



Władysław M. Rzymiski*,
Magdalena Włóka-
Rupiewicz*

Wpływ stopnia usieciowania na adhezję EPDM do włókien chemicznych

Złożony mechanizm procesu adhezji jest następstwem skomplikowanych oddziaływań natury chemicznej i fizycznej między elastomerem, włóknami i składnikami mieszanki kauczukowej. Czynniki te należy uwzględnić opracowując efektywny zespół adhezyjny, konieczny do uzyskania wysokiej jakości wyrobu gumowego wzmocnianego materiałami tekstylnymi. Stwierdziliśmy, że zwiększenie stopnia usieciowania napełnionego krzemionką kauczuku etyleno-wo-propylenowo-dienowego (EPDM) poprzez zwiększenie ilości zastosowanego nadtlenku kumylu (DCP: $0,25 \div 1,5$ g/100 g kauczuku), nie wpływa w istotny sposób na adhezję tego elastomeru do włókien poliamidowych (PA) i poliestrowych (PET). Wartość adhezji EPDM do włókien PA i do włókien PET była porównywalna.

Wyniki naszych badań wskazują natomiast, że monoallilomaleamid (AMA) w obecności wybranych substancji mineralnych o charakterze zasadowym jest obiecującym promotorem adhezji elastomerów do włókien poliamidowych (PA) i poliestrowych (PET). Wprowadzenie do mieszanek kauczukowych zespołu proadhezyjnego, zawierającego AMA i zasadowy węglan cynku (ZWC), prowadzi do wzrostu wytrzymałości adhezyjnej połączeń EPDM z PA oraz PET. W obecności AMA/ZWC wpływ stopnia usieciowania na adhezję EPDM do włókien chemicznych był wyraźniejszy, zwłaszcza w przypadku połączeń EPDM z PA.

Słowa kluczowe: adhezja, EPDM, stopień usieciowania, substancje proadhezyjne

The influence of crosslinking degree on the adhesion of EPDM to chemical fibers

Complicated mechanism of the elastomer to fibers adhesion is a result of chemical and physical interactions between elastomer, fiber and other components of rubber compound. These factors must be taken into consideration when the effective adhesive system is elaborated in order to obtain high quality rubber goods reinforced by chemical fibers. We have examined the effect of cross-linking degree of EPDM filled with silica on its adhesion to synthetic fibers. It has been found that the amount of applied dicumyl peroxide (DCP: $0,25 \div 1,5$ phr) and therefore the cross-linking degree exerts only small influence on the adhesion of EPDM to polyamide (PA) and polyester [PET, poly(ethylene terephthalate)] fibers. In the systems EPDM-PA and EPDM-PET the values of adhesion are comparable.

Additionally, our research shows that monoallyl maleamide (AMA) used together with selected mineral substances of basic nature seems to be promising adhesion promoter for elastomers to PA and PET fibers bonding. The use of AMA in the presence of basis zinc carbonate (ZBC) leads to adhesion joints of higher strength. In EPDM-PA system the increase of adhesion reaches for 200%. Moreover, the influence of cross-linking degree on the adhesion between EPDM filled with silica and PA or PET fibers is much more evident when adhesive system is used and the activity of AMA/ZBC system as adhesion promoter is higher in the case of PA fibers.

Key words: adhesion, ethylene-propylene rubber, cross-linking degree, adhesion promoters



* Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Łódź



1. Wstęp

Wiele wyrobów gumowych stosowanych w przemyśle i w życiu codziennym wzmacnia się włóknami chemicznymi. Włókna, dzięki większej wytrzymałości i sztywności od usieciowanych elastomerów, nadają kompozytowym wyrobom gumowo-tkaninowym m.in. stabilność wymiarów niezbędną z punktu widzenia ich właściwości użytkowych.

