

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АДГЕЗИИ КОМПОНЕНТОВ ПРИВОДНЫХ ЗУБЧАТЫХ РЕМНЕЙ

А.Г. Баханович, А.Т. Скойбеда

Приводной зубчатый ремень является вязко-упругой полимерной анизотропной системой элементов (несущий слой, эластомер, тканевое покрытие рабочей поверхности зубьев), взаимосвязанных посредством адгезионных связей. Каждый из элементов обладает собственными физико-химико-механическими свойствами.

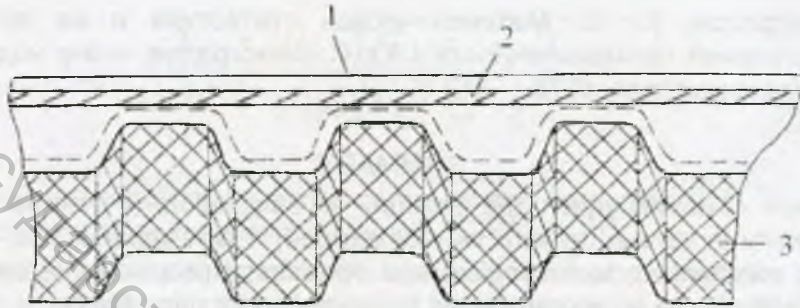


Рисунок 1 - Зубчатый ремень: 1 – наполнитель; 2 – несущий слой;  
3 – износостойкая тканевая обкладка

Работоспособность ремня определяется монолитностью системы "корд – резина – ткань". Для обеспечения прочности связи на границе раздела "корд – резина", "резина – ткань" используют специальные составы – адгезивы, а в составе резины – адгезионные компоненты. В адгезионных системах основными составляющими являются синтетические смолы.

Под адгезией понимают комплекс явлений, в первую очередь установление молекулярных связей на границе между двумя соприкасающимися материалами [1]. Количественной характеристикой адгезии служит работа, затрачиваемая на разрушение адгезионного соединения:

$$A_{ад} = p_{п} + \gamma_{ж} (k + \cos \varphi), \quad (1)$$

где  $p_{п} = \gamma_{т} - \gamma'_{т}$  – поверхностное давление пленки адсорбированных на твердом теле паров;

$\gamma_{т}$  – поверхностная энергия твердого тела;

$\gamma'_{т}$  – свободная поверхностная энергия твердого тела в атмосфере паров или газов;

$\gamma_{ж}$  – поверхностное натяжение жидкости;

$k = \gamma'_{ж} / \gamma_{ж}$ ;  $\gamma'_{ж}$  – поверхностное натяжение жидкости, ориентированной под влиянием силового поля твердой поверхности;

$\varphi$  – угол смачивания.

Из уравнения (1) следует, что для достижения высокой адгезии необходимо, чтобы  $p_{п}$  имело высокие значения, а также, чтобы выполнялось условие  $\gamma_{т} > \gamma_{ж}$ .

обеспечивающее смачивание адгезивов поверхности субстрата. В общем, можно считать, что для достижения высокой адгезии необходимо выполнение условия

$$\gamma_{\text{субстрат}} > \gamma_{\text{адгезив}} \quad (2)$$

Все твердые тела – субстраты – по значениям поверхностной энергии можно условно разделить на два класса:

- 1) с низкой поверхностной энергией ( $\gamma \leq 0,1$  Дж/м<sup>2</sup>);
- 2) с высокой поверхностной энергией ( $\gamma > 0,2$  Дж/м<sup>2</sup>).

К первым относятся полимерные материалы, ко вторым – стекло, металлы.

Абсолютное значение величины адгезии зависит от интенсивности межмолекулярного и химического взаимодействия в зоне контакта. Межмолекулярное взаимодействие (ван-дер-ваальсовы и дисперсионные силы) проявляется на расстоянии 5 Å и менее.

Поэтому для достижения высокого значения адгезионной прочности в реальных системах большое значение имеет также ряд других факторов.

