

УДК 620:18.198.22+699.017

Исследование адгезии вулканизатов СКН к латуни и ее компонентам

С. Н. Седлярова

1. Введение

Широкое распространение резиновых изделий, армированных металлом, сдерживается недостаточной адгезией (адгезионной прочностью – АП) соединений резины с металлической подложкой. Наиболее эффективным методом увеличения АП по-прежнему остается крепление серных вулканизатов через слой латунного покрытия, нанесенного на поверхность армирующего элемента [1]. Несмотря на большое количество проведенных исследований [например, 1-5] формирование адгезионной связи резины с латуной вызывает не только технологический, но и научный интерес. В центре внимания, по-прежнему, находится вопрос об участии серы в развитии объемных и межфазных физико-химических превращений и оценке влияния этих превращений на АП соединений вулканизатов с латуной. Считается, что высокая АП может быть достигнута лишь при оптимальном сочетании скоростей взаимодействия каучука с серой и сульфидирования латунной подложки. Подтверждением этому служит, например, то, что эффект увеличения АП достигается лишь при определенных составах резиновой смеси и латуни [6]. В работах Ван Ойя [3-5] подробно исследуется механизм сульфидирования латуни. Показано, что сульфидированный слой на поверхности латуни представляет собой зерна сульфида меди с включениями сульфида цинка. По-видимому, эти зерна при формировании адгезионного контакта прорастают в слой вулканизата, обеспечивая высокую АП за счет механического соединения резины и подложки.

В установлении механизма адгезионного взаимодействия резины с латуной наибольшую сложность представляет выявление роли компонентов латуни (медь и цинк) в обеспечении высокой АП соединений. На наш взгляд, к решению этой проблемы можно приблизиться при сопоставлении адгезионных свойств соединений на основе латуни с адгезионными свойствами соединений на основе однокомпонентных подложек из меди и цинка.

2. Методика исследований

2.1. Материалы и образцы для исследований. В экспериментах использовали промышленную резиновую смесь на основе бутадиен-нитрильного каучука (ТУ 38-005-1166-73. Россия), а также простейшие модельные смеси, приготовленные на базе каучука СКН-18. Смеси готовили путем добавления в раствор каучука в бензоле различных концентраций сшивающего вещества – серы (ГОСТ 127-76). В качестве металлических подложек использовали фольги из латуни Л 62 (ГОСТ 2208-75), меди М1 (ГОСТ 5638-750) и цинка (ГОСТ 18846-73). Подложки перед нанесением резиновых смесей шлифовали абразивной шкуркой. Адгезионные соединения получали путем нанесения на подложку слоя резиновой смеси с последующей вулканизацией полученного покрытия в прессе. Затем образцы извлекали из пресса, охлаждали до комнатной температуры и использовали в исследованиях.

2.2. Методы испытания образцов. АП оценивали сопротивлением отслаиванию металлической фольги от пленки вулканизата. Отслаивание производили под углом 180° С при скорости 90 мм/мин. С целью выявления роли сульфидирования в изменении АП были проведены отдельные эксперименты, в которых до формирования адгезионных соединений производили сульфидирование поверхностного слоя подложки. Металлические фольги сульфидировали эмульгированной в бензоле серой (концентрация 4 масс. %); для чего образцы

фольги выдерживали в растворителе, нагретом до требуемой температуры. Кинетику формирования сульфидной пленки оценивали гравиметрическим методом, используя для этого аналитические весы.

Наряду с АП определяли показатели сшивки вулканизата: содержание нерастворимой фракции и степень набухания. Величину нерастворимой фракции оценивали процентным содержанием нерастворимого остатка, выделяемого после 2-х часового кипячения образца вулканизата в бензоле. Степень набухания образцов характеризовали процентным содержанием поглощенного вулканизатом четыреххлористого углерода (продолжительность выдержки – 24 часа, температура комнатная).

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

3.1. Влияние серы. На рисунке 1 представлены данные по изменению АП и степени набухания каучука и его смесей с серой от продолжительности термообработки их в контакте с латунью.