Niezadawalająca adhezja wielu kauczuków do włókien wynika z odmiennej natury chemicznej i fizycznej polimeru włóknotwórczego i elastomeru. Wytworzenie wyrobów kompozytowych wysokiej jakości wymaga zatem stosowania specjalnych operacji technicznych i technologicznych, takich jak jedno- lub dwustopniowa impregnacja adhezyjna (kapiel RFL), fizyczna i/lub chemiczna modyfikacja włókien, a także wprowadzania bezpośrednio do mieszanki kauczukowej promotorów adhezji, takich jak sfunkcjonalizowane silany [1], (met)akrylany cynku i magnezu [2] lub monoallilomaleamid (AMA) [3]. Dowiedziano także, że wprowadzenie ligniny odpadowej z przemysłu celulozowego do mieszanek z NBR i NR powoduje wzrost ich przyczepności do kordów tekstylnych [4]. Promotorami adhezji o dużych perspektywach mogą okazać się modyfikowane żywice nowolakowe stosowane jako składniki mieszanek zawierających kauczuki ogólnego stosowania, funkcjonalizowane lub specjalistyczne [5].

Trudnością w opracowywaniu efektywnego zespołu adhezyjnego jest także wciąż niewyjaśniony do końca mechanizm adhezji. Jest on konsekwencją skomplikowanych oddziaływań natury chemicznej i fizycznej między elastomerem, włóknami, substancjami proadhezyjnymi i wszystkimi innymi składnikami wprowadzonymi do mieszanki kauczukowej. Prowadzone badania mają na celu poznanie tych zależności i czynników wpływających na adhezję elastomeru do włókna, aby w następnej kolejności uwzględnić je przy opracowaniu efektywnego zespołu adhezyjnego. Z naszych badań wynika, że niektóre niezbędne składniki mieszanek kauczukowych, np. sadza, mogą negatywnie wpływać na adhezję elastomerów do włókien chemicznych, natomiast zastosowanie monoallilomaleamidu (AMA; jako środka proadhezyjnego) w obecności wybranych substancji mineralnych [zasadowego węgla cynku (ZBC), $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3] może znacznie poprawić wytrzymałość połączenia włókna chemicznego z napełnionym elastomerem [6, 7].

W literaturze przedmiotu niewiele jest informacji na temat wpływu stopnia i sposobu usieciowania na adhezję elastomerów do włókien chemicznych. Tymczasem, w zależności od składu zespołu sieciującego, stężenia wchodzących w jego skład substancji oraz charakteru zachodzących między nim a elastomerem reakcji, powstające podczas wulkanizacji wiązania poprzeczne różnią się budową chemiczną, reaktywnością i energią. W rezultacie zmieniają się właściwości elastomerów w masie i na ich powierzchni, co prawdopodobnie wpływa na ich zdolność do łączenia się z włók-

nami chemicznymi [8-10]. W przypadku, gdy do sieciowania kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (NBR) stosuje się siarkę, jej ilość – a zatem i gęstość usieciowania kauczuku – wpływa wyraźnie na adhezję elastomeru do włókien poliamidowych, co wg [11] wiąże się z oddziaływaniem siarki na strukturę chemiczną kauczuku.

Celem prezentowanej pracy było zbadanie wpływu stopnia usieciowania na adhezję EPDM do włókien poliamidowych (PA) i poliestrowych (PET).

2. Materiały i metodyka badań

Przedmiotem badań był nienasycony kauczuk etylenowo-propylenowy marki Keltan 314 (52% związanego etylenu) firmy DSM. Do jego sieciowania stosowano nadtlenek kumylu (DCP). Monoallilomaleamid syntezowano we własnym zakresie. W badaniach stosowano także zasadowy węgiel cynku (ZWC) i krzemionkę aktywną marki Vulcasil S. Nieimpregnowane włókna poliamidowe i poliestrowe udostępniła do badań jedna z firm oponiarskich.

