

MIRKO T. GOJIĆ
MIODRAG V. STOJANOVIĆ

Vojnotehnički institut, Beograd

NAUČNI RAD

678+678.074+678.7+678.063:539.61

ISTRAŽIVANJE UTICAJA ADHEZIONIH PROMOTORA NA ADHEZIJU SPOJA VULKANIZAT/POCINKOVANI ČELIČNI KORD U PROIZVODIMA NA BAZI MEŠAVINE PRIRODNOG I 1,4 CIS-POLIBUTADIENSKOG KAUČUKA

Ispitivan je uticaj prisustva adhezionih promotora (Ni-stearata, rezorcinol-formaldehidne smole, heksametilentaamina i polimerizovanog sumpora) u elastomernim smešama na bazi mešavine prirodnog i 1,4 cis-polibutadienskog kaučuka u odnosu 80:20 na adheziju spoja vulkanizat/pocinkovani čelični kord. Za određivanje fizičko-mehaničkih svojstava vulkanizata pre i posle ubranog starenja korišćen je veliki broj standardnih metoda, a adhezija spoja vulkanizat/pocinkovani čelični kord je određivana tzv. H-testom, tj. izvlačenjem korda iz "vulkanizacionog bloka" i stepena obloženosti korda vulkanizatom. Rezultati ispitivanja su pokazali zavisnost fizičko mehaničkih svojstava i sile adhezije na spoju vulkanizata sa kordom od vrste i količine prisutnih adhezionih promotora u opitnim elastomernim smešama.

Sve složeniji tehnički zahtevi koji se postavljaju kako pri proizvodnji, tako i pri eksploataciji automobilskih i kamionskih pneumatika, pneumatika za teške građevinske i rudarske mašine ("damper" gume), specijalnih transportnih traka za prenos tereta na velike udaljenosti, creva visokog pritiska, kao i određenih gumeno-tehničkih proizvoda koji pripadaju sklopu motora savremenih putničkih vozila [1], usloveli su da se, kao i kod ostalih kompozitnih materijala, moraju primenjivati različite vrste sredstava za ojačanje (kordova). Razvojem specifičnih tehnologija prerađivanja vlakana, bilo je logično da se u navedenim proizvodima kordovi na bazi prirodnih vlakana (viskozni), zamene najpre sintetičkim (poliamidnim i poliestarskim), a zatim i čeličnim kordom (čelične žice) [2]. Bez obzira na veliki prodor superiornijih rešenja u poslednjim dekadama prošlog veka (primena vlakana na bazi aromatskog poliamida poznatog kao kevlar) [3], pocinkovani čelični kord u poslednje vreme predstavlja najviše primenjivano sredstvo za ojačanje u gumarskoj industriji. Vrlo povoljan balans tehničkih karakteristika proizvoda i cene koštanja sirovina još uvek ga čine dovoljno interesantnim, tako da se ulažu ne mali naponi na tehničkom poboljšanju kvaliteta adhezije spoja vulkanizat/čelični kord.

Vulkanizati ojačani čeličnim kordom, kao i svaki drugi kompozitni materijal, poseduju poželjna svojstva konstitutivnih elemenata. Vulkanizat na bazi mešavine prirodnog (NR) i 1,4 cis-polibutadienskog

(PB) kaučuka (približnog odnosa 80:20), punjen visoko aktivnim čađima poseduje čitav niz dobrih osobina [4]. Tako, recimo, ima visoka zatezna svojstva, veliku otpornost na cepanje i habanje, izvanredna dinamička svojstva (malo zagrevanje na Goodrich fleksometru, otpornost na pojavu naprslina, visoku elastičnost). Navedene osobine čine ga praktično nezamenljivim kada je u pitanju izrada svih vrsta gazećeg sloja teških pneumatika i gornje noseće obloge transportnih traka za prenos rasutog, najčešće abrazivnog materijala.

S druge strane, čelični kord daje kompozitnom materijalu potrebnu nosivost i krutost, uz uslov da je ostvaren i odgovarajući kvalitet adhezije spoja vulkanizat/čelični kord [5]. Jačina adhezije spoja vulkanizat/čelični kord ne sme da se menja pod dejstvom toplote, vlage, vodene pare, vrelih ulja itd., kao ni usled korozije čeličnog korda pod dejstvom vode i isparljivih agenasa u postupku vulkanizacije. U praksi se ovaj problem rešava primenom intermedijera (homogenizatora), odnosno komponenti takvog hemijskog sastava koje omogućavaju kompatibilnost vulkanizata sa čeličnim kordom [6]. Praktično, intermedijer povezuje dva raznorodna sistema u homogenu celinu. U najvećem broju slučajeva intermedijer sa sredstvom za ojačanje ostvaruje vezu preko dela molekula koji je kompatibilan sa njim. Drugi deo molekula, nekompatibilan sa sredstvom za ojačanje, sposoban je opet da se idealno poveže sa matricom, koju u ovom slučaju predstavlja elastomerni materijal.

Prvi postupci dobijanja kompozitnog materijala vulkanizat/čelični kord početkom prošlog veka, praktično su se svodili na direktno nanošenje elastomernog materijala na prethodno pripremljen (odmašćen)

Adresa autora: Mirko T Gojić, Vojnotehnički institut, Ratka Resanovića 1, Beograd

Rad primljen: Februar 28, 2007.

