

УДК 547.1'128:66.011.004.12

С.М. Зибайло, Ю.Р. Ебїч, К.В. Плюта, О.М. Кузьменко, М.Я. Кузьменко

ВПЛИВ ПРИРОДИ КРЕМНІЄОРГАНІЧНИХ АПРЕТІВ І СПОСОБУ МЕХАНІЧНОЇ ПІДГОТОВКИ ПОВЕРХНІ СТАЛІ НА МІЦНІСТЬ ГУМОМЕТАЛЕВИХ З'ЄДНАНЬ

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

Досліджено вплив молекулярної будови кремнієвмісних апретів, порядку нанесення апрету та покривного клею, способу механічної підготовки поверхні сталі на міцність кріплення гуми на основі СКЕП до Ст.3 в процесі вулканізації.

Вступ

Композиційні (металополімерні) матеріали застосовуються у теперішній час самостійно і як посилюючі елементи металевих конструкцій [1]. Зі збільшенням галузей застосування таких матеріалів зростає і роль адгезійної міцності систем.

Адгезійні металополімерні, зокрема гумо-металеві системи, є найважливішими елементами композиційних матеріалів, деталей і конструкцій [2]. Роботоздатність таких металополімерних систем різного призначення обумовлена, перш за все, адгезією полімеру до металу, залежної від безлічі чинників: фізико-хімічних властивостей полімеру і металу, наявності в полімері активних добавок, технології одержання металополімерного контакту та ін. [1].

Ефективність застосування клеїв значною мірою залежить від способу підготовки поверхні які склеюються, матеріалів, що, в свою чергу, визначається характером цієї поверхні. Неякісна підготовка поверхні під склеювання призводить до зниження адгезії, а в деяких випадках і до руйнування клейового з'єднання. Навіть незначне відхилення від параметрів технологічного процесу підготовки поверхонь під склеювання може спричинити зниження адгезійних властивостей клейового з'єднання. Обраний спосіб підготовки поверхні повинен забезпечувати не тільки максимально можливу міцність клейових з'єднань безпосередньо після склеювання, але і

їх стійкість в умовах експлуатації [2].

Механічне, абразивне оброблення застосовується, коли поверхня металу несе на собі помітний шар корозії або окалини (сталі, чавуни). На алюмінії і його сплавах взагалі швидко утворюється тонка оксидна плівка, на відміну від інертних металів. До механічних слід віднести методи, що засновані на абразивному (стираючому) впливі дротових щіток, наждакового паперу; піскоструминне оброблення, здатне видалити непотрібний пухкий поверхневий шар [3]. Притому, що абразивне оброблення надає шорсткість поверхні і збільшує загальну площу контакту клею з субстратом, не можна не відзначити, що після такого оброблення збільшується тенденція до проникнення вологи або розчинників всередину клейового шару [4].

Хімічний спосіб оброблення поверхні дає добрі результати і найбільш доцільний для підготовки великих площ або дрібних деталей перед склеюванням. При хімічному впливі на поверхні матеріалу що оброблюється, можуть протікати реакції травлення металу, утворення оксидів або функціональних груп [5].

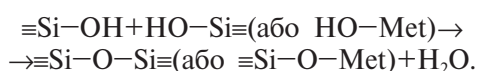
Для забезпечення якісного з'єднання необхідно ретельно підготувати поверхню арматури (субстрату). Поверхня може бути підготовлена до нанесення клейової плівки шляхом механічного або хімічного оброблення. Перед механічною обробкою залишки мастила та інші розчинні забруднення мають бути вилучені шля-

хом знежирення (бажано з використанням хлорованих вуглеводів і, якщо є необхідне обладнання, не методом протирання або занурення, а конденсацією пари розчинника на холодній деталі) або миття. Metали, як правило, відносно легко піддаються механічному обробленню. Найбільш поширеним способом є піско-/дробструминне оброблення. Залізо і сталь обробляються за допомогою колотого чавунного дробу. Кольорові метали, нержавіюча сталь і легкі сплави обробляються електрокорундом. Для того, щоб запобігти відновлення оксидної плівки, необхідно якомога швидше нанести на поверхню субстрату грунт (праймер) [6].

