



## Postęp w dziedzinie promotorów adhezji elastomerów do metali

Kazimierz Dębski\*  
Jolanta Sajewicz\*  
Maria Rajkiewicz\*\*  
Jan Mężyński\*\*

Wyniki badań wytrzymałości połączeń gumy z metalami z użyciem promotorów adhezji zawierających akrylan cynku i metakrylan cynku wskazują na zasadność ich stosowania. Uzyskano dobrą adhezję gumy do metali. Z tego powodu dalsze prace badawcze będą się skupiać na doborze dodatków modyfikujących oraz ewentualnym zastąpieniu akrylanu cynku i metakrylanu cynku akrylanami innych metali. Z dotychczasowych badań wynika potrzeba wytypowania najkorzystniejszego sposobu otrzymywania akrylanów i metakrylanów innych metali (między innymi wapnia i magnezu), a następnie wykonania badań aplikacyjnych uzyskanych z ich udziałem promotorów adhezji. Jest konieczne wykonanie szczegółowych badań analitycznych pozwalających na dokładne określenie składu produktu. Wyniki badań pozwolą na sprecyzowanie, w jakim kierunku należy prowadzić optymalizację procesu otrzymywania soli kwasu akrylowego i/lub metakrylowego.

**Słowa kluczowe:** adhezja guma-metal, promotory adhezji, akrylan, metakrylan

## Advance on the area of rubber-metal adhesion promoters

The results of investigations of rubber-metal joins with use of adhesion promoters based on zinc acrylate and zinc metacrylate showed their validity. Adhesion of rubber to metals is very high. Because of this, future work will be concentrated upon selection of modifying agents and eventually upon acrylates and metacrylates of other metals. On the basis of the previous studies one can say that obtaining of acrylates and metacrylates of other metals (i.a. calcium and magnesium) is necessary and application research of adhesion promoters obtained with them and determination most beneficial composition is also needed. There is also necessity of detailed analytical research which allow to determine composition of the product. Results obtained will show direction, in which optimization of the process of obtaining acrylic acid (and/or metacrylic acid) salts should be conducted.

**Key words:** rubber-metal adhesion, adhesion promoters, acrylate, metacrylate

### 1. Wstęp

Wyroby przemysłu gumowego muszą spełniać wymagania w zakresie dużej trwałości i dobrych właściwości eksploatacyjnych. Spełnienie tych wymagań, podyktowane względami technicznymi, ekonomicznymi i ekologicznymi, wymaga zastosowania materiałów wzmacniających charakteryzujących się dobrą wytrzymałością i dużą stabilnością wymiarową. Wyroby gumowe wzmacniane specjalnymi materiałami stanowią zasadniczy asortyment przemysłu gumowego. Trwałość połączeń gumy z materiałami wzmacniającymi za-

leży w znacznym stopniu od zastosowanych środków adhezyjnych.

### 2. Cel i koncepcja pracy

W naszych wcześniejszych pracach [4, 10, 14, 15, 28] przedstawiono i porównano stosowane metody łączenia metali z gumą, a w szczególności sposób przygotowania powierzchni łączonych materiałów i wykonywania połączeń oraz właściwości uzyskanych połączeń. Niniejsza praca ma na celu przedstawienie możliwości użycia jako promotorów adhezji akrylanu i metakrylanu cynku.

Początkowo w przemyśle gumowym jako środki zwiększające adhezję gumy do mosiądzowanego kordu stalowego stosowano naftenian kobaltu, stearynian kobaltu [1], jak również kompleksy metaloorganiczne za-

\* Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Błachownia”, Kędzierzyn-Koźle