Rad prihvaćen: Jul 23, 2007.

kord. S obzirom da je proizvod izrađen na ovaj način bio veoma kratkog eksploatacionog veka zbog relativno brzog odvajanja vulkanizata od sloja čeličnog korda, ovaj postupak je zamenjen novim, efikasnijim, koji je obezbeđivao mnogo bolju, čvršću i dugotrajniju vezu vulkanizata sa kordom.

Kao jedan od prvih postupaka u tom smislu pominje se postupak zaštite čeličnog korda prevlakom mesinga [7]. Ovaj postupak je dugo korišćen, posebno u proizvodnji pneumatika, sve do kasnih šezdesetih godina prošlog veka, a danas se još uvek koristi u izradi brekera teških damper pneumatika. Postupak mesingovanja čeličnog korda bez obzira što obezbeđuje odličnu vezu sa vulkanizatom zamenjen je novim, zbog velikog udela u ceni proizvoda i ekstremne osetljivosti ostvarene veze od sastava elastomernih smeša.

Jedan od najnovijih i najboljih postupaka je nanošenje sloja čistog cinka, određene debljine i čistoće preko čeličnog korda, ili cinka sa malim dodacima nikla i kobalta i to iz rastopa.

Paralelno sa razvojem i primenom metalnih prevlaka za zaštitu čeličnog korda istraživači su radili i na razvoju novih elastomernih smeša i adhezivnih promotora [8], jer se pokazalo da oni znatno utiču na adheziju spoja vulkanizat/pocinkovani čelični kord.

Fenomen ostvarivanja dobre veze između gume i čeličnog korda bio je predmet brojnih istraživanja čiji je osnovni zaključak bio da je za dobru adheziju između ova dva materijala bitno formiranje sloja cinkosulfida. Naime, proučavanjem fenomena vezivanja elastomernog materijala sa pocinkovanim čeličnim kordom [9], utvrđeno je prisustvo adhezivnog kristalnog sloja ZnS po površini pocinkovanog čeličnog korda, koji nastaje reakcijom cinka sa površine korda i sumpora iz elastomerne smeše. Za ovaj formirani sloj ZnS vezuje se ZnO iz elastomerne smeše, uz stvaranje veze ZnS/ZnO, za koju je utvrđeno da poboljšava adheziju spoja.

U principu, zadovoljavajuća adhezija spoja vulkanizat/pocinkovani čelični kord može da se obezbedi većim sadržajem sumpora u elastomernim smešama, ali su istraživanja pokazala da u tom slučaju, u uslovima starenja vulkanizata, dolazi do slabljenja adhezije spoja zbog razaranja veze ZnS/ZnO. Razgradnja veze je indukovana elektrohemijским reakcijama koje se odvijaju na veoma kompleksan način, poznatim kao proces decinkifikacije pocinkovanog sloja korda. Ovaj proces oštećuje sloj kristalnog cinkosulfida, što ima za posledicu pogoršanje adhezivnih svojstava.

Radi sprečavanja razgradnje veze ZnS/ZnO tokom starenja, u elastomernu smešu se dodaju adhezivni promotori. Adhezivni promotori po svom sastavu predstavljaju kompleksne soli teških metala (Ni, B i Co) dispergovane u stearinu, naftenatima, akrilatima ili neopentilglikolu. Efikasnost ovih soli u kombinaciji

sa rezorcinol–formaldehidnim smolama i heksametilentaaminom je, pored održavanja pomenutih veza ZnS/ZnO, i u sprečavanju elektrohemijske korozije čeličnog korda, a to znači i obezbeđenje dobre adhezije spoja u uslovima eksploatacije [10].

U ovom radu ispitivan je uticaj dodavanja različitih promotora u elastomerne smeše na kvalitet ostvarene veze, odnosno adhezije spoja vulkanizat/pocinkovani vulkanizat/čelični čelični kord.

EKSPERIMENTALNI DEO

Opitne elastomerne smeše izrađene su na bazi mešavine prirodnog i 1,4 cis–polibutadienskog kaučuka, uz dodatak standardnih ingredijenata koji ulaze u sastav elastomernih materijala, kao i promotora za poboljšanje sile adhezije sa kordom.

Ispitivanje reoloških i vulkanizacionih svojstava opitnih smeša prethodno umešanih i homogenizovanih na laboratorijskom dvovaljku, vršena su pomoću vulkametra sa oscilujućim diskom na temperaturi 145 °C (T_0), dok su ostala svojstva: tvrdoća, zatezna svojstva, otpor prema cepanju i gustina vulkanizata određivani u skladu sa odgovarajućim standardizovanim metodama.

Adhezija spoja vulkanizat/pocinkovani vulkanizat/čelični čelični kord određivana je u skladu sa ASTM D 2229, tzv. H–testom.

Adhezija spoja ocenjivana je na bazi dva kriterijuma. Jedan od kriterijuma bila je sila koja je potrebna za izvlačenje čeličnog korda iz sredine vulkanizovanog bloka dimenzija 50x50x10 mm, i drugi, stepen obloženosti čeličnog korda vulkanizatom posle njegovog izvlačenja, izražen brojnim vrednostima od 1 do 4.

