

## ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГО-ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ РЕЗИН С ДОБАВКАМИ НА ОСНОВЕ БЛОКИРОВАННЫХ ИЗОЦИАНАТОВ

Шишкина Н.Н. \*, Закирова Л.Ю.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет*

\*shishkina.nelli@bk.ru

*Исследованы вулканизационные и упруго-прочностные свойства резин, содержащих добавки на основе блокированных изоцианатов: 2-изоцианато-4-фенилкарбамидотолуол, 2,4-дифенилкарбамидотолуол, модифицированный полиизоцианат. Для резиновых смесей с добавками наблюдается сокращение времени подвулканизации ( $t_s$ ) и оптимального времени вулканизации ( $t_{90}$ ), а также отсутствует время реверсии. Выявлено, что с увеличением содержания добавок с 0,4 до 0,8 мас. ч, наблюдается возрастание условной прочности при разрыве при одновременном уменьшении относительного удлинения, связанное с увеличением числа химических поперечных связей, образующихся при взаимодействии блокированных диизоцианатов с каучуком. У резин с добавками повышается сопротивление раздиру – до 60,3–100,9 кН/м, в два раза по сравнению с контрольным образцом.*

**Ключевые слова:** блокированные изоцианаты, 2-изоцианато-4-фенилкарбамидотолуол, 2,4-дифенилкарбамидотолуол, модифицированный ПИЦ, резина, упруго-прочностные свойства.

## STUDY OF ELASTIC-STRENGTH PROPERTIES OF RUBBERS WITH ADDITIVES BASED ON BLOCKED ISOCYANATES

Shishkina N.N., Zakirova L.Yu.

*Kazan National Research Technological University*

*The vulcanization and elastic-strength properties of rubbers containing additives based on blocked isocyanates have been studied: 2-isocyanato-4-phenylcarbamidotoluene, 2,4-diphenylcarbamidotoluene, modified polyisocyanate. For rubber compounds with additives, there is a reduction in the scorch time ( $t_s$ ) and the optimal vulcanization time ( $t_{90}$ ), and there is no reversion time. It was found that with an increase in the content of additives from 0.4 to 0.8 wt.h, there is an increase in the conditional tensile strength with a simultaneous decrease in relative elongation, associated with an increase in the number of chemical cross-links formed during the interaction of blocked diisocyanates with rubber. For rubbers with additives, tear resistance increases – up to 60,3–100,9 kN/m, twice as compared to the control sample.*

**Keywords:** blocked isocyanates, 2-isocyanato-4-phenylcarbamidotoluene, 2,4-diphenylcarbamidotoluene, rubber, elastic-strength properties.

### Введение

Современная промышленность выпускает широкий ассортимент изделий из резины. Самым массовым изделием из резин являются автомобильные шины. Качество шин напрямую зависит от рецептуры резиновых смесей, конструкции шин и всего технологического процесса производства шин. Анализ результатов эксплуатационных испытаний шин показывает, что 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. Резиновые смеси, из которых изготавливаются брекеры автомобильных шин должны иметь высокие упруго-прочностные свойства и адгезионную прочность к металлокорду.

В промышленности в качестве промотора адгезии применяют импортный продукт Манобонд-680 С. В то же время известно, что Манобонд-680 С оказывает неблагоприятное влияние на старение резин, так как ионы металлов, входящие в состав Манобонда-680 С, ускоряют процессы окисления. Для заме-

ны импортного нафтената кобальта разработаны отечественные кобальтосодержащие промоторы на основе фракций солей жирных кислот, такие как модификатор КС, дисолен К, кобальт-бор-содержащие добавки [1–5].

Известно, что в случае систем на основе солей металлов переменной валентности (кобальта, никеля) практически всегда проявляется негативное воздействие на комплекс технологических (повышение вязкости, ухудшение вулканизационных характеристик резиновых смесей) и физико-механических свойств резин (понижение модульности, устойчивости к тепловому старению, повышение гистерезисных потерь). Для решения проблем применяются различные модифицирующие системы (гексахлорсилол совместно с первичными ароматическими аминами и азометинами, тиоколы и др.), которые влияют на процесс формирования граничного слоя латунь-резины и позволяют снизить содержание кобальта [6–13].