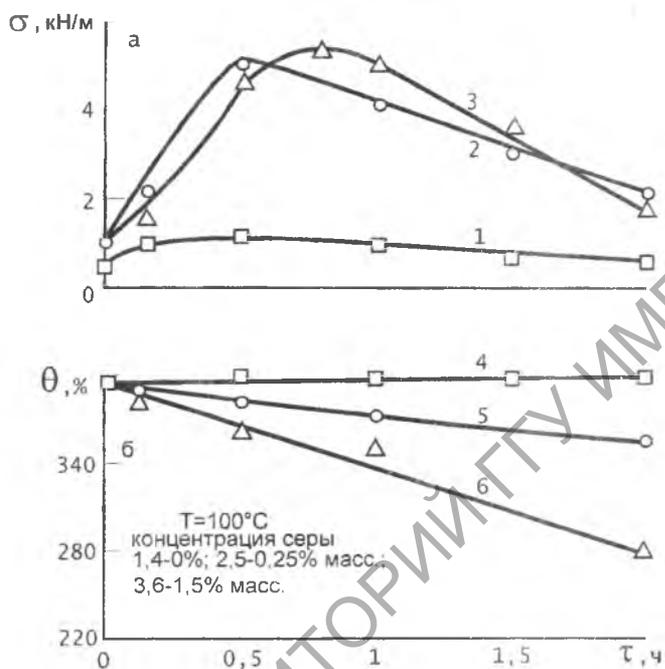


Рисунок 1 – Зависимость АП (σ) и степени набухания (θ) от продолжительности термообработки (τ) СКН-18 (1, 4) и его смесей с серой (2, 3, 5, 6) на поверхности латуни. Концентрация серы (масс. %): 0,25 (2, 5), 1,5 (3, 6).

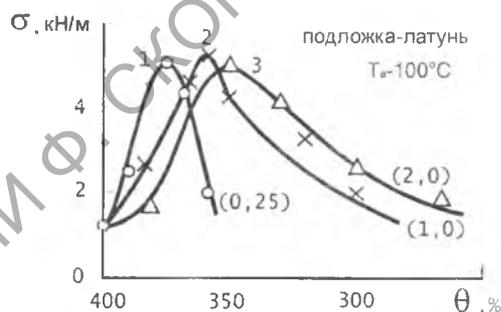


Рисунок 2 – Зависимость АП (σ) соединений модельных смесей с латунью от степени набухания (θ) вулканизата. Содержание серы (масс. %): 0,25 (1), 1,0 (2), 2,0 (3).

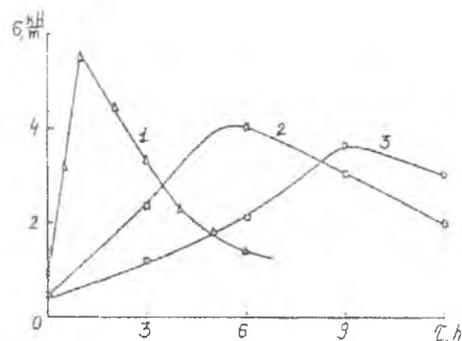


Рисунок 3 – Зависимость АП (σ) соединений с латунью модельной смеси (1) и двухслойных покрытий на базе этой смеси и СКН-18 (2, 3) от продолжительности термообработки (τ) (концентрация серы в смеси – 2 масс. %); толщина подслоя 0,5 мм (2), 1,0 мм (3).

СКН-18, не содержащий серы, при термообработке не сшивается и зависимость адгезии от времени контактирования каучука с латунью проходит через слабо выраженный максимум (рис. 1, кривые 1, 4) с относительно низким абсолютным значением АП ($1,0 \div 1,2$ кН/м). При введении в каучук серы происходит его сшивка, которая проявляется в снижении

степени набухания вулканизата (рис. 1, кривые 5, 6). Как и ожидалось, для смеси каучука с серой характерно резкое увеличение АП в ходе вулканизации каучука (рис. 1, кривые 2, 3). Максимально достигаемые значения АП в данном случае составляют 5-6 кН/м. В исследованном диапазоне концентраций сшивающего агента (0,25 – 2% масс.) его содержание слабо изменяет максимальные значения АП.

