

钢丝骨架材料的粘合性能

P. Janyпка¹, M. Micúch¹, P. Gazo¹, V. Suriová¹, S. Duris², J. Hudec³, M. Szostak⁴

(1. 马道多尔橡胶研究院 2. 大陆马道多尔 3. 斯洛伐克工业大学 4. 波兹南工业大学)

中图分类号 :TQ330.38+9 ;TQ332 ;TQ330.7+3 文献标识码 :B 文章编号 :1006-8171(2005)03-0157-07

钢丝骨架材料粘合层的质量取决于初始粘合强度、橡胶-钢丝粘合强度保持率、热老化、盐老化、湿老化和蒸汽老化等因素。钢帘线厂确定黄铜/青铜组成和分布、钢丝拉拔润滑剂、磷化作用和帘线几何形状等帘线参数。轮胎设计人员确定钢丝帘线附胶胶料的配方。生胶、炭黑、硫化体系和粘合剂的品种和质量是影响粘合性能的主要因素。轮胎行驶时的主要影响因素是行驶中轮胎的生热和载荷分布。评价粘合性能的一个重要因素是轮胎滚动过程中含骨架材料部位的温度。因此,我们的试验集中在考察滚动轮胎的生热历程。

通常有几种不同方法用于测量滚动轮胎的生热:埋入热电偶(用于轮胎内接触式测量)、轮胎气压和生热监控系统(用于轮胎内腔气体温度测量)、轮胎非接触式温度测量(用于轮胎表面温度测量)。测量胎体温度的常用方法是在轮胎里埋入几个热电偶,通过滑环将它们与数据采集系统连接。

热电偶可在硫化前成型到胎体里,也可用胶浆粘入在成品轮胎上钻的孔洞中。这种方法有其缺点:在轮胎结构里给传感器精确定位有困难;沿连接线的热传导会使测量结果产生误差;热电偶的机械可靠性低。另一种方法是在轮胎停止转动后立即插入热电偶探针。如果有人想准确测定滚动轮胎某一部位的温度,那么这一方法意味着轮胎停止转动不会提供最佳测量结果。

表 1 和图 1 示出了不同速度下滚动的 205/60R15 轿车子午线轮胎的生热。表 2 和图 2 示出了 100 km 时速下负荷 40 kN 的 315/80R22.5 载重子午线轮胎的生热。

橡胶与钢丝骨架材料粘合体系使用的表面处理体系:黄铜镀层、青铜镀层、其它方法,如等离子

表 1 滚动轿车子午线轮胎在不同速度下的生热 ℃

部位	速度/(km · h ⁻¹)			
	60	80	100	120
带束层边缘	70	78	82	90
三角胶	55	62	68	75
中心花纹条	34	35	37	38
胎肩花纹沟	55	56	58	59

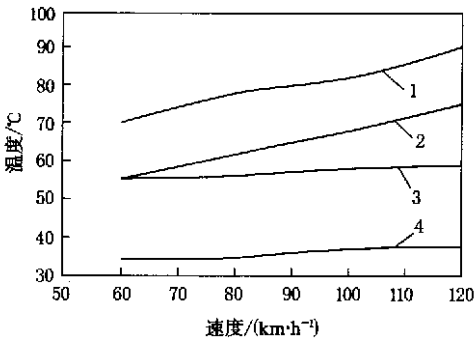


图 1 轿车子午线轮胎在不同速度下的生热
1—带束层边缘 2—三角胶 3—胎肩花纹沟 4—中心花纹条。

表 2 载重轮胎行驶时间对不同部位生热的影响 ℃

部位	时间/min				
	10	20	30	60	80
带束层	84	110	120	132	134
胎冠中心	82	102	110	113	114
胎腔气体	51	67	72	85	86

体等。

有许多作者论述了 NR 与金属粘合的机理。Van Oij 将黄铜与橡胶的粘解释为:

