

WŁADYSŁAW M. RZYMSKI^{1)*}, MAGDALENA WŁÓKA¹⁾, TERESA GRZEŻÓŁKOWSKA-ROSIAK²⁾

Łączenie elastomerów z metalami

ELASTOMER-TO-METAL BONDING

Summary — On the basis of literature data the problems concerning the methods of surface preparation and use of interlayer in the preparation of tough durable and resistant elastomer/metal joints are presented. New methods of preparation and modification of superficial layer and surface of a metal were presented — such as: phosphatizing, plasma or laser treatment of the metal surface, metal plating with interlayer of Cu, Ni, ZnCo or ZnNi alloys or plasma acetylene polymer as well as the coating with bifunctional silanes especially the mixture of bis(trimetoxysilylopropyl)amine with bis(trimetoxysilylopropyl) tetrasulfide. Preparation of metallic or nonmetallic interlayers as well as pro-adhesive substances used, showing good adhesion to both joining components, and adhesion promoters were described. Modified phenol-formaldehyde resins and chlorinated polyolefins as well as waterborn adhesive systems containing reactive polar polymers as new components of adhesive systems for metal surface coating were presented. Attention has been paid to resorcinol-formaldehyde and melamine resins as the mixtures' components and their use with new adhesion promoters from the groups of Co, Ni, Mo or Zr naphthenates or carboxylates, including higher fatty acids, Zn or Mg methacrylates, elastomers functionalized with epoxy, anhydride or carboxylic groups increasing the adhesion of crosslinked elastomers to metals. The factors influencing the characteristics of elastomer/metal joints and directions of searching of ideal technological solutions of such joints were pointed. **Key words:** elastomers, metals, joints, adhesion promoters, adhesive substances, bifunctional silanes, reactive resins.

Wytrzymałość, trwałość i odporność połączenia elastomer/metal na starzenie oraz na działanie czynników zewnętrznych są parametrami, od których zależy niezawodne użytkowanie, m.in. wyrobów takich jak opony samochodowe, taśmy przenośnikowe wzmocnione linkami stalowymi, elastyczne wibroizolatory i łączniki, sprzęgła, uszczelnienia. Odmienna fizykochemiczna oraz termodynamiczna natura metali i elastomerów powoduje, że bezpośrednio łączenie tych materiałów rzadko kończy się sukcesem. Wytwarzanie spełniających wspomniane warunki połączeń elastomer/metal wymaga więc stosowania metod niekonwencjonalnych, sprządzających się do odpowiedniego przygotowania powierzchni metalu i zastosowania warstwy pośredniej o dobrej adhezji do łączonych substratów. Rolę warstwy pośredniej pełni warstewka innego metalu lub stopu metali naniesiona na powierzchnię elementu metalowego, bądź warstwa niemetalicznej substancji adhezyjnej

(proadhezyjnej) naniesiona na powierzchnię metalu. Inym sposobem jest wprowadzenie substancji (pro)adhezyjnej do mieszanki kauczukowej przeznaczonej do łączenia z metalem. Najlepsze wyniki osiąga się łącząc oba sposoby, tj. stosując metaliczną warstwę pośrednią oraz niemetaliczne substancje (pro)adhezyjne nanoszone w postaci kleju lub dyspersji na powierzchnię metalu albo wprowadzane do mieszanki kauczukowej [1—4].

Na podstawie analizy literatury z ostatnich lat, w tym patentowej, wybranej spośród ponad 300 pozycji, w pracy przedstawiamy najważniejsze i najbardziej obiecujące naszym zdaniem nowe metody i substancje proponowane do łączenia elastomerów z metalami.

PRZYGOTOWANIE ORAZ MODYFIKOWANIE WARSTWY WIERZCHNIEJ I POWIERZCHNI METALU

Zgodnie z mechaniczną teorią adhezji Mc Baina, por. [5], wzrost chropowatości warstwy wierzchniej łączonych substratów korzystnie wpływa na wytrzymałość złącza adhezyjnego. Pod pojęciem „warstwa wierzchnia” należy rozumieć nie tylko rzeczywistą powierzchnię oddzielającą łączone substraty, lecz także część mate-

¹⁾ Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Polimerów i Barwników, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź.

²⁾ Firma Sempertans Bełchatów SA, 97-427 Rogowice.

* Autor, do którego należy kierować ewentualną korespondencję; e-mail: rzymski@p.lodz.pl

riału pod powierzchnią rozdziału. Warstwę taką charakteryzują odmienne niż wewnątrz tego materiału (rdzenia) cechy fizyczne, a często także chemiczne. Modyfikacja powierzchni, oprócz zmiany i rozwinięcia struktury geometrycznej warstwy wierzchniej, umożliwia jej oczyszczenie oraz zwiększa swobodną energię powierzchniową, co korzystnie wpływa na zwilżalność powierzchni metalu przez substancję adhezyjną i elastomer [5]. Zabiegi przygotowania i modyfikowania powierzchni metalu należy traktować jako jeden z ważnych etapów, współdecydujących o wytrzymałości i trwałości połączenia elastomer/metal.

Do znanych mechanicznych metod modyfikowania warstwy wierzchniej należy piaskowanie i śrutowanie. Nową propozycją w tej grupie jest zastosowanie lasera ekscimerowego argonowo-fluorowego (długość fali 193 nm) [6] do modyfikowania powierzchni Al i jego stopów, Mg i jego stopów oraz Cu. Metodą mikroskopii elektronowej i sił atomowych stwierdzono [6], że dzięki zastosowaniu takiej modyfikacji uzyskuje się większe i korzystniejsze zmiany morfologii powierzchni, w tym stopnia rozwinięcia powierzchni, oraz lepsze jej oczyszczenie niż w przypadku klasycznej obróbki ścierną, ubytkową, np. metodą piaskowania.

