

УДК 678.067.66.08

С.М. ЗИБАЙЛО

ЗАЛЕЖНІСТЬ МІЦНОСТІ ГУМОМЕТАЛЕВИХ З'ЄДНАНЬ ВІД ПАРАМЕТРІВ ВУЛКАНІЗАЦІЇ ГУМОВИХ СУМІШЕЙ І СТРУКТУРУВАННЯ КЛЕЙОВОЇ КОМПОЗИЦІЇ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

Досліджено залежність міцності гумометалевих з'єднань від параметрів вулканізації гумових сумішей на основі каучуків різної полярності (СКЕП-40, НК, СКН-40) і структурування клейової композиції на основі комбінації олігоізоціанат+хлорований НК. Показано, що найбільша міцність гумометалевих з'єднань досягається при використанні оптимального часу структурування клейової плівки і вулканізації гумових сумішей.

Вступ

Унікальна здатність гумометалевих конструкцій поглинати вібрації і ударні навантаження широко

використовується в різних галузях промисловості, особливо в автомобіле- та літакобудуванні. Вони є необхідною частиною конструкцій багатьох машин і апаратів [1]. Гумування поверхні металу з метою

© С.М. Зибайло, 2012

захисту від впливу агресивного робочого середовища все частіше використовується в хімічній та інших галузях промисловості [2]. У промисловості виготовляють п'ять класів гумометалевих виробів [3]:

- 1) віброізолятори;
- 2) ущільнювачі технічні;
- 3) рукава металоармовані;
- 4) гумовані вали;
- 5) гумотросові стрічки.

Отримання будь-якого гумометалевого адгезійної з'єднання пов'язано насамперед з процесом вулканізації гумових сумішей різного складу та формуванням адгезійного зв'язку між гумою та металом через шар адгезиву. Формування адгезійної взаємодії на межі адгезив-метал та адгезив-гума в процесі вулканізації протікають за різними механізмами та різними швидкостями. Тому при створенні гумометалевих з'єднань треба враховувати, що оптимум їх вулканізації може відрізняється від оптимуму вулканізації гум внаслідок, насамперед, дії температури на матеріали з різною теплопровідністю та геометрією розмірів, застосування клейової композиції, яка має свою швидкість формування міжфазних зв'язків. При оцінюванні якості гумометалевих з'єднань необхідно враховувати не тільки міцність кріплення гуми до металу зі збереженням нормативного рівня фізико-механічних показників гуми, але й картину руйнування (руйнування повинно відбуватись в найбільш слабкому місці деталі — в її гумовій частині) [4].

Вивчення процесів, що відбуваються на межі адгезив — еластомер (гума), дозволило на прикладі дослідження властивостей ізоціанатного клею Лейконат, призначеного для гарячого кріплення гум до металів, показати, що взаємодія адгезиву з одним субстратом впливає на його взаємодію з іншим. Автори роботи [5] сформулювали емпіричне правило «балансу інтенсивності взаємодії», згідно якому міцність адгезійного з'єднання максимальна, якщо інтенсивність взаємодії клею з металом і еластомером приблизно однакова. У разі порушення такого балансу внаслідок підвищення адгезії до одного субстрата може негативно вплинути на його адгезію до іншого і понизити міцність клейового з'єднання.

Тому актуальним є встановлення співвідношення швидкості вулканізації клейової плівки, гуми та утворення поперечних зв'язків між адгезивом та гумою, адгезивом та металом з утворенням міцного гумометалевого з'єднання в процесі вулканізації.

Експериментальна частина

В якості субстратів використовували сталь (Ст.3) з високою поверхневою енергією, а також гумові суміші на основі каучуків різної полярності (неполярні: на основі НК — суміш шифру 2959; на основі СКЕП-40 — суміш шифру 1481; полярні: на основі СКН-40 — гумова суміш шифру

3826), які відрізняються поверхневою активністю. Дані суміші, рецептура яких наведена в табл. 1, рекомендовані для гумування сталі та інших металів. Гумову суміш шифру 1481 на основі СКЕП-40 можна застосовувати для виготовлення теплостійких покриттів поверхні валів і різних ємностей; суміш шифру 2959 на основі НК — для виготовлення гумометалевих амортизаторів; шифру 3826 на основі СКН-40 — для виготовлення оливо- та бензостійких сальників і манжет [6].

Фізико-механічні властивості гум визначали згідно з діючим стандартам:

- СТСЕВ 108-74 "Определение эластичности резин на приборе Шоба";
- ГОСТ 270-75 "Определение упруго-прочностных свойств резин при растяжении";
- ГОСТ 263-75 "Определение твердости резин по Шору А".

