

Záverečná karta projektu

Názov projektu Evidenčné číslo projektu **APVV-15-0113****Spájanie polymérnych substrátov s kovovými povrchmi metódou molekulárnej adhézie**Zodpovedný riešiteľ **Ing. Ján Oravec, CSc., MSc.**Príjemca **VIPO a.s.****Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený**VIPO a.s., Gen.Svobodu 1069/4, 958 01 Partizánske
Výskumný ústav chemických vlákien, a.s., Štúrova 2, 059 21 Svit**Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení**Iwate University, Faculty of Science and Engineering, Department of Chemistry and
Bioengineering, Japan.**Udelené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu**

Patentová prihláška SK PP127-2018 „Priečna hlava na extrúzne pogumovanie drôtu pre výrobu pätkových lán pneumatík“

Pôvodcovia: Meluš P., Oravec J., Preťo J., Tomek L.

Prihlasovateľ: VIPO a.s.

Dátum podania: 13.11.2018

Patentová prihláška CZ PV2018-383 „Příčná hlava k extruznímu pogumování drátu pro výrobu patkových lanek pláštěů pneumatik“

Pôvodcovia: Meluš P., Oravec J., Preťo J., Tomek L.

Prihlasovateľ: VIPO a.s.

Dátum podania: 30.7.2018

Prihláška úžitkového vzoru SK 220-2018 „Zariadenie na povrchovú úpravu drôtu aplikáciou nánosu chemického činidla“

Pôvodcovia: Tomek L., Sim M., Meluš P., Oravec J., Preťo J.

Prihlasovateľ: VIPO a.s.

Dátum podania: 5.12.2018

Úžitkový vzor CZ 32038 „Zařízení k povrchové úpravě drátu aplikací nánosu chemického činidla“

Pôvodcovia: Tomek L., Sim M., Meluš P., Oravec J., Preťo J.

Prihlasovateľ: VIPO a.s.

Dátum zápisu: 4.9.2018

Úžitkový vzor CZ 32441 „Zařízení k úpravě povrchu drátu plazmovým výbojem“

Pôvodcovia: Meluš P., Oravec J., Preťo J., Tomek L., Sim M., Jurkovič P.

Prihlasovateľ: VIPO a.s.

Dátum zápisu: 18.12.2018

Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače

1. Meluš, P., Kováč, V., Preťo, J., Oravec, J.: Correlations of Rubberised Wire Thickness with Wire Speed in Tyre Bead Production. RUBBERCON 2017 , May 23 - 25, 2017, Prague, Czech Republic, Book of Abstracts, p. 176, ISBN 978-80-906662-0-7
2. Oravec, J., Hirahara H., Sang, J., Aisawa, S., Preťo, J., Meluš, P.: The Affinity of Various Coupling Agents to Metal Surfaces. International Conference on Polymeric Materials in Automotive – 23rd Slovak Rubber Conference, 29th – 31st May 2017, Book of Proceedings, p. 175 – 178, ISBN 978-80-89841-04-2
3. Oravec, J., Preťo, J., Hirahara, H., Sang, J., Hronkovič, J., Meluš, P.: Joining of Rubber Substrate with Bronze Surface by the Method of Molecular Adhesion.. 69. zjazd chemikov 11. – 15. 9. 2017, Horný Smokovec, ChemZi 13/1 (2017) 6Po11, str. 193, ISSN 1336-7242
4. Hirahara, H., Honbo, S., Aisawa, S., Sang, J., Oravec, J.: Effect of Surface Treatment on Vulcanization Adhesion of Natural Rubber to CuSn Alloy. Annual Conference of The Society of Rubber Science and Technology Japan 2018, May 30 – June 1, 2018 Saitama Japan, Book of Abstracts, p. 83.
5. Oravec, J., Preťo, J., Meluš, P., Hirahara, H., Sang, J.: Effect of Silane Coupling Agent on Adhesion of Natural Rubber to Bronze Surface. Annual Conference of The Society of Rubber Science and Technology Japan 2018, May 30 – June 1, 2018 Saitama Japan, Book of Abstracts, p. 40.
6. Preťo, J., Oravec, J., Hronkovič, J., Meluš, P.: Impact of lignosulfonate on adhesion properties of rubber blends to PES textile cord. Bio-Based Polymers and Composites BiPoCo 2018, September 2 – 6, 2018 Balatonfured, Hungary, Book of Abstracts, . p. 282-283.
7. Hirahara, H., Honbo, S., Aisawa, S., Sang, J., Oravec, J.: Study on Conjugation of Natural Rubber and Bronze. Annual Conference of The Society of Polymer Chemistry Japan - Northern Branch 2018, Morioka, Japan, November 15 – 16, 2018 Book of Abstracts, p. 20.