Druga grupa metod to fizycznochemiczna modyfikacja powierzchni metali w wyniku fosforanowania, prowadzącego do utworzenia na powierzchni metalu lamelarnych kryształów, ułatwiających rozpraszanie naprężeń na granicy faz metal/warstwa pośrednia/guma [7—10]. Fosforanowanie ocynkowanej stali w wodnej, alkalicznej kąpieli zawierającej detergent, fosforan i metakrzemian sodu, zwiększa wytrzymałości połączenia stali z gumą od 350 N/m do ponad 780 N/m [11]. Firma Circle-Prosc Co. i Rohm & Haas Co. [12] proponuje proekologiczne kąpiele cyrkonowe, mogące zastąpić fosforanowanie bez wprowadzania większych zmian w technologii.

Rozwinięcie powierzchni osiąga się także działając na powierzchnię metalu plazmą o częstotliwości radiowej [13—16] lub mikrofalowej [17], z ewentualnym, jednoczesnym pokrywaniem powierzchni metalu warstwą plazmowego polimeru acetyleny lub butadienu, która powstaje na skutek inicjowanej plazmą polimeryzacji tych monomerów [15, 18, 19]. Taki sposób modyfikowania i przygotowywania powierzchni, zwłaszcza w przypadku zastosowania acetyleny [20], prowadzi do połączeń guma/metal o większej wytrzymałości i odporności na starzenie w atmosferze pary wodnej niż połączeń gumy ze stalą mosiądzowaną. Stosowanie tej metody może być jednak trudne, ze względu na wybuchowe właściwości mieszanin acetyleny z powietrzem (granice wybuchowości pod ciśnieniem 0,1 MPa: dolna — 2,5 % obj.; górna — 80 % obj. [21]).

METALICZNE WARSTWY POŚREDNIE

Najszerzej stosowanym sposobem otrzymania wytrzymałego i trwałego połączenia guma/metal jest

wytwarzanie pośredniej warstwy metalicznej. Funkcję takiej warstwy, o dużym podobieństwie fizykochemicznym i dobrej adhezji do łączonych substratów, pełni warstewka innego metalu lub stopu metali, naniesiona na powierzchnię elementu metalowego przeznaczonego do łączenia z elastomerem.

Elektrochemiczne pokrywanie wzmacniających opony kordów stalowych warstwą mosiądzu lub nanoszenie powłoki cynku na linki stalowe wzmacniające taśmy przenośnikowe jest nadal popularną i efektywną metodą zwiększania wytrzymałości połączeń elastomerów dienowych ze stalą. Przyjmuje się, że o wytrzymałości i trwałości takiego połączenia decydują równocześnie przebiegające dwa typy reakcji w obszarze międzyfazowym, mianowicie sieciowanie elastomeru siarką oraz reakcje siarki z Cu i/lub Zn, prowadzące do utworzenia międzyfazowych wiązań elastomer-S-Cu(Zn)-metal z jednoczesnym ograniczeniem szybkości powstawania ZnS [2—4]. Mosiądzowanie i cynkowanie ma jednak wady związane z elektrochemicznym nanoszeniem warstewki mosiądzu z kąpeli zawierających cyjanki, podatnością do korozji katodowej i roztwarzania Zn, gdy $\text{pH} < 7$ oraz podatnością Cu na reakcję z aminami (składnikami mieszanek) w warunkach wulkanizacji. Stwierdzono, że wprowadzenie 1,4-butindiolu do kąpeli galwanicznej [22] poprawia jakość pokryw galwanicznych, a także wytwarzanych później połączeń gumy z mosiądzowaną w ten sposób stalą.

Dobrą wytrzymałość i odporność połączenia na starzenie, w tym pod działaniem wilgoci, uzyskano nanosząc elektrochemicznie warstewkę Cu na drut stalowy [23—25]. Korzystny wpływ Cu na trwałość połączenia guma/stal związany jest z mniejszą niż w przypadku mosiądzu szybkością powstawania siarczku miedzi w warstwie pokrycia podczas wulkanizacji [23] oraz silniejszym oddziaływaniem powstającego Cu_2O z elastomerem [25].

Alternatywą wobec mosiądzowania jest niklowanie kordu stalowego [26, 27]. Firma Pirelli zastosowała kord pokryty powłoką stopu ZnCo, przylegającą bezpośrednio do stali, a następnie zewnętrzną warstwą stopu NiZn [28, 29], uzyskując wytrzymałe i trwałe połączenia oraz dobre osiągi trakcyjne opon wytworzonych z użyciem takiego kordu. Istotną przeszkodą stosowania tej metody okazała się niekorzystna z ekonomicznego punktu widzenia szybkość ciągnięcia drutu [29]. Wyeliminowano to pokrywając drut stalowy tylko warstwą stopu ZnCo określonej grubości i o określonym składzie, z jednoczesnym zastosowaniem kobaltowego promotora adhezji jako składnika mieszanki. Adhezja gumy do stali w takim połączeniu jest tak dobra jak w przypadku kordu mosiądzowanego. Połączenia takie są ponadto bardziej odporne na korozję [29], co wynika z hamowania roztwarzania Zn w warstwie pokrycia przez powłokę Co [30]. W japońskim patencie [31] omówiono natomiast poddanie mosiądzowanego lub pokrytego brązem kordu stalowego także działaniu plazmy.

W przypadku prasowanych wyrobów gumowo-metalowych, zapewne o specjalnym przeznaczeniu, zalecane jest nieelektrolityczne pokrywanie powierzchni stali lub miedzi warstwą Pd i/lub stopu Pd/P [32, 33]. Umożliwia to bezpośrednie łączenie metali z gumą podczas wulkanizacji, bez konieczności stosowania innych substancji adhezyjnych.

Z analizy przytoczonych wyżej danych wynika, że zarówno rodzaj metalu łączonego z gumą, jak i metalu obecnego w warstwie pośredniej ma istotny wpływ na właściwości połączeń guma/metal. Istotną wadą stosowania metalicznej warstwy pośredniej jest skomplikowany, zwykle pozbawiony cech proekologicznych, sposób jej nanoszenia na powierzchnię innego metalu, wpływający na ogólne koszty wytwarzania połączenia oraz gotowego wyrobu.