- (1)硬脂酸 + MeO > 氧化物溶解
- (2)Me + XSR > MeSX + R(在表面)
- (3)MeSX + S₈ > MeS_yX + S_{8-y}(表面)
- (4)MeS_yX > MeS + S_{y-1}X > 橡胶

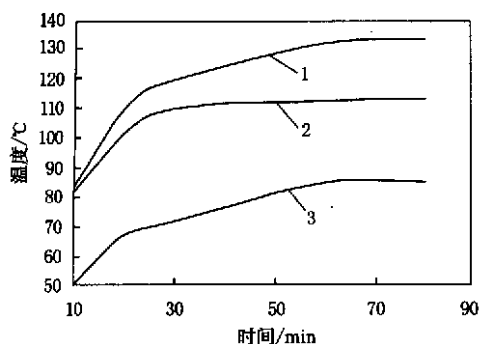


图2 载重轮胎行驶时间对不同部位生热的影响

1—带束层 2—胎冠中心 3—胎腔气体。

粘合性能的实验室评价使用了不同的试验方法和设备。本研究中,对广泛用于制造轿车子午线轮胎的标准钢丝骨架材料进行了试验。通常用静态和动态试验方法评价橡胶-金属粘合性能。动态试验方法往往比较实用。我们采用了3种动态试验方法:亨利试验,超声波法,波兹南工业大学设计的试验。

1 试验材料

使用的钢丝骨架材料如下:直径为0.89 mm的胎圈钢丝(镀青铜), $2+2 \times 0.25$ HT 钢丝帘线(镀黄铜,铜质量分数为0.635)。试验胶料:A和B。胶料A和B的硫化条件如下:硫化温度均为150℃,硫化时间分别为35和20 min。

2 试验方法

2.1 亨利试验法

为评价织物帘线与橡胶的粘合性能,采用了STN 621464的标准方法(亨利试验)。该方法可测定橡胶与帘线之间的粘合力以及经受反复变形后粘合力的损失。首先在亨利试验机上向埋入帘线的硫化胶试样(图3)中部以7.5 Hz的频率施加压力和弯曲力(应变条件:温度80℃,时间24 h,应变振幅45%)。然后测定试样中部(变形后)和边部(未变形)的粘合强度。

试验结果为送检试样橡胶与帘线的平均粘合力(N)和经受动态应变后粘合力的相对损失。相对损失用送检试样粘合力的百分数表示。使用可施加1 kN力的Zwick 1101试验机进行测量。测量时的实验室温度为23℃,相对湿度为55%。

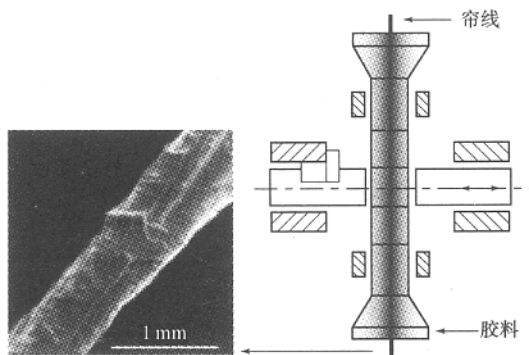


图3 向试样中部施加压力和弯曲力

2.2 超声波法

测量橡胶与帘线复合物粘合力的另一个试验方法是采用超声波施加应力。试验和施加应力原理见图4。试验中加力方式可采用下列两种中的任何一种:保持恒定应变或应力振幅,改变静态负荷大小,测量给定系列试样钢丝帘线与橡胶粘合至破坏的时间,对系列试样施加恒定的静态负荷,对每个试样施加大小不同的动态负荷,测量粘合至破坏的时间。