С ростом концентрации серы максимум на кинетической зависимости АП несколько смещается в область более высоких продолжительностей вулканизации смеси в контакте с латуnią (рис. 1, кривые 2, 3), хотя при этом скорость сшивки каучука увеличивается (рис. 1, кривые 5, 6). Это позволяет предположить, что рост АП соединений с латуnią непосредственно не связан со сшивкой каучука в объеме вулканизата.

На рис. 2 представлены данные по адгезии модельных смесей каучука к латуни, перестроенные в зависимости с осями координат: степень набухания вулканизата – АП. Как видно, с ростом концентрации сшивающего агента в смеси максимум АП реализуется при более глубокой объемной сшивке вулканизата. Отсюда можно предположить, что определяющее влияние на АП оказывает продолжительность сульфидирования латуниной подложки, которая возрастает с ростом содержания серы в смеси.

Этот вывод подтверждают результаты следующего эксперимента. На поверхность латуниной подложки наносили слой немодифицированного серой СКН-18, поверх которого высаждали пленку смеси каучука с серой (концентрация серы 2 масс. %). Таким образом, формировали двухслойное покрытие, в котором верхний сшивающийся слой каучука был отделен от подложки подслоем из каучука, не содержащего агента вулканизации. Оказалось, что для такого рода покрытий на зависимости АП от продолжительности термообработки наблюдается достаточно интенсивный максимум (рис. 3, кривые 2, 3). С ростом толщины подслоя максимум смещается в область больших длительностей термообработки, при этом абсолютные значения его несколько снижаются (рис. 3). Очевидно, что в формировании адгезионной связи покрытия с подложкой участвует сера, диффундирующая через подслой СКН-18 в зону адгезионного контакта. Чем толще подслой, тем больше времени требуется для переноса серы в эту зону и тем большее ее количество расходуется на сшивку каучука. В результате, с увеличением толщины подслоя эффект влияния серы на АП ослабевает. При достаточно большой толщине подслоя АП двухслойных покрытий перестает отличаться от значений АП соединений невулканизуемого каучука с латуниной подложкой (рис. 1, кривая 1).

3.2. Влияние природы подложки. На рисунке 4 сопоставлены данные по влиянию продолжительности вулканизации на АП соединений модельной смеси (концентрация серы 2 масс. %) с латуnią и однокомпонентными подложками: медью и цинком. Как видно, при выбранной температуре вулканизации (130°C) значения АП соединений вулканизата с латуnią на всех стадиях вулканизационного процесса превосходят АП соединений на основе меди и цинка (рис. 4, кривые 1-3). Аналогичный результат был получен для адгезионных соединений на основе многокомпонентной промышленной резиновой смеси (рис. 4, кривые 4-6). На зависимости АП соединений резины с латуnią в данном случае также наблюдается резко выраженный максимум с абсолютным значением в пределах 5-6 кН/м. После длительной вулканизации резиновой смеси в контакте с латуnią АП стабилизируется на уровне 0,8 кН/м. В этих же условиях значения АП соединений на основе цинка и меди не превышают 0,5-0,3 кН/м соответственно. Таким образом, для соединений латуни с серными вулканизатами характерно аномальное увеличение АП, значительно превышающее значения АП соединений на основе компонентов латуни: меди и цинка.

Эффект аномального увеличения АП соединений резины с латуnią реализуется только в определенном диапазоне температур вулканизации. На рис. 5 представлены данные по влиянию температуры вулканизации на АП соединений латуни и ее компонентов с промышленной резиновой смесью (продолжительность вулканизации постоянная). Температурный интервал, в котором проявляется аномальное увеличение АП соединений резины с латуnią, составляет около 50°C (с верхней границей 130°C). В пределах этого интервала зависимость АП от температуры проходит через максимум, интенсивность которого при длительной вулканизации снижается (рис. 5, кривые 2, 5). Для соединений резины с однокомпонентными

подложками (медью и цинком) на аналогичных зависимостях максимумы отсутствуют – наблюдается лишь медленное нарастание АП (рис. 5, кривые 1, 3, 4, 6). При температурах вулканизации, выходящих за границы указанного температурного интервала, эффект аномального увеличения АП соединений резины с латунью отсутствует. Кинетические зависимости АП, в данном случае, располагаются между аналогичными зависимостями для соединений на основе меди и цинка (рис. 6), то есть значения АП являются аддитивными. Таким образом, эффект аномального увеличения АП в соединениях резины с латунью реализуется только в определенном интервале температур вулканизации резины, при этом наиболее сильно он проявляется на начальной стадии процесса сшивки вулканизата (рис. 5, кривые 2, 5).