Właściwości reometryczne mieszanek badano zgodnie z PN-ISO 417:1994, stosując wulkamet WG-02, a właściwości mechaniczne usieciowanych próbek oznaczono zgodnie z PN-ISO 37:1998 za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick 1435. Adhezję gumy do włókien metodą kształtki H oznaczano w warunkach statycznych, w temperaturze pokojowej, zgodnie z PN-81/C-04267.

3. Wyniki badań i dyskusja

Poszukiwanie efektywnego sposobu łączenia elastomerów z włóknami chemicznymi wymaga analizy i uwzględnienia wszystkich czynników, które mogą wpływać na adhezję guma-włókno. W celu sprawdzenia, czy stopień usieciowania elastomeru wpływa na wielkość adhezji napełnionego krzemionką EPDM do włókien PA i PET, sporządziliśmy mieszanek o składzie podanym w tabeli 1. Do sieciowania nienasyconego kauczuku etylenowo-propylenowego zastosowaliśmy nadtlenek kumylu (DCP) w ilości od 0,25–1,5 g/100 g kauczuku.

Opierając się na naszych poprzednich badaniach, wskazujących na proadhezyjne działanie monoallilomaleamidu (koagenta sieciowania) [12, 13] w obecności ZWC, w drugiej serii wprowadziliśmy ten zespół proadhezyjny (5 cz. wag. AMA i 10 cz. wag. ZWC) do mieszanek, aby sprawdzić, czy będzie to miało wpływ na adhezję usieciowanego w różnym stopniu EPDM do włókien PA i PET.

Zastosowanie różnych ilości DCP do sieciowania kauczuku wpłynęło oczywiście na stopień usieciowa-





Tabela 1. Skład mieszanek i właściwości usieciowanego EPDM
Table 1. Composition and properties of cured EPDM compounds