Uplatnenie výsledkov projektu

Výsledky riešenia projektu predstavujú významný praktický prínos predovšetkým pre zlepšenie technológie extrúzneho pogumovania drôtu pri výrobe pätkových lán automobilových plášťov. Boli nájdené väzobné činidlá a technicky realizovateľné spôsoby ich aplikácie, pomocou ktorých sa dosiahlo zvýšenie počiatkovej adhézie gumovej zmesi o viac ako 30% v porovnaní s neupraveným drôtom pri miernom, aj keď štatisticky nie významnom zvýšení finálnej adhézie.

Bolo vypracované patentovo chránené konštrukčné riešenie pogumovacej hlavy, ktoré umožňuje prispôbiť geometriu pogumovacieho prievlaku reologickým vlastnostiam spracovávanej gumovej zmesi. Konštrukčné riešenie pogumovacej hlavy umožnilo získavať údaje o priebehu tlaku v mieste vstupu gumovej zmesi do pogumovacieho prievlaku, analýzou ktorých sa potvrdilo generovanie tlaku na vstupe do pogumovacieho prievlaku v dôsledku elastického správania sa gumovej zmesi a významný vplyv povrchovej úpravy drôtu na charakter toku gumovej zmesi pogumovacím prievlakom.

Bolo navrhnuté riešenie extrúzneho pogumovacieho systému s integrovaným zubovým čerpadlom, ktoré umožní zaistiť rovnomerný prísun gumovej zmesi i do zložitých pogumovacích hláv pre linky na súčasnú výrobu šiestich pätkových lán, resp. zariadení na pogumovanie kordových pásov.

Bol vykonaný výber väzobných činidiel a technologických postupov ich aplikácie pri spájaní kombinácií materiálov s potenciálnym uplatnením v pokročilých výrobných technológiách, hlavne v automobilovom priemysle, letectve a elektrotechnike.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku (max. 20 riadkov)

Bol vykonaný výber chemických činidiel vhodných na aplikáciu metódy molekulárnej adhézie pri pogumovaní drôtu upraveného vrstvou mosadze alebo bronzu vo výrobe pätkových lán. Ako najúčinnnejšie adhéziu zvyšujúce činidlá sa javili zlúčeniny obsahujúce vo svojej molekule trietoxysililové skupiny a súčasne merkapto- alebo amino- funkčnú skupinu t. j. (3-aminopropyl)triethoxysilán [ATES] a tiež činidlá obsahujúce sulfidickú väzbu, napríklad bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid [Si 69], avšak vyššia koncentrácia (nad 1 hmot.%) tohto činidla mala negatívny vplyv na hladkosť povrchu pogumovaného drôtu. Z väzobných činidiel triazínovej štruktúry najlepšie výsledky vykazovala sodná soľ 1,3,5-triazín-2,4,6-tritiolu [TTNa].

Pri spájaní kombinácií materiálov s potenciálnym uplatnením v pokročilých výrobných technológiách (oceľ – kompozit uhlíkových vlákien, hliník – silikónový kaučuk, styrénbutadiénový kaučuk a fluórový kaučuk; meď – silikónový kaučuk a polyfenylénsulfid) mali na zvýšenie adhézie najvyššiu účinnosť činidlá obsahujúce substituované triazínové jadro s merkapto- a / alebo amíno- funkčnými skupinami a s trietoxysililovou skupinou, napr. sodná soľ 6-(3-trietoxysilylpropylamino)-1,3,5-triazín-2,6-ditiolu [TES] a sodná soľ 6-(3-trietoxysilylpropylamino)-1,3,5-triazín-2-amíno-6-tiolu [ATES].

