

УДК 54.057

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ РЕЗИН НА ОСНОВЕ  
СКИ-3**

Закирова Л.Ю., Шишкина Н.Н., Фазылова Д.И., Фаухутдинова Г.Н.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015 г. Казань, ул. К. Маркса, 68., zakirova.knitu@mail.ru*

Проведены исследования в области разработки промоторов адгезии для крепления резины к стальному металлокорду. В качестве промоторов адгезии использовали блокированный изоцианат – 2,4-дифенилкарбамидотолуол и 2-фенилкарбамидотолуол. Получены образцы резиновой смеси с разным содержанием 2,4-дифенилкарбамидотолуола и 2-дифенилкарбамидотолуола (0,4; 0,8; 1,2 % масс.). Их свойства сравнены с резиновой смесью на основе стандартного промотора адгезии Монобонд-680С.

***ВВЕДЕНИЕ***

Проблема соединения «резина – стальной металлокорд» заключается в том, что молекулярное взаимодействие между резиной и сталью слабое, а механическая адгезия не обеспечивает необходимой прочности крепления [1-4].

Возможным вариантом решения данной проблемы является использование адгезивов, функциональные группы которых способны реагировать как с окисленной поверхностью металла, так и с резиной. Например, изоцианатные группы реагируют с гидроксигруппами железа [5]. эпоксидные смолы, фенолформальдегидные смолы и акрилатные смолы.

Недостатком этого решения является введение дополнительных стадий подготовки поверхности и введение адгезива в технологический

процесс.

В настоящее время наиболее перспективными являются исследования в области разработки промоторов адгезии для крепления резины к стальному металлокорду. В работе использовали блокированные изоцианаты.

### *ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ*

Синтез 2,4-дифенилкарбамидотолуола проводили в отсутствие растворителя, мольное соотношение 2,4-толуилنديизоцианат: анилин составило 1:1. Расчетное количество анилина загружали в круглодонную колбу и через делительную воронку медленно прикапывали 2,4-толуилنديизоцианат. Для уменьшения нагрева (реакция экзотермическая) круглодонную колбу помещали в охлаждающую баню. После окончания реакции продукт, извлекали и перекристаллизовали в толуоле.

Были получены 7 образцов резин на основе СКИ-3. Образец 1 представлен со стандартным промотором адгезии на основе солей кобальта – монобондом. Другие образцы (2, 3, 4) готовили, заменяя монобонд на синтезированный 2,4-дифенил-карбамидотолуол (образцы 2, 3, 4) и 2-фенил-карбамидотолуол (образцы 5, 6, 7). Количественное содержание добавки варьировали от 0,4 до 1,2 массовых частей на 100 массовых частей каучука. Вулканизацию со стальным кордом проводили в течение 30 минут при температуре 150 °С. Для полученных образцов определяли прочность связи между резиной и единичной нитью металлокорда (Н-метод, ГОСТ 14863-69).

### *РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ*

Были получены образцы резин на основе СКИ-3, которые отличаются только составом добавки, повышающей адгезию. Образец 1 представлен со стандартным промотором адгезии на основе солей кобальта – Монобондом,

образцы 2, 3, 4 – с синтезированным 2,4-дифенилкарбамино-толуолом, образцы 5, 6, 7 с синтезированным 2-фенилкарбамино-толуолом. Результаты испытания полученных резин представлены на рис. 2.