Ocenom 4 ocenjivani su kordovi koji su posle testa (izvlačenja) ostali potpuno obloženi vulkanizatom, što je odgovaralo veoma dobroj adheziji;

Ocenom 3 ocenjivani su kordovi koji su posle testa u visokom procentu ostali obloženi vulkanizatom, što je odgovaralo dobroj adheziji;

Ocenom 2 ocenjivani su kordovi koji su posle testa neznatno obloženi vulkanizatom, što je ukazivalo na lošu adheziju, i

Ocenom 1 ocenjivani su kordovi na kojima posle testa uopšte nije bilo vulkanizata, što je ukazivalo na veoma lošu adheziju.

Ubrzano starenje vulkanizata u vazduhu pri normalnoj i povećanoj relativnoj vlažnosti (RV) na povišenoj temperaturi vršeno je u klima komorama, dok su ispitivanja u 10% rastvoru NaCl izvođena potapanjem uzoraka u odgovarajućoj staklenoj posudi sa poklopcem.

Za ispitivanja izrađeno je 12 opitnih elastomernih smeša čiji su sastavi dati u tabeli 1. Sve opitne smeše punjene su srednje aktivnom čađi tipa N 550 i to sa 55 masenih delova u odnosu na 100 masenih delova kaučuka.

Tabela 1. Receptni sastavi opitnih elastomernih smeša na bazi mešavine NR/PB kaučuka

Table 1. The composition of experimental elastomer compounds based on mixture of NR/PB rubber

Sirovine	Oznaka opitnih smeša: SGM-											
	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
	Delovi mase											
S	80											
MR-5L(NR)	20											
BUNACIS(PB)	8											
ZnO	0,5											
Stearin	55											
N-550	4											
Solar 3	1											
Flektor H	2											
Santoflex 13	0,8											
Vulkacit DZ												
Renocure IC90	2	3	4	5	4	4	4	4	4	4	4	4
Ni-stearat					0,8	1,6	2,4	3,2	1,6	1,6	1,6	1,6
Cofil 11									1,0	1,5	2,0	2,5
Heksa K									0,83	1,25	1,66	2,07
Ukupno	173,3	174,3	175,3	176,3	176,1	176,9	177,7	178,5	178,7	179,6	180,5	181,4

U svim opitnim smešama, za vulkanizaciju je korišćen specijalni oblik sumpora, tzv. polimerizovani sumpor linearne strukture.

Kao što se vidi iz tabele 1, prve četiri opitne smeše na bazi mešavine NR/PB kaučuka, oznake SGM-01 do SGM-4 nisu posedovale dodatne adhezije promotore, već je u njima menjan samo sadržaj sumpora (Renocure IC 90) od 2 do 5 masenih delova na 100 masenih delova kaučuka, s ciljem da se ispita uticaj promene sadržaja sumpora na adheziju spoja vulkanizat/pocinkovani vulkanizat/čelični čelični kord.

U naredne četiri smeše, oznake SGM-05 do SGM-08, menjan je sadržaj Ni-stearata kao adhezionog promotora i to od 0,8 do 3,2 masenih delova na 100 masenih delova kaučuka, dok je u preostale četiri smeše, oznake SGM-09 do SGM-12, menjan sadržaj rezorcinol-formaldehidne smole (Cofil 11) i njenog umreživača heksametilentaetraamina (Heksa K), radi ispitivanja njihovog uticaja na adheziju spoja vulkanizat/pocinkovani vulkanizat/čelični čelični kord.

U svim opitnim smešama kao ubrzivač procesa vulkanizacije korišćen je sulfenamidni ubrzivač odloženog dejstva (Vulkacit DZ), koji obezbeđuje relativno dug period razlivanja elastomernog materijala pre početka procesa vulkanizacije. Ovakvi uslovi su neophodni, jer je reakcija stvaranja kristalnog adhezivnog sloja ZnS na površini korda spor proces i zahteva duže vreme.

REZULTATI I DISKUSIJA

Reološka i vulkanizaciona svojstva

Rezultati ispitivanja reoloških i vulkanizacionih svojstava opitnih smeša na bazi mešavine NR/PB kaučuka, najniži (M_L), najviši (M_H) i viskozitet pri optimalnom vremenu vulkanizacije (M_{90}), kao i skorč (t_{S2}) i optimalno vreme vulkanizacije (t_{90}), prikazani su u tabeli 2.

Tabela 2. Reološka i vulkanizaciona svojstva opitnih elastomernih smeša na bazi mešavine NR/PB kaučuka

Table 2. Rheological and vulcanization characteristics of experimental elastomer compounds based on mixture of NR/PB rubber

Oznaka opitne smeše	T_0 (°C)	M_L (daNm)	M_{90} (daNm)	M_H (daNm)	t_{S2} (min)	t_{90} (min)
SGM-01	145	6,8	23,2	25,0	11,75	34,25
SGM-02	145	7,0	28,5	32,0	10,59	36,00
SGM-03	145	6,0	32,1	35,5	10,25	38,00
SGM-04	145	7,0	33,1	36,0	8,50	37,75
SGM-05	145	5,5	38,8	42,5	6,00	23,75
SGM-06	145	5,0	37,4	41,0	5,50	18,25
SGM-07	145	5,5	36,6	40,0	5,00	17,25
SGM-08	145	4,5	36,0	39,5	5,50	15,00
SGM-09	145	4,5	45,5	50,0	5,25	22,30
SGM-10	145	4,5	45,9	50,5	5,00	23,00
SGM-11	145	4,0	47,2	52,0	5,00	23,50
SGM-12	145	4,5	48,2	53,0	4,25	23,25