Вязко-эластические характеристики адгезива определяют способность к заполнению трещин, шероховатостей и прочих микродефектов на поверхности субстрата. Смачиваемость дублируемых материалов создает плотный контакт и необходимые предпосылки для межмолекулярного взаимодействия.

Вследствие диффузии молекул дублируемых полимерных материалов и низкомолекулярных веществ, входящих в состав полимерных композиций, образуется переходный слой, который способствует повышению адгезионной прочности. Прочность сцепления двух разнородных материалов зависит как от поверхностных сил, так и от физико-механических характеристик переходного слоя.

Критическое поверхностное натяжение большинства синтетических смол несколько выше соответствующих величин различных каучуков, поэтому введение смолы в резиновую смесь незначительно изменяет ее поверхностное натяжение на границе с воздухом. Однако наличие функциональных групп в молекулах смол обуславливает их поверхностно-активные свойства и существенно снижает поверхностное натяжение на границе резиновой смеси с твердыми телами с высокой поверхностной энергией.

Введение синтетических смол в резиновые смеси повышает их адгезию к стеклу, металлам за счет улучшения смачивания. Наибольший эффект оказывают эпоксидные, резорцино- и фенолоформальдегидные, а также другие смолы с функциональными группами.

После достижения необходимой степени контакта решающее значение имеет межмолекулярное и химическое взаимодействие молекул адгезива и субстрата. При этом существенную роль играет тип функциональных групп в синтетических смолах, которые вводятся в состав адгезивов.

К функциональным группам, способным к взаимодействию с самыми различными материалами, относятся эпоксидная и метилольная –  $\text{CH}_2\text{OH}$ . Высокой реакционной способностью обладают также аминные –  $\text{CH}_2 - \text{H}_2$  и азометиновые группы –  $\text{CH}_2 - \text{H} = \text{CH}_2$ .

Указанные группы образуют различные (от водородных до химических) связи между адгезивом и субстратом. В то же время наличие функциональных групп в молекулах смол способствует их взаимодействию с молекулами каучуков.

Одним из основных факторов, определяющих прочность связи между компонентами приводного зубчатого ремня, является рецептура адгезива.

Адгезив, соединяющий два разнородных субстрата в монолитную структуру, должен обладать бифильностью, т.е. иметь высокую адгезию к волокнам и резине. Наиболее широко применяются адгезивы, представляющие собой пропиточные составы на основе латексов различных каучуков.



Вторым компонентом в пропиточном составе являются соединения с активными полярными группами. Большое значение имеет также тип латекса, применяемого в качестве основы адгезива.

Эффективным средством воздействия на прочность связи в резинокордной системе является подбор оптимальной рецептуры резиновой смеси.

Термодинамическое совмещение эластомеров пропиточного состава и резиновой смеси положительно влияет на прочность связи на границе "адгезив – резина". Способность смолы к дальнейшей конденсации в процессе вулканизации изделия с образованием химических связей и усилением переходного слоя также способствует повышению прочности адгезии.

Для повышения общей работоспособности системы большое значение имеют модуль упругости, прочность и сопротивление усталости поверхностной пленки адгезива.

Указанным требованиям в наибольшей степени отвечают карбоксилатные, винилпиридиновые, метакриламидные и эпоксицированные каучуки.

Наиболее высокие показатели адгезии дают олигомеры, полученные в соотношении резорцин/формальдегид = 1/3. Катализатором процесса является щелочь и аммиак, pH среды поддерживается в строго заданных условиях.

Конденсация смолы до введения ее в латекс обрывается на стадии образования фенолоспиртов.