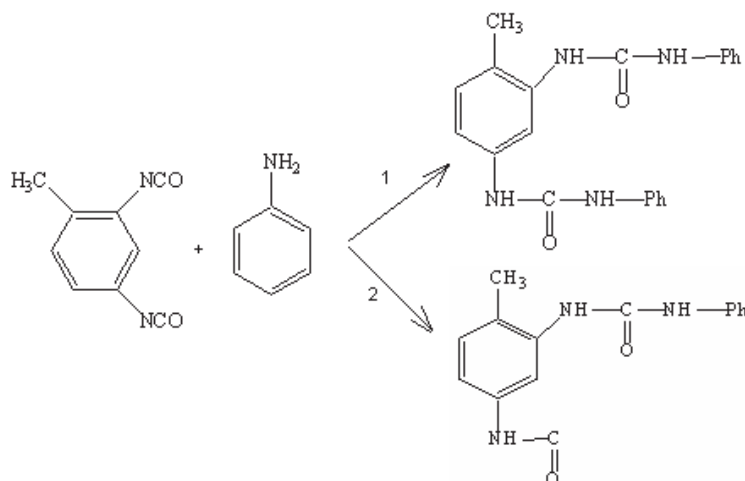


Рис. 1. Реакции синтеза 2,4-дифенилкарбамино-толуола (1) и 2-фенилкарбамино-толуола (2).

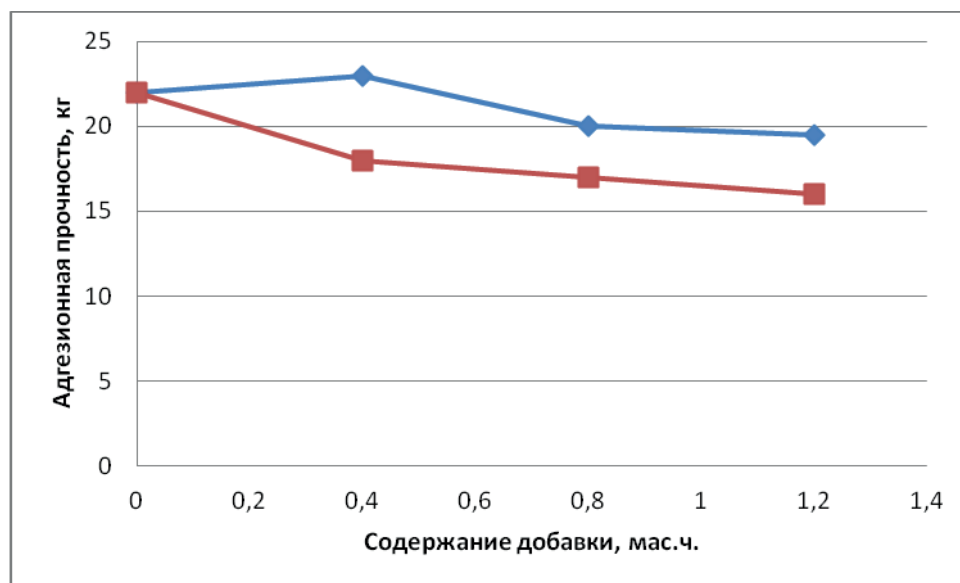


Рис. 2. Изменение адгезии резиновой смеси на основе SKI-3 к металлокорду в зависимости от количества введенной добавки (1 – 2,4-дифенилкарбамино-толуол, 2 – 2-фенилкарбамино-толуол).

Результаты испытания резин после термостарения представлены на рис. 3.

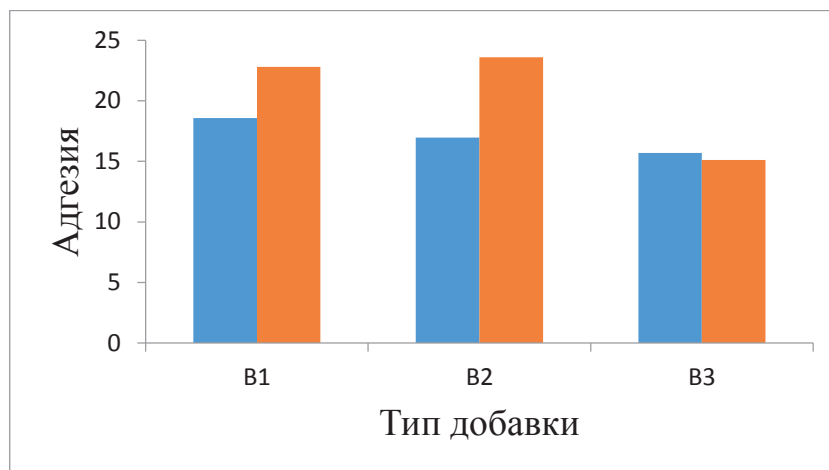
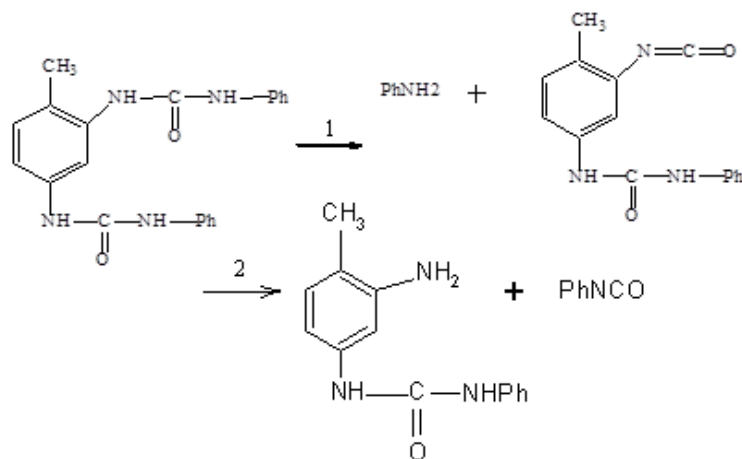


