

ZYGMUNT HEHN¹⁾, JOLANTA SAJEWICZ¹⁾, MARIA RAJKIEWICZ²⁾

Zagadnienie wyeliminowania rezorcyny z zespołów adhezyjnych do kordów stalowych

PROBLEMS OF RESORCIN ELIMINATION FROM ADHESIVE SYSTEMS FOR STEEL CORDS

Summary — Urethanes of various lengths of alkyl chain (Table 1) have been synthesized and used, together with acrylamide, for melamine-formaldehyde resins modification (Table 2). Melamine-formaldehyde resin of higher content of methylene groups (M-CH₂) (Table 2) was also elaborated. The resins, spread on calcium silicate, were used as the systems improving the adhesion of rubber to brass plated steel cords with the aim to eliminate toxic resorcin resins from such systems. The results of rheometric measurements of rubber blends containing the resins discussed as well as the results of investigations of strength properties of vulcanizates obtained (Table 3) were presented. The effects of ageing conditions and the type of melamine resin in the blend on the strength of rubber-brass plated steel cord joint were characterized. From the point of view of all the features investigated, the optimal appeared to be the resin modified with butyl urethane or acrylamide. Although M-CH₂ resin showed better strength properties but needed much longer time of vulcanization.

Key words: rubber-brass plated steel cord joints, adhesive systems, resorcin resin elimination, melamine-formaldehyde resins modifications, urethanes, acrylamide, properties of rubber blends and vulcanizates.

OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA PROBLEMU

Wzrastające wymagania użytkowników wyrobów przemysłu gumowego dotyczące polepszania ich właściwości, przedłużania czasu eksploatacji, a także zmniejszenia gabarytów i ciężaru powodują, iż stale poszukuje się sposobów sprostania tym oczekiwaniom, m.in. na drodze wprowadzania materiałów wzmacniających. Z obecnością takich materiałów wiąże się konieczność zapewnienia odpowiedniej adhezji gumy do materiałów wzmacniających. Stosunkowo najmniej problemów ze spełnieniem tego warunku występuje w przypadku wprowadzania kordów z włókien celulozowych, które dzięki oddziaływaniu grup funkcyjnych z klejową żywicą rezorcynowo-formaldehydową zapewniają dużą adhezję na granicy faz włókno-środek wiążący. Natomiast składnik lateksowy zespołu adhezyjnego kowulkanizując z mieszkanką gumową, zapewnia adhezję na granicy faz środek wiążący-guma.

Większa trudność pojawiła się z chwilą wprowadzenia kordów z włókien poliestrowych i aramidowych,

niezawierających reaktywnych grup funkcyjnych. W tym przypadku konieczne było uaktywnienie włókien poprzez wstępne naniesienie na ich powierzchnię związków wielofunkcyjnych, m.in. zablokowanych diizocyjanianów [1], które w temp. >200°C (w jakiej prowadzi się proces obróbki wstępnej) ulegają odblokowaniu, uaktywniając powierzchnię włókien.

Podobnie, w przypadku mosiądzowanych kordów stalowych brak powierzchniowych centrów aktywnych utrudnia uzyskanie wysokiego stopnia adhezji gumy do metalu. Dzięki jednak obecności miedzi w warstwie powierzchniowej kordu możliwe jest — poprzez stadium utworzenia związków koordynacyjnych miedzi i przyspieszaczy wulkanizacji siarkowej — uformowanie międzyfazowej warstewki siarczkowej, która pozwala na uzyskanie właściwego stopnia adhezji gumy do metalu [2—4]. Warstewka ta jednak pod wpływem wilgoci i/lub soli nieorganicznych (głównie NaCl) ulega procesowi hydrolizy, co w konsekwencji powoduje korozję metalu, a więc zanik wytrzymałości wyrobu.

Początkowo jako środki zwiększające adhezję gumy do mosiądzowanego kordu stalowego stosowano związki kobaltu, takie jak np. naftenian lub stearynian kobaltu [5], oraz sole kobaltowo-borowe, które stanowią kompleksy metaloorganiczne [6].

¹⁾ Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Błachownia”, ul. Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle.

²⁾ Instytut Przemysłu Gumowego, ul. Harcerska 30, 05-820 Piastów.