Особливий інтерес становить метод хімічної модифікації поверхні металів перед склеюванням за допомогою різних елементоорганічних та органічних продуктів, які отримали назву адгезійних грунтів, апретів, продуктів і систем поверхневої модифікації (СПМ) [2].

Більшість адгезійних грунтів (апретів), що застосовуються для створення хімічного зв'язку з металами, є сполуки кремнію з функціональними групами. Кремнієвісна частина молекули цих речовин має винятково велику хімічну спорідненість до алюмінієвих і магнієвих сплавів, а також до сталей. Органічну частину молекули адгезійних грунтів, міцно з'єднану з атомами кремнію, спеціально підбирають для забезпечення хімічної взаємодії з різними клеями [7].

Кремнієвісні праймери особливо з алкоксигрупами в структурі використовують для поліпшення якості міжфазних областей в системах з самими різними матеріалами – волокнистими композитами, фарбами, адгезивами [6]. Після гідролізу за алкоксигрупами відбуваються миттєві реакції конденсації між силанолом сусідніх молекул і гідроксильними групами металу на поверхні:



Вода сприяє проходженню реакції, кінцевим результатом якої є утворення двовимірної полісилоксанової решітки (...-Si-O-Si-O-Si-...), яка пов'язана з металом ковалентними зв'язками типу Met-O-Si, розташованими хаотично, що створює картину полісилоксанової сітки (10–100 нм), яка має функціональні групи Si-R-OH [6].

До способів гарячого кріплення гуми з металами відносяться також способи кріплення за допомогою клеїв, що одержали останнім часом широке поширення. Відсутність необхідності в складній і високовартісній підготовці металевих поверхонь, що вимагається при кріпленні за допомогою шару латуні, а також можливість надійного кріплення гуми не тільки до сталі, але і

до інших металів робить методи клейового кріплення дуже вигідними і перспективними [8].

При виборі клеїв для кріплення гуми до металу необхідно прагнути до того, щоб клей забезпечував низьку чутливість до зміни параметрів виробництва, змочування і розтікання по поверхні металу, навіть в умовах, що змінюються, достатню когезійну міцність для опору стіканню в невулканізованому стані, здатність витримувати різні режими вулканізації залежно від типу гумових сумішей, здатність зберігати необхідні властивості за всіх умов експлуатації, а також цілісність кріплення під час хімічного або механічного оброблення після вулканізації [9].

У наш час широке застосування для гарячого кріплення гум до металу знаходять клеї на основі триізоціанатів [10], які наносять на поверхню апрету і застосовують для кріплення гум на основі натурального, бутадієнового, бутадієнітрильного та хлоропренових каучуків [11]. Ізоціанати здатні утворювати міжфазні зв'язки з субстратами практично будь-якої хімічної природи за умови, що останні містять рухливі атоми водню [7].

Універсальна реакційна здатність ізоціанатів у поєднанні з широтою їх асортименту створюють передумови для їх застосування з метою виготовлення міцних і довговічних клейових зв'язок різноманітних матеріалів. Той факт, що ізоціанати утворюють з субстратами хімічні міжфазні зв'язки, підтверджений на прикладі кріплення полікарбонату, що має, як відомо, низьку адгезійну здатність. Навіть хлоровмісні полімери утворюють з полікарбонатом зв'язки фізичної природи. Це й зрозуміло, оскільки в макромолекулах названих об'єктів реакційно-здатні лише кінцеві гідроксильні групи і атоми водню [7].

Експериментальна частина

Для створення адгезійних гумометалевих зв'язок використовували клей КО-25 на основі комбінації поліізоціанат ПУМА+ хлоркаучук [12], який наносили на поверхню металу в один або два шари.

Оцінювання впливу природи Кремнієвісних апретів на адгезійну міцність гумометалевих зв'язок оцінювали на стандартних гумометалевих зразках для випробувань, які підлягали механічному обробленню на піскоструминній установці та на наждаковому крузі № 80.

