

提高轮胎内表面粘合性能的方法

姚婷

(上海康达化工新材料股份有限公司, 上海 201419)

摘要:自封式安全轮胎内表面与具有自愈能力的密封胶粘合良好才能实现补气保用。轮胎内表面与密封胶的粘合机理主要包括静电理论、吸附理论、扩散理论、机械互锁理论、化学键理论和弱边界层理论;轮胎内表面的处理方法有物理法(包括机械打磨、喷砂处理、紫外线辐射法、臭氧氧化法、紫外线辐射和臭氧氧化共同处理法及等离子体处理法等)和化学法(包括酸处理和碱处理),工业上易于实现的主要为机械打磨法、紫外线辐射法和化学法;经过机械打磨处理的轮胎内表面可与密封胶达到较好粘合,且设备简单,后处理容易,常应用于工业生产;紫外线辐射法能提高轮胎内表面与密封胶的粘合强度,但辐射时间需适当。

关键词:安全轮胎;自封式;内表面;粘合性能;非极性硫化胶;表面处理;机械打磨法;紫外线辐射法

中图分类号:TQ336.1;TQ330.6⁺⁸

文章编号:1006-8171(2019)02-0067-06

文献标志码:B

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2019.02.0067

据统计,我国每年因汽车高速行驶中突然爆胎引发的事故占全部高速公路意外交通事故的65%以上,发生爆胎的死亡率接近90%^[1]。因此,防爆轮胎技术的发展和成为高速公路上保护人类生命安全的重要措施。防爆轮胎实际叫做补气保用轮胎,包括自封式安全轮胎等。自封式安全轮胎的原理是:将具有自愈能力的密封胶涂覆在轮胎内腔,当轮胎受异物刺穿时,密封胶会紧紧包裹在异物周围,异物拔出时,密封胶快速愈合,修补穿孔,从而避免漏气引起的爆胎现象^[2]。密封胶必须与轮胎内表面形成较强粘合,才能很好地涂覆在轮胎内,轮胎内表面通常为具有气密性的材料——硫化卤化丁基橡胶(XIIR),为非极性硫化胶^[3]。非极性硫化胶表面能低,具有化学惰性,并且胶料表面存在脱模剂、喷霜剂、空气沉降物以及迁移至表面的橡胶内部助剂等低分子物质,这些物质在表面形成弱边界层,影响胶粘剂的润湿和吸附,从而影响胶粘剂与橡胶的粘合作用^[4-5]。

本文主要介绍自封式安全轮胎内表面与密封胶的粘合机理、轮胎内表面的处理方法以及机械

打磨法和紫外线辐射法对轮胎内表面与密封胶粘合性能的影响。

1 轮胎内表面材料与密封胶粘合作用机理

粘合力是化学键、分子间作用力、机械作用力等相互作用的结果。粘合机理主要包括静电理论、吸附理论、扩散理论、机械互锁理论、化学键理论和弱边界层理论。

1.1 静电理论

静电理论认为粘合强度来自于粘合表面的库仑力,其强度由界面两侧电荷吸引产生^[6]。因此只有当粘合材料之间存在大的电荷差别,静电力才会起主导作用。非极性表面产生的静电力很小,粘合强度低,因此自封式安全轮胎内表面与密封胶粘合力小,轮胎内表面必须经过处理才能达到较高的粘合强度。

1.2 吸附理论

吸附理论认为粘合强度来源于粘合材料在界面产生的相互作用力,包括分子间作用力和表面形成一定的化学键作用力^[6]。分子间作用力包括取向力、诱导力、色散力和氢键。非极性高分子表面不具备形成取向力和诱导力的条件,硫化XIIR表面也不能形成一定氢键作用力,只能形成较弱的色散力,并且硫化XIIR表面几乎不存在具有一

作者简介:姚婷(1990—),女,山西芮城人,上海康达化工新材料股份有限公司工程师,硕士,主要从事胶粘剂研究工作。

E-mail:yaoting_yt@126.com

定反应性的化学基团(如羟基和羧基),无法形成化学键^[7]。

1.3 扩散理论

扩散理论认为被粘材料的分子或链段相互扩散,两种材料渗透交换,中间界面逐渐消失,牢固粘合^[6]。硫化胶为交联的三维网状结构,链段的运动能力弱,不能形成较强的吸附作用。