NIEMETALICZNE WARSTWY POŚREDNIE I STOSOWANE W NICH SUBSTANCJE (PRO)ADHEZYJNE

Zależnie od rodzaju i wymiarów wytwarzanego wyrobu, wymagań stawianych w stosunku do wytrzymałości i trwałości połączenia oraz technologii wytwarzania produktów stosuje się dwa sposoby łączenia elastomerów z metalami z wykorzystaniem niemetalicznej warstwy pośredniej nanoszonej na powierzchnię metalu. Pierwszy z nich (tzw. łączenie „na mokro”) realizuje się w wyniku naniesienia roztworu lub dyspersji właściwej substancji adhezyjnej na przygotowaną wcześniej powierzchnię metalu, wysuszenia warstwy pośredniej, nałożenia na nią mieszanki kauczukowej i wulkanizacji pod ciśnieniem tak przygotowanego półfabrykatu. Często stosuje się nanoszenie dwóch warstw, najpierw kleju podkładowego („primera”), a po jego wysuszeniu — warstwy kleju właściwego. Druga metoda (tzw. łączenie „na sucho”) polega na nałożeniu mieszanki kauczukowej zawierającej substancję (pro)adhezyjną na przygotowaną powierzchnię elementu metalowego i ciśnieniowej wulkanizacji półproduktu [3]. Metoda łączenia „na sucho” prowadzi zwykle do połączeń guma/metal o większej wytrzymałości i trwałości niż w przypadku łączenia „na mokro”, a dzięki eliminacji rozpuszczalników organicznych jest ona również mniej uciążliwa dla środowiska. Omawianymi w tym punkcie substancjami (pro)adhezyjnymi, wykorzystywanymi jako składniki niemetalicznej warstwy pośredniej nanoszonej w postaci kleju lub dyspersji na powierzchnię elementu metalowego i stosowanymi do łączenia gumy z metalami, są reaktywne żywice, funkcjonalizowane polimery oraz inne materiały proponowane ostatnio w literaturze.

Reaktywne żywice syntetyczne

Reaktywne żywice są stosowane jako składniki zespołów adhezyjnych, nanoszonych w postaci roztworu lub dyspersji na przygotowaną powierzchnię metalu, lub też w charakterze promotorów adhezji, wprowadza-

ne do mieszanki kauczukowej nakładanej na metal przed wulkanizacją (por. dalszy tekst). W tym miejscu omówione zostaną reaktywne żywice wykorzystywane jako składniki klejów i dyspersji.

Żywice fenolowo-formaldehydowe (PF) o niewielkim stopniu kondensacji, zawierające wolne grupy hydroksymetylenowe, są od dawna składnikami klejów adhezyjnych. Korzystny wpływ PF na wytrzymałość połączenia można kojarzyć [34] z obecnością wiązań międzyfazowych metal-żywica-elastomer, powstających w reakcji grupy fenolowej PF z metalem oraz jej grup hydroksymetylenowych z grupami α -metylenowymi i wiązaniami podwójnymi elastomeru [35]. Zatem różnice efektywności działania PF, żywic rezorcynowo-formaldehadowych, krezolowych i ich analogów związane są, m.in. z ich odmienną podatnością na dalszą kondensację przed reakcją z elastomerem oraz z różną kwasowością i szybkością reakcji grupy fenolowej z metalem.

Dobrą adhezję gumy do mosiądzowanego kordu osiąga się stosując modyfikowane uretanami produkty reakcji mono- i poliwalencyjnych fenoli z aldehydami lub ketonami, pod warunkiem usunięcia z nich wolnego fenolu [36]. W pracy [37] zastosowano kompozycję podkładową („primer”) zawierającą PF (syntezowaną w obecności soli baru jako katalizatora), modyfikowaną żywicę epoksydową, kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy (NBR), poliwinylbutyral i silanową substancję sprzęgającą oraz mieszaninę poliamin jako substancji sieciujących, nakładaną na warstwę podkładu. Kompozycje te sieciują w temperaturze pokojowej i są zalecane do wytwarzania gumowo-metalowych wyrobów technicznych. Do wykonania połączeń pracujących w wysokiej temperaturze [34] stosuje się mieszaninę modyfikowanej PF, NBR i heksametylenotetraminy (HMTA) lub aromatycznego diizocyjanianu, bądź jego adduktu z nitrozofenolem [38, 39].

Żywice chlorokauczukowe i z chlorowanych poliolefin, tj. polietylenu, polipropylenu, kopolimerów etylen/propylen, polibutyleny lub poliwinylcykloheksanu, są polecane jako składniki zespołów adhezyjnych, nanoszonych na powierzchnię metalu w postaci roztworu lub zawiesiny. Stosuje się je samodzielnie lub łącznie z polifunkcyjnymi silanami albo poliizocyjanianami [40, 41].

Bifunkcyjne silany

Związki z tej grupy od dawna wykorzystywano jako promotory adhezji napelnaczy mineralnych do elastomerów i polimerów [42] oraz w przemyśle farb i lakierów, w celu zwiększenia przyczepności lakieru do metalu [43]. Dopiero w 1984 r. opatentowano [44, 45] wykorzystanie silanów jako promotorów adhezji metali do kauczuków usieciowanych siarką. Roztwory silanów, zwykle w alkoholu, nanosi się na oczyszczoną metodą alkaliczną powierzchnię metalu i poddaje suszeniu połączonego ze wstępną hydrolizą grup alkoksylowych

i kondensacją do siloksanów w podwyższonej temperaturze. W efekcie na powierzchni metalu powstaje sucha warstwa silanu związanego kowalencyjnie z metalem, przypuszczalnie za pomocą wiązania -SiO-metal powstającego w wyniku reakcji grupy -Si-OH z wodorotlenkami metali obecnymi zawsze na powierzchni metalu. Na tak przygotowany substrat metalowy nanoszona jest mieszanka kauczukowa przeznaczona do połączenia z metalem podczas wulkanizacji [43].