Na osnovu vrednosti optimalnog vremena vulkanizacije (tabela 2) može se zapaziti njegova promena sa promenom sastava smeše. Naime, sa povećanjem količine sumpora u smeši opaža se trend porasta optimalnog vremena vulkanizacije (t_{90}), dok ga u isto vreme povećanje dodatka Ni-stearata uz zadržavanje konstantnog sadržaja sumpora u značajnoj meri skraćuje, što govori da Ni-stearat, osim što ima ulogu adhezionog promotora ima i ulogu ubrzivača procesa vulkanizacije. Za razliku od prethodna dva dodatka, promena sadržaja fenolne smola (u kombinaciji sa heksametilentaetraminom) gotovo da ne pokazuje nikakav uticaj na promenu optimalnog vremena vulkanizacije.

Fizičko mehanička svojstva

Rezultati ispitivanja fizičko mehaničkih svojstava vulkanizata opitnih smeša (sastavi dati u tabeli 1) prikazani su u tabeli 3. U tabeli 3 date su srednje vrednosti modula pri izduženju 300 % (σ_{300}), zatezne čvrstoće (σ_m), prekidnog izduženja (ϵ), tvrdoće po Shore-u, skala A (T), otpora prema cepanju (τ_u), i gustine (ρ). Ispitivanja fizičko mehaničkih svojstava vulkanizata opitnih smeša pre starenja vršena su na epruvetama čije su dimenzije propisane odgovarajućim standardima za svako ispitivano svojstvo. Priprema epruveta za ispitivanje vršena je postupkom vulkanizacije opitnih smeša u posebnom alatu, na temperaturi T_0 i optimalnom vremenu t_{90} uz isecanje folija vulkanizata nožem standardnih dimenzija. Vrednosti temperatura T_0 i vremena vulkanizacije t_{90} , za svaku opitnu smešu date su u tabeli 2. Pre ispitivanja epruvete su temperirane na sobnoj temperaturi u trajanju od najmanje 24 časa.

Tabela 3. Fizičko–mehanička svojstva vulkanizata opitnih smeša na bazi mešavine NR/PB kaučuka pre starenja
Table 3. Physico–mechanical characteristics of experimental elastomer compounds based on mixture of NR/PB rubber prior to aging

Oznaka opitne smeše	Svojstva					
	σ_{300} (MPa)	σ_m (MPa)	e (%)	T (HShA)	τ_u (N/mm)	ρ (g/cm ³)
SGM-01		13,3	433	57	26,4	1,20
SGM-02	11,5	17,8	442	62	36,5	–
SGM-03	13,8	19,7	392	65	45,9	–
SGM-04	15,1	19,9	367	62	39,1	–
SGM-05	17,9	17,9	300	70	43,6	–
SGM-06	15,2	16,0	325	71	46,5	–
SGM-07	13,4	16,3	358	71	35,7	–
SGM-08	14,8	18,0	383	71	35,7	–
SGM-09	18,4	18,9	342	74	53,7	–
SGM-10	19,5	19,6	310	76	44,0	–
SGM-11		18,9	275	76	40,8	–
SGM-12		19,5	275	76	47,0	–

Kao što se iz tabele 3 vidi, dodatak adhezionih promotora u elastomernu smešu ima uticaj na fizičko–mehanička svojstva vulkanizata. Vulkanizati sa dodatkom Ni–stearata pokazuju trend sniženja modula pri izduženju 300 i zatezne čvrstoće, povećanje prekidnog izduženja i tvrdoće, odnosno otpora prema cepanju, u odnosu na vulkanizate koji sadrže samo sumpor u količini od 4 masena udela. S druge strane, kod smeša sa konstantnim sadržajem sumpora od 4 masena dela i 1,6 masenih delova Ni–stearata, dodavanje fenolne smole u kombinaciji sa heksametiltraaminom dovodi do povećanja modula pri izduženju 300, održavanju zatezne čvrstoće na nivou vrednosti smeša bez Ni–stearata, smanjenja preki-

Tabela 4. Fizičko–mehanička svojstva vulkanizata opitnih smeša na bazi mešavine NR/ PB kaučuka posle starenja
Table 4. Physico–mechanical characteristics of experimental elastomer compounds based on mixture of NR/PB rubber after aging

Oznaka opitne smeše	Statis-tički parametri	Svojstva				
		σ_{300} (Mpa)	σ_m (Mpa)	e (%)	T (H ShA)	$\Delta \sigma_v$ (%)
SGM-01	n		3	3	3	
	\bar{X}		9,5	90	86	
	X_{max}	–	9,75	95	87	– 46
	X_{min}		9,21	85	85	
SGM-12	n		3	3	3	
	\bar{X}		9,2	55	90	
	X_{max}	–	9,31	60	91	– 43
	X_{min}		9,11	50	89	

\bar{X} – srednja vrednost n broja epruveta

dnog izduženja, povećanja tvrdoće i povećanja otpora prema cepanju. Iz prikazanih rezultata evidentan je uticaj svakih od promotora na fizičko mehanička svojstva vulkanizata u ispitivanim odnosima.