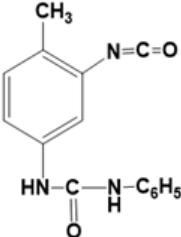
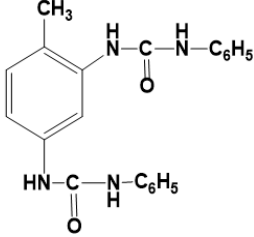
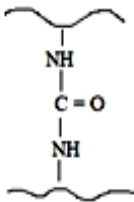
### Объекты и методы исследования

Целью данной работы было исследование влияния добавок на основе полиизоцианата в качестве альтернативы существующих промышленных аналогов на вулканизационные и упругопрочностные свойства резин на основе каучука СКИ-3.

Были синтезированы блокированные изоцианаты: 2,4-дифенилкарбамидотолуол (ДФКТ), 2-изоцианато-фенилкарбамидотолуол (ИФКТ) и модифицированный полиизоцианат (МПИЦ) (табл. 1). Структура добавок представлена в табл. 1.

Таблица 1

Структура добавок

2-изоцианато-фенилкарбамидотолуол	2,4-дифенилкарбамидотолуол	модифицированный ПИЦ
		

В ходе работы был изготовлен ряд резиновых смесей на основе СКИ-3. Смеси готовились в одну стадию в резиносмесителе «Vrabender» при начальной температуре 60 °С, при числе оборотов роторов 60 об/мин, в соответствии с рецептурой и режимом смешения. В резиновые смеси 2–11 вводились синтезированные продукты, содержание которых варьировалось от 0,4 до 1,2 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Количество адгезионных добавок в промышленных рецептурах эластомерных композиций находится в интервале 0,5–1,0 мас. ч. В образцах 1–10 использовался стандартный промотор адгезии на основе солей кобальта – Манобонд-680 С. Для сравнения был изготовлен контрольный образец без промотирующих добавок.

Определение вулканизационных характеристик проводили на реометре «Monsanto» при T = 151 °С в течение 60 мин. Обработку реометрических кривых проводили по ГОСТ Р 54547-2011. Для определения условной прочности и относительного удлинения при разрыве, а также сопротивление раздиру использовали разрывную машину Zwick/Roell/VT1-FR2.5TH.140. Показатели рассчитывали по ГОСТ 270-75. Твердость по Шору А определяли на твердомере ТН-200 по ГОСТ 263-75. Определение сопротивления раздиру (серповидные образцы) по ГОСТ 262-93.

### Обсуждение результатов

Наполненная эластомерная композиция представляет собой микрогетерогенную, гетерофазную систему. Введение промоторов способствует повышению физико-механических и эксплуатационных свойств резин, так как их наличие оказывает влияние на процессы вулканизации резин и на их свойства. Реометрические кривые для образцов № 0-3 представлены на рис. 1. У образцов, содержащих добавки на основе ПИЦ, характер реометрических кривых отличается. На реограммах четко прослеживается плато вулканизации (достигается равновесный крутящий момент). По сравнению с образцами резиновых смесей на основе ДФКТ для образцов 7–10 наблюдается сокращение времени подвулканизации ( $t_s$ ) и оптимального времени вулканизации ( $t_{90}$ ), что возможно связано с тем, что добавки действуют как ускоритель, так как известно, что производные мочевины используют в качестве вторичных ускорителей.