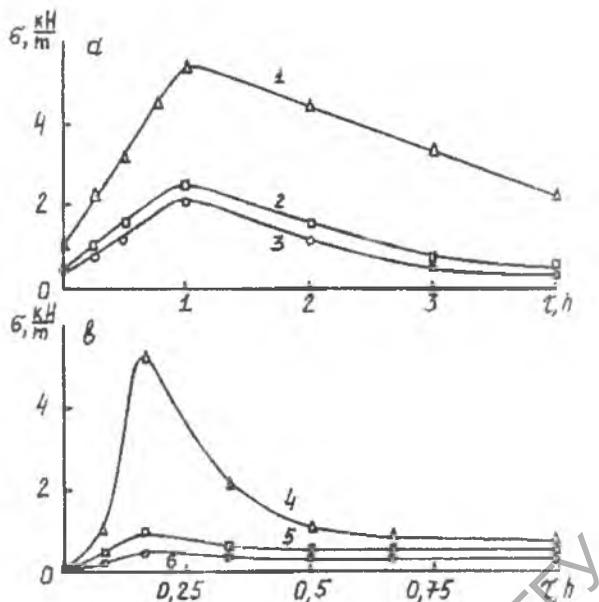


Рисунок 4 – Зависимость АП (σ) соединений модельной смеси (концентрация серы – 2 масс. %) (а) и промышленной резиновой смеси (в) с латунью (1, 4) и ее компонентами: медью (3, 6) и цинком (2, 5) от продолжительности вулканизации (τ).

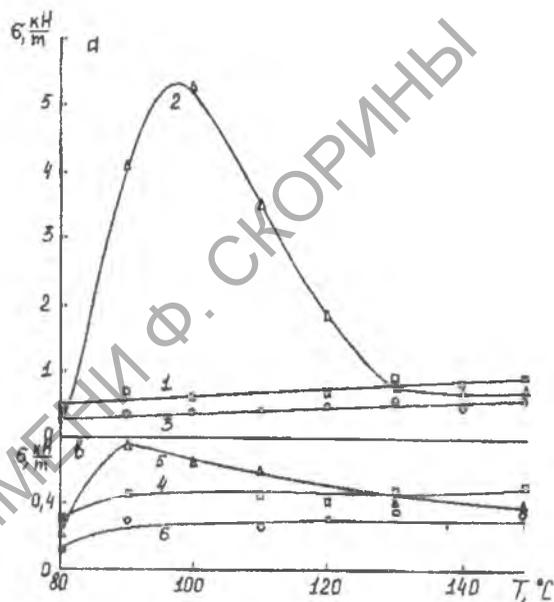


Рисунок 5 – Зависимость АП (σ) соединений промышленной резиновой смеси с латунью (2, 5) и ее компонентами: медью (3, 6) и цинком (1, 4) от температуры вулканизации (T). Продолжительность вулканизации: 10 мин (а), 60 мин (в).

Природа металлической подложки оказывает влияние не только на АП соединений, но и кинетику вулканизации каучука. На рис. 7 (кривые 6-11) представлены данные по изменению показателей сшивки пленок простейших смесей каучука с серой (концентрация 2 масс. %), вулканизуемых в контакте с различными подложками. Как видно, природа металла, в первую очередь, сказывается на изменении степени набухания вулканизата: наиболее быстро набухание уменьшается в пленках на латуни, наиболее медленно – в пленках на цинке (рис. 7, кривые 6, 8). По своей активности к изменению этого показателя медная подложка занимает промежуточное положение между латунной и цинковой (рис. 7, кривая 7). Что касается другого показателя сшивки – содержания нерастворимой фракции, то здесь влияние природы металлической подложки начинает проявляться лишь при глубокой степени вулканизации смеси. Так, начальные участки кинетических зависимостей по накоплению нерастворимой фракции в смесях, вулканизуемых в контакте с различными подложками, практически совпадают (рис. 7, кривые 9-11). Расхождение зависимостей имеет место при значениях нерастворимой фракции, превышающих 50%, при этом данные по нерастворимой фракции подтверждают приведенный выше ряд активности металлических подложек к сшивке каучуковых смесей. Таким образом, при оценке влияния подложки на сшивку каучука, результаты испытаний по набуханию образцов являются более чувствительными. Это объясняется тем, что поглощение диффузанта (четырёххлористый углерод) вулканизатом, в первую

очередь, зависит от густоты пространственной сшивки в поверхностном слое образца. то есть в том слое, который при вулканизации контактировал с металлической подложкой.