W literaturze można znaleźć bardzo dużo informacji dotyczących nowszych, stosowanych głównie w przemyśle oponiarskim, środków zwiększających przyczepność gumy do mosiądzowanych kordów stalowych [7–9], gdyż przyczepność ta wywiera ogromny wpływ na żywotność opon radialnych. Powszechnie używane do tego celu zestawy adhezyjne składają się z heksametylenotetraaminy (urotropiny) jako donora grup metylenowych oraz rezorcyny pełniącej rolę akceptora tych grup. W wyniku ich przereagowania w procesie wulkanizacji w obecności kauczuku następuje polepszenie trwałości połączeń między gumą i materiałami wzmacniającymi. Omawiany układ ma jednak istotną wadę polegającą na występowaniu w warunkach przetwórstwa tzw. „dymienia” rezorcyny, które stanowi zagrożenie dla środowiska naturalnego i zdrowia ludzi [10–12].

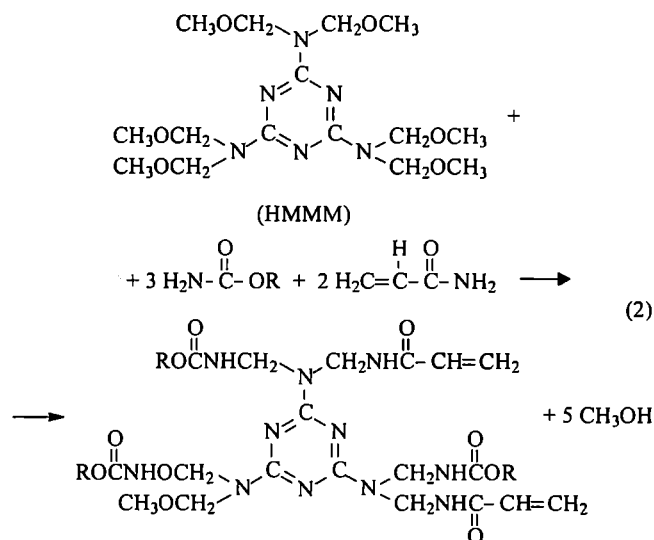
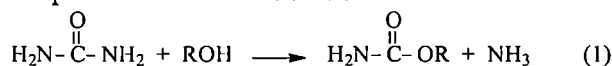
Z powyższego względu układ zawierający rezorcynę próbowano zastąpić mniej toksycznym układem β -naftol/heksametoksymetylomelamina (HMMM) [13]. Obecnie na świecie przeważa koncepcja zastosowania do tego celu modyfikowanych żywic melaminowych zdolnych do samorzutnego sieciowania w warunkach wulkanizacji, a więc również niewymagających obecności rezorcyny. Żywice takie uzyskuje się na drodze modyfikacji żywic melaminowych za pomocą związków zawierających grupy winylowe i karbonylometylowe lub związków zawierających grupy winylowe i uretanowe [14–16]. Samorzutnemu sieciowaniu ulegają również niemodyfikowane żywice melaminowe, jednak wówczas winny charakteryzować się dużą zawartością grup metylenowych [17]. Tego rodzaju żywice melaminowe, w porównaniu z tradycyjnymi żywicami melaminowymi o znacznej zawartości grup hydroksymetylowych charakteryzują się dużo większą tendencją do samorzutnej kondensacji i są mniej elastyczne, co intensyfikuje wydzielanie ciepła w oponach.