Elastomery sieciowane nadtlenkami można łączyć z metalami stosując mieszaninę bis(trietoksylopropylo)etanu z winylotrietoksylopropyloem [46, 47]. Do łączenia elastomerów sieciowanych siarką proponuje się [46] pokrywanie metalu roztworem mieszaniny oligomerycznego aminoalkoksylopropylo i winyloalkoksylopropylo oraz fosforanu tri(dichloropropylo). Z systematycznych badań van Ooij'a i współpr. [43] wynika, że zastosowanie mieszaniny bis(trimetoksylopropylo)aminy z tetrasulfidem bis(trietoksylopropylo) prowadzi do wytrzymałych i odpornych na korozję połączeń metali z kauczukami usieciowanymi siarką. Duża wytrzymałość połączeń związana jest prawdopodobnie z udziałem ugrupowań tetrasulfidowych silanu w reakcji sieciowania kauczuku siarką. Mieszanina tych silanów umożliwia uzyskanie połączeń miedzi, stali zwykłej, chromowanej, pokrytej warstwą cynku lub miedzi z elastomerami nienasyconymi. Wytrzymałość tych połączeń nie zależy od rodzaju siarkowego zespołu sieciującego. Mieszaninę zaproponowanych silanów można zatem traktować jako uniwersalną substancję (pro)adhezyjną.

Wodorozpuszczalne i wodorozcieńczalne zespoły adhezyjne

Nanoszenie roztworu lub zawiesiny substancji adhezyjnej w rozpuszczalniku organicznym na powierzchnię metalu zagraża środowisku i zagraża warunkom BHP. Poszukując zatem nowych metod łączenia gumy z metalami zwrócono uwagę na wodorozpuszczalne i/lub wodorozcieńczalne zespoły adhezyjne, bez rozpuszczalników organicznych [48]. Substancje adhezyjne w takich zespołach — po odparowaniu wody — pokrywają powierzchnię równomiernie niepowiązanymi ze sobą cząstkami, łączącymi się ze sobą dopiero podczas aktywacji termicznej. Oferowane obecnie przez wiele firm wodorozcieńczalne zespoły adhezyjne umożliwiają łączenie praktycznie wszystkich rodzajów metali konstrukcyjnych z większością elastomerów, a uzyskiwane połączenia wykazują właściwości i trwałość porównywalne z charakterystyką połączeń wytwarzanych w przypadku zastosowania klejów rozpuszczalnikowych. Składnikiem wodorozpuszczalnego zespołu do łączenia elastomeru etylenowo-propylenowo-dienowego (EPDM) ze stalą nierdzewną powinien być polimer zawierający grupy alkenylowe, epoksydowe, akrylanowe i/lub akryloamidowe oraz grupy kompleksujące jony metali (karboksylowe, oksymowe, aminowe itp.

[49, 50]), np. produkt reakcji poli(kwasu akrylowego), poliakryloamidu i poliwinylaminy z hydroksyloaminą, eterem allilglicydowym, alliloaminą i kwasem chloroocetowym.

Wodorozcieńczalne zespoły do łączenia gumy z metalami zawierają natomiast elastyczne, halogenowane poliolefiny, NBR i kopolimery styren/akrylonitryl oraz kwas nieorganiczny, albo wodorozcieńczalną PF i aromatyczny nitrozwiązek jako substancję sieciującą [51]. Lateks kopolimeru emulsyjnego 1,2-, 1,3- i 2,3-dichlorobutadienu, lub kopolimeru 2,3-dichlorobutadienu, 1-bromoakrylonitrylu i kwasu akrylowego jest zalecany jako składnik podkładowej warstwy adhezyjnej do łączenia kauczuku chloroprenowego ze stalą [52].

PROMOTORY ADHEZJI

Największe znaczenie w wytwarzaniu połączeń guma/metal metodą łączenie „na sucho” mają substancje (pro)adhezyjne, nazywane promotorami adhezji, wprowadzane do mieszanki kauczukowej i stosowane w przemyśle oponiarskim i taśm przenośnikowych. Wynika to z dużej wytrzymałości i trwałości oraz prostej technologii wytwarzania takich połączeń, obejmującej przygotowanie powierzchni metalu (mosiądzowanie lub cynkowanie), nałożenie na metal cienkiej warstwy mieszanki zawierającej odpowiedni promotor adhezji, ewentualnie zależnie od konstrukcji wyrobu i grubości części elastomerowej, nałożenie także warstwy właściwej mieszanki kauczukowej bez promotora i wulkanizację wyrobu. Wybierając promotor adhezji należy, poza wytrzymałością i trwałością połączenia, uwzględnić także inne właściwości promotora, w tym jego zdolność do tworzenia połączenia już we wczesnych stadiach sieciowania elastomeru, wrażliwość na wzrost temperatury, lotność, toksyczność, alergogenność i oddziaływanie na środowisko.

Reaktywne żywice syntetyczne

Żywice rezorcynowo-formaldehadowe (RF) — najważniejsza grupa promotorów adhezji — są stosowane od dawna do łączenia mosiądzowanej lub ocynkowanej stali z gumą [1, 2, 4]. Można je syntezować *in situ* podczas oddzielnego, prowadzonego w temperaturze co najmniej 110 °C etapu sporządzania mieszanki kauczukowej zawierającej rezorcynę i katalizator oraz urotropinę lub HMTA jako donor grup metylenowych — czynnik kondensujący. Wadami tej metody są trudności dyspergowania rezorcyny, duża prężność jej par i sublimacja w podwyższonej temperaturze (tzw. „dymienie” mieszanek), a także toksyczność i niekorzystny wpływ rezorcyny na kinetykę wulkanizacji mieszanki i właściwości wulkanizatów [53]. Zastosowanie prepolimeru RF i donora grup metylenowych ograniczyło wprawdzie, ale nie wyeliminowało wad RF jako grupy promotorów adhezji. Nowymi rozwiązaniami było użycie dyspersji

rezorcyny w nośniku polimerowym, co ułatwiło jej wzmieszanie i dyspergowanie w mieszance, oraz wprowadzenie zmodyfikowanych żywic, w tym syntezowanych z *p*-oktylofenylorezorcyny lub krezoli [54]. W 1970 roku firma Uniroyal uruchomiła technologię „NMP™” łączenia gumy z mosiądzowanym kordem stalowym, utrzymując szczegóły w ścisłej tajemnicy aż do 1992 r. Według tej technologii w skład zespołu adhezyjnego, poza kobaltowym promotorem adhezji, wchodzi RF i 2-nitro-2-metylo-1-propanol (NMP — donator grup metylenowych) naniesiony na krzemionkę lub sadzę. Zapewnia to znakomite osiągi i trwałość opon [55].