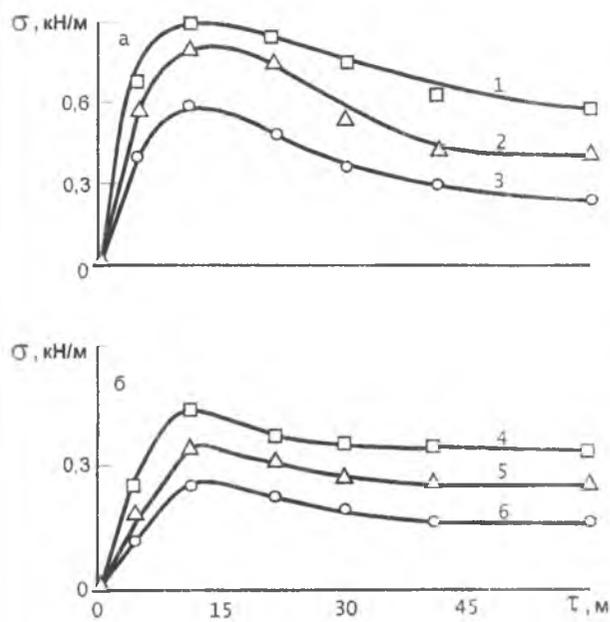


Рисунок 6 – Зависимость АД (σ) соединений промышленной резиной смеси ИРП-1078 с латунью (2, 5) и ее компонентами (медью (3, 6) и цинком (1, 4)) от продолжительности вулканизации (τ). Температура вулканизации: а – 150°C, б – 80°C.

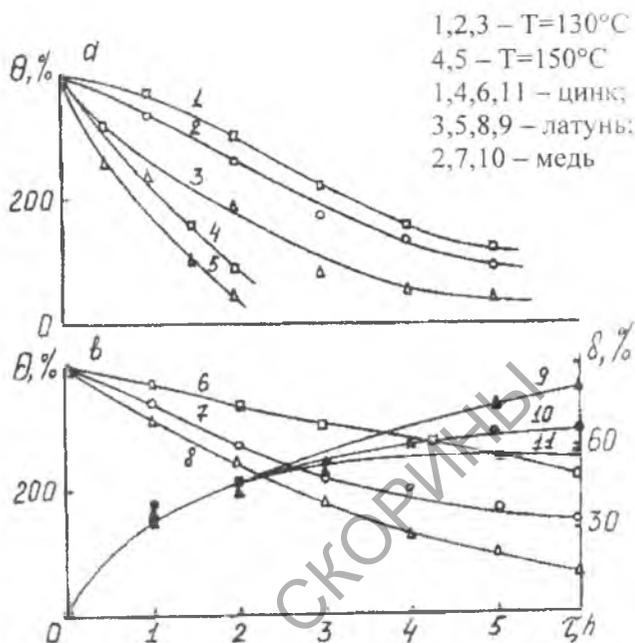


Рисунок 7 – Зависимость степени набухания (θ) и содержания нерастворимой фракции (δ) от продолжительности вулканизации (τ) модельных смесей, содержащих металлический наполнитель (а) и ненаполненной смеси, вулканизуемой между подложками из разных металлов (б). Концентрация серы в смесях – 2 масс. %.

Высокая активность латуни при сшивании каучука серой проявляется также в опытах с серными вулканизатами, наполненными порошком металла. Эксперимент осуществляли следующим образом. В каучук, содержащий серу, вводили металлические порошки (латунь, медь и цинк), а затем полученные смеси вулканизовали. Данные по влиянию продолжительности вулканизации наполненных смесей на их набухание представлены на рис. 7 (а). Как видно, скорость сшивки каучука зависит от природы металлического наполнителя и в порядке убывания активности использованные металлы можно расположить в следующий ряд: латунь, медь и цинк.