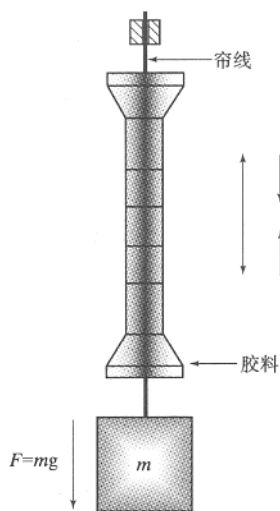


图4 超声波施加应力原理

采用这种方法的另一种方式可能是在试验时,对试样以某些拉伸量施加动态负荷,然后在撕裂试验机上评价将橡胶从钢丝帘线上撕开所需的残余力。

表3示出了用不同试验材料进行的动态试验结果。试验材料有两种,即直径为0.89 mm的胎圈钢丝和 $2+2 \times 0.25$ 钢丝帘线,它们均包埋在硫

表 3 不同钢丝骨架材料与胶料的粘合试验结果(超声波法)

项 目	胶料 A			胶料 B		
ϕ 0.89 mm 胎圈钢丝						
动态负荷振幅/ μm		10			10	
静态负荷/N	118	127	147	118	127	147
至粘合破坏的应力加载						
次数 $\times 10^{-6}$	250	9.74	24.3	1.8	75.4	0.61
	250	5.48	13	250	69	0.72
	—	48.1	26.3	—	120	6.82
2 + 2 $\times$ 0.25 钢丝帘线						
动态负荷振幅/ μm		10			10	
静态负荷/N	137	147	186	118	147	186
至粘合破坏的应力加载						
次数 $\times 10^{-6}$	251	69.4	17	251	251	38.9
	251	250	24	251	251	29
	—	250	16.7	—	—	48

化胶里。所有试验均在频率为 20 ~ 300 Hz、界面温度为 100 ~ 240 ℃ 的条件下进行。所有试验中应力的动态分量都相同,仅静态负荷的大小有变化。评价的判据是使钢丝帘线与橡胶界面粘合破坏所需的应力加载次数。

试样受到的 10^8 次应变被认为是疲劳极限(见表 3)。根据试验结果,胶料 B 看来最适用。可以看到某些测量结果相当离散,这可能是橡胶未能很好地硫化到帘线上造成的。当施加较小振幅的动态负荷和较高的静态负荷时,帘线与橡胶粘合破坏的比例增大,且粘合破坏大多发生在试样帘线与橡胶粘合界面上。

2.3 波兹南工业大学法

试验采用的另一种方法是波兹南工业大学法。将胶料 A 的硫化胶块固定到夹具上,在实验室温度下以 30 Hz 频率施加动态拉伸应力 30 万次。根据未施加应力试样的结果评价静态粘合性能,施加周期拉伸应力后评价动态粘合性能。

试验原理见图 5。试样固定在试验机上,机上旋转圆盘可向试样施加 0 ~ 10 mm 范围内的周期应变(拉伸力 $\times$ 压力)。选择下列动态应力参数:施加应力 30 万次;转速 $1\,800\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$;频率 30 Hz;应变振幅 $\Delta L/2 = 2\text{ mm}$ 。

采用波兹南法测定的静态和动态粘合力值是一种钢丝帘线和一种胎圈钢丝的测量值(见表 4)。必须强调,使用的试样具有不同形状,因此,该试验比较适合于对将帘线与硫化到帘线表面的橡胶剥离所需力进行对比。实际上,这是不可能

实现的,因为与橡胶接触的真实帘线表面是不可知的。因此,对比的粘合强度值是将通过硫化包埋在橡胶中与硫化胶接触的单位长度帘线与橡胶剥离所需要的力。测试骨架材料的动态和静态粘合强度值见表 5。