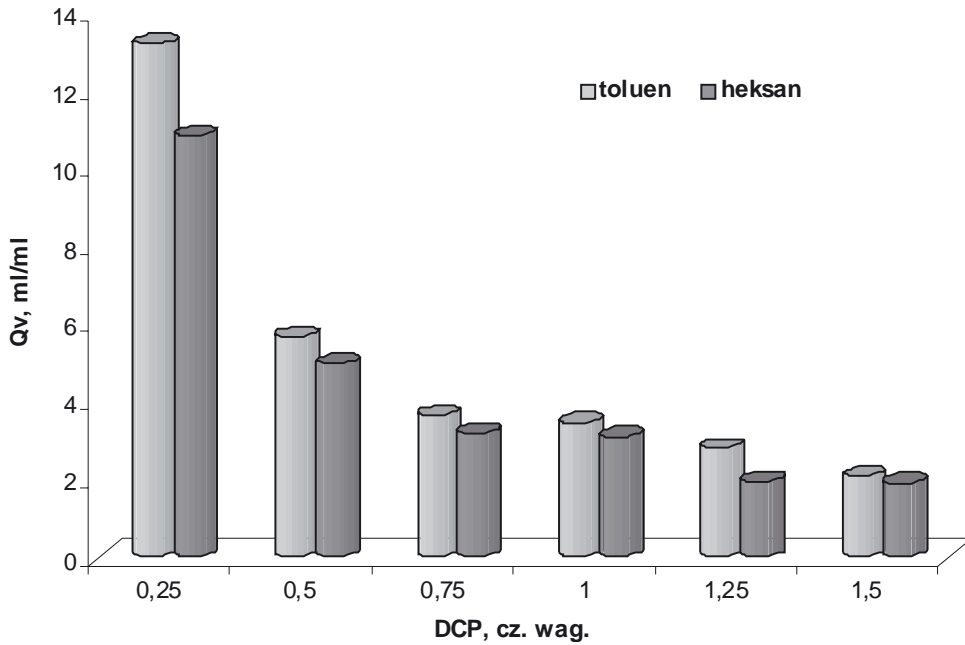
Składnik	Zawartość, cz. wag.					
	100	100	100	100	100	100
EPDM	100	100	100	100	100	100
Vulcasil S	15	15	15	15	15	15
DCP	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5
Olej parafinowy	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Pęcznienie równowagowe, Q_v, ml/ml						
EPDM bez zespołu AMA/ZWC						
Toluen	13,197	5,659	3,645	3,469	2,793	2,089
Heksan	10,842	4,992	3,202	3,103	1,937	1,906
EPDM zawierający zespół AMA + ZWC (5 cz. wag. + 10 cz. wag.)						
Toluen	4,001	2,476	1,862	1,441	1,090	0,968
Heksan	3,543	2,272	1,729	1,334	1,011	0,890
EPDM bez zespołu AMA/ZWC						
S_{100} , MPa	0,74 ± 0,04	1,00 ± 0,02	1,26 ± 0,04	1,14 ± 0,04	1,26 ± 0,03	2,01 ± 0,07
S_{200} , MPa	0,80 ± 0,03	1,19 ± 0,02	1,72 ± 0,05	1,51 ± 0,06	1,83 ± 0,07	3,24 ± 0,16
S_{300} , MPa	0,88 ± 0,04	1,48 ± 0,03	2,40 ± 0,07	2,03 ± 0,10	2,80 ± 0,15	5,04 ± 0,28
TS_b , MPa	2,1 ± 0,3	8,7 ± 0,4	10,4 ± 0,9	5,8 ± 0,8	4,9 ± 0,8	13,6 ± 0,5
E_b , %	909 ± 60	905 ± 32	709 ± 22	578 ± 18	415 ± 46	508 ± 21
EPDM zawierający zespół AMA + ZWC (5 cz. wag. + 10 cz. wag.)						
S_{100} , MPa	1,15 ± 0,02	1,65 ± 0,06	2,19 ± 0,03	3,24 ± 0,16	4,30 ± 0,13	7,48 ± 1,10
S_{200} , MPa	1,53 ± 0,03	2,80 ± 0,11	4,22 ± 0,05	7,22 ± 0,58	-	-
S_{300} , MPa	2,15 ± 0,05	4,46 ± 0,16	6,87 ± 0,07	-	-	-
TS_b , MPa	6,5 ± 0,8	8,1 ± 0,8	9,7 ± 1,0	9,4 ± 1,0	9,2 ± 0,8	10,8 ± 0,4
E_b , %	658 ± 30	438 ± 32	371 ± 26	239 ± 21	174 ± 10	134 ± 16
Adhezja EPDM - PA; F, N						
Bez AMA/ZWC	11,8 ± 4,0	14,4 ± 2,3	13,6 ± 2,8	18,2 ± 2,0	16,3 ± 1,2	19,8 ± 2,1
W obecności AMA/ZWC	14,1 ± 1,4	16,9 ± 0,9	19,1 ± 1,9	25,1 ± 2,5	27,4 ± 6,5	44,0 ± 4,9
Adhezja EPDM - PET; F, N						
Bez AMA/ZWC	17,3 ± 3,5	20,3 ± 2,0	18,7 ± 2,7	21,9 ± 2,9	20,1 ± 3,4	22,5 ± 3,2
W obecności AMA/ZWC	12,9 ± 0,6	12,9 ± 0,8	14,9 ± 1,7	15,5 ± 1,9	17,4 ± 2,7	26,1 ± 4,8

nia EPDM. Świadczy o tym m.in. wartość pęcznienia równowagowego Q_v oznaczanego w toluenie i w heksanie (tabela 1, rysunek 1). Wartość Q_v , oznaczana w tych rozpuszczalnikach, zmniejszyła się o około 85% dla napełnionego EPDM (największa ilość DCP) w porównaniu z tymi, które sieciowane były DCP w ilości 0,25 cz. wag. Taka sama zależność występuje w przypadku wulkanizatów zawierających AMA i ZWC – wartość Q_v zmniejszyła się około 4-krotnie wraz ze zwiększaniem ilości stosowanego do sieciowania DCP (od 0,25 do 1,5 cz. wag.) Należy zauważyć, że wartości Q_v dla próbek usieciowanych w obecności AMA+ZWC są znacznie mniejsze niż próbek, do których nie wprowadzono tego zespołu (tabela 1, rysunek

2). Potwierdza to rezultaty naszych badań, że AMA jest koagentem sieciowania EPDM nadtlenkami, znacznie poprawiającym efektywność działania DCP [2].