\*\* IIMPiB, O/Z Elastomerów i Technologii Gummy w Piastowie



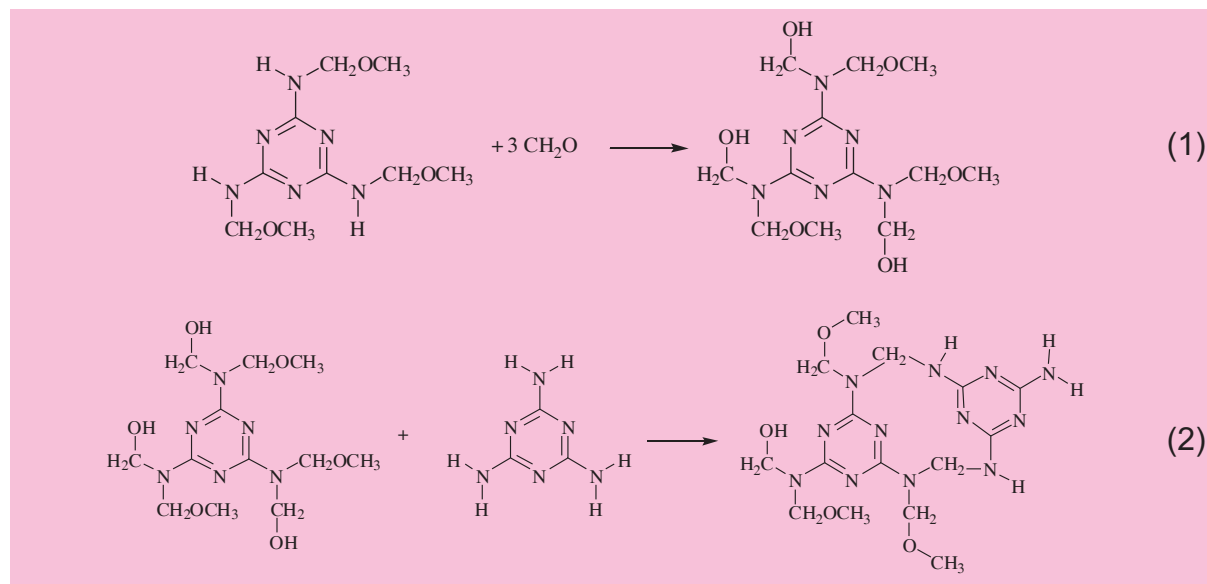


wierające sole kobaltowo-borowe [2]. Kompleksy te, ze względu na mniejszą zawartość kwasu oraz inhibujące działanie boru, wpływają na zmniejszenie korozji kordu, a połączenia wykonane z ich użyciem wykazują większą odporność na działanie wilgoci i pary wodnej.

Powszechnie stosowane zespoły zwiększające adhezję gumy do mosiądżowanego kordu stalowego [3] składają się z heksametylenotetraaminy (urotropiny) jako donora grup metylenowych oraz rezorcyny pełniącej rolę akceptora tych grup [4]. Zespoły te mają szereg mankamentów, a w szczególności stanowią zagrożenie dla zdrowia i środowiska spowodowane sublimacją rezorcyny i dużą prężnością jej par oraz drażniącym dzia-

niem wpływa korzystnie na właściwości przerobowe mieszanek.