1.4 机械互锁理论

机械互锁理论主要有两个模型——咬合和投锚效应模型。该理论认为粗糙表面形成裂纹、细缝、微孔,胶粘剂通过吸附、浸润作用渗透到被粘物表面的缝隙中,增大粘合力。表面粗糙度越大,物理接触面积越大,机械咬合作用越强,粘合强度就越大^[6]。不经过处理的轮胎内腔表面因含有一定的脱模剂和油污等物质,几乎不能形成机械作用力。

1.5 化学键理论

化学键理论是指被粘物表面经过处理,引入羰基、羧基等极性基团,这些基团与胶粘剂之间发生化学反应,形成化学键,增大粘合强度^[6]。非极性硫化胶表面几乎不存在这些极性基团,并且粘合物(密封胶)也几乎不能与羰基、羧基等极性键进一步发生化学反应。

1.6 弱边界层理论

弱边界层理论是指低内聚强度物质,如脱模剂、喷霜剂和低分子助剂等物质迁移至聚合物表面,形成弱边界层,粘合物与弱边界层形成粘合界面,与粘合高内聚强度物质相比,粘接强度会显著降低^[6]。轮胎内表面存在弱边界层。

根据这6种粘合理论,非极性硫化胶表面需要消除弱边界层、制造粗糙表面、引入极性化学键、选用具有一定润湿性的胶粘剂,才能达到很好的粘合。具有自愈能力的密封胶为丁基橡胶材料,与轮胎内表面材料极性相近,两类材料存在一定浸润作用。因此,轮胎内表面必须经过处理,才能与密封胶进一步形成较强粘合。

橡胶表面的处理一般要先经过有机溶剂擦拭,去除橡胶表面弱边界层;再经过打磨,制造相对粗糙表面,增大粘合强度^[6-7]。也有研究者^[5,8-9]认为进行表面处理引入极性基团前,仅对橡胶表面进行机械打磨处理,去除橡胶表面弱边界层,增

加表面粗糙度即可。

2 轮胎内表面处理方法

橡胶表面的处理方法包括物理方法和化学方法两大类。物理方法包括机械打磨、喷砂处理、紫外线辐射法、臭氧氧化法、紫外线辐射和臭氧氧化共同处理法及等离子体处理法等;化学方法主要包括酸处理和碱处理。

2.1 物理方法

2.1.1 机械打磨法

机械打磨法是比较简单经济的表面处理方法之一。经过机械打磨可以消除橡胶表面弱边界层,增加表面粗糙度,增大粘合强度。通常工业上的处理流程为:先经过机械打磨,再经过水洗烘干,去除胶粉粒,增加表面粗糙度,不引入杂质。几乎所有表面处理研究均要对橡胶表面进行机械打磨处理^[5-18]。

韩建崑^[5]研究发现:非极性硫化胶打磨前无法达到较好的粘合效果;中度打磨后,硫化丁苯橡胶与45°钢的剪切强度约为6 MPa;轻度打磨后的剪切强度约为3 MPa,机械打磨能较大程度地提高粘合强度。

2.1.2 紫外线辐射法

紫外线辐射法的主要工作原理为:利用紫外线直接照射橡胶表面,引起橡胶表面材料发生化学反应,导致表面分子链断裂、氧化,引入羰基、羧基和羟基等极性基团,提高表面能,改善粘合性能。

D. Romero-Sánchez María等^[11]研究发现,使用紫外线照射丁苯橡胶表面20 min以上,其表面完全亲水,粘合强度增大,紫外线辐射法能在橡胶表面形成足够多的极性基团。该表面处理法使用的紫外线设备成本较低,易于连续化操作,具有一定工业应用前景。

2.1.3 臭氧氧化法

聚合物暴露在臭氧中时,不仅能形成羧基、羰基等基团,还能形成氢过氧化物。臭氧作用还能渗透到材料内部,是一种非常有效的引入氢过氧基团、提高粘合强度的方法。该方法步骤简单,使用范围广,与辐射法和等离子体法相比,具有设备简单,能处理复杂的表面形状、操作简单、费用低

等优点^[13]。

2.1.4 紫外线辐射和臭氧氧化共同处理法

紫外线辐射法和臭氧氧化法均能在聚合物表面引入极性基团,提高聚合物的粘合性能。紫外线辐射和臭氧氧化共同处理法可以克服许多其他表面处理方法的副作用,特别是在处理三维物体方面^[14]。