Rezultati ispitivanja uticaja starenja vulkanizata na promenu fizičko mehaničkih svojstava prikazani su u tabeli 4. Za ova ispitivanja odabrani su vulkanizati izrađeni od dve smeše: jedna bez adhezionih promotora sa oznakom SGM-01 (tabela 1), i druga sa adhezionim promotorima oznake SGM-12 (tabela 1).

Ubrzano starenje sprovedeno je u atmosferi toplog vazduha na temperaturi od 85°C u trajanju od 10 dana.

Upoređujući vrednosti fizičko mehaničkih svojstava ispitanih vulkanizata opitnih smeša pre i posle ubrzanog starenja, zapaža se pad zatezne čvrstoće i prekidnog izduženja kod obe ispitane smeše posle starenja, odnosno povećanje vrednosti tvrdoće. Ove promenu su u saglasnosti sa literaturnim podacima, s obzirom na prisustvo velikog broja dvostrukih veza u lancima prirodnog i polibutadienskog elastomera (NR i PB), koje su podložne destrukciji pod dejstvom kiseonika na povišenoj temperaturi u struji vazduha.

Adhezija spoja vulkanizat/pocinkovani vulkanizat/čelični čelični kord

Adhezija spoja vulkanizat/pocinkovani vulkanizat/čelični čelični kord, kao i stepen obloženosti korda vulkanizatom posle njegovog izvlačenja iz bloka zavisno od koncentracije sumpora, Ni–stearata i rezorcinol–formaldehidne smole, dati su u tabelama od 5 do 8.

Na slikama od 1 do 3 prikazana je grafički zavisnost adhezije spoja od masenog udela sumpora, Ni–stearata i rezorcinol–formaldehidne smole na sto delova kaučuka, pre i posle starenja i posle ispitivanja u 10% rastvoru NaCl.

Rezultati ispitivanja uticaja koncentracije sumpora na silu adhezije (slika 1) pokazali su da prome-

Tabela 5. Sile izvlačenja korda i adhezije spoja vulkanizat/pocinkovani vulkanizat/čelični čelični kord opitnih smeša na bazi mešavine NR/PB kaučuka pre starenja

Table 5. Cord pulling-out forces and adhesion of vulcanizate/zinc coated steel cord bond for experimental elastomer compounds based on mixture of NR/PB rubber prior aging

Oznaka opitne smeše	Srednja vrednost	Svojstva		
		Sila izvlačenja korda (N/5cm)	Adhezija spoja (daN/cm)	Stepen obloženosti korda vulkanizatom
SGM-01	\bar{X}	68	13,6	1
SGM-02	\bar{X}	67	13,0	1
SGM-03	\bar{X}	67	13,4	1
SGM-04	\bar{X}	61	12,2	1
SGM-05	\bar{X}	226	45,2	3
SGM-06	\bar{X}	228	45,6	3
SGM-07	\bar{X}	110	22,0	0
SGM-08	\bar{X}	86	17,2	1
SGM-09	\bar{X}	315	63,0	4
SGM-10	\bar{X}	297	59,4	4
SGM-11	\bar{X}	312	62,4	4
SGM-12	\bar{X}	318	63,6	4

Tabela 6. Sile izvlačenja korda i adhezija spoja vulkanizat/pocinkovani vulkanizat/čelični čelični kord opitnih smeša na bazi mešavine NR/PB kaučuka posle starenja u atmosferi vazduha na 85 °C u trajanju 10 dana

Table 6. Cord pulling-out forces and bond adhesion of vulcanizate/zinc coated steel cord for experimental elastomer compounds based on mixture of NR/PB rubber after 10 days aging in air on 85 °C

Oznaka opitne smeše	Srednja vrednost	Svojstva		
		Sila izvlačenja korda (N/5cm)	Adhezija spoja (daN/cm)	Stepen obloženosti korda vulkanizatom
SGM-01	\bar{X}	61	12,2	1
SGM-02	\bar{X}	65	13,0	1
SGM-03	\bar{X}	71	14,2	1
SGM-04	\bar{X}	69	13,8	1
SGM-05	\bar{X}	231	46,2	2
SGM-06	\bar{X}	195	39,0	3
SGM-07	\bar{X}	108	21,6	3
SGM-08	\bar{X}	84	16,8	2
SGM-09	\bar{X}	320	64,0	4
SGM-10	\bar{X}	323	64,6	4
SGM-11	\bar{X}	326	65,2	4
SGM-12	\bar{X}	320	64,0	4

Tabela 7. Sile izvlačenja korda i adhezija spoja vulkanizat/pocinkovani vulkanizat/čelični čelični kord opitnih smeša na bazi mešavine NR/PB kaučuka posle starenja u atmosferi vazduha na 85 °C i RV 95% u trajanju 10 dana