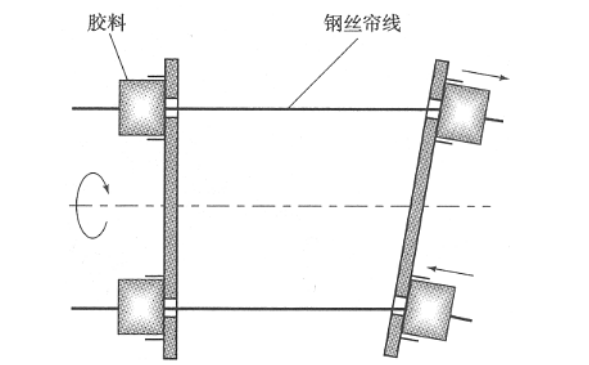


图 5 波兹南工业大学动态试验原理

表 4 波兹南法测定的钢丝骨架材料粘合力

项 目	Φ 0.89 mm 胎圈钢丝	2 + 2 $\times$ 0.25 钢丝帘线
静态粘合力/N	349.6 $\pm$ 24.3	307.3 $\pm$ 17.3
动态粘合力/N	402 $\pm$ 17.7	294 $\pm$ 12.7
粘合力相对损失/%	-15.0	4.3

表 5 波兹南法测定的钢丝骨架材料
粘合强度 $\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$

项 目	Φ 0.89 mm 胎圈钢丝	2 + 2 $\times$ 0.25 钢丝帘线
静态	17.48	15.37
动态	20.10	14.70

根据分析可以认为,波兹南法是评价骨架材料,特别是在拉伸应力下骨架材料与橡胶粘合性能标准方法的适宜补充方法。

3 等离子处理钢丝骨架材料及其对钢丝帘线与橡胶粘合性能的影响

在试验中,已证实采用等离子体对钢丝骨架材料进行表面处理是行之有效的。使用一个电源产生高脉冲电压。等离子反应器由一个具有两层夹套的玻璃管组成。在一侧密封的夹套中充入一种导电水溶液,里面插入一个阳极。将作为阴极的经处理的胎圈钢丝或钢丝帘线居中通过内玻璃管中心,并用氮气或空气冲刷。阻挡层等离子体沿围绕处理钢丝材料的两个电极整个接触区均匀燃烧。燃烧的阻挡层等离子体如图 6 所示。

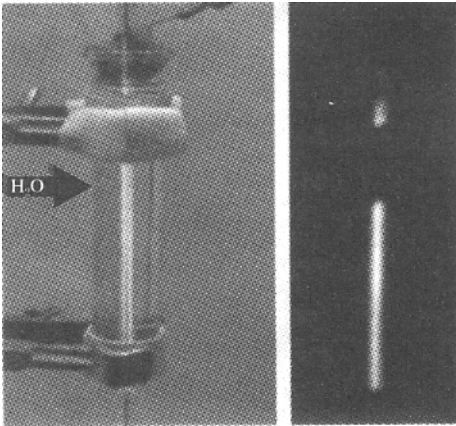


图 6 阻挡层等离子体法试验装置

评价了阻挡层等离子体作用时间对钢丝帘线与橡胶粘合性能的影响。评价了 2+2×0.25HT 表面镀金属钢丝帘线以及表面镀金属和未镀金属胎圈钢丝的粘合性能。钢丝帘线与附胶胶料 A 的静态和动态粘合试验测量结果见表 6。

从测量结果可以看出,当等离子体作用时间延长时,钢丝帘线与附胶胶料 A 的静态和动态粘合性能逐渐轻微下降。这种下降可能是由金属表面粘合层性能变化引起的。

由于不能从钢帘线厂获得未镀黄铜的裸钢丝帘线,因此使用直径 0.89 mm 的胎圈钢丝研究金属电镀表面处理和随后的等离子处理对与橡胶粘合性能的影响。表 7 示出了亨利试验测定的阻挡

表 6 等离子体对 2+2×0.25 钢丝帘线与橡胶粘合性能的影响

等离子体作用时间/s	粘合力(亨利试验)/N		粘合损失/%
	静态	动态	
0	282.7±12.1	296.8±5.2	-5.0
1	262.7±9.7	255.3±16.7	2.8
2	275.8±13.1	264.0±4.6	4.3
3	231.2±10.8	239.7±14	-3.7
5	226.2±14.7	239.3±20.7	-5.8
10	227.8±14.9	216.7±9.7	4.90
60	214.5±13.6	216±14.7	-0.7