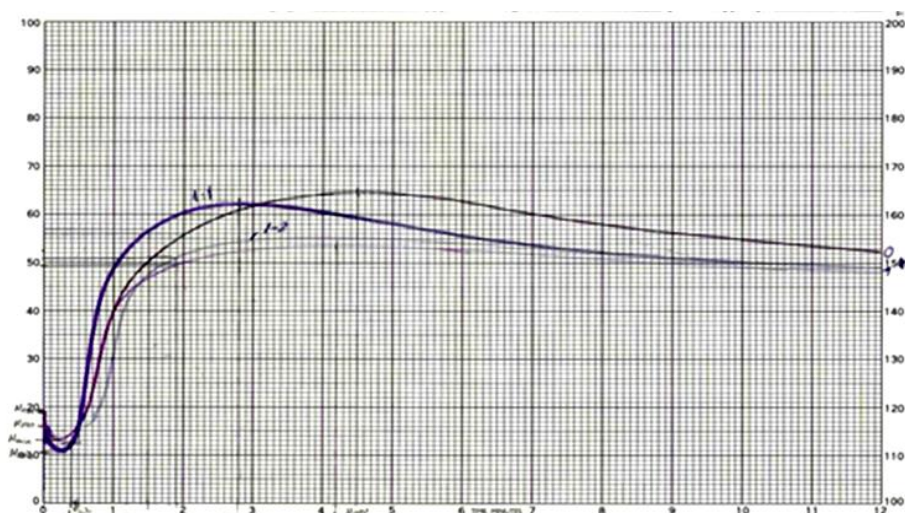


Рис. 1. Реометрические кривые резиновых смесей № 0-3

Оптимальное время вулканизации для всех образцов составило 30 мин. У образцов 0-2 присутствует время реверсии, что характерно для изопреновых каучуков, а для композиций с добавками 4–10 время реверсии  $t_z$  отсутствует. Это можно объяснить тем, что добавки действуют как стабилизаторы и препятствуют деструкции основных цепей вулканизаторов. Отсутствие времени реверсии желательно для массивных изделий (например, автомобильных покрышек), поскольку за счет реверсии может произойти перевулканизация наружных слоев и недовулканизация внутренних.

Для полученных образцов определяли упругопрочностные свойства по показателям условной прочности при разрыве, относительного удлинения при разрыве и относительного остаточного удлинения; твердости, адгезионной прочности связи между резиной и единичной нитью латунированного металлокорда 9L/27. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

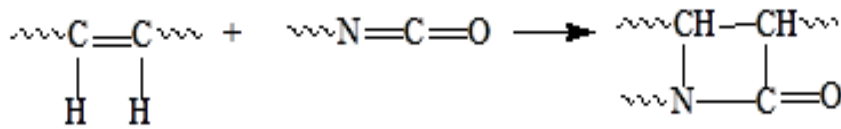
Таблица 2

Результаты испытаний резин

№ смеси	Содержание добавки, мас. ч	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_{отн}$ , %	$\epsilon_{ост}$ , %	Сопротивление раздиру, кН/м	Твердость, ед. Шора А	Адгезионная прочность, кг
0	—	9,6	500,0	56,0	49,9	67,0	20,6
1	0,4 манобонд	14,9	503,0	58,0	100,9	60,0	23,7
2	0,4ДФКТ	10,7	400,0	26,0	61,8	62,0	21,0
3	0,4ИФКТ	13,0	473,0	18,0	63,5	62,0	24,1
4	0,8ДФКТ	12,6	380,0	22,0	78,7	63,0	25,2
5	0,8ИФКТ	13,8	417,0	15,0	78,6	56,0	26,1
6	1,2ДФКТ	13,2	227,0	20,0	78,1	66,0	25,3
7	1,2ИФКТ	13,8	375,0	12,7	81,9	61,0	27,5
8	0,4МПИЦ	18,9	352,0	33,6	74,6	80,7	23,9
9	0,8МПИЦ	16,7	344,0	21,6	65,0	80,6	9,6
10	1,2МПИЦ	16,4	340,0	21,6	60,3	82,0	18,0

Исследование влияния содержания добавок показывает, что с увеличением содержания добавок с 0,4 до 0,8 мас. ч., наблюдается возрастание условной прочности при разрыве при одновременном уменьшении относительного удлинения. Так, для резин с 2-изоцианато-4-фенилкарбамидтолуолом и 2,4-дифенилкарбамидтолуолом условная прочность монотонно возрастает с 13,0 МПа до 14,0 МПа для ИФКТ, с 12 МПа до 13,5 МПа для добавки на основеДФКТ.

Наблюдаемые результаты могут быть связаны с увеличением числа химических поперечных связей, образующихся при взаимодействии блокированных диизоцианатов с каучуком. Изучение механизма реакций, блокированных изоцианатов в полимерных средах затруднено многокомпонентностью системы. В резиновых смесях присутствует вулканизирующая система, состоящая из серы, ускорителя, активатора и замедлителя вулканизации. Очевидно, происходит сшивание молекулярных цепей каучука через бифункциональное длинноцепочечное соединение с термически стабильными связями.



В то же время для резин в присутствии МПИЦ характер кривых изменения условной прочности при разрыве отличается: наблюдается экстремальная зависимость условной прочности при разрыве (табл. 2). Так, при содержании 0,4 мас. ч добавки она возрастает до 19 МПа, а далее при содержании добавки 0,8 мас. ч. снижается до 16,5 МПа. Можно предположить, что синтезированная добавка менее стабильна при повышенных температурах и в процессе вулканизации подвергается интенсивной деструкции с образованием большего числа поперечных связей, чем в присутствии добавок ИФКТ иДФКТ. Можно предположить, что температура разблокирования изоцианатных групп у МПИЦ происходит при более низкой температуре, чем у других добавок (ИФКТ иДФКТ) за счет меньшего электронноакцепторного потенциала. Из работ Бадамшиной Э.Р. известно, что температура распада аддуктов ТДИ с различными производными фенола находится в интервале 160–200 °С в зависимости от строения [14].