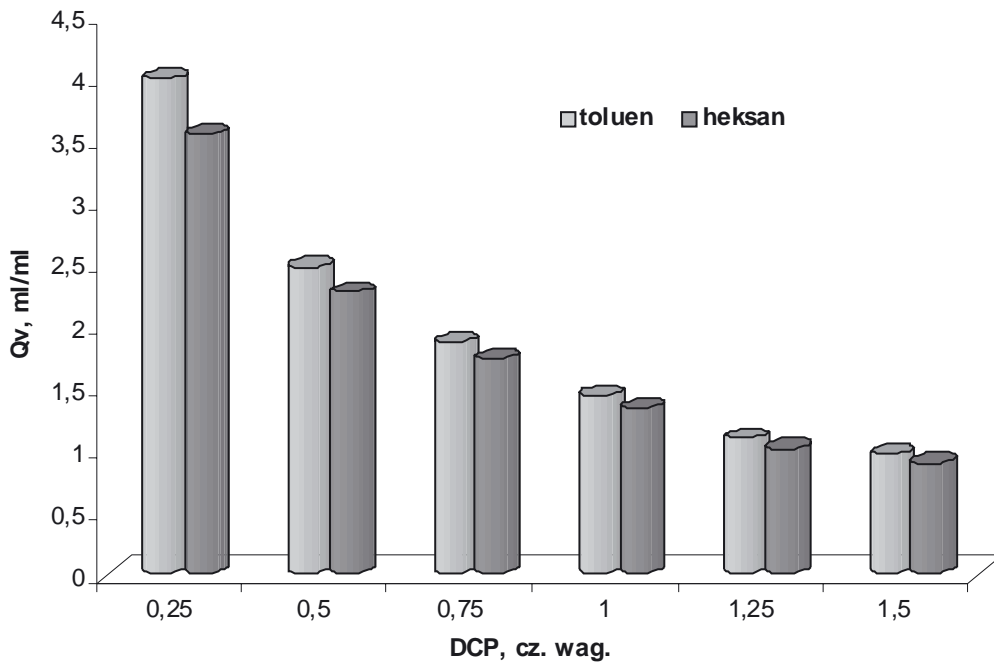
Jak można było przypuszczać, zastosowanie do sieciowania EPDM różnych ilości DCP spowodowało również zmiany właściwości mechanicznych wulkanizatów. Największe wartości naprężenia przy wydłużeniu 100% (S_{100}) i wytrzymałości na rozciąganie (TS_b) wykazywały wulkanizaty, do których sieciowania zastosowano największą ilość DCP (1,5 cz. wag.). Wartość TS_b wulkanizatów o największej gęstości sieci jest o ponad 60% większa niż w przypadku próbek, do których sieciowania zastosowano nadtlenek w ilości 0,25 cz. wag. Wartość wydłużenia przy zerwaniu (E_b) była





Rys. 1. Pęcznienie równowagowe w toluenie lub heksanie (Q_v) EPDM napelnionego 15 cz. wag. krzemionki Vulcasil S, usieciowanego różną ilością nadtlenu kumylu (DCP)

Fig. 1. Swelling degree in toluene or hexane (Q_v) of EPDM filled with 15 phr silica Vulcasil S, cured by different amount of peroxide (DCP)



Rys. 2. Pęcznienie równowagowe w toluenie lub heksanie (Q_v) EPDM napelnionego 15 cz. wag. krzemionki Vulcasil S i zawierającego zespół proadhezyjny AMA/ZWC, usieciowanego różną ilością nadtlenu kumylu (DCP)