表 7 等离子体作用时间对 Φ0.89 mm 镀青铜胎圈钢丝与胶料 A 粘合力的影响

等离子体作用时间/s	粘合力(亨利试验)/N		粘合损失/%
	静态	动态	
0	230.2±16.6	228.5±13.6	0.7
1	182±19.5	139.0±20.2	23.6
2	212.7±12.7	133.5±5.3	37.2
3	271.2±37.4	202.7±7.1	33.8
4	141.7±7.3	123.0±3.2	13.2
5	187.2±14.4	137.8±10.0	26.4
10	195.0±10.6	157.7±3.8	19.2
60	168.0±5.7	158.5±6.7	5.7

层等离子体作用时间对镀青铜钢丝帘线与胶料 A 静态和动态粘合性能的影响。

在一个实例中,与未处理的试样相比,镀青铜胎圈钢丝的粘合力达到从未有的高值。这可能是由试验误差造成的。在所有其它实例中,胎圈钢丝与橡胶的静态粘合力随着等离子体作用时间延长而降低。胎圈钢丝与橡胶动态粘合力的变化与等离子体对胎圈钢丝的作用时间有关,在作用时间为 4~5 s 时达到最低值。为了比较等离子体对各种金属元件的影响,还制备了表面没有镀青铜的胎圈钢丝试样。亨利试验测定的不同等离子体作用时间的粘合力结果示于表 8。

从未用等离子体处理的胎圈钢丝粘合力对比结果可以看出,青铜镀层使胎圈钢丝与橡胶的粘合力提高了 10 倍。从附胶胶料组分可以看出,其粘合力取决于硫化过程中硫化体系的组分与粘合增进剂之间的化学反应。证实了无青铜镀层胎圈钢丝的等离子体处理对它与胶料 A 的粘合力有负面影响。根据对等离子体处理影响的评价,可以宣布评价条件不会使镀黄铜钢丝帘线或胎圈钢丝与橡胶的粘合力提高,反而稍有下降。阻挡层

表 8 等离子体作用时间对无镀层胎圈钢丝与胶料 A 粘合力的影响

Φ 0.89 mm 等离子体作		粘合力(亨利试验)/N		粘合力损
胎圈钢丝	用时间/s	静态	动态	失/%
无镀层	0	23.2 ± 2.9	21.3 ± 2.7	7.9
	3	19.3 ± 1.2	14.2 ± 1.3	26.7
	10	6.0 ± 1.0	6.0 ± 0.9	0
镀青铜	0	230.2 ± 16.6	228.5 ± 13.6	0.7
	3	271.2 ± 37.4	202.7 ± 7.1	33.8
	10	195.0 ± 10.6	157.7 ± 3.8	19.2

等离子体对钢丝骨架材料粘合影响的进一步试验研究将涉及使用功率更高的电源或等离子体。

4 形态学

使用扫描电子显微镜(SEM)观测了低温等离子体作用引起的骨架材料表面变化。使用 Tesla BS300 显微镜鉴定表面结构 ,用 Wintip 软件在计算机上对图像进行处理 ,放大倍数为 50 ~ 5 000。为了解释黄铜镀层对与橡胶粘合的影响 ,使用电子显微镜评价了在静态和动态条件下进行粘合试验后的钢丝帘线表面结构。图 7 和 8 表明在静态和动态条件下发生的都是附胶胶料内聚力破坏 ,而钢丝帘线与附胶胶料界面仍保持着粘合。

图 9 所示与橡胶粘合试验后胎圈钢丝表面形态表明 ,静态试验条件下 ,一小部分表面破坏发生在钢丝帘线与橡胶界面上 ,而大部分表面仍是图 8 所示发生在附胶胶料里的内聚力破坏。