2.1.5 等离子体处理法

等离子体是由自由电子、带电离子和未电离的中性粒子组成的物质形态,常被视为是物质的第4态。等离子体可分为高温等离子体和低温等离子体^[15]。低温等离子体常用于有机物表面的改性处理及无机物表面沉降涂层处理等。低温等离子体粒子能量一般为几到几十个电子伏特,较聚合物中常见的(如碳碳键和羰基等)化学键键能大,能够引起聚合物表面化学键断裂,并进一步发生氧化反应,产生大量极性基团,增加聚合物表面活性,增大粘合强度。等离子体处理方法几乎不影响材料性能,对所处理材料无严格要求,可处理形状复杂材料,普适性广,但低温等离子体处理法需要真空设备,成本高,不适合大规模操作^[7,16]。

2.2 化学方法

化学方法是利用化学试剂对橡胶表面进行处理,增大橡胶表面的表面能和极性基团,大幅改善粘合性能。化学方法技术成熟,具有工艺简单、成本低廉、效果好等特点,但总是伴随着处理液和清洗液处理问题,因此寻找对环境友好型的处理剂及处理工艺是化学方法处理橡胶表面的发展方向。

2.2.1 氯化法

(1) 三氯氰酸处理。表面氯化是利用氯化剂的有机溶剂处理橡胶表面,导致橡胶表面氯化而提高粘合性能的一种表面改性方法,常用的氯化剂为三氯氰酸^[17]。三氯氰酸处理橡胶表面,因腐蚀作用导致橡胶表面产生裂痕和非均质性,增大粘合的机械作用;在橡胶表面引入极性基团,增大表面粘合强度;氯化作用能有效防止弱边界层的生成。橡胶表面经过氯化后,粘合性能显著提高^[18]。

(2) 次氯酸钠/浓盐酸混合溶液处理。次氯酸钠与浓盐酸会发生化学反应,生成游离氯,游离氯

腐蚀二烯类橡胶表面,在橡胶表面产生裂痕,增强机械粘合作用,同时生成的次氯酸具有较强的氧化性,与橡胶表面碳碳双键发生相互作用,氧化橡胶表面引入极性基团,改善粘合性能。肖建军^[19]研究发现,采用次氯酸钠/浓盐酸体系处理废旧轮胎橡胶表面,润湿性增大,并且在橡胶表面引入了碳氯、羰基、酯基等极性基团。

(3) 氯胺-T处理。采用氯胺-T的酸性溶液对橡胶表面进行处理,可改善橡胶粘合性能。作用机理为:氯胺-T与酸发生相互作用,生成二氯胺T和次氯酸,与橡胶中的碳碳双键发生相互作用,腐蚀橡胶表面,不仅在橡胶表面形成裂痕,并且生成极性基团,提高橡胶表面粘合性能^[20]。氯胺-T能够提高丁苯橡胶和天然橡胶等非饱和橡胶的表面粘合强度^[20-21]。

2.2.2 氧化法

强氧化性酸(如浓硫酸和浓硝酸)能够与橡胶表面的碳碳单键发生相互作用,生成羰基、羧基、羟基等极性基团,橡胶表面能提高,粘合性能改善。浓硫酸处理橡胶表面是工业处理橡胶表面的传统方法,但大批量生产时,氧化程度不易控制,并且大量浓酸对环境造成极大污染。

2.2.3 氢氧化钠法

氢氧化钠法是利用氢氧化钠的强碱性腐蚀橡胶表面,提高橡胶的粘合强度。但这一类处理方法报道较少。

化学法处理橡胶表面的主要机理是:化学试剂与橡胶表面发生化学相互作用,一方面腐蚀橡胶表面,形成裂痕,提高粘合强度;另一方面,与氧化橡胶表面的不饱和键或者碳碳单键生成极性基团,增大表面能,从而提高粘合强度。

轮胎内表面材料为硫化XIR材料,不饱和键含量极小,不易与氯化剂发生相互作用,因此氯化法不适合轮胎内腔材料的表面处理。使用强酸氧化法可以处理轮胎内表面材料表面,但强酸的后处理工序容易对环境造成污染,因此该法不适合工业上对轮胎内表面进行处理。