CEL I KONCEPCJA PRACY

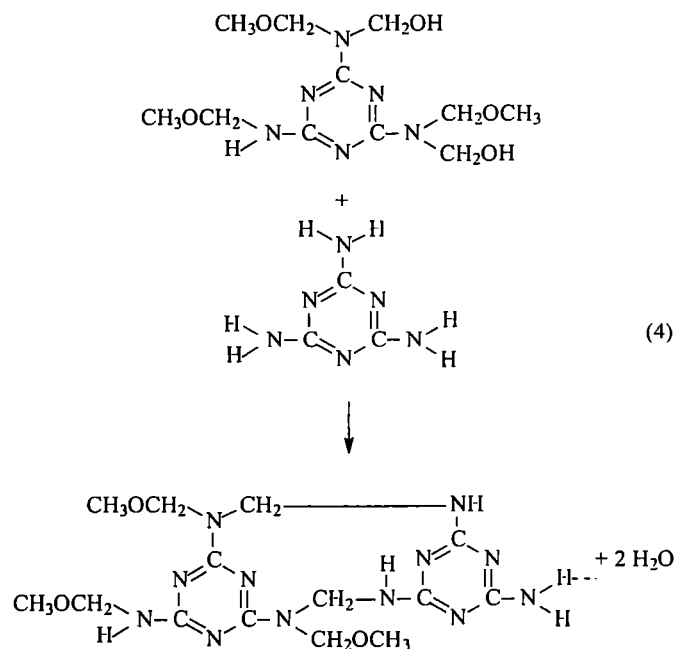
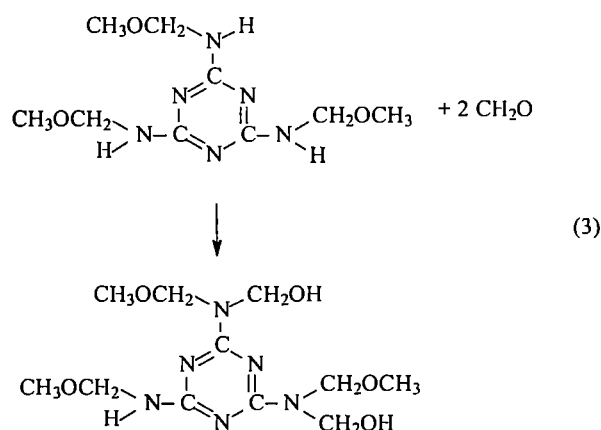
Celem pracy było otrzymanie żywicy melaminowo-formaldehydowej zmodyfikowanej uretanami o budowie ogólnej $R-CONH_2$ i akryloamidem oraz synteza żywicy melaminowej o zwiększonej zawartości grup metylenowych, a następnie porównanie przydatności uzyskanych produktów do zastosowania w bezrezorcynowych zespołach adhezyjnych używanych w mieszankach gumowych na produkty wzmacniane mosiądzowanym kordem stalowym.

Aby ustalić wpływ długości łańcucha alkilowego (R) w uretanach na właściwości produktu zsyntetyzowaliśmy uretany z alkoholu butylowego, oktylowego, decyloвого, laurylowego oraz technicznej mieszaniny alkoholi $C_{12}-C_{16}$.

Proces otrzymywania zmodyfikowanej HMMM można opisać równaniami (1) i (2):



Otrzymanie żywicy melaminowej o zwiększonej zawartości grup metylenowych w stosunku do heksametoksymetylomelaminy jest bardzo trudne z powodu ograniczonej rozpuszczalności kondensatów melamino-



wo-formaldehydowych w wodzie i innych rozpuszczalnikach. Przyjęliśmy więc opisaną równaniem (3) i (4) koncepcję syntezy takiej żywicy z ciekłej niskokondensowanej i zetyfikowanej żywicy melaminowo-formaldehydowej, którą poddaliśmy dalszej kondensacji z formaldehydem i melaminą.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Surowce

- Alkohol butylowy cz., alkohol oktylowy cz., alkohol decylowy cz. (Shell),
- alkohol kokosowy C₁₂-C₁₆ techn. (Henkel),
- mocznik techn. krystaliczny zgodny z normą PN-C-87011:1999,
- melamina techn. zgodna z warunkami technicznymi WT-2001/ZA-7,
- metanol techn. zgodny z normą PN-89/C-97905,
- akryloamid techn. (Henry Gras),
- kwas octowy cz.d.a., zgodny z normą BN-88/6193-11,
- kwas *p*-toluenosulfonowy techn. (Synthetic Chemical LTD),
- kwaśny węgiel sodowy techn. zgodny z normą ZN-73/MPCh/N-191,
- krzemian wapnia (próbka otrzymana z IPGum w Piastowie).