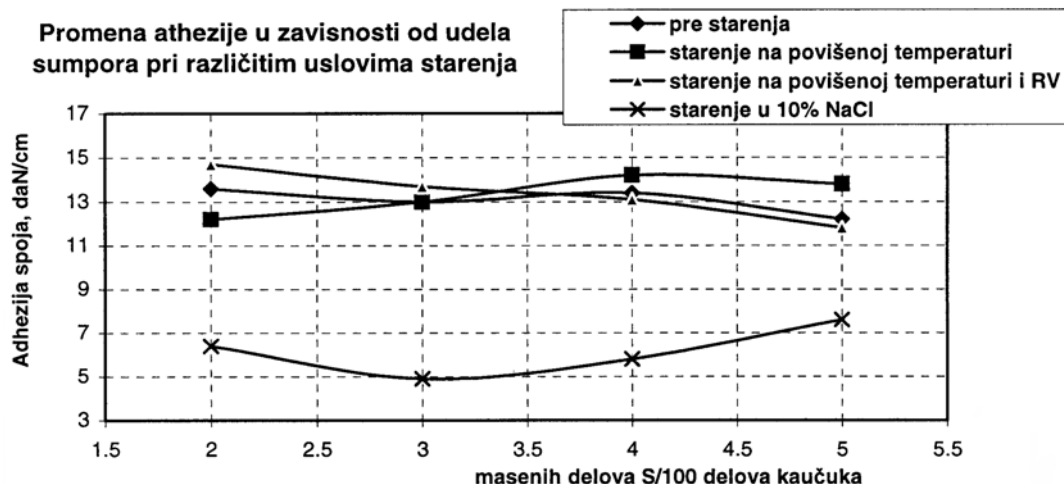
Table 7. Cord pulling-out forces and bond adhesion of vulcanizate/zinc coated steel cord for experimental elastomer compounds based on mixture of NR/PB rubber after 10 days aging in air at 85 °C and RH 95%

Oznaka opitne smeše	Srednja vrednost	Svojstva		
		Sila izvlačenja žice (N/5cm)	Adhezija spoja (daN/cm)	Stepen obloženosti korda vulkanizatom
SGM-01	\bar{X}	73,6	14,7	1
SGM-02	\bar{X}	68,3	13,7	1
SGM-03	\bar{X}	65,6	13,1	1
SGM-04	\bar{X}	59,0	11,8	1
SGM-05	\bar{X}	228,0	45,6	2
SGM-06	\bar{X}	224,3	44,9	3
SGM-07	\bar{X}	98,3	19,7	2
SGM-08	\bar{X}	89,3	17,9	2
SGM-09	\bar{X}	331,0	66,2	4
SGM-10	\bar{X}	325,0	65,0	4
SGM-11	\bar{X}	296,3	59,3	4
SGM-12	\bar{X}	329,3	65,9	4

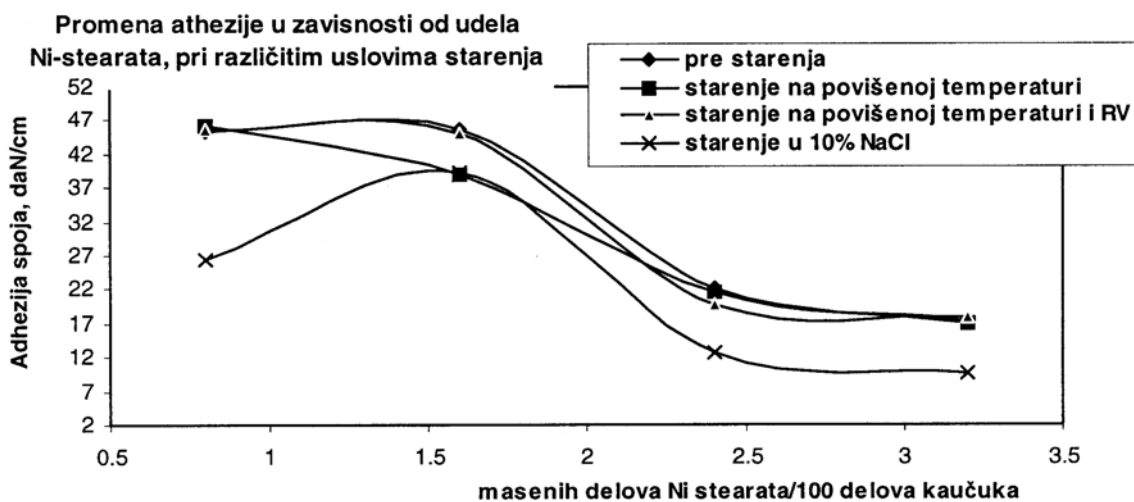
Tabela 8. Sile izvlačenja korda i adhezija spoja vulkanizat/pocinkovani vulkanizat/čelični čelični kord opitnih smeša na bazi mešavine NR/PB kaučuka posle ispitivanja u 10% NaCl u trajanju 21 dan na 25 °C

Table 8. Cord pulling-out forces and bond adhesion of vulcanizate/zinc coated steel cord for experimental elastomer compounds based on mixture of NR/PB rubber dipped in 10% NaCl for 21 day at 25 °C