Образование более плотной пространственной сетки вулканизатов в присутствии МПИЦ косвенно подтверждается увеличением твердости полученных образцов, которая возрастает по сравнению с контрольным на 25 %, по сравнению ИФКТ иДФКТ на 35 %.

В процессе эксплуатации при деформации на поверхности шин могут возникать и разрастаться дефекты, связанные с механическими повреждениями (порезы, надрывы и т.п.). Они вызывают локальное перенапряжение в деформируемом материале, приводящее к потере прочности. В связи с этим определяли показатель сопротивления раздиру в кН/м, равный отношению нагрузки, вызывающей полное разрушение образца по месту искусственно созданного участка разрушения, к первоначальной толщине образца. Получаемый показатель является условным, поскольку трудно рассчитать напряжения сложноподвиженного состояния резин при раздире, и характеризует сопротивление материала разрушению на участке с местной концентрацией напряжения.

Данные рис. 2 показывают, что у резин с добавками заметно повышается сопротивление раздиру вулканизатов – до 60,3–100,9 кН/м, по сравнению с контрольным образцом – 49,9 кН/м. Это может быть связано с улучшением микрогетерогенной структуры вулканизатов: одинаковая длина участков молекулярных цепей, заключенных между узлами сетки; равномерное распределение связей по объему вулканизатов, которые обеспечивают рассеивание напряжений и тем самым снижают интенсивность роста трещин.

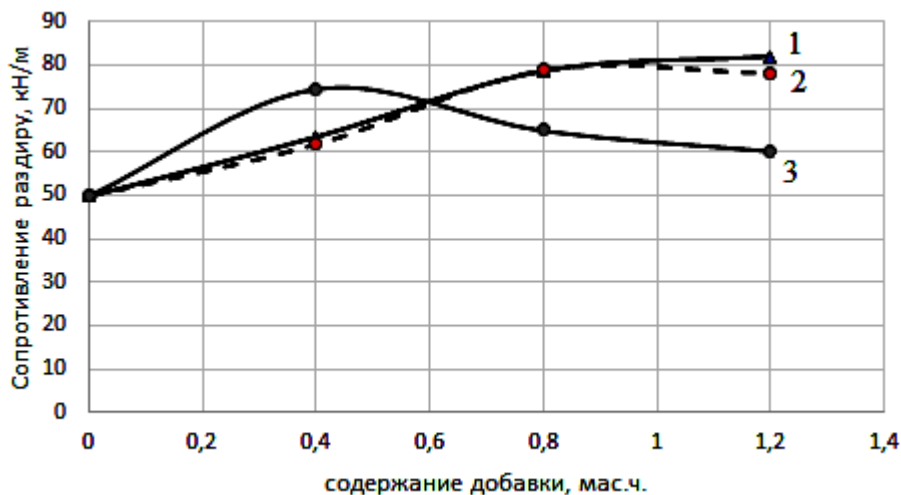


Рис. 2. Зависимость сопротивления раздиру от содержания добавок: 1 – 2-изоцианато-4-фенилкарбамидтолуол; 2 – 2,4-дифенилкарбамидтолуол; 3 – модифицированный ПИЦ

В ходе проведенных исследований было выявлено общее повышение адгезионной прочности к металлокорду резиновых смесей с добавками. Для добавок ИФКТ иДФКТ адгезионная прочность повышается с 21,0 до 26,1 кг. В то же время данная зависимость для МПИЦ носит сложный характер. При содержании добавки 0,4 мас. ч. прочность сначала достигает максимальных величин и составляет 23,9 кг, а далее резко уменьшается до 9,3 кг. При повышении содержания добавки до 1,2 мас. ч данная величина

вновь возрастает до 18 кг. Это можно объяснить диффузионным характером адгезии резины к металлокорду. Согласно представленному выше предположению об образовании более плотной сетки пространственных связей вулканизатов в присутствии МПИЦ, этого следовало ожидать: поперечные связи усложняют процессы формирования переходного диффузионного слоя оптимальной толщины на границе резина-металлокорд. В целом МПИЦ негативно влияет на структуру и плотность образующейся пространственной сетки вулканизатов и на упруго-прочностные и адгезионные свойства резин.