Synteza uretanów

Uretany otrzymywano z mocznika i odpowiedniego alkoholu [por. równanie (1)] w ogrzewanej trójzwyjnej

Tabela 1. Warunki syntezy uretanów
Table 1. Urethanes syntheses conditions

Rodzaj alkoholu i wyjściowy molowy stosunek alkohol:mocznik	Temperatura i czas reakcji	Postać i temperatura topnienia uretanu (T _i)	Wydajność, % mas. i symbol
Alkohol butylowy, 1:1,25	118—155°C, 15 h	białe kryształy, T _i 53—54°C (po krystalizacji z wody)	74, UB
Alkohol oktylowy, 1:1	170°C, 1 h + 190°C, 4 h	jasnożółta ciecz, T _i ok. 10°C	55, UO
Alkohol decylowy, 1:1	100—185°C, 7,5 h	białe kryształy, T _i 68°C (po krystalizacji z 50-proc. kwasu octowego)	77, UD
Alkohol laurylowy, 1:1	100—185°C, 8 h	jasnobrązowe kryształy, T _i 68°C (po krystalizacji z 50-proc. kwasu octowego)	74, UL
Alkohol kokosowy, 1:1	100—185°C, 10 h	jasnobrązowe kryształy, T _i 65°C (po krystalizacji z 50-proc. kwasu octowego)	77, UR

kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło, termometr, chłodnię zwrotną. Chłodnica była połączona poprzez zbiornik zabezpieczający z kolbą napełnioną wodą, gdzie następowała absorpcja amoniaku wydzielającego się w trakcie reakcji. Tabela 1 przedstawia warunki syntezy poszczególnych uretanów.

Modyfikacja HMMM za pomocą uretanów i akryloamidu

Do 0,3 mola HMMM dodano 0,9 mola uretanu butylowego oraz ok. 0,1 g hydrochinonu i całość, mieszając, ogrzewano do temp. 95°C w ciągu 15 min, po czym dodano 1,2 g kwasu *p*-toluenosulfonowego (pH 4,5—5,0). Reakcję prowadzono w temp. 95°C przez 15 min, następnie z mieszaniny reakcyjnej oddestylowano metanol (do temp. 65°C), dodano 0,375 mola akryloamidu i ogrzewano w temp. 65°C w ciągu 15 min, po czym wprowadzono drugą taką samą porcję akryloamidu, obniżono ciśnienie w układzie reakcyjnym do ok. 50 mm Hg (6,66 kPa) i prowadzono reakcję w ciągu 30 min, odbierając metanol. Mieszaninę poreakcyjną zobojętniono za pomocą 0,6 g kwaśnego węgla sodowego. Produkt jest opalizującą cieczą o dużej lepkości i o dużym gradientie spadku lepkości wraz ze wzrostem temperatury. Nie rozpuszcza się w wodzie, natomiast rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych (metanol, etanol, chlorek metylenu).

W identyczny sposób przeprowadzono modyfikację żywicy melaminowej za pomocą pozostałych uretanów oraz akryloamidu.

Synteza żywicy melaminowej o zwiększonej zawartości grup metylenowych

Do 6 moli formaldehydu (w postaci 36-proc. formaliny) zobojętnionego za pomocą kwaśnego węgla sodowego (do pH 7) dodano 1 mol melaminy i całość ogrzewano (temp. 75—85°C) w ciągu 15 min. Następnie wprowadzono 26 moli metanolu i przeprowadzono reakcję eteryfikacji (temp. 45—65°C, pH 4,5—5,5, czas 2 h). Produkt, po zobojętnieniu i oddestylowaniu nieprzereagowanego formaldehydu, metanolu oraz wody, stanowił ciekłą żywicę o dużej lepkości, zawierającą ok. 93% suchej masy i ok. 3% formaldehydu (wolnego i słabo związanego). Poddano ją dokondensowaniu formaldehydem, stosując 10 g 36-proc. formaliny na 100 g żywicy (temp. 85°C, pH 8,5, czas 15 min). Następnie pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowano nieprzereagowany formaldehyd i wodę uzyskując produkt zawierający ok. 94% suchej masy i 5,4% formaldehydu (wolnego i słabo związanego). Do 100 g tego produktu dodano 15,1 g melaminy i całość ogrzewano przez 60 min w temp. 85°C. Otrzymano ostatecznie jednorodną klarowną żywicę o dużej lepkości zawierającą 2,2% formaldehydu oraz 3,2% substancji lotnych i o masie właściwej równej 1,152 g/cm³.

