по прочности от концентрации диафена ФП.

Значит, вопреки изначальным предположениям, дезактивации в данной системе не происходит, а наблюдается активация диафеном ФП стеарата кобальта. Очевидно, это связано с тем, что образующиеся комплексы диафена ФП с кобальтом не препятствуют сульфидированию с образованием  $Co_xS$ , отвечающих за прочность связи резины с металлокордом. Чем больше растворимых комплексов кобальта в резине, тем быстрее проходит образование нестехиометрических сульфидов кобальта,

т.е. диафен принимает участие в транспорте ионов кобальта и возможно, меди.

Снижение прочности связи резины с металлокордом при больших концентрациях диафена ФП связано, вероятно, с избыточным количеством сульфидов меди в граничном слое, что делает этот слой хрупким. Образование избыточного количества меди в граничном слое объясняется избыточным количеством диафена ФП, который способствует миграции меди из латунированного покрытия металлокорда в резину.

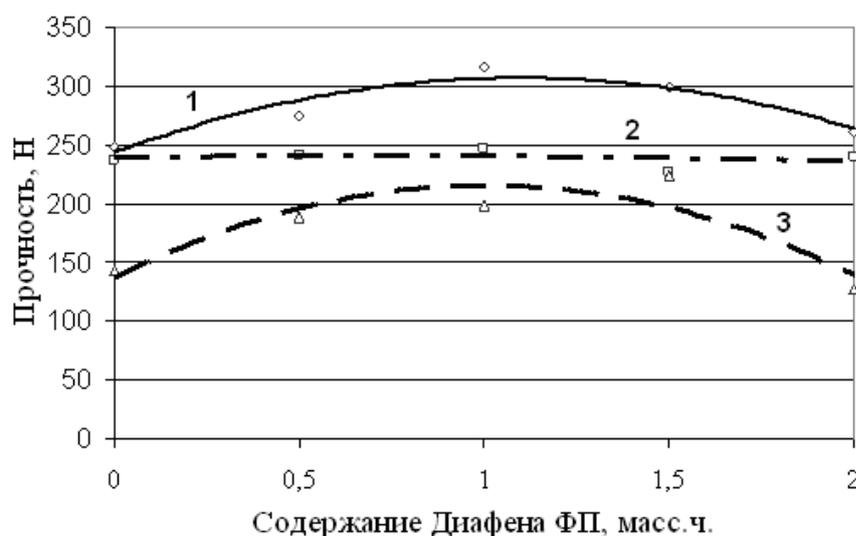


Рис. 4. Зависимость прочности связи резин, содержащих нафтенат кобальта, с металлокордом 3л30 от концентрации диафена ФП при различных условиях (1 – до старения, 2 – после старения в течение 96 час., 3 – солевое старение).

При солевом старении происходит электролитическое разрушение цинкового слоя латунированного покрытия металлокорда и частичное разрушение стальной основы металлокорда. Скорее всего, слой сульфидов меди и резина сохраняется в достаточной степени, но разрушение латуни покрытия и стали основы металлокорда не позволяет показывать хорошую прочность.

Экстремальная зависимости прочности связи резины, содержащей нафтенат кобальта, с металлокордом после солевого старения, вероятно, объясняется связыванием ионов кобальта, обладающих хорошо выраженной антикоррозийной активностью, так что повышенные дозировки диафена ФП вредны и с этой точки зрения. Экстремальная зависимость коэффициента сохранения свойств по прочности в присутствии диафена ФП объясняется тем, что он связывает ионы кобальта, не давая им проявлять каталитическое действие в процессах

окислительного старения. Падение коэффициента сохранения свойств при больших концентрациях диафена ФП объясняется особенностью использования аминных противостарителей – в больших концентрациях они не ингибируют, а инициируют старение.

Таким образом, диафен ФП играет в резинах неоднозначную роль, не препятствуя процессам формирования сульфидов кобальта и меди, но выводя их из сферы нежелательных процессов каталитического окисления полимера. Очевидно, диафен ФП имеет оптимальную прочность комплексов с ионами кобальта и меди и это может служить основанием для повышения его содержания в резинах брекерного типа до 1 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука.

По результатам данной работы можно сделать выводы об активации кобальтсодержащих промоторов адгезии диафеном ФП при креплении резин к металлокорду.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Шмурак, И.Л. Технология крепления шинного корда к резине / И.Л. Шмурак, С.А.Матюхин, Л.И. Дашевский. – М.: Химия, 1993. – С. 30-53.
2. Совершенствование качества резиноталлических изделий путем применения промоторов адгезии / Г.Г. Салыч [и др.]. – М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1988. – 70 с.
3. Потапов, Е.Э. К механизму формирования адгезионных связей в системе резина – латунированный металлокорд / Е.Э. Потапов, Г.Г. Салыч, Е.В. Сахарова // Каучук и резина. – 1989. – № 10. – С. 5 - 10.