### **Заключение**

В результате исследований установлено, что введение добавок оказывает влияние на структуру образующейся сетки пространственных связей вулканизатов. В большей степени данный эффект проявился для добавки МПИЦ, что привело к изменению протекания процессов диффузии внутри материала и в целом ухудшило адгезионные и упруго-прочностные показатели резин по сравнению с ИФКТ иДФКТ.

Результаты исследования влияния добавок на основе изоцианатов на комплекс свойств резин на основе каучука СКИ-3 показали, что условная прочность при разрыве повышается на 25 %, твердость на 25–35 %, сопротивление раздиру на 40 %, относительное удлинение снижается на 30 %.

Использование синтезированной добавки МПИЦ свыше 0,8 мас. ч оказывает негативное влияние на упруго-прочностные свойства вулканизатов по сравнению с ИФКТ иДФКТ.

### **Библиография**

1. Шишкина Н.Н., Закирова Л.Ю., Самуилов Я.Д. Использование добавок на основе карбамида в резиновых смесях как агентов полифункционального действия // *Каучук и резина*. 2020. Т. 79, № 4. С. 198–202.
2. Портной Ц.Б., Ликумович А.Г., Охотина Н.А., Мохнаткина Е.Г., Ильясов Р.С. Особенности модифицирующего действия кобальтсодержащих промоторов в резиновых смесях для металлокордного брекера шин // *Каучук и резина*. 2004. № 2. С. 25.
3. Охотина Н.А., Нигматуллина А.И., Савельчев А.П., Мохнаткин А.М., Кузнецова О.А. Олигомерный кобальтсодержащий промотор адгезии для металлокордного брекера шин // *Вестник Казанского технологического университета*. 2011. № 14. С. 134–137.
4. Chen Y., Chen Y., Schlarb J.L. Steel Cord–Rubber Adhesion with SEM/EDX // *Tire Sci. and Technol.* 2018. V. 46, N 1. P. 27–37.
5. Кротова О.А., Касперович А.В., Шашок Ж.С., Стоянов О.В. Модифицированный кремнекислотный наполнитель как промотор адгезии резины к металлокорду // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2017. № 6. С. 31–36.
6. Фазылова Д.И., Зенитова Л.А., Палютин Ф.М. Уретановые адгезивы на основе продукции ОАО «Казанского завода СК» // *Вестник Казанского технологического университета*. 2006. № 2. С. 176–179.
7. Кандырин К.Л., Потапов Е.Э. Промоторы адгезии резин к металлокорду, содержащие гексаклор-п-ксилол // *Каучук и резина*. 1998. № 3. С. 30–32.
8. Шевцова К.В., Писаревская Т.В. Сравнительная характеристика адгезионноактивных модификаторов в составе резин для обрезаки полиамидного корда // *Вопросы химии и химической технологии*. 2011. № 6. С. 92–97.
9. Хамерланд Н., Шмурак И.Л., Евстратов В.Ф. Особенности формирования адгезионной связи резины с латунированным металлокордом в присутствии хлорпроизводных п-ксилола. М.: Феникс, 2002. 514 с.
10. Shishkina N.N., Zakirova L.Yu., Samuilov Ya.D. The effect of adhesive additives on the properties of isoprene rubber // *Key Engineering Materials*. 2019. V. 816. P. 255–259.
11. Патент RU 2380385 С2 Модификатор резин для изготовления резинометаллокордных изделий / Пучков А.Ф., Туренко С.В., Каблов В.Ф., Титов Н.В. Опубликовано: 27.01.2010 г. Бюл. № 3.
12. Патент RU 2036939 С1. Резиновая смесь / Бобров А.П., Ершов Е.А., Кокурина Н.А., Ниазшвили Г.А., Хомутинников А.В., Хохлов Н.В., Шварц А.Г., Шехтер В.Е. Опубликовано: 06.09.1995 г.
13. Notaka T., Shikawa Y.I., K. Mori. Effect of Compound Ingredients on Adhesion between Rubber and Brass-Plated Steel Cord // *Rubber Chem. and Technol.* 2005. V. 78, N 2. P. 175–187.
14. Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П. Уретаны как скрытые изоцианаты: кинетика и механизм обменных реакций с протонодонорными соединениями // *Высокомолекулярные соединения С*. 2002. Т. 44, № 9. С. 1643–1659.