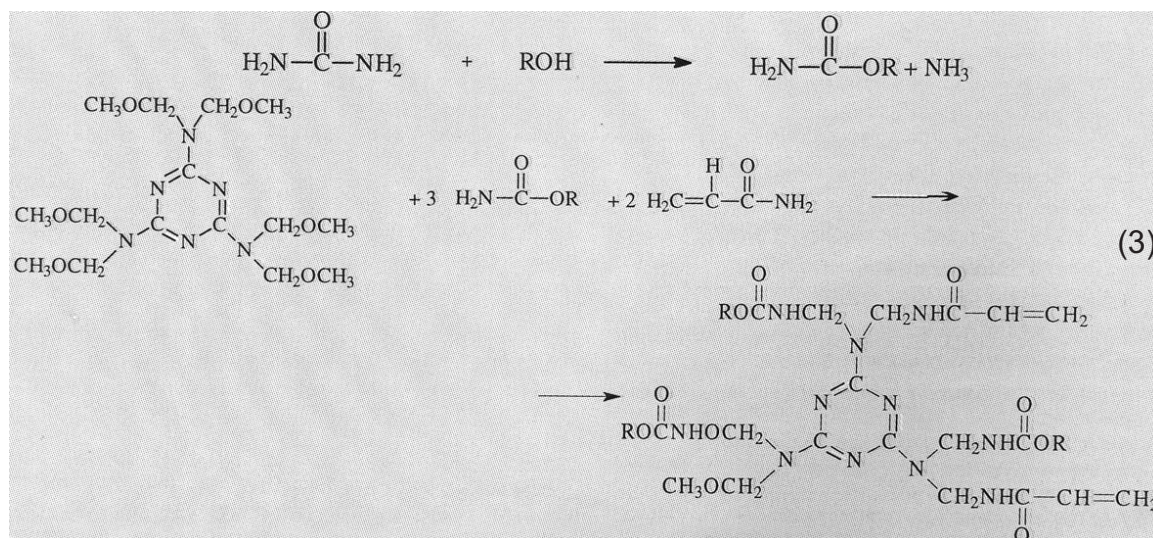
Zespoły te próbowano różnie modyfikować, jednak obecnie przeważa koncepcja zastosowania jako środka adhezyjnego zmodyfikowanej żywicy melaminowej, nie wymagającej koagenta, zdolnej do samosieciowania podczas wulkanizacji [8,9,10]. Wymóg ten spełniają żywice melaminowe o dużej zawartości grup metylenowych [4]. Autorzy pracy [4] przedstawili żywicę melaminowo-formaldehydową zdolną do samosieciowania oraz wykonali badania aplikacyjne z jej zastosowaniem. Opisaną żywicę otrzymano według następującego ciągu reakcji (1, 2):



łaniem urotropiny [5,6,7]. Prowadzone są nieprzerwane badania nad coraz to nowymi zespołami adhezyjnymi, które dodane do mieszanki kauczukowej zapewnią polepszenie jej adhezji do materiału wzmacniającego. Zastąpienie heksametylenotetraaminy (HMT) heksametoksymetylenomelaminą (HMMM) częściowo eliminuje szkodliwe działanie HMT, a jednocześnie zdecydowanie poprawia odporność połączenia na starzenie w środowisku wilgotnym w wysokiej temperaturze, jak rów-

Przez modyfikację otrzymanej żywicy uzyskano promotor adhezji i wykonano badania aplikacyjne z jego udziałem. W trakcie badań stwierdzono, że mankamentem opisanej żywicy samosieciującej jest nieco wydłużony czas wulkanizacji mieszanek zawierających otrzymany promotor adhezji.

Według patentów amerykańskich, dodatkowe możliwości w zakresie poprawy właściwości adhezyjnych żywicy melaminowej stwarza wprowadzenie grup ami-





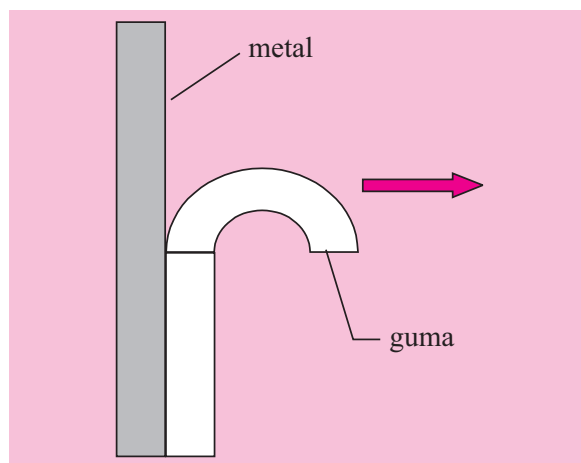


cyнку 5% estrów kwasów tłuszczowych oraz 5% oksyetylenowanego nonylofenolu.

### 3.2. Badania aplikacyjne

Badania aplikacyjne zostały wykonane w Instytucie Przemysłu Gumowego „Stomil” (obecnie w IIMPiB, O/Z Elastomerów i Gumy) w Piastowie. W celu zrealizowania pracy wykonano szereg mieszanek kauczukowych. Mieszanki różniły się rodzajem kauczuku, ilością napelnaczy i środków sieciujących, a także ilością dodatkowego promotora adhezji. W trakcie badań określono właściwości mieszanek i wulkanizatów.