Вопрос о влиянии металлов на кинетику сшивания каучука нельзя рассматривать в отрыве от особенностей сульфидирования металлической подложки на стадии вулканизации смеси. Высокая скорость сульфидирования металла должна способствовать более быстрому переходу серы в растворимое состояние, однако при этом изменяется количество серы, непосредственно участвующей в сшивке каучука.

3.3. Влияние сульфидирования подложки. Дальнейшим этапом в исследованиях явилось выявление влияния сульфидирования поверхности металлов в изменении АД соединений. Результаты исследований представлены на рис. 8. Сульфидирование медной подложки происходит с очень высокой скоростью, однако при этом образуется толстая и рыхлая сульфидная пленка, имеющая низкую механическую прочность и легко отделяющаяся от подложки. Поэтому данные по сульфидированию меди, представленные на рис. 8 (кривая 1), получены при более низкой температуре – условиях, при которых хотя бы на начальном этапе осаждения серы можно зафиксировать образование пленки. По сравнению с медной подложкой сульфидирование латуни и цинка происходит значительно медленнее, при этом количество осажденной серы со временем выходит на стабильный уровень (рис. 8, кривые 2, 3). Сформированный на латунной и цинковой подложках сульфидный слой не является прочным образованием. При кратковременной обработке (до 10 мин.) в кипящем бензоле часть этого слоя смывается (рис. 8, кривые 4, 5).

После сульфидирования на поверхности цинковых и латунных подложек высаждали пленки из СКН-18, а затем полученные покрытия термообработывали в прессе (температура 100°C , продолжительность термообработки 1 час), после чего оценивали АП (в экспериментах не использовали медные подложки из-за невозможности сформировать на их поверхности относительно стабильной сульфидной пленки).

На рис. 8 представлены данные по влиянию продолжительности сульфидирования (температура 137°C) латуни и цинка на прочность их соединения с СКН-18. Во всех случаях зависимости выходят на уровень постоянных значений, зависящий от природы подложки. Стабилизация АП наступает примерно через 15-20 минут сульфидирования. Для соединений СКН-18 с латунью, сформированных непосредственно после сульфидирования подложки, уровень постоянных значений АП составляет около $5,5 \text{ кН/м}$, что практически совпадает с максимальными значениями АП соединений несulfидированной латуни с серусодержащими смесями (рис. 1, кривые 2, 3; рис. 2, кривые 1-3; рис. 4, кривая 1) или промышленной резиновой смесью (рис. 4, кривая 4; рис. 5, кривая 2). Расхождение значений АП, достигаемых в соединениях СКН-18 с сульфидированной поверхностью латуни (рис. 8, кривая 6) и с поверхностью латуни, не имеющей сульфидной пленки (рис. 1, кривая 1), свидетельствует об определяющей роли процесса сульфидирования подложки в аномальном увеличении адгезии серных вулканизатов к латуни. При этом нельзя исключать того, что часть серы из сульфидированного слоя участвует в реакциях сшивания каучука. Если после сульфидирования латунной подложки часть сульфидной пленки удалить путем обработки образца в бензоле, то уровень АП в соединениях с СКН-18 снижается (рис. 8, кривая 7), хотя остается достаточно высоким ($4-4,5 \text{ кН/м}$). Для соединений СКН-18 с цинком уровень АП, достигаемый при сульфидировании подложки близок к максимальным значениям АП для соединений несulfидированного цинка с каучуком, содержащим серу (рис. 8, кривая 8). Характерным является то, что частичное удаление сульфидного слоя на цинковой подложке фактически не отражается на значениях АП (рис. 8, кривая 8).