Після механічної підготовки сталі Ст.3 її поверхню знежирювали бензином марки Нефрас. Далі на металеву поверхню наносили один шар апрету, сушили протягом 60 хв, а потім наносили один або два шари клейової композиції КО-25 і кожну сушили протягом 30 хв. Після цього на шар клею накладали гумову суміш і вулканізували в прес-формі на електричному пресі за оптимальним режимом вулканізації для

Фізико-хімічні властивості кремнієорганічних спиртів – апретів

№ п/п	Хімічна формула [17]	Вміст ОН-груп, мас. %	Ван-дер-ваальсовий об'єм $\Sigma \Delta V_i$, Å ³	Афективна енергія когезії, $\Sigma \Delta A_i$, Дж/моль	Параметр розчинності δ , (МДж/м ³) ^{0,5}	Поверхнева енергія γ , мДж/м ²
1	$\text{H}_5\text{C}_6\text{-Si} \left[\begin{array}{c} \text{-(OCH}_2\text{-CH)-OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_3$ 3,45	6,74	758,76	165924,8	19,05	36,10
2	$\text{H}_5\text{C}_6\text{-Si} \left[\begin{array}{c} \text{-(OCH}_2\text{-CH)-OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_3$ 5,17	4,83	1055,58	210914,7	18,06	36,41
3	$\text{H}_5\text{C}_6\text{-Si} \left[\begin{array}{c} \text{-(OCH}_2\text{-CH)-OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_3$ 6,89	3,76	1388,28	255904,6	17,49	37,22
4	$\text{H}_5\text{C}_6\text{-Si} \left[\begin{array}{c} \text{-(OCH}_2\text{-CH)-OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_3$ 8,62	3,08	1704,87	301156,1	17,13	38,20
5	$\text{H}_5\text{C}_6\text{-Si} \left[\begin{array}{c} \text{-(OCH}_2\text{-CH)-OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_3$ 10,34	2,61	2019,63	346145,9	16,87	39,21
6	$\text{H}_5\text{C}_6\text{-Si} \left[\begin{array}{c} \text{-(OCH}_2\text{-CH)-OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_3$ 17,23	1,62	3280,5	526367,0	16,32	43,15

Таблиця 2

Вплив кремнієвмісних апретів і механічної підготовки поверхні сталі Ст.3 на міцність гумометалевих з'єднань

Апрет	Кількість шарів клею КО-25	Характер руйнування*, %		Міцність при відриві при різних методах оброблення металевих поверхонь, МПа	
		Метод оброблення металевих поверхонь		оброблення металевих поверхонь, МПа	
		піскоструминний	шліфування	піскоструминний	шліфування
Без апрету	1 шар	ЗМ 30К70Г	ЗМ 70К30Г	3,20	2,86
	2 шари	ЗМ 20К80Г	ЗМ 60К40Г	4,27	3,96
1	2 шари	ЗМ 50К50Г	ЗМ 70К30Г	3,72	3,25
2	2 шари	ЗМ 50К50Г	ЗМ 60К40Г	4,20	3,59
3	1 шар	ЗМ 50К50Г	ЗМ 60К40Г	4,38	3,57
	2 шари	ЗМ 10К90Г	ЗМ 40К60Г	5,77	3,90
4	2 шари	ЗМ 60К40Г	ЗМ 70К30Г	3,56	3,70
5	2 шари	ЗМ 70К30Г	ЗМ 70К30Г	3,25	3,33
6	2 шари	ЗМ 70К30Г	ЗМ 70К30Г	3,69	3,20

гумової суміші шифру 7-1481 на основі СКЕП [12, 13] та визначали межу їх міцності при відриві за ГОСТ 209-75 (метод Б).