如图10所示 ,施加的动态应力使多处附胶胶

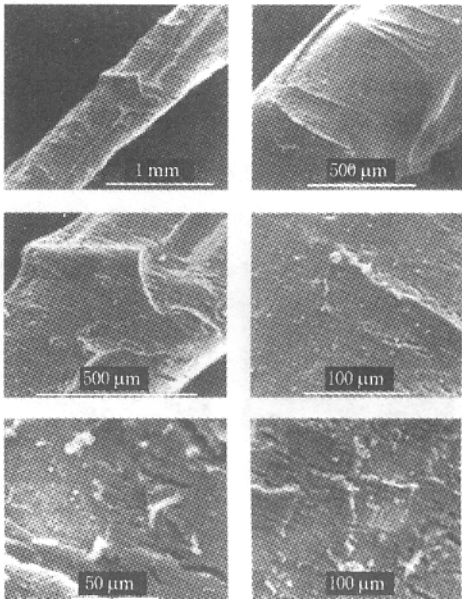


图 8 动态条件粘合试验后与胶料 A 粘合的 2+2×0.25 钢丝帘线的表面形态

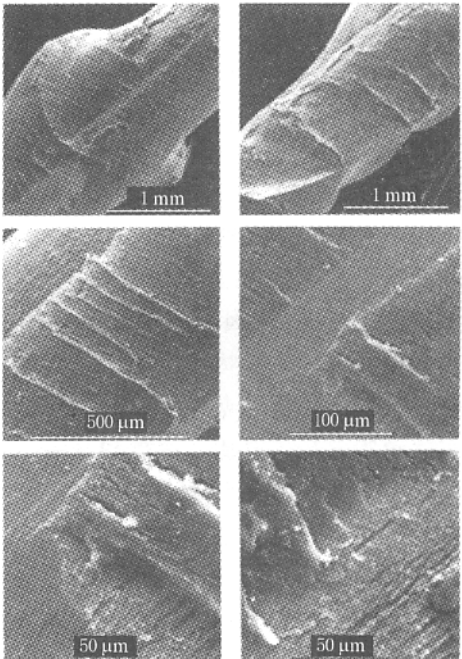


图 9 静态条件粘合试验后与胶料 A 粘合的胎圈钢丝的表面形态

料从胎圈钢丝上剥离。但是 ,在某些地方 ,附胶胶膜几乎未受破坏 ,破坏还是表现出附胶胶料内聚力疲劳破坏的特征。

对静态条件试验后橡胶与钢丝帘线体系形态的评价可用于了解作为基本结构材料的橡胶的破

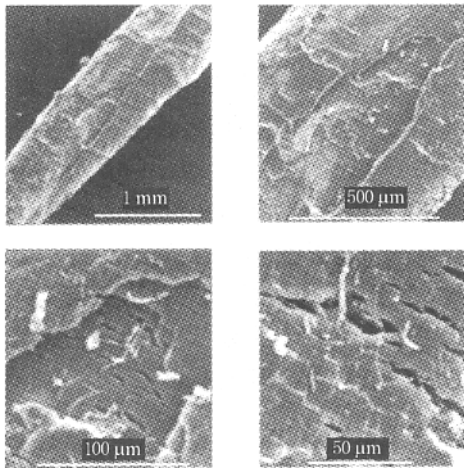


图 7 静态条件粘合试验后与胶料 A 粘合的 2+2×0.25 钢丝帘线的表面形态

坏情况和橡胶与钢丝界面的破坏情况。在各个表面上可以看到静态破坏不同的形态。

施加综合应力后的表面表现出不同的破坏机理和形态学特点。可以辨别出因疲劳应力发生破坏的区域和因静态应力发生破坏的区域。

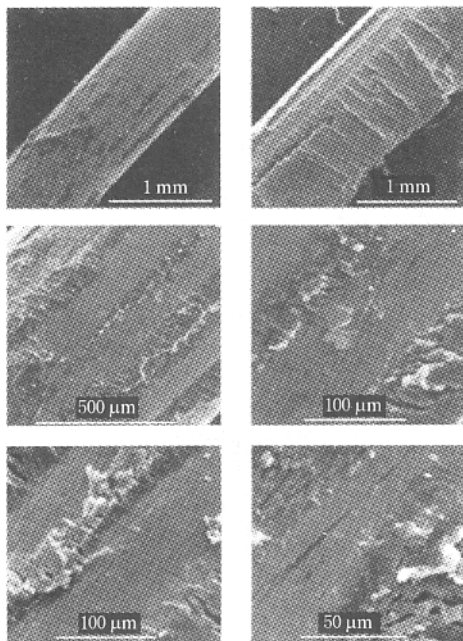


图 10 动态条件粘合试验后与胶料 A 粘合的胎圈钢丝的表面形态

由于采用了不同的方法和程序对橡胶-金属复合物施加动态应力,因此必须比较轮胎滚动过程中复合物应力的实际特征。使用硫化埋入的热电偶在实验室测量了生热(亨利试验和超声波),并与实际轮胎进行了对比。用亨利试验测定生热时,温度在 1~8 h 内达到最高值,但随后便稳定在同一水平。试验总时间固定在 24 h。与之相反,采用超声波法向复合物施加应力,温度在 2~6 min 内升至最大值,橡胶与金属粘合在 2 h 内全面破坏。

为了对比这些试验的结果,还测定了实际滚动轮胎的生热。通常,在带束层边缘、胎圈区和胎体帘布反包端,生热不断增高。

表 9 示出了实验室试验条件和应力特征。这些试验看来适用于对橡胶与金属粘合力进行实验室评价,但是在动态试验中用施加应力的轮胎对结果进行校验是非常重要的。

表 9 橡胶与钢丝帘线或胎圈钢丝粘合试验的条件

项 目	亨利试验法	超声波法	波兹南法