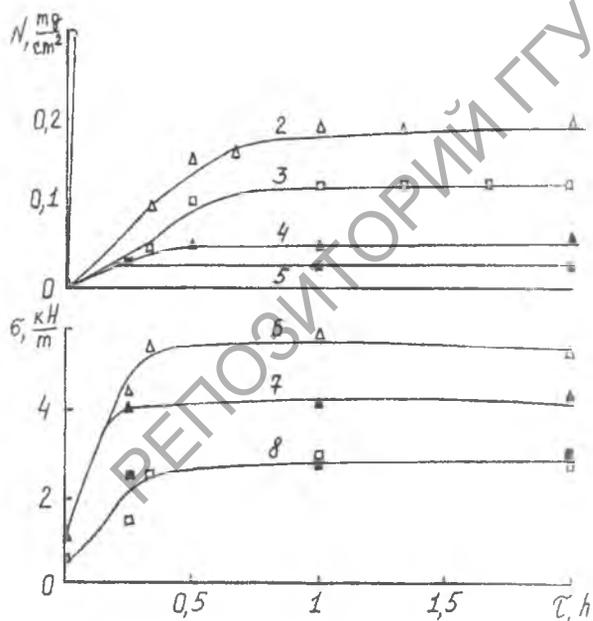


Рисунок 8 – Зависимость количества осажденной серы (N) и АП соединений СКН-18 с латунью (2, 4, 6, 7) и цинком (3, 5, 8) от продолжительности сульфидирования (τ) металлической подложки. Кривая 1 – зависимость N (τ) для медной подложки. Режим получения адгезионных соединений: температура 100°C , продолжительность термообработки – 1 час.

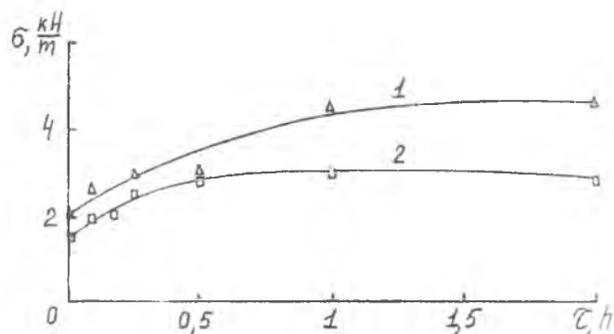


Рисунок 9 – Зависимость АП (σ) соединений СКН-18 с сульфидированной поверхностью латуни (1) и цинка (2) от продолжительности термообработки (τ). Режим сульфидирования: температура 137°C , продолжительность термообработки 120 мин. с последующей обработкой сульфидного слоя в кипящем бензоле в течение 10 минут.

Высокая прочность адгезионной связи СКН-18 с сульфидированной поверхностью латуни не устанавливается непосредственно после формирования пленки каучука на подложке (завершения высушивания растворителя). Необходима непродолжительная термообработка полученного покрытия, чтобы АП достигла уровня постоянных значений, не изменяемых при последующей термообработке. На рис.9 приведены данные по влиянию продолжительности термообработки на АП соединений СКН-18 с латунью и цинком, на поверхности которых предварительно была получена сульфидная пленка (режим формирования пленки указан в подрисуночной надписи). Можно предположить, что рост АП (рис. 9, кривые 1,2) обусловлен микрореологическими процессами затекания каучука в поры и дефекты сульфидной пленки, то есть в адгезии каучука к латуни реализуется механический характер закрепления полимера в поверхностном слое подложки.

Abstract. The effects of conditions in which nitrile rubber was vulcanized in contact with metallic substrates were investigated. Experimental results which support the cohesive nature of the failure in the sulfide film in rubber / brass joints are presented in this paper.

Литература

1. Van Ooij W, Kantschuk und Gummi, **30**, № 11 (1977), 833–838.
2. G. Haemers, J. J. Mollet, Elast. and Plast., **10**, № 3 (1978), 271–261.
3. W. Van Ooij, W. Wecning, P. Mursay, Rubber Chem. and Technol., **54**, № 2 (1981), 224–254.
4. W. Van Ooij, Rubber Chem. and Technol., **52**, № 3 (1979), 605–675.
5. W. Van Ooij, Rubber Chem. and Technol., **57**, № 3 (1984), 421–456.
6. И. Л. Шмурак, С. А. Матюхин, Прочность связи в системе латунированный металлокорд–резина и пути ее повышения модификацией поверхности металлокорда, Обзорная информация, Москва, ЦНИИГЭнефтехим, Вып. 9 (1989).

Гомельский государственный
университет имени Ф. Скорины

Поступило 10.03.06