Alternatywą dla RF może być melamina i jej pochodne [56—62]. Są to zwykle multifunkcyjne składniki mieszanek kauczukowych, w tym promotory adhezji elastomerów do innych materiałów. Polihydroksymetyleno-melamina (produkt kondensacji melaminy z aldehydem mrówkowym) lub heksametoksymetylomelamina jako donory grup metylenowych są zalecane do sieciowania PF i RF, w postaci mieszanek, łączonych z metalem. Uzyskane w ten sposób połączenia są odporne na zmęczenie [56]. Zmodyfikowane, zdolne do samorzutnego sieciowania żywice melaminowe o dużej zawartości grup iminowych mogą zastąpić rezorcynę w mieszanekach zawierających dodatkowo promotory kobaltowo-borowe, łączonych z mosiądzowanym kordem stalowym [57, 58]. Obiecującym rozwiązaniem zagadnienia zastąpienia toksycznej rezorcyny w zespołach adhezyjnych do łączenia elastomerów z mosiądzowanym kordem stalowym będą przypuszczalnie eteryfikowane pochodne żywicy melaminowo-formaldehidowej (MF) o określonym stopniu kondensacji oraz samosieciujące żywice MF modyfikowane uretanami — produktami reakcji mocznika z wybranymi kwasami karboksylowymi [59—62]. Wyniki badań w dziedzinie zastąpienia rezorcyny w zespołach adhezyjnych melaminą i jej pochodnymi są bardzo interesujące i obiecujące, jednak jak dotąd brakuje jednoznacznego potwierdzenia zgodności wyników uzyskanych w skali laboratoryjnej z wynikami otrzymanymi w skali przemysłowej.

Kobaltowe i inne promotory adhezji

Reaktywne żywice stosuje się zazwyczaj łącznie z promotorem adhezji międzyfazowej, najczęściej z naftenianami kobaltu. Dyfundujące ku powierzchni metalu jony Co^{2+} ułatwiają utworzenie dendrytycznej warstwy siarczków miedzi $\text{Cu}_{x(<2)}\text{S}$ jeszcze przed rozpoczęciem sieciowania kauczuku, spowalniają powstawanie ZnO , ZnS i CoS w pośredniej warstwie mosiądzu oraz modyfikują reakcje sieciowania kauczuku w warstwie przylegającej do metalu i strukturę powstających w niej wiązań poprzecznych [2, 4, 63, 64]. Rozwinięta powierzchnia Cu_xS ułatwia mechaniczne zakotwiczenie się makrocząstek elastomeru na powierzchni metalu, a utworzona przez RF bariera dyfuzyjna hamuje przenikanie pary wodnej do warstwy mosiądzu i metalu. Korzystny

wpływ kobaltowych promotorów można także wiązać z lokalnym, katalizowanym Co^{2+} utlenianiem elastomeru, z utworzeniem polarnych grup karbonylowych i hydroksyloowych. Wszystkie te czynniki wpływają na wytrzymałość i trwałość połączenia guma/metal.

Promotorami adhezji są również inne niż nafteniany sole kobaltu, w tym stearynian [63], neokaprynian [65], oktylokaprynian [66], laurynian kobaltu, mydła kobaltowe wyższych kwasów tłuszczowych [67] oraz mieszanina chlorku i boranu kobaltu [64]. Najlepsze wyniki uzyskuje się stosując borowo-acylowe kompleksowe związki Co. Rodzaj anionu wiążącego jony Co^{2+} w promotorze i obecnego w warstwie adhezyjnej wpływa na szybkość sieciowania elastomeru i na stabilność powstającego kompleksu kation-powierzchnia metalu, a tym samym na odporność połączenia na starzenie, zwłaszcza pod wpływem solanki lub znacznej wilgotności [63, 67].

Sole innych niż Co metali, m.in. naftenian i 2-etylokapronian Ni [68], mieszaniny naftenianów Ni, Mo i Co [69], mydła molibdenowe kwasów tłuszczowych [70], heksadekanokarboksylan Cu [71] oraz boroacylany Ni [72] są efektywnymi promotorami adhezji gumy do mosiądzowanego kordu stalowego. Stosuje się je w tych samych lub zbliżonych ilościach co sole Co, najczęściej w połączeniu z żywicą krezolową, PF lub RF, w obecności HMTA lub pochodnej melaminy jako substancji kondensującej. Sole Zn, K, Al, Ti, Mo i/lub Zr kwasu neokapronowego w połączeniu z solą Zn kwasu oleju talowego, uwodnionym ortofosforanem, krzemianem lub boranem Na oraz dialkilotiofosforanem Mo działają jako promotory adhezji kauczuku naturalnego lub butadienowostyrenowego do metali [73]. Natomiast mieszanina neokaprynianu Co i mydła Ni, Zn lub Zr kwasu neokapronowego [74] jest skutecznym promotorem adhezji gumy do mosiądzowanego kordu. Podobny efekt uzyskano stosując alifatyczne i aromatyczne karboksylany zawierające 3 lub 4 atomy Co lub Ni, połączone atomem tlenu z tlenkiem glinu, krzemionką lub ditlenkiem tytanu [75].

Z boroacylanów Co, Ni i Zn, stosowanych w obecności RF i donora grup metylenowych, najlepszym promotorem jest sól Co, a najslabszym — sól Zn [63]. Wiąże się to zapewne z odmienną konfiguracją elektronową i zróżnicowanym promieniem atomu jonów Co^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} , co wpływa na szybkość sieciowania elastomeru w warstwie interfazowej. Czynniki te oraz odmienna szybkość powstawania i dyfuzji kationu metalu w kierunku powierzchni metalu decydują także o aktywności promotorów z grupy karboksylanów, innych niż boroacylany metali.