Fig. 2. Swelling degree in toluene or hexane (Q_v) of EPDM containing proadhesive system AMA/ZWC and filled with 15 phr silica Vulcasil S, cured by different amount of peroxide (DCP)

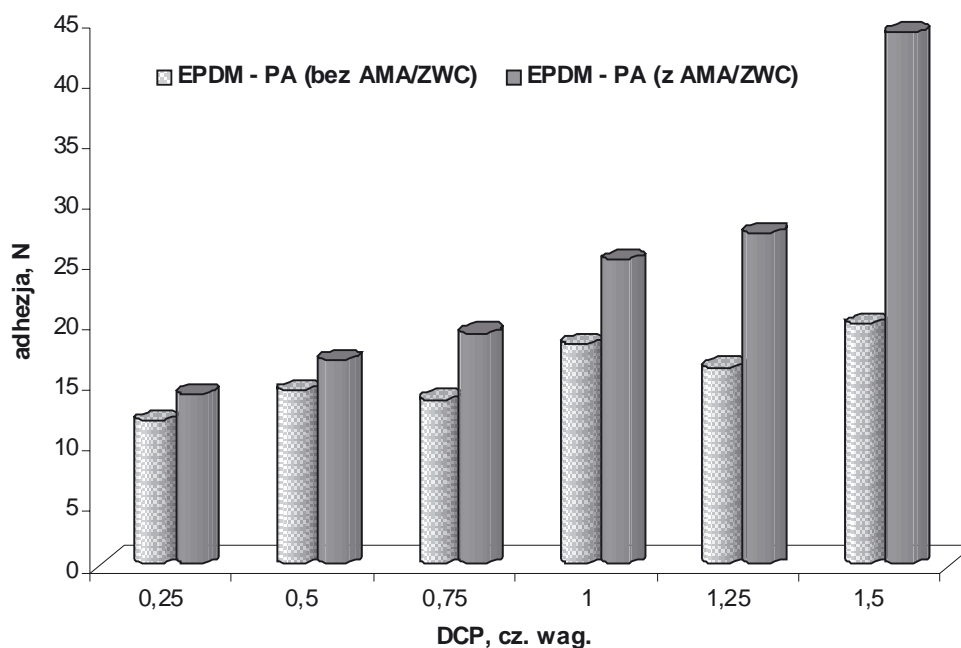
w tym przypadku największa (658%) w porównaniu z wartością E_b oznaczoną dla wulkanizatu o największej gęstości sieci (134%).

Na podstawie pomiarów adhezji (tabela 1, rysunki 3 i 4), oznaczonej metodą próbki H, w której za wartość adhezji przyjmuje się wartość siły potrzebnej do wyciągnięcia pojedynczej nici kordowej wzdłuż jej osi z próbki gumowo-kordowej, stwierdziliśmy, że zwią-

szanie ilości stosowanego do sieciowania DCP powoduje niewielką poprawę wytrzymałości połączeń EPDM-PA i EPDM-PET, związaną prawdopodobnie ze szczepieniem EPDM na powierzchni włókna, inicjowanym przez DCP.