3 轮胎内表面与密封胶的粘合

轮胎内表面必须经过处理才能与密封胶形成良好粘合。表面处理物理方法中机械打磨法和紫

外辐射法容易实现,易于工业化连续操作。化学方法处理表面技术成熟,但存在环保性问题,有一定安全隐患,且对饱和橡胶有一定选择性。

为研究密封胶与轮胎内胎材料经表面处理后的粘合性能,选用与轮胎内胎材料类似,又容易得到的材料——轮胎内胎(硫化XIIR材料)作为表面改性材料,通过工业上易于施行又相对环保的机械打磨法和紫外线辐射法对其进行表面处理,然后与密封胶粘合,研究表面处理对粘合性能的影响。

3.1 内胎表面处理

3.1.1 机械打磨

因轮胎内胎表面存在较多脱模剂,与密封胶几乎无法粘合,因此首先将轮胎内胎表面进行水洗和烘干。

为研究溶剂脱脂、机械打磨对硫化丁基橡胶材料粘合性能的影响,选用4组硫化XIIR材料,均经过简单水洗,烘干,除去橡胶表面一定的污染物。4组试样分别为:不处理,作为空白对照(试样A);经过环己烷溶剂擦洗,研究溶剂脱脂的影响(试样B);经过砂纸打磨(试样C);经过溶剂脱脂后,再经过砂纸打磨(试样D)。

将处理后的内胎材料贴至铝片上,制成4组T型剥离样品基底,再与贴在铝片上的密封胶粘合,按照GB/T 2791—1995进行T型剥离试验。

3.1.2 紫外线辐射

选用6组内胎材料,经过简单水洗和烘干。3组作为空白对照,其余3组均只经过砂纸打磨,再将处理后的内胎材料贴至铝片上,制成T型剥离基底,将其放至紫外线老化箱中,45℃下分别放置20,40和60 min后取出,将6组试片与密封胶进行粘合,制T型剥离样品,按照GB/T 2791—1995进行T型剥离试验。

3.2 粘合性能

3.2.1 机械打磨法的影响

没有经过水洗和烘干的内胎表面与密封胶几乎无法粘合;表面经过处理的A,B,C和D试样与密封胶的T型剥离强度分别为0.69,0.79,1.49和1.54 $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

A试样的T型剥离强度较低,经过环己烷清洗的B试样剥离强度有所增大,经过砂纸打磨处

理的C试样剥离强度增大了约2.19倍,经过溶剂清洗、砂纸打磨处理的D试样剥离强度增大了约2.23倍。说明非极性硫化胶表面粘合强度低的原因包括表面弱边界层的影响、表面非极性的影响、表面粗糙度的影响等;非极性表面导致表面能低是粘合强度低的一个重要因素,而机械打磨能提高橡胶表面的粗糙度,提高表面能,从而提高粘合强度;机械打磨可以去除大部分弱边界层。在工业上,溶剂清洗工序往往带来一些环境问题。因此,为简化工艺,工业上对橡胶内表面可以只经过机械打磨处理,除去弱边界层,并增大橡胶表面粗糙度。

图1示出了T型剥离试验后A,B,C和D试样与密封胶照片。

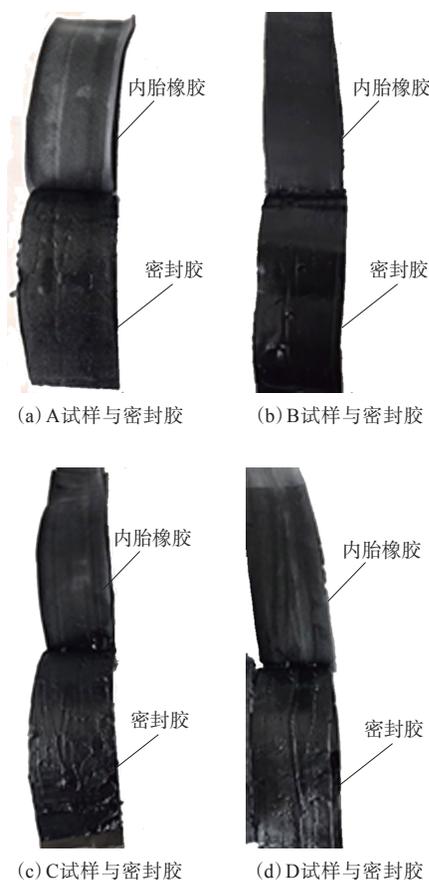


图1 T型剥离后A,B,C和D试样与密封胶照片

从图1可以看出:A试样与密封胶剥离后,密封胶表面明显粘附了橡胶表面的弱边界层污染物,说明密封胶与橡胶的破坏是橡胶表面的弱边界层与橡胶之间发生的破坏,弱边界层与橡胶之间的