Вибір оптимальної хімічної будови кремнієорганічної частини апрету здійснювали з застосуванням розрахункового методу атомних інкрементів [14–16] за значеннями поверхневої енергії та параметра розчинності сполук ряду карбофункціональних олігомерних спиртів (КОС) на основі фенілтриетоксисилану загальної формули [17]: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si}(\text{OR}-\text{OH})_3$, де R – залишок олігомерного поліоксипропіленгліколю з молекулярною масою 200–1000, які синтезовані на кафедрі хімічної технології високомолекулярних сполук ДВНЗ УДХТУ.

На властивості КОС, одержаних переетерифікацією фенілтриетоксисилану поліоксипропіленгліколями, впливає кількість оксипропіленових ланцюгів в структурі вихідного олігодіо-

лу: при їх збільшенні знижується параметр розчинності симбатно збільшенню поверхневої енергії олігомеру (табл. 1), що обумовлено збільшенням ван-дер-ваальсового об'єму самого КОС. Їх висока реакційна здатність за відношенням до функціональних груп компонентів клеїв пов'язана з наявністю гідроксильних груп у невеликій кількості (1,62–6,74 мас. %).

Вибір розчинника для виготовлення апретів на основі КОС здійснювали з урахуванням параметра та критерію їх розчинності [14]: різниця параметрів розчинності олігомеру та розчинника не повинна бути більше, ніж $\pm 1,5$ (МДж/м³)^{0,5}. Цим вимогам відповідає етилацетат з параметром розчинності 18,56 (МДж/м³)^{0,5}, який широко застосовується в гумовому виробництві, має високу леткість за рахунок невисокої температури кипіння ($T_{\text{кин}}=77,1^\circ\text{C}$) [18]. Тому кремнієвмісні апрети використовували у вигляді

1,0 мас. % розчину КОС (номер із табл. 1) в етилацетаті. Вплив концентрації розчину КОС на товщину клейової плівки після сушіння в термостаті при 150°C протягом 1 год визначали за масою клейової плівки на металі.

Результати випробувань на відрив гумометалевих зразків та значення товщини клейової плівки на поверхні металу надано в табл. 2, 3.

Таблиця 3

Вплив концентрації апрету та способу оброблення поверхні сталі Ст.3 на товщину плівки

Концентрація розчину апрету № 3, мас. %	Товщина шару апрету №3 на поверхні Ст.3, мкм			
	піскоструминне оброблення		шліфування	
	1 шар	2 шари	1 шар	2 шари
0,5	3,82	4,40	2,49	3,93
1,0	9,40	12,90	7,80	8,17
2,0	17,26	21,80	17,15	17,87
5,0	24,07	26,34	22,16	25,73

Із отриманих даних (табл. 2) випливає, що при застосовуванні клейової композиції КО-25 у два шари найкращі результати за міцністю гумометалевих з'єднань досягаються при піскоструминному обробленні поверхні металу завдяки високій ефективності очищення поверхні при абразивному обробленні, збільшенню площі контакту; при цьому руйнування відбувається по масиву гуми – найслабшому шару гумометалевого з'єднання.

При використанні КОС з різною довжиною ланцюга найкращу міцність показують гумометалеві з'єднання, на які було нанесено кремнієвмісний апрет № 3 та 2 шари клейової композиції КО-25. При цьому нанесення одного шару клею недостатньо, так як поліізоціанат ПУМА витрачається на реакцію з гідроксильними групами КОС. Збільшення довжини ланцюга КОС призводить до зменшення міцності гумометалевих з'єднань за рахунок формування менш щільної просторової сітки клейового шару, і меншої концентрації уретанових груп, що пояснюється збільшенням характеру руйнування по клейовому шару.

Із даних табл. 3 випливає, що товщина шару апрету зі зростанням його концентрації збільшується при піскоструминному обробленні металу більшою мірою, ніж при застосуванні методу шліфування, внаслідок того, що при піскоструминному обробленні западини більш рівномірні та глибші. Оптимальною є концентрація апрету 1,0 мас. %, що забезпечує і необхідну мінімальну товщину одного шару для захисту поверхні металевих зразків після оброблення, і максимальну міцність гумометалевих з'єднань (5,77 МПа).