Koagenty sieciowania jako promotory adhezji

Metaliczne koagenty sieciowania — poza funkcją zasadniczą — korzystnie wpływają na adhezję gumy do metali i tekstyliów. Należą do nich stosowane już od 1996 roku (firma Sartomer Co.) diakrylan i dimetakrylan cynku [76, 77]. Można je stosować jako składniki:

- mieszanki kauczukowej łączonej bezpośrednio z metalem;
- dyspersji (pasty) koagenta w ciekłym, akrylowym koagencie sieciowania, nakładanej na substrat metalowy;
- cienkiej (<1 mm) warstwy pośredniej zawierającej elastomer, koagent i nadtlenek, umieszczonej pomiędzy substratem metalowym a mieszanką przeznaczoną do łączenia z metalem.

Substancje te stosowano początkowo jedynie do kauczuków sieciowanych nadtlencami. Obecnie wykorzystuje się je także do łączenia kauczuków sieciowanych siarką z metalami, najlepiej jako składniki folii mieszanki kauczuk/koagent/nadtlenek nakładanej na substrat metalowy przed nałożeniem właściwej mieszanki i jej ciśnieniową wulkanizacją [77].

Związki o analogicznej budowie można stosować do łączenia ze stalą kauczuku izoprenowego sieciowanego nadtlenciem [78] oraz do łączenia EPDM sieciowanego siarką ze stalą, poddaną uprzednio działaniu bifunkcyjnych silanów. Wytwarzane z EPDM laminaty gumowo-metalowe zastosowano w budowie samochodów [79]. Diakrylan cynku zwiększa bardzo wyraźnie adhezję do stali usieciowanych nadtlencami mieszanin polietylenu z EPDM [80].

Jak dotąd nie opublikowano wyników porównawczych badań odporności na starzenie, działanie wilgoci i elektrolitów oraz na zmęczenie połączeń elastomerów z metalami wykonanych za pomocą metalicznych koagentów sieciowania lub innych promotorów adhezji.

Funkcjonalizowane polimery

Trwale i wytrzymałe połączenia gumy z metalami można wytwarzać zmieniając skład mieszanki podstawowej przez wprowadzenie do niej polarnych, zmodyfikowanych polimerów, o znacznie większej adhezji do metali i materiałów tekstylnych. Przykładami takich polimerów są żywice chlorokauczukowe i epoksydowany kauczuk naturalny [81] oraz kauczuki karboksylowane [82].

Wytrzymałość i trwałość połączenia mosiądzowanego kordu z kauczukiem izoprenowym zwiększa się o 40—80 %, jeśli do mieszanki wprowadzi się 2—5 cz. mas. mieszaniny polieterów z polistyrenem (zawierającym 3—30 % związanej siarki), bądź 2—5 cz. mas. produktu reakcji dicyklopentadienu z siarką [83], bądź też tylko 2 cz. mas. epoksydowanego kauczuku naturalnego [84].

Adhezja usieciowanego nadtlenciem EPDM do niklowanej stali wyraźnie wzrasta, gdy do mieszanki wprowadzi się elastomer z grupami hydroksylowymi, karboksylowymi lub bezwodnikowymi, np. maleinowany EPDM [85], maleinowany 1,2-polibutadien lub zmodyfikowany małowcząsteczkowy polibutadien [86]. Dobre wyniki uzyskuje się dzięki dodaniu do mieszanki związku zdolnego do bromowania kauczuku *in situ*

w pozycji allilowej, np. *N*-bromoimidu kwasu bursztynowego, *N,N'*-dibromodimetylohydantoiny albo ich mieszaniny [87]. Oznacza to, że wprowadzenie do łącznej z metalem mieszanki odpowiedniej ilości polimeru z grupami reaktywnymi względem metalu lub obecnych zawsze na jego powierzchni tlenków i wodorotlenków, powoduje w wielu przypadkach powstanie połączenia elastomer/metal o zadowalającej trwałości i wytrzymałości, bez konieczności stosowania innych substancji (pro)adhezyjnych.

PODSUMOWANIE

Wytworzenie wytrzymałego i trwałego połączenia elastomer/metal jest skomplikowanym procesem, o niewyjaśnionym do końca mechanizmie powstawania połączenia. Wytrzymałość i trwałość połączenia zależą od wielu czynników, zwłaszcza od rodzaju oraz sposobu przygotowania powierzchni metalu, rodzaju warstwy pośredniej i zastosowanej substancji lub kompozycji (pro)adhezyjnej, a także składu, właściwości reologicznych i chemicznych mieszanki kauczukowej oraz technicznego sposobu wykonania połączenia. Wszystkie te czynniki, oprócz wpływania na wytrzymałość połączenia, decydują o jego odporności na starzenie w różnych warunkach, a zapewne także o odporności metalu i połączenia metal/elastomer na korozję. To ostatnie zjawisko jest niesłychanie ważne z punktu widzenia trwałości i czasu eksploatacji gotowych wytworów elastomerowo-metalowych i wymagałoby oddzielnego opracowania.

Jak dotąd nie ma idealnego sposobu łączenia elastomerów z metalami, a każdy ze znanych prowadzi do połączeń o odmiennej charakterystyce. Wybór sposobu łączenia elastomeru z metalem, możliwego do zastosowania w warunkach produkcyjnych do wytwarzania określonego wyrobu gumowo-metalowego, musi być zatem poprzedzony, oprócz analizy ekonomicznej i technologicznej procesu, bardzo staranną analizą nie tylko warunków pracy części elastomerowej wytworu, lecz także rodzaju i intensywności obciążeń połączenia elastomer/metal oraz środowiska pracy wyrobu, w tym narażenia na czynniki sprzyjające korozji metalu i połączenia elastomer/metal.

Wprowadzanie nowych, innowacyjnych substancji adhezyjnych wiąże się często z koniecznością zmiany technologii i wyposażenia technicznego linii produkcyjnych oraz dodatkowymi kosztami. Obiecującym, prawdopodobnie uniwersalnym rozwiązaniem, mogą stać się promotory adhezji z grupy bifunkcyjnych silanów, zwłaszcza mieszanina bis(trimetoksylilopropylu)aminy i tetrasulfidu bis(trietoksylilopropylu), a prawdopodobnie także z grupy pochodnych melaminy.