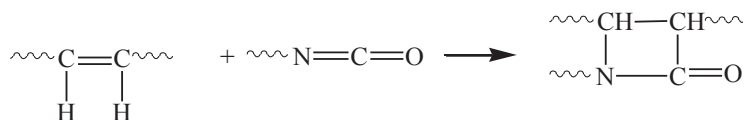
Рис. 3. Зависимость адгезионной прочности от типа добавки (синие столбцы до старения, красные – после старения): B1 – с монобондом, B2 – с 2,4-дифенилкарбамидотолуолом, B3 – с 2-фенилкарбамидотолуолом.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что блокированные изоцианаты, в особенности 2,4-дифенилкарбамидотолуол, способны повышать адгезию полимеров к металлокорду. Очевидно, это связано с тем, что в процессе вулканизации, при повышении температуры до 150 °С, может происходить разложение 2,4-дифенилкарбамидотолуола по двум направлениям: с образованием анилина (путь 1) и изоцианата (путь 2):



Это может вызвать образование дополнительной сетки химических связей с поверхностью металла, что и приводит к повышению адгезии. Кроме этого, известно, что изоцианаты способны реагировать с двойной углерод-углеродной связью макромолекулы каучука с образованием

лактамов по реакции, представленной ниже, что также может усиливать взаимодействие системы металл-резина [9]:



### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированные 2,4-дифенилкарбамидотолуол и 2-фенилкарбамидотолуол способны повысить адгезионные характеристики резины на основе СКИ-3. При введении его в состав резиновой смеси на основе СКИ-3 повышение адгезии было на уровне со стандартными кобальтсодержащими системами. Проведены испытания на термическое старение. После теплого старения наблюдалось увеличение адгезионной прочности для смеси с монобондом и 2,4-дифенилкарбамидотолуолом.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Туленин С.С., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т.29. №3. С.79-85.
2. Кольцов Н.И., Ушмарин Н.Ф., Иссакова С.А., Виногорова С.С., Чернова Н.А., Петрова Н.Н., Кузьмин М.В. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т.29. №3. С.86-91.
3. Гришин Б.С. Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направление развития. Казань: КНИТУ. 2016.
4. Ильясов Р.С., Дорожкин В.П., Власов Г. Шины. Некоторые проблемы эксплуатации и производства. Казань: КГТУ. 2000.
5. Никифорова Н.А., Шерышев М.А. // Успехи химии. 2011. Т.ХХV. №3. С.24-28.
6. H.J. Hennig, S. Stammheim, O. Bayer. патент США №3379749, 23.04.1968.

7. *Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д.* Спектрометрическая идентификация органических соединений. М. Бином. Лаборатория знаний. 2012.
8. <https://www.reaxys.com/reaxys/secured/search.do;jsessionid=BACA79520B309B922DBCEA01B46A415F>
9. *Общая органическая химия.* Под ред. Д. Бартона и У.Д. Уиллиса. Т.3. Азотсодержащие соединения. М.: Химия. 1982.