

2. Комарова Н.Н., Глаголев В.А. и др. О механизме действия бисмалеимидов как промоторов адгезии резины к полиэфирным волокнам//Каучук и резина.-1989.-№10.-С.15
3. Тункель И.М., Шмурак И.Л., Кулейкина Т.В. и др.//Тез. докл. Всес. науч.-техн. конф. Качество и ресурсосберегающая технология в резиновой промышленности.-Ярославль, 1991.-С.104.

УДК 678.063.01:539.612

П.К.Липлянин, доцент;
И.А.Васильев, мл.н.сотр.;
Т.А.Гурнович, инж.

К ВОПРОСУ О ФОРМИРОВАНИИ АДГЕЗИОННОЙ СВЯЗИ РЕЗИНА-МЕТАЛЛОКОРД

The formation and promotion of adhesion bond in rubber-metal-cord systems depending on the nature of modified agents, and the opportunity of adhesion strength preserving after ageing have been examined.

В современных условиях производства значительно возросли требования к прочности связи резины с металлом в связи с тенденцией к уменьшению слойности изделий, интенсификацией процессов их производства и скоростей. Рост производства металлокорда и расширение его применения в шинах и резинотехнических изделиях вызвали существенное развитие исследований по креплению резины к металлу, в особенности к металлокорду [1].

Металлокорд для брекера шин должен иметь высокий динамический модуль, высокую жесткость и прочность, низкую изнашиваемость и ползучесть, высокий модуль сжатия. Также он должен иметь достаточный уровень прочности связи с резиной, химическую и тепловую устойчивость. Металлокорд должен обладать высокими прочностными начальными показателями и после старения, усталостной выносливостью при многократных растяжениях с изгибом, растяжением-сжатием и ударным воздействием [2].

Поскольку основной причиной разрушения брекера является его коррозия, необходимо использовать металлокорд с повышенной коррозионной стойкостью.

Методы крепления резины к металлу в процессе вулканизации можно разделить на 3 группы [3]: применение синтетических адгезивов, повышение адгезионной способности поверхности металла путем

нанесения специальных покрытий (например латунирования) или путем оптимизации рецептуры.

При латунировании наносят слой желтой латуни (68-73% Cu), который защищает сталь от коррозии и имеет хорошие прочностные показатели в системе сталь-латунь. Однако адгезионные характеристики системы латунь-резиновая смесь недостаточны, что приводит к использованию дополнительных методов увеличения прочности крепления.

Смолообразователи на основе двухатомного фенола и кобальтовые соединения - это два наиболее популярных стимулятора крепления [4].

Другие системы не представляют промышленного интереса, так как для внедрения необходимо, чтобы продукты были нетоксичны, имели доступную сырьевую базу, удобную выпускную форму.

В процессе вулканизации под действием серы, ускорителей, влаги и других ингредиентов идет реакция окисления латунированного металлокорда, приводящая к образованию на межфазной поверхности слоя адгезива, который состоит из сульфидов и оксидов меди и цинка. После формирования адгезионных связей между резиной и латунью в процессе вулканизации окислительно-восстановительные реакции не прекращаются, что приводит к частичному разрушению адгезионных соединений [5-7]. Как правило, резинометаллические изделия эксплуатируются при повышенных температурах в различных агрессивных средах, поэтому необходимо обеспечить устойчивость адгезионного соединения к воздействию этих факторов [8].

Как показали В.Дж.Ван Ой и В.Е.Вининг [9], использование в рецептуре резиновых смесей соединений металлов переменной валентности позволяет повысить прочность адгезионного соединения и его устойчивость к определенным видам старения. Например, соединения кобальта обладают полифункциональным действием. Кобальткарбоксилаты действуют в качестве вулканизирующего агента. После того как кобальтовые соли образовали Co на поверхности латуни, образованные ионы действуют как ингибитор коррозии латуни.

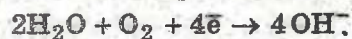
Кобальтовые соли подавляют действие влаги в вулканизованной резиновой смеси в процессе крепления. Без кобальта во влажных

условиях образование сульфида меди слишком интенсивное, что ослабляет связь латунь-резина.

Влияние состава резиновой смеси на ее прочность связи с металлокордом и природу сульфидной пленки исследовалось теми же авторами [9].

Латунь на металлокорде покрыта тонким слоем ZnO, в котором распределены атомы Cu. На первоначальной стадии вулканизации резины, т.е. перед формированием вулканизационной сетки, на поверхности латуни быстро растет пленка Cu_xS за счет реакции между атомами меди, содержащейся в слое ZnO, и серой, отщепляемой серосодержащими подвесками, которые присоединены к макромолекулам каучука. После израсходования меди, содержащейся в слое ZnO, ионы Zn^{2+} из латуни диффундируют через слой ZnO и вступают в реакцию с ионами серы, в результате чего между слоями Cu_xS и ZnO формируется ZnS. Адгезия между поверхностью Cu_xS и резиновой смесью возникает в результате затекания последней между дендритами Cu_xS , находящимися на поверхности.