应力施加方式	压力-屈挠	拉伸-压力	拉伸
频率/Hz	7.5	20~300	30
温度范围/℃	160~170	200~250	未测
耐久性/h	24	≤2	≈3

实验室试验后钢丝骨架材料表面的电子显微镜比较以及动态试验后轮胎破坏部分(例如带束层边缘)的电子显微镜比较是一种重要的手段。根据对橡胶与金属粘合破坏特征以及胶料降解特征的分析,可以推断该部位的生热大小。这一信息是制造轮胎和骨架材料以及设计骨架材料附胶配方的重要依据。

在波兹南工业大学设计的动态试验方法中不包括生热测量。

进行对比发现,只有钢丝帘线的亨利试验和波兹南试验结果差别较大,钢丝帘线的应力施加条件和胶料对帘线结构的渗透起着重要的作用。

从以上分析结果可以看出,波兹南试验方法可以作为评价骨架材料与橡胶粘合性能标准方法的适当补充,主要适用于受拉伸应力的骨架材料。

两种方法测定的胎圈钢丝静态粘合力提供了统计学上一致的结果,但是对于受动态应力的胎圈钢丝,亨利试验所得值较低。这可能与胎圈钢丝的另一种应力施加方式、屈挠性能以及胎圈钢丝与橡胶界面上微裂缝隙产生机理有关。

当评价胶料 A 与表面用等离子体处理的金属骨架材料的粘合性能时,可以看出,随着等离子体对钢丝骨架材料表面作用时间的延长,对橡胶与金属粘合值的不利影响增大,与未处理的骨架材料相比,钢丝帘线的静态粘合值下降 25%,胎圈钢丝会下降 39%,而钢丝帘线的动态粘合值会下降 27%,胎圈钢丝会下降 46%。根据阻挡层等离子体的影响,可以说,评价条件不会导致镀黄铜钢丝帘线或胎圈钢丝与橡胶粘合力增高,相反还会使之稍有下降。有关阻挡层等离子体对钢丝骨架材料粘合力影响的进一步试验应当针对使用功率更高的电源或等离子体。

5 结论

当向橡胶与金属复合物施加应力时,胶料 B 与钢丝帘线或胎圈钢丝的粘合力较大,疲劳极限

为 10^8 次。当用波兹南法向橡胶与金属复合物施加应力时,同样与胶料A粘合,由胎圈钢丝和钢丝帘线得出的结果不同。

用波兹南法和亨利法测定的胎圈钢丝静态粘合性能具有统计学上一致的结果,但是用亨利法测定的胎圈钢丝动态应力下的粘合力值较低。这可能与另一种应力施加方式、胎圈钢丝屈挠性能以及钢丝与橡胶界面上微裂缝隙产生机理有关。