Otrzymywanie środków adhezyjnych

Do reaktora szklanego wyposażonego w mieszadło kotwicowe z dodatkowymi ramionami wprowadzano krzemian wapnia a następnie, mieszając, dodawano powoli (przez tubus znajdujący się w pokrywie reaktora) odpowiednią żywicę melaminową wstępnie ogrzaną do temp. 40–45°C. Ponieważ w miejscu zetknięcia się krzemianu z kroplami żywicy tworzyły się grudki zwartej substancji, które ulegały powolnemu rozproszeniu w całej masie w trakcie mieszania produktu, po zakończeniu dozowania żywicy melaminowej mieszanie (z szybkością ok. 1200 obr./min) kontynuowano jeszcze przez ok. 15 min. Następnie, aby ostatecznie ujednorodnić produkt poddawano go przecieraniu przez sito (o wymiarze oczka 0,25 mm). Uzyskane w tych warunkach białe produkty proszkowe nie ulegały zbrilaniu i pyleniu; nadawały się one do łatwego odważania, dozowania i transportu. W tak otrzymanych proszkach określano zawartość żywicy, części lotnych i krzemianu wapnia oraz ciężar nasypowy.

Badania aplikacyjne

Program badań aplikacyjnych obejmował wykonanie mieszanek gumowych i ich scharakteryzowanie. Otrzymane przez nas mieszanki miały następujący skład (wyznaczony w phr): kauczuk naturalny — 100; kwas stearynowy — 1; ZnO — 8; sadza HAF — 63; „Naftolen” — 3,5; „Crystex OT33” — 6; tioheksan — 0,8; „Santoflex 13” — 2; „Koresin” — 3; „Ultrasil VN3” — 5; PVI — 0,2; „Monobond 680C” (sól kobaltowo borowa) — 0,35; zespół adhezyjny (wg tabeli 2) — 3,2.

W celach porównawczych badano też mieszankę kontrolną zawierającą jako zespół adhezyjny 3,2 phr niemodyfikowanej HMMM naniesionej na krzemionkę, z dodatkiem 1 phr rezorcyny.

Powyższe mieszanki gumowe posłużyły do scharakteryzowania przydatności otrzymanych przez nas modyfikowanych żywic melaminowych jako składnika zespołu adhezyjnego. W tym celu przeprowadzono następujące badania:

— charakterystyka wulkanizacji wg PN-ISO 3417, reometr Monsanto 100 (temp. 155°C, kąt oscylacji 1°);

— wytrzymałość wulkanizatów na rozciąganie (R_p) i wydłużenie względne przy zerwaniu (E_r) wg PN-ISO 37:1998;

— twardość wulkanizatów wg PN-80/C-04238, z wykorzystaniem twardościomierza Shore'a typu A;

— wytrzymałość na rozdzieranie wg PN-ISO 34-1/AC1;

— przyczepność gumy do mosiądzowanego kordu stalowego (o konstrukcji 3 × 0,2 × 6 × 0,38) wg ISO 5603 przed starzeniem i po starzeniu w następujących warunkach:

— w powietrzu o temp. 100°C w ciągu 5 dób,

— w powietrzu o temp. 80°C i wilgotności 90% w ciągu 5 dób,

— w 10-proc. roztworze NaCl w temp. 90°C w ciągu 48 h.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Tabela 2. Charakterystyka środków adhezyjnych
Table 2. Characteristic of adhesive agents

Rodzaj żywicy melaminowej	Symbol środka adhezyjnego	Zawartość żywicy melaminowej % mas.	Zawartość części lotnych % mas.	Zawartość krzemianu wapnia % mas.	Ciężar nasypowy G/dm ³
HMMM modyfikowana uretanem butylowym	MM-UB	55,21	3,12	43,88	552
HMMM modyfikowana uretanem oktylowym	MM-UO	57,70	4,02	39,37	564
HMMM modyfikowana uretanem decylowym	MM-UD	57,04	3,94	43,00	550
HMMM modyfikowana uretanem laurylowym	MM-UL	56,21	3,81	41,37	582
HMMM modyfikowana uretanem kokosowym	MM-UK	58,10	4,12	41,10	524
Żywica melaminowa o dużej zawartości grup -CH ₂ -	M-CH ₂	56,62	3,25	42,68	503