Zakres badań wynikał z postawionego celu pracy i obejmował oznaczenia przyczepności gumy do metalu (aluminium). Wytrzymałość połączeń guma – metal określano metodą rozwarstwienia (rys. 1).



Rys. 1. Rozwarstwienie połączenia guma-metal  
Fig. 1. Delamination of rubber-metal join

Tabela 1. Adhezja połączenia guma-metal

Table 1. Adhesion of rubber-metal join

Symbol mieszanki	BTGM-6C	BTGM-6C/1	BTGM-6C/2	BTGM-01	BTGM-02	BTGM-03
Adhezja, MPa	14,1	14,8	15,2	18,6*	14,2	14,3

\* – siła kohezji gumy / cohesion of rubber

Tabela 2. Skład mieszanek kauczukowych o różnej zawartości promotora adhezji, cz.wag.

Table 2. Composition of rubber compounds with different content of adhesion promoter, phr

Symbol mieszanki	BTGM-6C/1	BTGM-6C/2	BTGM-6C	Bez środka adhezyjnego
Keltan 512	100	100	100	100
Stearyna	1	1	1	1
Biel cynkowa	5	5	5	5
Olej parafinowy	25	25	25	25
Sadza FEF	100	100	100	100
Perkadox BC-40	7,5	7,5	7,5	7,5
Promotor adhezji	5	10	15	-

Tabela 3. Właściwości mieszanek kauczukowych o różnej zawartości promotora adhezji, cz.wag.

Table 3. Properties of rubber compounds with different content of adhesion promoter, phr

Symbol mieszanki	EPDM	EPDM	EPDM	EPDM
	BTGM-6C/1	BTGM-6C/2	BTGM-6C	bez środka adhezyjnego
Plastyczność Mooneya, 100°C, ML	117/77	115/80	165/101	115/75
Podwulkanizacja t <sub>5</sub> , temp. 143°C, min:s	1:57	2:20	2:03	1:40
Reometr Monsanto MDR 2000, temp. °C	160	160	170	160
ML, dNm	2,75	2,72	3,66	2,5
MH, dNm	34,73	36,73	42,68	31,5
S'' ML, dNm	2,28	2,27	3,16	2,1
S'' MH, dNm	1,42	1,50	2,28	1,2
tg δ ML	0,832	0,834	0,863	0,828
tg δ MH	0,041	0,041	0,054	0,04
t <sub>10</sub> , min	0,52	0,54	0,32	0,50
t <sub>50</sub> , min	3,70	3,19	1,21	4,0
t <sub>90</sub> , min	15,71	14,85	5,58	17,7





Tabela 4. Właściwości wulkanizatów o różnej zawartości promotora adhezji  
Table 4. Properties of vulcanizates with different content of adhesion promoter

Symbol mieszanki	EPDM	EPDM	EPDM	EPDM
	BTGM-6C/1	BTGM-6C/2	BTGM-6C	Bez środka adhezyjnego
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	14,8	15,2	14,1	14,0
Wydłużenie przy zerwaniu, %	150	143	149	160
Twardość, °Sh A	73	77	81	70
Wydłużenie trwałe po zerwaniu, %	5	5	5	8

W przypadku, kiedy w czasie badania następowało rozerwanie gumy, za siłę połączenia guma-metal przyjęto wartość wytrzymałości gumy równą 18,6 MPa (tabela 1).

Zbadano właściwości mieszanek kauczukowych i wulkanizatów:

- przebieg wulkanizacji za pomocą wulkametry bezrotorowego według PN-ISO 6502:1994,
- właściwości wytrzymałościowe przy rozciąganiu według PN-ISO 37:1998,
- twardość Shore'a według PN-80/C-04238,
- wydłużenie trwałe metodą własną, opracowaną i stosowaną w Instytucie Przemysłu Gumowego „Stomil” w Piastowie.