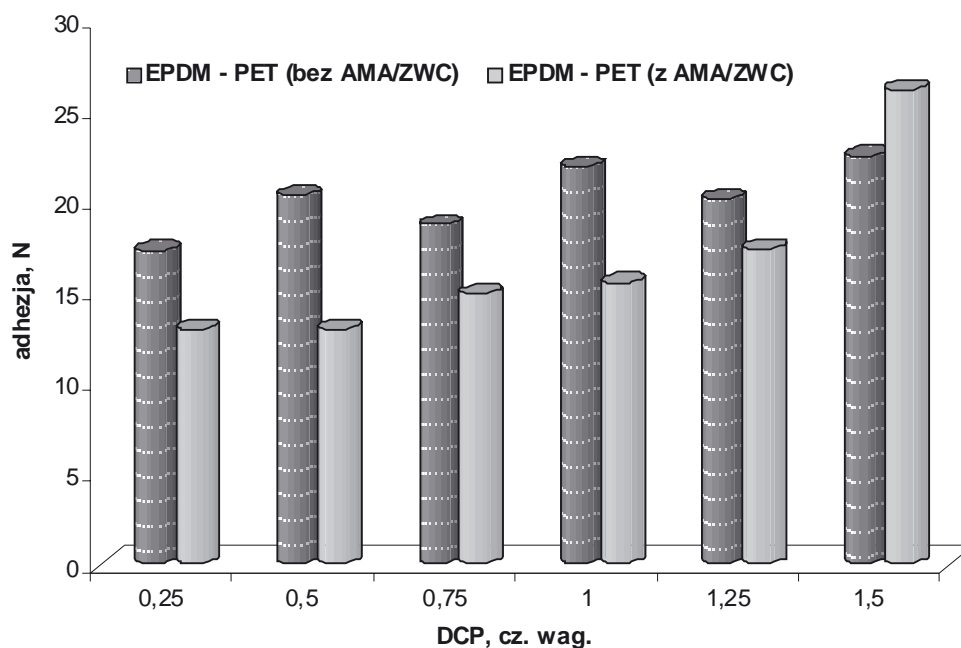
W przypadku połączeń EPDM-PA adhezja rośnie od $F = 11,8 \pm 4,0$ N (sieciowanie 0,25 cz. wag. DCP) do $F = 19,8 \pm 2,1$ N (sieciowanie 1,5 cz. wag. DCP).





Rys. 3. Wpływ stopnia usieciowania EPDM oraz obecności zespołu proadhezyjnego AMA/ZWC (prawe słupki) na adhezję elastomeru do włókien poliamidowych (PA)

Fig. 3. Effect of curing degree and the presence of proadhesive system AMA/ZWC (right columns) on the adhesion of EPDM to polyamide fibers (PA)



Rys. 4. Wpływ stopnia usieciowania EPDM oraz obecności zespołu proadhezyjnego AMA/ZWC (prawe słupki) na adhezję elastomeru do włókien poliestrowych (PET)

Fig. 4. Effect of curing degree and the presence of proadhesive system AMA/ZWC (right columns) on the adhesion of EPDM to polyester fibers (PET)

Analogicznie, dla układu EPDM–PET adhezja rosła od $F = 17,3 \pm 3,5$ N do $F = 22,5 \pm 3,2$ N, zatem wzrost adhezji wraz ze wzrostem stopnia usieciowania był w tym przypadku mniejszy niż w połączeniach EPDM–PA.

Wprowadzenie promotora adhezji (AMA + ZWC) powoduje, że adhezja EPDM do PA rośnie ze stopniem usieciowania elastomeru od $F = 14,1 \pm 1,4$ N do $F =$

$44,0 \pm 4,9$ N, natomiast w przypadku połączeń EPDM–PET – od $F = 12,9 \pm 0,6$ do $F = 26,1 \pm 4,8$ N. Należy również podkreślić, że wprowadzenie zespołu proadhezyjnego (AMA+ZWC) prowadzi do znacznego zwiększenia adhezji elastomeru do PA, niezależnie od stopnia usieciowania EPDM. W przeciwieństwie do tego obecność zespołu AMA+ZWC w napełnionym krzemionką EPDM niekorzystnie wpływa na adhezję tego elasto-





meru do włókien poliestrowych, a pewien wzrost adhezji EPDM do PET stwierdzono jedynie w przypadku zastosowania dużych ilości DCP (>1 cz. wag.100 cz. wag.) jako substancji sieciującej. W przypadku użycia 1,5 cz. wag. DCP adhezja EPDM do PET bez AMA/ZWC wynosiła $22,5 \pm 3,2$ N, a po wprowadzeniu AMA/ZWC wzrosła do $26,1 \pm 4,8$ N.