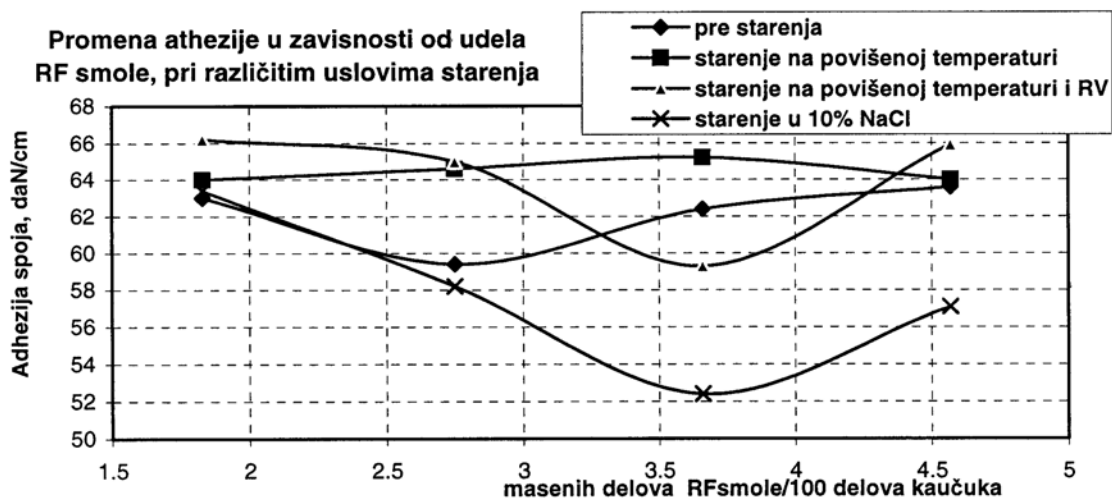
Oznaka opitne smeše	Srednja vrednost	Svojstva		
		Sila izvlačenja žice (N/5cm)	Adhezija spoja (daN/cm)	Stepen obloženosti korda vulkanizatom
SGM-01	\bar{X}	32,0	6,4	1
SGM-02	\bar{X}	24,8	4,96	1
SGM-03	\bar{X}	29,0	5,8	1
SGM-04	\bar{X}	38,0	7,6	1
SGM-05	\bar{X}	131,8	26,3	1
SGM-06	\bar{X}	195,5	39,1	2
SGM-07	\bar{X}	63,3	12,7	2
SGM-08	\bar{X}	47,8	9,6	2
SGM-09	\bar{X}	317,0	63,4	3
SGM-10	\bar{X}	291,6	58,2	3
SGM-11	\bar{X}	262,0	52,4	3
SGM-12	\bar{X}	285,5	57,1	3



Slika 1. Uticaj udela sumpora u kaučuku na adheziju spoja vulkanizat/pocinkovani vulkanizat/čelični čelični kord
 Figure 1. Influence of the sulphur content in rubber on bond adhesion vulcanizate/zinc coated steel cord



Slika 2. Uticaj udela Ni-stearata u kaučuku na adheziju spoja vulkanizat/pocinkovani vulkanizat/čelični čelični kord
 Figure 2. Influence of the Ni-stearate in rubber on bond adhesion vulcanizate/zinc coated steel cord



Slika 3. Uticaj udela rezorcinol-formaldehidne smole u kaučuku na adheziju spoja vulkanizat/pocinkovani vulkanizat/čelični čelični kord
 Figure 3. Influence of the resorcinol-formaldehyde resin in rubber on bond adhesion vulcanizate / zinc coated steel cord

na koncentracije sumpora od 2 do 5 masenih udela na 100 delova kaučuka nema neki veliki uticaj na promenu adhezije spoja vulkanizat/pocinkovani vulkanizat/čelični čelični kord. Isto tako, a što se sa slike jasno vidi, vrednosti adhezije spoja bitno se ne menjaju i za vreme starenja uzoraka pod različitim uslovima. Međutim, evidentan je uticaj NaCl na adheziju spoja, jer se pokazalo da ona opadne za oko polovinu u odnosu na vrednosti pre starenja i posle starenja uzoraka.

Sa druge strane, dodatkom Ni–stearata kao jednog od adhezionog promotora (slika 2) u koncentraciji od 0,8 do 1,6 masenih udela na 100 delova kaučuka, pri konstantnoj koncentraciji sumpora (4 masena udela), adhezija spoja se povećava približno za tri puta, bez obzira da li se radi o nestarenim, starenim ili uzorcima ispitivanim u 10% NaCl. Povećanjem koncentracije Ni–stearata iznad 1,6 masenih udela (ispitivane koncentracije od 2,4 do 3,2) adhezija spoja opada, kao i stepen obloženosti korda vulkanizatom, što se objašnjava skraćanjem vremena vulkanizacije, i nemogućnosti potpunog formiranja kristalnog adhezivnog sloja ZnS–ZnO, koji utiče na poboljšavanje adhezije spoja. No bez obzira na njen pad, ona je još uvek veća u poređenju sa smešama bez Ni–stearata.

Kada se smešama pored Ni–stearata doda rezorcinol–formaldehidna smola u kombinaciji sa heksametilentaaminom, adhezija spoja postaje još bolja (slika 3), na šta ukazuje i stepen obloženosti korda koji dostiže ocenu 4.

Kod svih uzoraka ispitivanih u 10% NaCl opaža se trend smanjenja adhezije spoja, premda je stepen obloženosti korda vulkanizatom ostao dovoljno visok, posebno kada su u pitanju vulkanizati koji su u sebi pored Ni–stearata sadržali još i rezorcil–formaldehidnu smolu.

Smanjenje sile adhezije na spoju vulkanizat/pocinkovani vulkanizat/čelični čelični kord pri ispitivanju u 10% NaCl može se objasniti elektrohemijskim rastvaranjem formiranog kristalnog adhezivnog sloja ZnS pod dejstvom natrijum hlorida.

Prisustvo nikla u adhezivnom sloju ZnS–ZnO stabilizuje film cinksulfida i ne dozvoljava njegovo rastvaranje u uslovima agresivnog delovanja rastvora natrijum hlorida.