W celu wykonania założonych badań sporządzono mieszanki zawierające kauczuk EPDM, różniące się ilością promotora adhezji. Skład mieszanek podano w tabeli 2, właściwości mieszanek w tabeli 3, a właściwości wulkanizatów w tabeli 4.

Tabela 5. Skład mieszanek kauczukowych z różnymi rodzajami kauczuków, cz.wag.  
Table 5. Composition of the compounds of different rubbers with the same amount of adhesion promoter

Symbol mieszanki	BTGM-01	BTGM-02	BTGM-03
Ker N 29 (NBR)	100	–	–
Ker 1502 (SBR)	–	100	–
RSS-1 (NR)	–	–	100
Stearyna	1	1	1
Biel cynkowa	5	3	4
Ftalan dioktylu	15	–	–
Sadza N-330	65	50	22,5
Arsil	–	–	5
Promotor adhezji	10	10	10
Di Cup 40 KE	5	5	5

W drugim etapie badań wykonano mieszanki kauczukowe zawierające jednakowe ilości promotora adhezji, a różniące się rodzajem użytego kauczuku; zastosowano kauczuki: butadienowo-nitrylowy (NBR), bu-

tadienowo-styrenowy (SBR), kauczuk naturalny (NR). Skład mieszanek podano w tabeli 5.

Tabela 6. Właściwości mieszanek kauczukowych z różnymi rodzajami kauczuków  
Table 6. Properties of the compounds of different rubbers with the same amount of adhesion promoter

Symbol mieszanki	NBR	SBR	NR
	BTGM-01	BTGM-02	BTGM-03
Plastyczność Mooneya, 100°C, ML	94/53	106/57	11/8
Podwulkanizacja t <sub>5</sub> , temp. 143°C, min:s	2:37	2:53	2:47
Reometr Monsanto MDR 2000, temp. °C	160	160	160
ML, dNm	2,01	1,98	0,30
MH, dNm	44,41	72,80	22,28
S'' ML, dNm	1,62	1,59	0,45
S'' MH, dNm	2,01	2,95	0,78
tg δ ML	0,805	0,802	1,484
tg δ MH	0,045	0,0041	0,035
t <sub>10</sub> , min	0,73	0,91	0,79
t <sub>50</sub> , min	3,39	4,23	3,70
t <sub>90</sub> , min	14,16	16,14	14,59

Tabela 7. Właściwości wulkanizatów o różnej zawartości promotora adhezji  
Table 7. Properties of the vulcanizates of different rubbers with the same amount of adhesion promoter

Symbol mieszanki	NBR	SBR	NR
	BTGM-01	BTGM-02	BTGM-03
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	18,6	14,2	14,3
Wydłużenie przy zerwaniu, %	113	57	199
Twardość, °Sh A	82	88	66
Wydłużenie trwałe po zerwaniu, %	5	2,5	2,5





## 4. Omówienie wyników badań

Wpływ zawartości różnych ilości promotora adhezji na właściwości mieszanek kauczukowych i ich wulkanizatów zbadano używając mieszanek wzorcowych o składzie podanym w tab. 2. Wykonano 3 serie mieszanek zawierających odpowiednio 5, 10 i 15 cz. wag. promotora adhezji.

Mieszanka kauczukowa BTGM-6C zawierająca najwięcej promotora adhezji wykazuje najkrótszy czas wulkanizacji i największą plastyczność (tab. 3). Pozostałe dwie mieszanki kauczukowe mają plastyczności o zbliżonych wartościach. Zmniejszenie ilości promotora adhezji w mieszance kauczukowej powoduje wyraźne wydłużenie optymalnego czasu wulkanizacji. Właściwości wulkanizatów również zmieniają się wraz ze zmianą zawartości promotora adhezji. Wraz ze wzrostem ilości promotora adhezji rośnie twardość wulkanizatów oraz wydłużenie przy zerwaniu. Największą wytrzymałość na rozciąganie wykazuje wulkanizat zawierający 10 cz.wag. promotora adhezji. Wydłużenie trwałe jest takie samo dla wszystkich trzech zbadanych wulkanizatów (tab. 4).