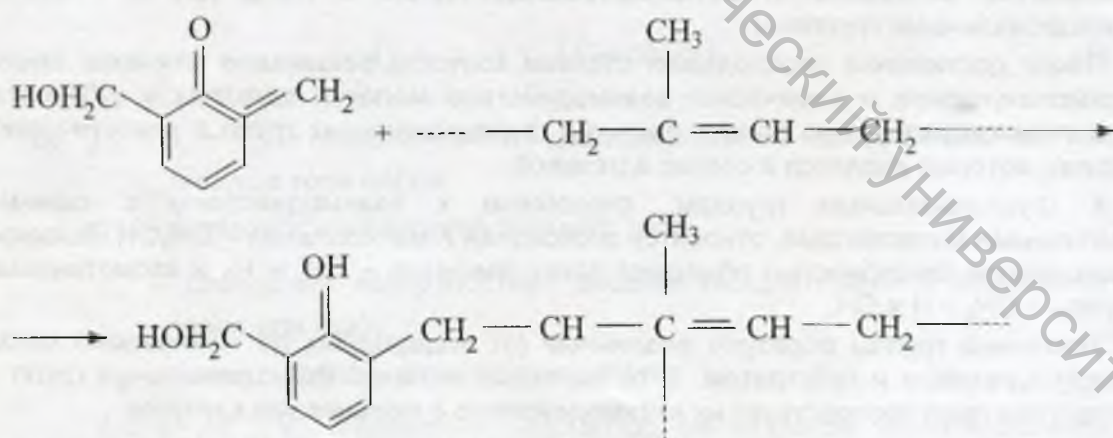
Типовой состав смолы следующий (масс. доли):

- дистиллированная вода – 238;
- резорцин – 11;
- формалин (концентрация 37 %) – 16;
- гидроксид натрия – 0,3.

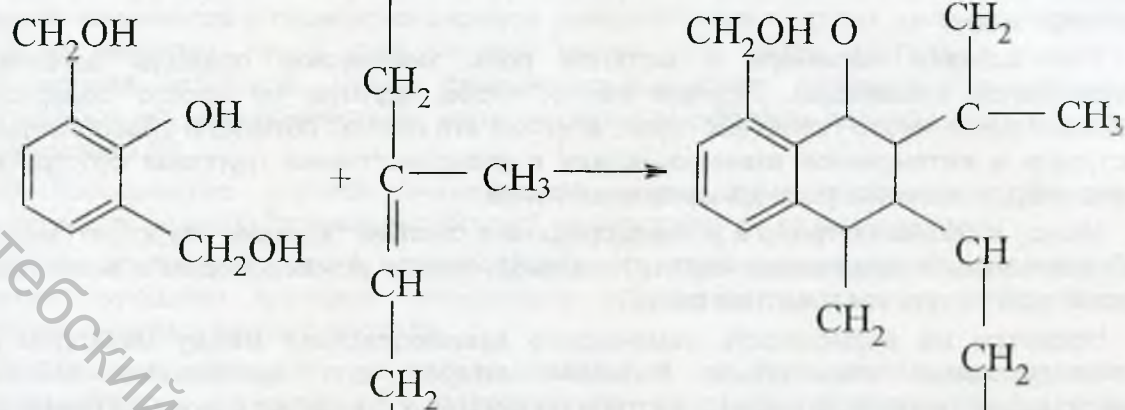
Водный раствор полученной смолы смешивается с латексом, например, винилпиридинового каучука, и дальнейшая конденсация смолы протекает непосредственно в среде латекса.

Механизм взаимодействия конденсационных смол с эластомерами происходит по нескольким направлениям [2].