Zaobserwowane różnice wpływu zespołu AMA+ZWC na adhezję EPDM do włókien PA lub PET należy wiązać z odmiennymi wartościami oddziaływań powstającej w reakcji ZWC z AMA soli cynkowej Zn-AMA z powierzchnią polimeru włóknotwórczego, relatywnie niewielkich w przypadku mało polarnych i o niewielkiej zdolności do tworzenia wiązań wodorowych grup estrowych PET z karboksylowymi grupami soli Zn-AMA, i znacznie silniejszymi oddziaływaniami soli Zn-AMA, w tym o charakterze wiązań wodorowych, z bardziej polarnymi grupami amidowymi PA, o znacznej podatności do tworzenia wiązań wodorowych.

4. Wnioski

- Zwiększenie stopnia usieciowania nadtlutkiem napełnionego krzemionką EPDM tylko nieznacznie zwiększa adhezję EPDM do PA i PET.
- Zespół proadhezyjny składający się z AMA i ZWC zwiększa adhezję napełnionego krzemionką EPDM do włókien poliamidowych.
- Wpływ AMA/ZWC na adhezję EPDM do włókien PET jest korzystny jedynie w przypadku sieciowania tego elastomeru nadtlutkiem kumylu w ilości powyżej 1 cz. wag.

Literatura

1. Ansarifar M. A., Chong N. K.: *Int.J. Adh. & Adhes.* 2003, **23**, 177
2. Costin R., Nagel W.: *Rubber and Plastic News* 2000, **29(19)**, 14
3. Rzymski W. M., Wolska B., Włóka M.: *An. Pol. Chem. Soc.* 2004, **3**, 1082
4. Piaskiewicz M., Lewonowska E., Rajkiewicz M. i in.: *Elastomery* 1999, **3(5)**, 18
5. Rajkiewicz M., Mikołajska A.: *Elastomery* 2006, **10(6)**, 43
6. Rzymski W. M., Włóka M.: *Wpływ wybranych składników mieszanin na adhezję EPDM do włókien chemicznych*, w: *Postęp w przetwórstwie materiałów polimerowych*, pod redakcją J. Koszula i E. Bociągi, Częstochowskie Wydawnictwo Archidiecezjalne Regina Poloniae, Częstochowa 2006, 211
7. Rzymski W. M., Włóka M.: *Nowe substancje proadhezyjne do łączenia elastomerów z materiałami tekstylnymi*, w: *Elastomery i przemysł gumowy*, pod redakcją W. Parasiewicza i W. M. Rzymskiego, Piastów-Łódź 2006, 282
8. Dogadkin B. A.: *Chemia elastomerów*, WNT, Warszawa 1976
9. Hamed G. R., Han K. T.: *Rubber Chem. Technol.* 1990, **63**, 806
10. Akiba M., Hashim A. S.: *Prog. Polym. Sci.* 1997, **22**, 475
11. Darwish N. A., Shemata A. B., Lawandy S. N.: *J. App. Polym. Sci.* 1999, **74**, 762
12. Rzymski W.M., Wolska B., Wiśniewski B.: *Zgłoszenie patentowe nr P-358822 (2003)*
13. Rzymski W.M., Wolska B., Bernacka M.: *Zgłoszenie patentowe nr P-363384 (2003)*

Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”, 05-820 Piastów, ul. Harcerska 30

oferuje pośrednictwo w organizowaniu:

- konferencji,
- sympozjów,
- spotkań: producentów surowców i maszyn stosowanych w przetwórstwie kauczuków i gumy; firm handlowych i dystrybutorów.

Instytut posiada odpowiednie bazy danych.

Dysponuje salą konferencyjną z wyposażeniem. Ceny do negocjacji.

Kontakt: Krystyna Karwat – tel. (0 22) 723 60 25 wew. 204
k.karwat@ipgum.pl, ipg@ipgum.pl