W kolejnym etapie prac przebadano mieszanki kauczukowe i ich wulkanizaty zawierające taką samą ilość promotora adhezji (10 cz. wag.), a różniące się rodzajem użytego kauczuku. Ich skład przedstawiono w tab. 5. Stwierdzono istotny wpływ rodzaju użytego kauczuku na właściwości mieszanek kauczukowych. Największą plastyczność wykazuje mieszanka z kauczuku butadienowo-styrenowego, a najniższą z kauczuku naturalnego (tab. 6). Mieszanka z SBR ma również najdłuższy czas wulkanizacji.

Właściwości wulkanizatów zmieniają się także wraz z rodzajem użytego kauczuku. Najbardziej wytrzymały na rozciąganie jest wulkanizat kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego. Największą wartość wydłużenia przy zerwaniu osiągnięto dla próby z kauczuku naturalnego. Najwyższą twardość wykazywał wulkanizat SBR. Wszystkie wykonane mieszanki miały dobrą adhezję do metalu. Największą wartość tej adhezji osiągnięto dla próby BTGM-01 z kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego zawierającej 10 cz.wag. promotora adhezji. Pozostałe wartości adhezji oscylują w granicach 14-18 MPa. Wulkanizat o najwyższej adhezji wykazał również największą wytrzymałość na rozciąganie oraz wydłużenie przy zerwaniu.

## 5. Oznaczanie właściwości aplikacyjnych

Otrzymane w trakcie prac badawczych próbki potencjalnych, wspomnianych w rozdz. 2 promotorów adhezji gumy do metali i ich stopów zostały przebadane w IIMPiB O/Z Elastomerów i Technologii Gumy

w Piastowie, gdzie dokonano oceny ich przydatności jako czynników adhezyjnych w standardowych mieszanekach kauczukowych.

Korzystne wyniki badań połączeń gumy z metalami z użyciem promotorów adhezji zawierających akrylan cynku wskazują na zasadność ich stosowania. Adhezja gumy do metali jest tak wysoka, że nawet przewyższa kohezję gumy. Tak się dzieje w przypadku mieszanki kauczukowej BTGM-01 (tabela 1), gdzie wartość siły łączącej gumę z metalem jest trudna do określenia. Jednakże nie ma takiej potrzeby, ponieważ wytrzymałość połączenia porównywalna z kohezją gumy jest wyższa niż wymagana.

Wyniki przeprowadzonych badań wskazały, że doskonałe właściwości aplikacyjne posiadają promotory adhezji otrzymane z udziałem akrylanu cynku i metakrylanu cynku. Z tego powodu dalsze prace badawcze będą skupiać się na doborze dodatków modyfikujących oraz ewentualnym zastąpieniu akrylanu lub metakrylanu cynku akrylanami innych metali. Na podstawie informacji zebranych przez O/Z Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie można przypuszczać, że w odpowiednich warunkach aplikacyjnych również produkt na podstawie akrylanu lub metakrylanu magnezu będzie wykazywać pożądane właściwości.

Z dotychczas wykonanych badań wynika potrzeba wytypowania najkorzystniejszego sposobu otrzymywania akrylanów i metakrylanów innych metali (między innymi wapnia i magnezu), a następnie wykonania badań aplikacyjnych otrzymanych na ich bazie promotorów adhezji. Ponadto będzie konieczne wykonanie szczegółowych badań analitycznych pozwalających na dokładne określenie składu produktu. Wyniki tych badań pozwolą na sprecyzowanie, w jakim kierunku należy prowadzić optymalizację procesu otrzymywania soli kwasu akrylowego i/lub metakrylowego.

## 6. Wnioski

- Wszystkie wykonane mieszanki kauczukowe wykazały dobrą adhezję do metalu.
- Doskonałe właściwości aplikacyjne posiadały promotory adhezji na podstawie akrylanu cynku i metakrylanu cynku.
- Najwyższą wartość adhezji gumy do metalu uzyskano dla kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego zawierającego 10 cz.wag. promotora adhezji.
- Ocena aplikacyjna połączeń gumy z metalem z użyciem promotora adhezji wykazuje zasadność ich stosowania.
- Uzyskane wyniki mogą stanowić podstawę dalszych badań, mających na celu zastosowanie akrylanów i metakrylanów innych metali (Ca i Mg) jako promotorów adhezji.