Pre vybrané väzobné činidlá sa optimalizovala technológia aplikácia s ohľadom na dosiahnutie maximálnych hodnôt adhézie a realizovateľnosť aplikačných postupov v priemyselnej praxi. Na aplikáciu väzobných činidiel vo výrobe pätkových lán bolo vyvinuté zariadenie, ktoré je predmetom patentovoprávnej ochrany (PUV 2018-35072). Zariadenie umožňuje nános väzobných činidiel vo forme zriedených vodných alebo etanolických roztokov a dokonalé vysušenie nánosu väzobného činidla pred vstupom upraveného drôtu do pogumovacieho extrúdera.

Na základe analýz procesu pogumovania a matematickej simulácie toku gumovej zmesi pogumovacou hlavou bolo vypracované konštrukčné riešenie pogumovacej hlavy chránené patentovými prihláškami v Slovenskej a Českej republike (PP127-2018, resp. PV2018-383). Riešenie pogumovacej hlavy umožňuje redukovať výskyt nežiadúcich elastických post-spracovateľských efektov, hlavne normálových napätí a tokových turbulencií. Konštrukcia pogumovacej hlavy umožnila snímanie tlaku pri vstupe do pogumovacieho prievlaku a na základe získaných dáta bolo identifikované výrazné generovanie tlaku v pogumovacej hlave v dôsledku elastických vlastností gumovej zmesi a tlakové oscilácie, ktorých frekvencia súvisí s charakterom povrchovej úpravy drôtu.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku (max. 20 riadkov)

As the most efficient adhesion-promoting agents in rubberising the wire covered with a layer of brass or bronze in tyre bead production seemed to be the chemical compounds containing in their molecules triethoxysilyl groups together with mercapto- or amino-functional groups, e.g. 3-aminopropyltriethoxysilane (ATES) as well as the agents containing a sulfidic bound, e.g. bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfide (Si-69). However, as far as Si-69 is concerned, higher concentrations of this agent (above 1 weight %) had a negative impact of the smoothness of the rubber layer. Of the agents with triazine structure the best results were obtained with the sodium salt of 1,3,5-triazine-2,4,6-trithiol (TTNa).

In joining combinations of materials potentially applicable in advanced production technologies (steel – carbon fibre composite, aluminium – silicone rubber, styrene-butadiene-styrene rubber – fluorine rubber, copper – silicone rubber – polyphenylene sulfide) the most efficient adhesion-promoting agents were the compounds containing a substituted triazine nucleus with mercapto- and / or triethoxysilyl groups, e.g. the sodium salt of 6-(3-triethoxysilylpropylamino)-1,3,5-triazine-2,6-dithiol [TES] and the sodium salt of 6-(3-trimethoxysilylpropylamino)-1,3,5-triazine-2-amino-6-thiol [ATES].

For selected chemical agents, respective application technologies were optimised with respect to achieving maximum adhesion and the feasibility of application procedure in industrial conditions. For the application of chemical coupling agents in tyre bead manufacturing a patent-protected device (Utility Model Application 2018-35072) was developed. The device allows the application of chemical coupling agents in the form of diluted water or ethanolic solutions and perfect drying of the coupling agent coating prior the entry of the treated wire into the rubberising extruder.

On the basis of the rubberising process analyses and mathematical simulations of the flow of rubber blends through the rubberising head, a novel design of rubberising head was worked out, protected by patent applications in the Slovak and Czech Republics (PP127-2018 and PV2018-383). The novel design of the rubberising head allows the reduction of the occurrence of unwanted elastic post-processing effects, especially normal stresses and flow turbulences. The design of the extrusion head also allows recording the pressure at the entrance to the rubberising die and on the basis of obtained data significant pressure generation was identified as well as the pressure oscillations, frequency of which correlates with the character of the wire surface treatment.