用等离子体对镀黄铜胎圈钢丝和镀黄铜钢丝帘线表面进行处理降低了亨利法测定的它们与胶料A的粘合力。

与镀青铜胎圈钢丝相比,等离子体对未处理胎圈钢丝的作用使它与胶料A的粘合力降低了10倍。

聚氨酯胎面/橡胶胎体复合轮胎 通过技术鉴定

中图分类号:TQ336.1 TQ323.8 文献标识码:D

由广州华工百川自控科技有限公司开发的聚氨酯胎面/橡胶胎体复合轮胎技术于2005年1月25日通过了鉴定。鉴定会由中国石油和化学工业协会、中国橡胶工业协会主持,参加会议的有轮胎、材料和装备等行业的权威专家和该研发项目的支持单位——中化国际贸易股份有限公司和浙江富轮橡胶化工集团有限公司的领导。该研发项目是我国轮胎制造和相关材料行业的一项重大创新成果,将很快实现产业化。

该项目以聚氨酯弹性体作为轮胎胎面材料,开发了由多种多元醇、异氰酸酯、扩链剂和固化剂组成的配方体系,材料的邵尔A型硬度可在60~90度范围内选择,其耐热性能和动态性能满足胎面性能的要求,同时较好地解决了聚氨酯胎面/橡胶胎体复合轮胎关键的粘合技术,轮胎性能检测 and 实际使用试验等表明,聚氨酯胎面与橡胶胎体的粘合性能达到了国际领先水平。该项目还开发了相关的设备,为产业化打下了良好的基础。

聚氨酯胎面具有耐磨、抗刺扎和低滚动阻力等优点,这种聚氨酯胎面与橡胶胎体复合的轮胎加工工艺容易实现。该项目试制了载重子午线轮胎、轿车子午线轮胎和工业车辆斜交轮胎,还将用

对橡胶与钢丝帘线体系在静态负荷下破坏的形态评价表明,各个表面上的静态破坏具有不同的形态。

在综合应力下的表面,破坏机理和破坏表面的形态都具有不同特征。可以辨认因疲劳应力发生破坏的区域,也可以辨认因静态应力发生破坏的区域。

因实验室试验方法不同,橡胶-金属复合物的生热不同。

所有3种实验室方法(亨利试验、超声波和波兹南法)均适用于评价橡胶与金属的粘合,但是结果需要用实际轮胎的动态试验进行验证。

(涂学忠摘译)

译自英国Tire Technology International
2003年,P140~145

于轮胎翻新胎面和工程机械轮胎等。据分析,该研发项目具有良好的经济效益,是聚氨酯弹性体应用于轮胎取得实质性进展的一项重大创新成果。

(北京橡胶工业研究设计院 陈志宏供稿)

马朗贡尼在美国生产 RINGTREAD® 预硫化胎面

中图分类号:TQ336.1*6 文献标识码:D

美国《今日轮胎工业》2004年2卷4期10页报道:

马朗贡尼胎面北美公司(MTNA)于2004年开始在美国生产RINGTREAD®预硫化胎面。

载重轮胎翻新使用的无接头环形预硫化胎面RINGTREAD®已被世界300多家独立载重轮胎翻新厂成功采用。

马朗贡尼作为翻胎技术的领先者已有50多年。事实证明马朗贡尼研发的RINGTREAD®系统有很多优点,例如新胎径向压缩硫化、定制混炼胶及断面轮廓与胎体匹配,而且没有普通预硫化胎面的接头,其结果是减少了废料,改善了平衡度,极大提高了轮胎使用性能。马朗贡尼的RINGTREAD®已在意大利、巴西生产,现在又在美国生产。

(涂学忠摘译)