Товарні гумові суміші на основі каучуків різної полярності перед їх кріпленням до металевих зразків розігрівали на лабораторних вальцях при температурі 30–40°C протягом 3–5 хв.

В якості клейової композиції використовували дослідну композицію на основі олігоізоціанату ПУМА та плівкоутворювача — хлорованого натурального каучуку [7]. Дослідну клейову композицію наносили у два шари на металеву поверхню (Ст.3), оброблену на наждачному крузі № 80 циліндричним шліфуванням і знежирену бензином марки Нефрас.

Гумометалеві з'єднання одержували за режимом вулканізації відповідних гумових сумішей (суміші шифрів 7-1481, 7-2959, 7-3826) та визначали межу їх міцності при відриві за ГОСТ 209-75 (метод Б).

Гуми для обгумовування відрізняються складом (табл. 1): типом каучуку, прискорювально-вулканізуювальною групою, кількістю та активністю наповнювачів.

Кінетику вулканізації гумових сумішей при температурі 153°C оцінювали за даними реометрії — на реометрі фірми «Монсанто» (рис. 1) та за даними фізико-механічних випробувань (табл. 2).

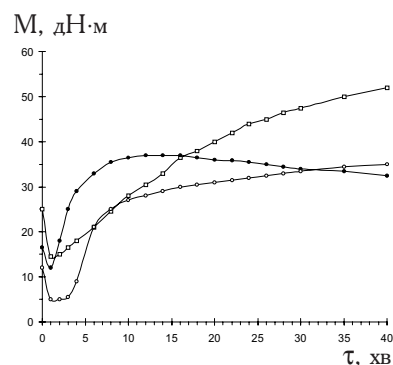


Рис. 1. Реограми „Монсанто” гумових сумішей: 1 — на основі СКЕП-40; 2 — на основі НК; 3 — на основі СКН-40

Рецептури гумових сумішей для гумування металів

Найменування інгредієнтів	Мас.ч. інгредієнтів на 100 мас. ч. каучуку		
	шифри гумових сумішей		
	7-1481	7-2959	7-3826
СКЕП-40	100,00	–	–
НК	–	100,00	–
СКН-40	–	–	100,00
Сірка	0,30	3,00	2,00
Пероксимон F-40	6,25	–	–
Меркаптобензтіазол (каптакс)	–	0,60	–
Тіазол-2МБС (альтакс)	–	–	1,25
Білила цинкові	5,00	5,00	5,00
Магnezія палена	10,00	–	–
ТВ П-234	–	20,00	–
ТВ П-803	80,00	24,00	–
ТВ П-702	–	–	65,00
Крейда природна збагачена	–	–	55,00
Діафен ФП	–	2,00	1,00
Ацетонаніл Р	–	2,00	–
Параоксинеозон	–	–	1,00
Пом'якшувач АСМГ	–	2,00	–
Кислоти жирні синтетичні фракції C ₁₇ –C ₂₀	–	1,00	1,00
Пластифікатор – естер ЛЗ-7	–	–	21,80
Біла сажа БС-50	–	5,00	–
Всього	201,55	164,60	235,05

Згідно з даними рис. 1, вулканізація гумової суміші на основі насиченого каучуку СКЕП-40 починається одразу, практично без індукційного періоду з постійною невеликою швидкістю без плато та реверсії за рахунок використання пероксидної системи вулканізації. Оптимум фізико-механічних показників цієї гуми досягається при вулканізації протягом 40–60 хв при 153°C.

На відміну від насиченого каучуку СКЕП-40 ненасичений НК вулканізується звичайною сірчаною вулканізуючою системою сірка+каптакс, тому на реограмі „Монсанто” спостерігається невеликий індукційний період, висока швидкість в основному періоді вулканізації, невелике плато вулканізації та реверсія після 20 хв вулканізації. Для досягнення оптимальних властивостей цієї гуми вулканізація повинна проходити протягом 5–15 хв при температурі 153°C.

Вулканізацію ненасиченого бутадієн-нітрильного каучуку СКН-40 проводили також звичайною прискорювально-вулканізуювальною групою (сірка+альтакс), але на відміну від вулканізації НК на реограмі „Монсанто” спостерігається індукційний період, висока швидкість в головному періоді вулканізації та плато без реверсії. У цьому випадку необхідний комплекс усіх фізико-механічних властивостей забезпечується протягом 20–60 хв вулканізації.