## Literatura

1. Tate P. E. R.: *Rubber World* 1985, 37, 14





2. *Materiały informacyjne firmy Monchem RTZ – Chemicals Group: Monobond Cobalt Adhesion Promoters*
3. *Helt W. F.: Rubber World 1991, 18, 204*
4. *Hehn Z., Rajkiewicz M., Sajewicz J.: Elastomery 2000, 4, 5 (24), 3-9*
5. *Patent USA nr US 5 049 618, 1991*
6. *Patent europejski nr EP 0 418 188, 1990*
7. *Patent europejski nr EP 0 476 310 1991*
8. *Milne J.: Melamine formaldehyde resins – a flexible role in tyres, Konferencja „Surowce dla przemysłu gumowego”, Warszawa 22 – 24 października 1996*
9. *Singh B., Sedlak J.: Rubber World 1994, 32, 210*
10. *Lewonowska E., Kolasińska A.: Elastomery 1998, 2, 4, 38-42*
11. *Patent amerykański nr US 4 230 550, 1991*
12. *Patent amerykański nr US 4 295 909, 1991*
13. *Patent amerykański nr US 3 855 379 1988*
14. *Hehn Z., Rajkiewicz M., Sajewicz J.: Elastomery, 2002, 6, 1, 11-15*
15. *Hehn Z., Sajewicz J., Rajkiewicz M.: Polimery 2003, 48, 9 614-619*
16. *SARET® 633 & 634, Coagents for rubber to metal adhesion without adhesives. Materiały informacyjne firmy Sartomer Company*
17. *Costin R., Nagle W.: Techniques for bonding rubber to metal using metallic coagents. Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, Indianapolis, Indiana, 5 – 8 May 1998*
18. *Patent brytyjski nr GB 2124221, 1984*
19. *Patent amerykański nr US 4851278, 1989*
20. *Patent amerykański nr US 6 278 010, 2001*
21. *Patent amerykański nr US 5 789 616, 1998*
22. *Patent amerykański nr 20030120098, 2003*
23. *Patent japoński nr JP 2218639, 1990*
24. *Patent japoński nr JP 59021640, 1984*
25. *Patent japoński nr JP 60092238, 1985*
26. *Patent amerykański nr US 5789616, 1998*
27. *Patent tajwański nr TW 530062, 2003*
28. *Hehn Z., Sajewicz J., Dębski K.: Sprawozdanie ICSO „Blachownia”, 2004*

## „Poradnik Technologa Gumy”

„Poradnik Technologa Gumy” stanowi polski przekład książki „Rubber Technologist’s Handbook”. Jest to pierwsza tego rodzaju pozycja w języku polskim od czasu wydania w 1981 r. książki „Guma – Poradnik Inżyniera i Technika”.

Poradnik ten jest przeznaczony dla szerokiego kręgu odbiorców, zarówno praktyków zatrudnionych w zakładach przemysłu gumowego, projektantów maszyn i urządzeń oraz obiektów budowlanych, jak i osób, które chcą dopiero poznać zagadnienia technologii i stosowania gumy. Będzie on również przydatny dla studentów kierunków chemicznych, mechanicznych, budowy maszyn itp.

Cena jednego egzemplarza 150 zł, VAT 0%. Do ceny zostaną doliczone koszty wysyłki.

Zamówienie prosimy kierować na adres:

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników

Oddział Zamiejscowy Elastomerów i Technologii Gumy

Zakład Informacji i Dokumentacji Naukowo-Technicznej

05-820 Piastów, ul. Harcerska 30

e-mail: d.caban@ipgum.pl

fax: (0 22) 723 71 96, tel. (0 22) 723 60 25 do 29 wew. 235