ZAKLJUČCI

Sprovedena ispitivanja su pokazala zavisnost oloških i vulkanizacionih svojstava opitnih elastomernih smeša na bazi prirodnog i 1,4 cis–polibutadienskog kaučuka od količine sumpora, vrste i količine adhezionih promotera u njima. Takođe, istu zavi-

snost pokazala su i fizičko mehanička svojstva vulkanizata opitnih smeša pre i posle ubrzanog starenja.

Dodatak adhezionih promotera u opitnim elastomernim smešama značajno utiče na veličinu sile izvlačenja korda iz vulkanizata, adheziju spoja vulkanizata sa kordom i stepen pokrivenosti korda vulkanizatom.

Adhezija spoja vulkanizata sa kordom se poboljšava dodatkom Ni–stearata u količini do 1,6 masenih delova na 100 masenih delova elastomerne smeše. Iznad ove količine adhezija spoja se pogoršava u znatnoj meri. Prisustvo rezorcinol–formaldehidne smole sa heksametilentaaminom, pored Ni–stearata, u elastomernim smešama, adhezija spoja vulkanizata sa kordom se još više poboljšava.

Povišena temperatura i RV neznatno utiču na promenu adhezije spoja vulkanizata sa kordom, dok je uticaj 10% rastvora NaCl znatno izraženiji.

Ni–stearat i rezorcinol–formaldehidna smola sa heksametilentaaminom sa jedne strane značajno poboljšavaju adheziju spoja, ali sa druge strane imaju i značajan uticaj na skorč (t_{s2}), zbog čega treba obratiti pažnju na proces vulkanizacije.

LITERATURA

- [1] H.H.W. Feijen, Polyester and aramid new generations to come, German Rubber Conference, – Summaries, Nurnberg, July 1988.
- [2] L. Bourgois, New steel cord developments for the radial tire of tomorrow, German Rubber Conference – Summaries, Nurnberg, July 1988.
- [3] R.D. van der Berg, Aramid and polyester as reinforcement in mechanical rubber goods, Enka info Industrial Fibres, 2003.
- [4] P.P. Chattaraj, A.K. Chandra, Effect of post vulcanization stabilizers on NR/PB based compounds, Kautschuk und Gummi Kunststoffe **44** 6(1991)
- [5] W. Diem, Composites replacing steel applications, AutoTehnology **2** (2002) 40.
- [6] M.S. Sillars, Homogenisator–harze in der gummi industrie, Kautschuk und Gumi Kunststoffe **43** (5) (1990) 412.
- [7] J. Giridhar, J.H. Golden, Review of recent advances in bonding rubber to steel tire cords, Kautschuk und Gumi Kunststoffe **44** (4) (1991) 348.
- [8] P.E.R. Tate, Maximize steel cord adhesion using a system of cobalt and resorcinol/for–maldehyde resin, Rubber World, april (1985) 37.
- [9] E. Popov, V. Saharova, G. Salych, Promoting adhesion of rubber to steel cord, International Rubber committee – RUBBER 89, 47 (E27).
- [10] M. Pieroth, R. Schubert, Esters of boric acid offering a great flexibility for cobalt bonding systems, Kautschuk und gummi kunststoffe **43** (5) (1990) 385.

SUMMARY

THE INVESTIGATION OF INFLUENCE OF ADHESION PROMOTERS ON ADHESION BOND BETWEEN VULCANISATE AND ZINC COATED STEEL CORD IN PRODUCTS BASED ON MIXTURES OF NATURAL AND 1,4-cis-POLYBUTADIENE RUBBER

(Scientific paper)

Mirko T. Gojić, Miodrag V. Stojanović
Military Technical Institute, Belgrade

The mixtures of elastomer compounds based on natural and 1,4-cis-polybutadiene rubber of 80:20 ratio, were used for the investigation of adhesion promoters influence on adhesion of vulcanisate to steel cord. Ni-stearate and resorsynol-formaldehyde resin combined with hexamethylenetetramine in various mass ratios were included as adhesion promoters. Elastomer mixtures were prepared using a laboratory double mill, and the rheological and vulcanization characteristics were examined on a vulcameter provided with an oscillating disc, a higher temperature of 145 °C. The crosslinking of the mixture was carried out by press, at a temperature of 145 °C and specific pressure of 40 bar, in period of 45 minutes. A wide number of standardized methods for physical mechanical characterization of vulcanization prior and after accelerated aging were used. The adhesion of vulcanizate bond with zinc coated steel cord was determined according to the so called H-test, by measuring the pulling-out force of the cord from the vulcanized block, and the degree of coverage of cord with vulcanizate after separation. The results of examinations show significant dependence of physico-mechanical characteristics and adhesion forces on the type and amount of used adhesion promoters in experimental elastomer mixtures.

Key words: Polymers • Elastomers • Natural rubber • Synthetic cis-polybutadiene rubber • Vulcanized • Adhesion promoters • Adhesion of vulcanizate/zinc coated steel cord bond •

Ključne reči: Polimeri • Lastomeri • Prirodni kaučuk • Sintetički cis-polibutadienski kaučuk • Vulkanizat • Adhezioni promotori • Adhezija spoja vulkanizat/pocinkovani vulkanizat/čelični čelični kord •