Структурування клейових плівок товщиною 100 мкм при температурі 153°C на основі дослідного клею виконували за зміною їх твердості; результати випробувань надані на рис. 2.

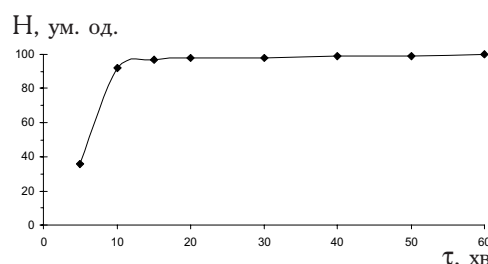
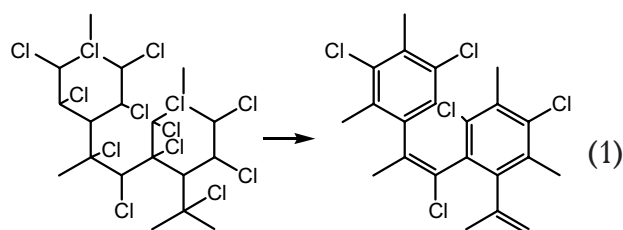


Рис. 2. Вплив часу нагрівання (t) клейових плівок на їх твердість (H) за Шором А

Під час нагрівання клейової плівки спочатку протікає випаровування розчинника. При температурі 110°C починається процес дегідрохлорування хлоровмісного плівкоутворюючого полімеру (ХНК) за рахунок зв'язків хлор-вуглець з пониженою енергією дисоціації [8] за схемою [9]:



Виділення хлорованого водню активує структурування клейової плівки за рахунок можливого приєднання його до олігоізоціанату ПУМА, надлишок якого при температурі вище 125°C починає

Фізико-механічні показники гум після вулканізації при 153°C

Показники	Тривалість вулканізації t, хв	Гума на основі		
		СКЕП-40 шифру 1481	НК шифру 2959	СКН-40 шифру 3826
Твердість за Шором А, ум. од.	5	–	59	–
	10	–	59	74
	15	60	60	74
	20	65	62	75
	30	69	62	75
	40	72	63	75
	60	73	–	75
Норма за ТУ		70–85	45–60	60–75
Еластичність за відскоком, %	5	–	40	–
	10	–	40	28
	15	22	39	28
	20	23	35	28
	30	24	33	27
	40	24	32	27
	60	24	–	26
Умовне напруження при подовженні 300%, МПа	5	–	7,4	–
	10	–	8,0	8,9
	15	–	7,3	9,3
	20	–	6,3	9,3
	30	–	5,6	9,6
	40	–	5,3	9,7
	60	–	–	9,7
Умовна міцність при розтязі, МПа	5	–	15,2	–
	10	–	15,7	9,4
	15	8,8	14,6	9,6
	20	10,4	13,7	9,6
	30	11,2	13,6	9,7
	40	12,0	13,1	9,8
	60	12,2	–	9,8
Норма за ТУ		не менше 9,0	не менше 15,7	не менше 7,8
Відносне подовження при розриві, %	5	–	550	–
	10	–	550	410
	15	280	530	360
	20	220	530	360
	30	180	480	340
	40	140	450	340
	60	130	–	320
Норма за ТУ		не менше 130	не менше 500	не менше 300
Залишкове подовження, %	5	–	16	–
	10	–	12	6
	15	16	12	4
	20	12	10	4
	30	4	10	4
	40	2	10	4
	60	2	–	4
Норма за ТУ		не більше 6	–	–

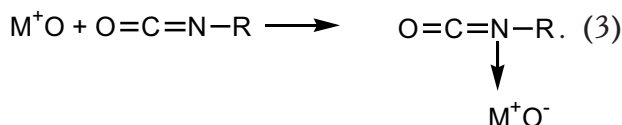
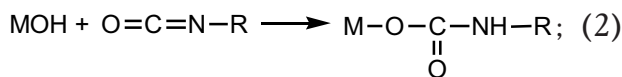
тримеризуватися з отриманням триізоціануратних структур [10].

Згідно з даними рис. 2, нагрівання клейової плівки на основі дослідної композиції при 153°C призводить до різкого збільшення її твердості протягом 5–10 хв, що пов'язано в першу чергу зі структуруванням олігомерного ізоціанату ПУМА. Подальше нагрівання призводить до отримання

триізоціануратних сіток і розгалуження полімерних ланок, при цьому твердість плівок збільшується від 92 до 100 ум. од. за Шором А. Збільшення твердості клейової плівки від 95 до 100 ум. од. характеризується підвищенням її крихкості, тому структурування клейової плівки рекомендується проводити протягом 15–40 хв при 153°C.