Висновки

Досліджено вплив молекулярної будови кремнієвмісних апретів на міцність кріплення гуми на основі СКЕП до сталі Ст.3 в процесі вулканізації і рекомендовано застосовувати кремнієвмісний апрету, що містить радикальний залишок поліоксипропіленгліколю з молекулярною масою 400.

Встановлено вплив порядку нанесення апрету та кількість покривних шарів клею на міцність гумометалевих з'єднань і рекомендовано застосовувати два шари покривного клею поверх шару апрету.

Виявлено більшу ефективність піскоструминного оброблення металеві поверхні в порівнянні зі шліфуванням на кріпленні гуми на основі СКЕП до сталі Ст.3 в процесі вулканізації.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ницашвили Г.А., Лакиза О.В. Адгезивы и клеевые композиции для крепления эластомеров в процессе вулканизации: тематический обзор. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991.–76 с.
2. Петрова А.П. Клеящие материалы. – М.: КиР, 2002. – 196 с.
3. Вильнав Ж.Ж. Клеевые соединения. – М.: Техносфера, 2007. – 384 с.
4. Акбаев И. Крепление резиновых смесей к металлу // Геотехнічна механіка: Міжвід. зб. наук. праць. – 2002. – Вып. 31. – С.180-193.
5. Поцус А.В. Клеи, адгезия, технология склеивания: пер. с англ. / Под ред. Г.В. Комарова. – СПб.: Профессия, 2007. – 376 с.
6. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы: наука и технология. – М.: Мир, 1991. – 485 с.
7. Притыкин Л.М., Кардашов Д.А., Вакула В.Л. Мономерные клеи. – М.: Химия, 1988. – 176 с.
8. Байерсдорф Д. Крепление резины к металлу с помощью связующих систем «Хемосил» // Каучук и резина. – 1996. – № 6. – С.3-7.
9. Технология резиновых изделий / Ю.О. Аверко-Антонович, Р.Я. Охотина, Н.А. Омельченко, Ю.Р. Эбич. – Л.: Химия, 1991. – 352 с.
10. Зибайло С.М. Влияние химического строения триизоцианатов на прочность крепления резин к металлу в процессе вулканизации // Геотехнічна механіка: Міжвід. зб. наук. праць. – 2012. – Вып.105. – С.202-205.
11. Корнев А.Е., Буканов А.М., Швердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. – М.: НППА „Истек”, 2009. – 504 с.
12. Зибайло С.М., Ебіч Ю.Р., Ємельянов Ю.В. Порівняльна оцінка експлуатаційних властивостей гумометалевих з'єднань на основі гум різної полярності // Геотехническая механика. – 2008. – Вып.75. – С.200-204.
13. Зибайло С.М. Залежність міцності гумометалевих

з'єднань від параметрів вулканізації гумових сумішей та структурування клейової композиції // *Вопр. хімії і хім. технології*. – 2012. – № 5. – С.84-88.

14. *Аскадский А.А., Матвеев Ю.И.* Химическое строение и физические свойства полимеров. – М.: Химия, 1983. – 248 с.

15. *Аскадский А.А.* Количественный анализ влияния химического строения на физические свойства полимеров // *Высокомолекулярные соединения*. – 1995. – Т.37Б. – № 2. – С.332-357.

16. *Аскадский А.А., Кондращенко В.И.* Компьютерное материаловедение полимеров. Т.1. Атомно-молекулярный уровень. – М.: Научный мир, 1999. – 544 с.

17. *Использование* молекулярного дизайна для оценки некоторых свойств кремнийсодержащих алкокси- и гидроксисоединений / Зыбайло С.Н., Эбич Ю.Р., Емельянов Ю.В., Кузьменко А.Н., Бут В.В., Кузьменко Н.Я. // *Вопр. хімії і хім. технології*. – 2007. – № 2. – С.143-148.

18. *Дринберг С.А., Ицко Э.Ф.* Растворители для лакокрасочных материалов. – Л.: Химия, 1986. – 208 с.

Надійшла до редакції 22.10.2013