Tabela 2 zawiera charakterystykę otrzymanych przez nas środków adhezyjnych. Zatem właściwości tych środków opartych zarówno na żywicy melaminowej modyfikowanej uretanami o zróżnicowanej długości łańcucha alkilowego (MM-UB, MM-UO, MM-UD, MM-UL, MM-UK), jak i żywicy melaminowej o dużej zawartości grup metylenowych (M-CH₂) są do siebie zbliżone. Nie zaobserwowaliśmy też różnic w praktycznym wykorzystaniu tych środków do przygotowania mieszanek gumowych. Jak wynika z tabeli 3 wartości M_{min} i M_{maks} mieszanek modyfikowanych uretanami UB, UU i UD (mieszanki 2–4) są większe w porównaniu z odpowiednimi wartościami odnoszącymi się do mieszanki kontrolnej 1. Są one również większe w przypadku żywicy o zwiększonej zawartości grup metylenowych (mieszanka 7). Mieszanki gumowe z udziałem uretanów o większej długości łańcucha alkilowego (UL i UK, mieszanki 5 i 6) wykazują mniejsze wartości M_{min} i M_{maks} , co prawdopodobnie wynika ze stosunkowo mniejszej za-

Tabela 3. Właściwości mieszanek gumowych i wulkanizatów

Table 3. Properties of rubber blends and vulcanizates

Nr mieszanki	Rodzaj żywicy melaminowej wg tabeli 2	Wyniki badań reometrycznych mieszanek gumowych, temp. 155°C					Właściwości fizyczne wulkanizatów			
		moment minimalny (M_{min}) dNm	moment maksymalny (M_{maks}), dNm	$\Delta M = M_{maks} - M_{min}$, dNm	czas podwulkanizacji (t_2) s	czas optimum wulkanizacji (t_{90}), s	wytrzymałość na rozciąganie (Rr), MPa	wydłużenie względne (Er), %	wytrzymałość na rozdzieranie MPa	twardość °ShA
1 ⁾	HMMM	9,0	90,5	81,5	165	495	22,2	404	79,8	81
2	MM-UB	9,5	92,5	83,0	195	540	22,5	422	94,0	79
3	MM-UO	10,5	94,0	83,5	180	525	22,1	434	93,0	81
4	MM-UD	11,5	93,0	81,5	180	525	22,1	436	93,5	82
5	MM-UL	6,5	90,0	83,5	180	480	21,8	390	90,6	82
6	MM-UK	7,5	89,3	81,8	180	495	21,8	423	89,0	83
7	M-CH ₂	10,0	91,0	81,0	210	645	22,5	495	91,0	80

⁾ Mieszanka kontrolna.

wartości wiązań podwójnych w tak zmodyfikowanej żywicy melaminowej ze względu na istotniejszy udział większej reszty alkoholowej w uretanie.

Mieszanki gumowe zawierające żywice modyfikowane uretanami (mieszanki 2—6) charakteryzują się na ogół niewiele większą wartością t_{90} w porównaniu z mieszanką kontrolną (mieszanka 1), natomiast mieszanka 7 (z udziałem M-CH₂) znacznie odbiega pod tym względem od mieszanki kontrolnej.

Wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie względne i twardość wszystkich mieszanek (łącznie z mieszanką kontrolną) kształtuje się na podobnym poziomie, natomiast duża różnica występuje w wytrzymałości na rozdzieranie w przypadku mieszanki z udziałem żywicy MM-UB (mieszanka 2) i wytrzymałość ta jest aż o 18%

większa niż odpowiednia wytrzymałość mieszanki kontrolnej. Mieszanki z udziałem pozostałych modyfikowanych żywic melaminowych charakteryzują się również większą o 11,5—17,2% wytrzymałością na rozdzieranie niż mieszanka kontrolna.

Zbadaliśmy również wpływ rodzaju żywic melaminowych i warunków starzenia na przyczepność gumy do mosiądzowanego kordu stalowego (rys. 1). Przyczepność wyjściowa (przed starzeniem) mieszanek z udziałem żywic melaminowych modyfikowanych UB, UO i UD oraz żywicy M-CH₂ jest znacznie większa (11—29%) od przyczepności mieszanki kontrolnej. Opracowane przez nas mieszanki mają również większą wytrzymałość po starzeniu (także w solance) niż mieszanka kontrolna.