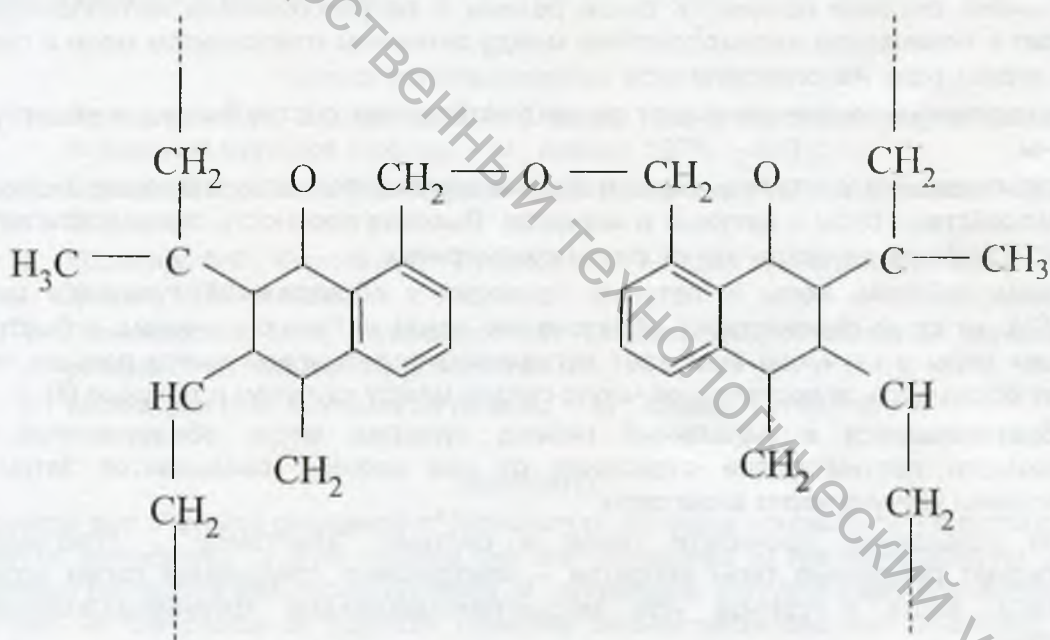
Например, фенолоспирт с отщеплением воды превращается в хинонметид, который взаимодействует с атомами водорода  $\text{CH}_3$  – метильных групп ненасыщенных эластомеров и сшивает макромолекулы



Другой возможный механизм – при взаимодействии фенолоспиртов с ненасыщенными соединениями образуются хромановые соединения



Конечный продукт соединения можно представить следующей формулой



Введение резотропина приводит также к изменению ряда физико-механических показателей вулканизатов. Повышаются модуль упругости и эластичность, улучшается сопротивление тепловому старению. Одновременно понижается разрывное удлинение и снижается выносливость при многократном растяжении. Оптимальное содержание резотропина в смеси – 3...5 масс. доли.

В связи с высокой стоимостью резорцина резотропин (резорцин и уротропин) вводят в резиновые смеси одновременно с 5...10 масс. долями коллоидной кремнекислоты (белая сажа, азросил).

Наличие в смеси минеральных наполнителей способствует более эффективному повышению прочности связи и распределению резотропина.

Резотропин обладает недостаточной стойкостью при длительном хранении. Гранулированный модификатор РУ-1, полученный из резорцина, уротропина в



присутствии борной кислоты, способен обеспечивать высокую прочность связи различных резин со стекло- и металлокордом.

С модификатором РУ-1 в резинокордной системе получается более высокая динамическая прочность связи и термоокислительная устойчивость резин, чем с резотропином.

При адгезии полимера к металлу роль химической природы адгезива оказывается решающей. Причем важно, чтобы адгезив не просто содержал определенное число полярных групп, а чтобы эти группы обладали способностью вступать в интенсивное взаимодействие с поверхностными группами субстрата, например, исполняли роль доноров электронов.

Между атомами металла и углеводородами в системе "адгезив – субстрат" могут образовываться химические связи. Например, между углеводородом и металлом может возникнуть ковалентная связь.

Несмотря на возможность химического взаимодействия между металлом и углеводородами значительно больший интерес для адгезионных систем представляет механизм взаимодействия полимерных адгезивов с окисной пленкой, образующейся практически на любой металлической поверхности. Покрывающие поверхность металлов окисные пленки играют существенную роль в адгезии.

Адгезив в системе двух различных субстратов – металла и полимера – должен обладать, как было отмечено выше, бифильностью, т.е. содержать функциональные группы, взаимодействующие с металлом и полимером.

Причина высокой прочности связи резины с латунированным металлокордом состоит в химическом взаимодействии между активным компонентом меди и серы. Цинк играет роль наполнителя.

Существенное значение имеют такие факторы, как состав латуни и рецептура резины.

При изменении состава резины и латуни изменяются относительные скорости взаимодействия серы с латунью и каучуком. Высокая прочность связи достигается только в том случае, когда эти скорости соизмеримы.