Крім структурування клейової плівки при

кріпленні гуми до поверхні металу, покритого, зазвичай, гідратованою оксидною плівкою, між нею і реакційноздатними групами олігоізоціанату ПУМА клейової композиції можуть виникати різні хімічні зв'язки, особливо в процесі вулканізації [11]:



Крім цього, олігомерний ізоціанат може взаємодіяти з гідроксильними групами, які знаходяться на поверхні наповнювачів гум, що в процесі вулканізації призводить до збільшення зв'язків між адгезивом і гумою і отримання міцного гумо-металевого з'єднання.

Дослідження зміни міцності при відриві гумо-металевих з'єднань на основі гум різної полярності та насиченості від часу вулканізації (рис. 3) показало, що найбільшу міцність з'єднань можна отримати при використанні оптимального часу вулканізації клейової плівки 15–40 хв при 153°C і вулканізації гумових сумішей на основі кожного із каучуків: для гумо-металевих з'єднань на основі СКЕП-40 максимальна міцність досягається при 40 хв вулканізації, на основі НК – 15 хв, на основі СКН-40 – 30 хв.

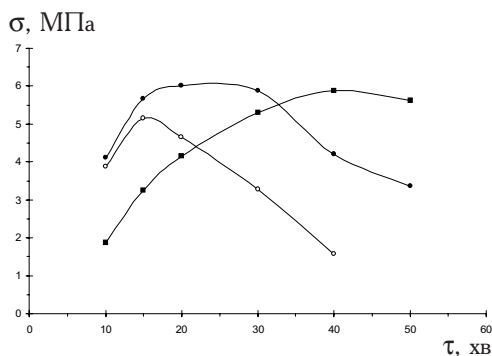


Рис. 3. Залежність міцності при відриві (σ) гумо-металевих з'єднань з застосуванням гумових сумішей на основі СКЕП-40 (1), НК (2), СКН-40 (3) від часу вулканізації (τ) при 153°C

Висновки

Досягнення оптимального властивостей при вулканізації гумових сумішей визначається як рецептурними факторами (типом каучуку та вулканізуювальної групи), так і технологічними (часом виконання вулканізації).

Найбільша міцність гумо-металевих з'єднань досягається при використанні оптимального часу структурування клейової плівки і вулканізації гумових сумішей.

Для отримання більш міцних гумо-металевих з'єднань необхідно подовжити час їх вулканізації до максимально можливого оптимального вулканізації гумових сумішей.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Жеребков С.К. Крепление резины к металлам. — М.: Химия, 1966. — 347 с.
2. Технология резиновых изделий / Ю.О. Аверко-Антонович, Р.Я. Охотина, Н.А. Омельченко, Ю.Р. Эбич // Под. ред. П.А. Кирпичникова. — Л.: Химия, 1991 — 352 с.
3. Байерсдорф Д. Крепление резины к металлу с помощью связующих систем «Хемосил» // Каучук и резина. — 1996. — № 6. — С.3-7.
4. Акбаев И. Крепление резиновых смесей к металлу // Геотехническая механика: Сб. научн. тр. — 2002. — Вып.31. — С.180-193.
5. Медведева А. М. Современные методы крепления резин к металлам // Медведева А.М., Гинзбург Л.В., Польсман Г.С. // Каучук и резина. — 1970. — № 3. — С.23-26.
6. Оценка эксплуатационных свойств резинометаллических соединений / С.Н. Зыбайло, Ю.Р. Эбич, Ю.В. Емельянов, М.К. Шолин // Вопр. химии и хим. технологии. — 2005. — № 3. — С.115-118.
7. Зибайло С.М., Эбич Ю.Р., Емельянов Ю.В. Влияние комбинаций олигоизоцианату ПУМА з плівкоутворювачами на технологічні властивості клейових композицій // Вопр. химии и хим. технологии. — 2005. — № 6. — С.139-143.
8. Клеи на основе галогенсодержащих полимеров / Л.Р. Люсова, Г.С. Польсман, С.В. Резниченко, В.А. Глаголев. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. — 41 с.
9. Донцов А.А., Лозовик Г.Я., Новицкая С.П. Хлорированные полимеры. — М.: Химия, 1979. — 232 с.
10. Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. — М.: Химия, 1968. — 450 с.
11. Ниазашвили Г.А., Лакиза О.В. Адгезивы и клеевые композиции для крепления эластомеров к металлам в процессе вулканизации. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. — 76 с.

Надійшла до редакції 18.09.2012