LITERATURA

- [1] Stevenson A., Champion R.: „Durability”, rozdz. 7 w: „Engineering with Rubber. How to Design Rubber Components” (red.

- Gent A. N.), Hanser Publishers Munich, HanserGardner Publications, Inc., Cincinnati 2001, wyd. 2. [2] Peterson A.: „Compounding for Brass Wire Adhesion”, rozdz. 20 w: „Rubber Technology. Compounding and Testing for Performance” (red. Dick J. S.), Hanser Publishers Munich, HanserGardner Publications, Inc., Cincinnati 2001. [3] Schurmann K.: *Gummi, Fasern, Kunstst.* 1999, 52, 643. [4] Kovac F. J., Rogers M. B.: „Tire Engineering”, rozdz. 14 w: „Science and Technology of Rubber” (red. Mark J. E., Erman B., Eirich F. R.), Academic Press, San Diego 1994. [5] Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000, rozdz. IV. [6] Buchman A., Kalil C., Dodiuk-Kenig H.: *J. Adhes.* 2001, 77, 163. [7] Bell A. T.: „Aqueous chemical pretreatments for rubber to metal bonding”, Proc. of an One-Day Seminar, Shawbury 1997, Rapra Technol. Ltd. 1997, materiały, artykuł 3, str. 8. [8] Prospekt firmy Henkel AG: „Preparation methods for rubber-to-metal bonding”, Düsseldorf 2000, str. 14. [9] Granata A.: *Industria della Gomma* 2001, 45, 16. [10] Cook J. W., Edge S., Packham D. E.: *J. Adhes.* 2000, 72, 293.
- [11] *Pat. europ.* 1 243 643 (2002); wg: CA 2002, 137, 249 138. [12] Sievers B. A., Bainter J. C., Restifo C. M., Jazenski P. J.: „An alternative to phosphate pretreatments for use in rubber bonding”, 160th Am. Chem. Soc. Rubber Division Meeting — Fall 2001, Cleveland 2001, materiały, artykuł 120, str. 7. [13] Kang H. M., Chung K. H., Kaang S. i in.: *Eylassutoma* 2000, 35, 53, 63; wg: CA 2001, 134, 209 124, 209 125. [14] Yoon T. H., Kang H. M., Kaang S. Y.: *Polym. Mater. Sci. Eng.* 2000, 83, 386; wg: CA 2000, 133, 268 237. [15] *Publikacja WO* 2001 06 1069 (2001); wg: CA 2001, 135, 196 896. [16] Kang H. M., Chung K. H., Kaang S. i in.: *J. Adh. Sci. Technol.* 2001, 15, 467. [17] Liao B., An T., Wang Y. i in.: *Huadong Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban* 2003, 3, 40; wg: CA 2003, 140, 288 644. [18] Boerio F. J., Tsai Y. M.: *Rubber Chem. Technol.* 1999, 72, 199. [19] Tsai Y. M., Bertelsen C. M., Turner R. H. I.: „Plasma polymerized acetylene primers for rubber-to-metal bonding: Mechanism of adhesion”, Proc. 25th Annual Meeting of Adhesion Soc. 2002, materiały, str. 124—126; wg: CA 2002, 137, 186 835. [20] Bertelsen C. M., Boerio F. J.: *Wire J. Intern.* 2002, 35, 122; wg: CA 2002, 136, 98 076.
- [21] Praca zbiorowa: „Poradnik fizykochemiczny”, WNT, Warszawa 1974, str. 196, II wydanie. [22] Kuznetsov E. A., Loginoва E. V., Orlova S.: *Kauchuk i Rezina*, 1999, nr 4, 29. [23] Cho P. L., Jeon G. S., Ryu S. K., Seo G.: *J. Adhes.* 1999, 70, 241; 2000, 73, 43. [24] Cho P. L., Jeon G. S., Ryu S. K., Seo G.: *Hwang Konghak* 1999, 37, 834; wg: CA 2000, 133, 44 731. [25] Su Y.-Y., Shemanski R. M.: *Appl. Surf. Sci.* 2000, 161, 355; wg: CA 1998, 129, 161 655. [26] *Pat. jap.* 10 245 440 (1998); wg: CA 1998, 129, 161 655. [27] *Pat. jap.* 2001 106 801 (2001); wg: CA 2001, 134, 281 996. [28] Orjela G.: *Tyre Technol. Intern.* 1994, 70. [29] Orjela G., Harris S. J., Vincent M.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1997, 50, 778, 785. [30] Nah Ch., Sohn B. Y., Park S.-J.: *J. Adh. Sci. Technol.* 2002, 16, 653.
- [31] *Pat. jap.* 2003 160 895 (2003); wg: CA 2003, 138, 402 969. [32] Mori M., Ishihara M., Nishimori A. i in.: *Hyogo-kenritsu Kogyo Gjiutsu Senta Kenkyu Hokokusho* 1997, 7, 73; wg: CA 1998, 128, 271 559. [33] Anonim: *Hyogo-kenritsu Kogyo Gjiutsu Senta Kenkyu Hokokusho* 1999, 9, 51; wg: CA 2001, 134, 87 399. [34] Liu R.: *Zhanije* 2001, 22, nr 1, 7, 38; wg: CA 2001, 135, 211 882. [35] Rzymiski W. M., Wolska B.: *Polimery* 2003, 48, 520; 2004, 49, 514. [36] *Pat. niem.* 1 963 203 (1998); wg: CA 1998, 128, 205 779. [37] Pang J., Huang K., Li X., Tan W.: *Wuhan Gongye Daxue Xuebao* 2000, 22, nr 3, 6; wg: CA 2000, 133, 194 128. [38] Achary P. S., Gouri C., Ramaswamy R.: *J. Appl. Polymer Sci.* 2001, 81, 2597. [39] *Pat. jap.* 2002 241 727 (2002); wg: CA 2002, 137, 186 716. [40] Ronkin G. M.: *Russ. Polym. News* 2001, 6, nr 2, 58; wg: CA 2001, 135, 227 598.