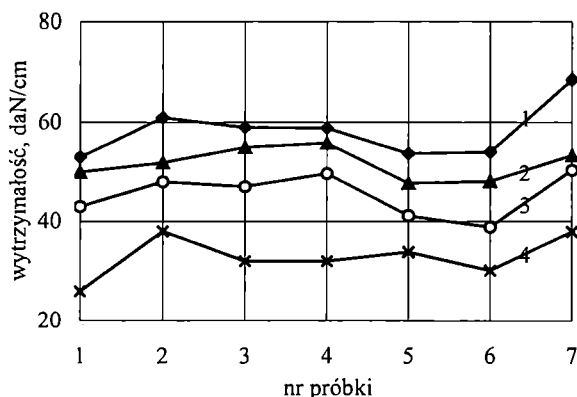
PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki pracy świadczą o tym, że osiągnęliśmy zamierzony cel, polegający na otrzymaniu zmodyfikowanych żywic melaminowych stanowiących składnik bezrezorcynowych zespołów adhezyjnych używanych w mieszankach gumowych do zapewnienia dobrej przyczepności gumy do mosiądzowanego kordu stalowego.

Najlepszymi właściwościami wytrzymałościowymi charakteryzuje się mieszanka gumowa z udziałem żywicy melaminowej o zwiększonej zawartości grup metylenowych, jednakże jej wadę stanowi dłuższy czas wulkanizacji niż mieszanki kontrolnej i wszystkich pozostałych zbadanych mieszanek. Spośród grupy żywic melaminowych modyfikowanych uretanami i akryloamidem najkorzystniejsza jako składnik zespołu adhezyjnego okazała się żywica modyfikowana uretanem butylowym.

LITERATURA

1. Hamed G. R., Huang J.: *Rubber Chem. Technol.* 1991, **64**, 285.
2. Von Ooij W. J.: *Rubber Chem. Technol.* 1984, **54**, 421.



Rys. 1. Wpływ warunków starzenia i rodzaju żywic melaminowych (numery mieszanek wg tabeli 3) na wytrzymałość połączenia guma-mosiądzowany kord stalowy: 1 — przed starzeniem; warunki starzenia: 2 — 100°C, 5 dób; 3 — 90°C, 5 dób; 4 — w roztworze NaCl o stężeniu 10% mas., 90°C, 48 h
Fig. 1. Effects of ageing conditions and the type of melamine resin (blends numbers as in Table 3) on the strength of rubber—brass plated steel cord joint. Ageing conditions: 1 — before ageing, 2 — 5 days at 100°C, 3 — 5 days at 90°C, 4 — 48 hours at 90°C in NaCl aqueous solution (concentration 10)

3. Ahn J. H., Thesis M. S.: Colorado School of Mines, Golden, Colorado, USA, 1989.
4. Ahn J. H., Von Ooij W. J.: Proc. Industry — University Advanced Materials Conference, Denver, Colorado 1989, 333.
5. Tete P. E. R.: *Rubb. World* 1985, 37, 14.
6. Materiały firmy Monchem RTZ — Chemicals Group: „Monobond Cobalt Adhesion Promotors”.
7. *Pat. europ.* 0 366 884 A2 (1989).
8. *Pat. USA* 4 708 984 (1989).
9. *Pat. USA* 4 710 542 (1987).
10. *Pat. USA* 5 049 618 (1991).
11. *Pat. europ.* 0 418 188 A1 (1990).
12. *Pat. europ.* 0 476 310 A2 (1991).
13. *Pat. USA* 1 499 216 (1975).
14. *Pat. USA* 4 230 550 (1991).
15. *Pat. USA* 4 295 909 (1991).
16. *Pat. USA* 3 855 379 (1988).
17. Milne J.: „Melamine Formaldehyde Resins — a Flexible Role in Tyres”, Konferencja „Surowce dla przemysłu gumowego”, Warszawa, 22—24 października 1996 r.

Otrzymano 25 XI 2002 r.