Важную роль играет электропроводность слоя ZnO, через который диффундируют к поверхности раздела ионы Zn^{2+} . Небольшое количество ионов Co из соединения этого металла, находящегося в резиновой смеси, внедряется в слой ZnO, следовательно, замедляется диффузия ионов Zn^{2+} через этот слой, что приводит к уменьшению образования ZnS, неспособного к образованию связи с каучуком. Это объясняет положительное влияние соединений кобальта на адгезионные свойства корда. В процессе старения резинометаллокордной системы происходит ряд реакций в твердой фазе. Их скорость определяется концентрацией ионов Zn^{2+} , образующихся на границе металлооксид цинка (анодная коррозионная реакция). На поверхности сульфидной пленки происходит катодная реакция:



Этим объясняется ускорение коррозии, обусловленной катодной и анодной реакциями в присутствии воды, находящейся в резиновой смеси. Ионы Zn^{2+} и образующиеся на аноде электроны диффундируют к поверхности слоя, содержащего ZnO и Cu_xS , что приводит к нарастанию ZnS на Cu_xS . Кроме того, по схеме:



образуется гидроксид цинка, который медленно растворяется в резиновой смеси. Таким образом, снижение прочности связи происходит

вследствие обеднения латуни цинком в результате диффузии ионов Zn^{2+} через слой ZnO , увеличения количества сульфида цинка, вырастающего на слое сульфида меди, и образования $Zn(OH)_2$.

Наиболее широкое применение в резинах, предназначенных для крепления к металлам, нашел нафтенат кобальта фирмы "Иточу", применяемый в настоящее время в отечественной шинной промышленности. Однако наряду с эффектом повышения прочности связи, прочностные характеристики вулканизатов очень чувствительны к тепловому, солевому и паровому старениям. Эти недостатки и высокая валютная стоимость привели к поиску новых кобальтсодержащих модификаторов на основе доступного отечественного сырья.

В НИЛ СТШП разработана технология получения терпеномалеиновой смолы (ТМС) и модификаторов резиновых смесей на ее основе (КТМС, КМТМС).

Проведенные исследования, а также опытно-промышленные испытания предлагаемых модификаторов в шинных резиновых смесях заводов массовых и крупногабаритных шин (г.Бобруйск), на Московском шинном заводе, НИИ крупногабаритных шин (г.Днепропетровск) и НИИ шинной промышленности (г.Москва) показали возможность улучшения технологичности резиновых смесей на всех переделах производства за счет повышения устойчивости к подвулканизации, когезионной прочности и конфекционных свойств композиций и заготовок с металлокордом [10,11].

Особо следует отметить возможность сохранения прочности крепления с металлокордом после паровоздушного и солевого старений (табл.1).

Табл.1. Механические показатели резин на основе 100% НК

Показатели	Нафтенат кобальта	КТМС	КМТМС
1	2	3	4
σ при $\epsilon=300\%$, МПа			
23°C	14.6	15.1	15.5
100°C	7.7	8.0	8.8
σ_p , МПа			
13°C	18.6	19.9	20.0
100°C	10.2	9.7	10.7
Прочность связи по методу блоков с м/к 94λ22, кН/м			
23°C	85.1	85.6	85.9

Окончание табл. 1

1	2	3	4
после старения 100°C, 72 ч	66.2	76.7	79.3
после паровоздушного старения 90°C, 96 ч	32.8	42.7	42.5
после солевого старения	62.4	71.6	73.2

В настоящее время разработана программа компьютерного моделирования процесса формирования и разрушения адгезионных связей в системе резина-металлокорд. Проведена сравнительная оценка применяемых модификаторов с разработанными, учитывая их химическую природу.

Отработана технология получения новых композиционных промоторов адгезии полифункционального действия в современной экологически безопасной, удобной для автоматического дозирования выпускной форме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gummibereifung. 1980. Bd.56. No11. S.67-71.
2. Wire Journale. 1978. V11. No1. P.60-67.
3. Жеребков С.К. Крепление резин к металлам.-М.: Химия, 1966.- 85 с.
4. Патент США №3897583. 1975.
5. Van Ooij W.//Kautschuk und Gummi. 1977. Bd.30. No11. S.833-838.
6. Haemers G., Mollet J. //Elast.Plast. 1978. V.10. No3. P.241-261.
7. Van Ooij W.//Wire Journ. 1978. V.11. No8. P.40-46.
8. Van Ooij W.//Rubb. Chem. a. Techn. 1979. V.52. No3. P.605-675.
9. В. Дж. Ван Ой, В.Е.Виннинг //Журнал ВХО. 1986. №1. С.67-75.
10. А.С. №1686833 СССР, МКИ С08 L9/00 С08 K13/12 Резиновая смесь.
11. А.С. №1680725 СССР, МКИ С08 L9/00 С08 K13/12 Резиновая смесь.