- [41] Ding L., Ma X., Wang Z., Wu Ch.: *Xiangjiao Gongye* 1998, 45, nr 1, 26; wg: CA 1998, 129, 217 515. [42] Gościński M., Maciejewski H., Guliński J., Leda H.: *Polimery* 2004, 49, 15. [43] Jayaseelan S. K., van Ooji W. J.: *J. Adhes. Sci. Technol.* 2001, 15, 967. [44] *Pat. USA* 4 441 946 (1984). [45] *Pat. USA* 4 441 947 (1984). [46] van Ooji W. J., van der Aar C. P. J., Bantjes A.: Proc. Intern. Conference on Rubber, Calcutta 1997, materiały; wg: [43]. [47] van der Aar C. P. J., van der Does L., Noordermeer J.W. M.: Proc. 5th Intern. Conf. On Adhesion and Surface Analysis, Loughborough 1998, materiały; wg: [43]. [48] Wefringhaus R., Gruber W.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1995, 48, 712. [49] van der Aar C. P. J., van der Does L., Noordermeer J.W. M.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1998, 51, 176. [50] *Publikacja WO* 9 827 120 (1998); wg: CA 1998, 129, 123 225.
- [51] *Publikacja WO* 2000 043 131 (2000); wg: CA 2000, 133, 121 391. [52] *Pat. niem.* 10 011 384 (2000); wg: CA 2000, 133, 282 904. [53] Peterson A.: *Tire Technol. Intern.* 1998, 63. [54] Li B., Li H., Wang G.: *Luntai Gongye* 1999, 19, nr 8, 456; wg: CA 2000, 132, 3 999. [55] Vysoky J. A., Wong W.-K.: *Tire Technol. Intern.* 1997, 80. [56] Jaśkiewicz B.: *Elastomery* 1997, 1, nr 5, 20. [57] Milne J.: „Self-cross-linking melamine resins. Melamine formaldehyde resins — a flexible role in tyres”, Materiały Konferencyjne „Surowce dla przemysłu gumowego”, Warszawa 1996, str. 25. [58] Lewonowska E., Kolańska A.: *Elastomery* 1998, 2, nr 4, 38. [59] Hehn Z., Rajkiewicz M., Sajewicz J.: *Elastomery* 2000, 4, nr 5, 3. [60] Hehn Z., Rajkiewicz M., Sajewicz J.: *Elastomery* 2002, 6, nr 1, 11.
- [61] Hehn Z., Rajkiewicz M., Sajewicz J.: *Elastomery* 2002, 6, nr 3, 12. [62] Hehn Z., Rajkiewicz M., Sajewicz J.: *Polimery* 2003, 48, 614. [63] Chandra A. K., Deuri A. S., Mukhopadhyay R., Bhowmick A. K.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1997, 50, 106. [64] Kader M. A., Bhowmick A. K., Mukhopadhyay R.: „Effect of new adhesion promoters on physico-mechanical properties of steel cord skim compounds”, Materialy Proc. IUPAC Intern. Symp. Adv. Polym. Sci. Technol., New Delhi 1998, artykuł 2, str. 908; wg: CA 1998, 128, 309 331. [65] Zhou Sh., Liu Q.: *Luntai Gongye* 1997, 17, nr 12, 722; wg: CA 1998, 128, 245 044. [66] Wang L., Wu Y., Luan Sh.: *Luntai Gongye* 2000, 20, nr 4, 206; wg: CA 2001, 134, 18 412. [67] Pajtasova M., Ondrusova D., Jona E. i in.: *Plasty Kauc.* 1998, 35, nr 4, 103. [68] *Pat. jap.* 2000 159 933 (2000); wg: CA 2000, 133, 18 684. [69] *Pat. jap.* 2002 234 965 (2002); wg: CA 2002, 137, 170 872. [70] *Pat. jap.* 10 120 615 (1998); wg: CA 1998, 129, 27 765.
- [71] Pajtasova M., Ondrusova D., Jona E., Simon P.: *J. Analyt. Appl. Pyrolysis* 2002, 63, 17; wg: CA 2002, 136, 341 950. [72] Li X., Wu H.: *Zhongnan Gongye Daxue* 2000, 31, nr 4, 321; wg: CA 2001, 134, 267 535. [73] *Publikacja WO* 9 749 776 (1997); wg: CA 1998, 128, 89 768. [74] *Pat. jap.* 11 060 820 (1999); wg: CA 1999, 130, 238 617. [75] *Publikacja WO* 9 919 336 (1999); wg: CA 1999, 130, 313 033. [76] Costin R., Nagel W. R.: *Rubber Plast. News* 1996, 25, 14. [77] Costin R., Nagel W. R.: *Rubber World* 1998, 219, 18, 30. [78] McElwee C. B., Burke J. S., Joseph S.: *Rubber World* 2003, 228, 36, 42. [79] *Pat. jap.* 10 219 001 (1998); wg: CA 1998, 129, 162 689. [80] Viksne A., Rence L., Kalnins M.: *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* 1998, A35, 1165.
- [81] Rzymiski W. M.: *Polimery* 2002, 47, 310. [82] Rzymiski W. M.: *Polimery* 1999, 44, 505. [83] Khusainov A. D., Kalimulin E. A., Teshukov D. i in.: *Proizvod. Ispol'z. Elastomerov* 1997, nr 9, 5; wg: CA 1998, 128, 205 756. [84] Jeong G. S., Han M. H., Seo G.: *Korean J. Chem. Eng.* 1998, 15, 317; wg: CA 1998, 129, 246 404. [85] *Pat. jap.* 2002 283 518 (2002); wg: CA 2002, 137, 248 862. [86] Gęsiak M., Parasiewicz W., Bolesta L.: *Elastomery* 2001, 5, nr 2, 56. [87] *Pat. niem.* 19 833 259 (2000); wg: CA 2000, 132, 138 671.