Взаимодействие серы с латунью приводит к образованию сульфида меди ( $\text{CuSO}_3$ ), который препятствует образованию связи латуни с каучуком, а быстрая реакция серы с каучуком вызывает вулканизацию резиновой смеси раньше, чем успеет образоваться достаточное число связей между каучуком и латунью [3].

Образовавшийся в начальный период сульфид меди, обнаруженный на поверхности латуни после отделения от нее резины, связывается затем с молекулами каучука через атом серы.

Для повышения прочности связи в системе "эластомер – стеклокорд" используют различные типы аппретов – комплексные соединения солей хрома, кобальта, меда и свинца или меркаптансодержащие кремнийорганические аппреты.

Оптимальное содержание активных групп в адгезиве подбирают в основном эмпирически, т.к. в основном отсутствует пропорциональность между адгезионной прочностью и содержанием в адгезиве функциональных групп. Эта зависимость часто имеет экстремальный характер.

С увеличением содержания функциональных групп адгезионная прочность, достигнув определенного предела, перестает возрастать и даже начинает снижаться [4].

В резинокордных системах высокая прочность связи достигается с помощью латексов, содержащих активные функциональные группы: карбоксильные, гидроксильные, пиридиновые и др., способные к взаимодействию с поверхностью одного или обоих субстратов данной системы. При соединении двух различных субстратов адгезив должен быть бифильным. Поэтому бифильные адгезивы должны содержать различные по полярности и реакционной способности группы.

Для создания прочного резинокордного каркаса применяются бифильные адгезивы (пропиточные составы), которые имеют высокую адгезию к полимерам волокон и слабополярным эластомерам, входящим в состав резиновой смеси.

Наличие у адгезива и субстрата групп, способных к образованию водородных связей, комплексов с переносом зарядов, иондипольных и других взаимодействий, еще не означает, что в этой системе может быть легко достигнута высокая адгезионная прочность. Число функциональных групп адгезива и субстрата, вступивших во взаимодействие, лишь косвенным образом связано с их общим количеством [5].

В большинстве случаев значительная часть функциональных групп на поверхности раздела "адгезив – субстрат" не участвует во взаимодействии.

Таким образом, вопрос о взаимодействии функциональных групп адгезивов с соответствующими группами поверхности субстратов достаточно сложный и требует индивидуального подхода.

Необходимо учитывать не только наличие и тип функциональных групп в макромолекулах адгезива, но и пространственное строение полимера, длину и гибкость макромолекул, характер и прочность надмолекулярных соединений.

Функциональные группы контактирующих фаз неравноценны с точки зрения их вклада в адгезионную прочность. Предпочтение следует отдавать полярным группам с подвижным атомом водорода или легко реагирующими с группами, содержащими подвижный атом водорода, а также группам, имеющим гетероатомы с необобщенными электронами.

#### Список использованных источников

1. Лукомская А.И., Евстратов В.Ф. Основы прогнозирования механического поведения каучуков и резин. – М.: Химия, 1975. – 360 с.
2. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. – М.: Химия, 1969. – 320 с.
3. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины. – М.: Химия, 1978. – 528с.
4. Резниковский М.М., Лукомская А.И. Механические испытания каучука и резины. – М.: Химия, 1968. – 500 с.
5. Белозеров Н.В. Технология резины. – М.: Химия, 1979. – 472 с.

#### SUMMARY

Physical and chemical processes of formation of adhesive connections on borders of section of components of drive toothed belt are considered at his manufacturing. Are researched the factors influencing durability of connections, carrying ability and durability of a belt. At the choice of optimum materials recommendations are developed for manufacture of drive toothed belts.

УДК 621.762.4

### МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ УПРУГИХ СВОЙСТВ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ И ПРИБОР ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

*В.В. Савицкий*

Теоретические исследования реальных процессов экструзии выполняют, используя различные модельные представления о поведении порошковых материалов: гидродинамическую аналогию с жидкостями различной вязкости, положения теории упругости и пластичности и т.д. Это обстоятельство связано с