粘合作用弱,因此剥离强度低;B试样剥离后密封胶表面没有污染物,但硫化XIIR为非极性硫化胶,与密封胶的粘合强度不高,破坏为界面破坏;C试样剥离后密封胶表面粗糙,弱边界层污染物较少,说明打磨过程去除了大部分的弱边界层,并且一部分破坏为密封胶本体破坏,说明密封胶与橡胶的粘合性能提高;D试样剥离后密封胶表面无弱边界层污染物,表面因一部分密封层材料破坏导致表面粗糙。

3.2.2 紫外线辐射法的影响

表1示出了紫外线辐射对A和C试样与密封胶粘合性能的影响。

紫外线处理时间/min	A试样	C试样
0	0.69	1.49
20	0.81	1.73
40	0.79	1.41
60	1.09	1.46

从表1可以看出:A试样经紫外线辐射处理后,剥离强度有所增大,辐射60 min后,剥离强度明显增大,原因可能是紫外线照射橡胶表面对其弱边界层有一定破坏作用,并且在橡胶表面引入极性基团;砂纸打磨后的C试样经过紫外线辐射20 min的剥离强度最大,辐射时间继续延长后,剥离强度反而有所降低,但变化较小,原因可能是紫外线辐射橡胶表面,在橡胶表面引入活性自由基,这些自由基容易被氧化而形成极性基团,增加橡胶表面能,增大剥离强度,但辐射时间较长,自由基较多,邻近自由基发生中止反应,极性基团含量减小,导致剥离强度减小。控制适当的紫外线辐射时间,能够有效增大非极性橡胶表面的剥离强度。

综上所述,机械打磨法能够有效提高橡胶与密封胶之间的粘合性能,并且在工业上可以不经溶剂清洗表面,直接机械打磨处理橡胶表面,设备便宜,易于实现,没有环境污染。紫外线辐射法能够提高粘合强度,但需要控制适当的紫外线辐射时间。由于在紫外线辐射之前,还需要对橡胶表面进行打磨处理,工序增加的同时增加设备投入成本,而机械打磨法已经能够达到足够的粘合强度。因此,工业上可以通过机械打磨法对轮胎

内胎材料进行表面处理。

4 结语

自封式安全轮胎需要密封胶与轮胎内表面的紧密粘合,如果粘合力过小,可能导致无法粘合或者密封胶脱落现象。轮胎内表面为硫化XIIR材料,并且存在脱模剂、空气中沉降物等弱边界层,因此轮胎内表面必须经过处理,才能与密封胶达到良好的粘合。

橡胶表面处理包括物理方法和化学方法。物理方法不存在试剂污染,是环境友好型处理方法,其中机械打磨法已经应用于轮胎内表面处理。化学方法技术成熟,但试剂的应用和后续处理对环境有一定污染,且处理剂一般具有腐蚀性,对操作环境具有一定安全要求。轮胎采用喷涂处理剂的方法会增加轮胎厂在喷涂设备和试剂回收处理方面的成本。因此,对轮胎内表面进行机械处理能够提高轮胎内表面与密封胶粘合性能、且相对成熟、成本较低。

参考文献:

- [1] 张耀丹. 浅析国内汽车防爆胎技术[J]. 科技资讯, 2014(6): 87-88.
- [2] 夏华松. 自封式安全轮胎的研制和应用前景[J]. 轮胎工业, 2015, 35(1): 16-17.
- [3] 王进文. 纳米复合材料在轮胎气密层中的应用[J]. 世界橡胶工业, 2008, 35(5): 1-7.
- [4] 张翼. 聚烯烃粘接的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(5): 77-80.
- [5] 韩建斌. 非极性硫化橡胶与45°钢的粘接[D]. 沈阳: 东北大学, 2008.
- [6] 牛慧军. 硫化天然橡胶的表面处理及粘接性能的研究[D]. 山西: 中北大学, 2012.
- [7] 廖斌. 微波等离子体用于橡胶表面改性处理的研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2001.
- [8] 丁立朋. 硫化橡胶表面处理对粘合性能的影响[J]. 橡胶工业, 1997, 44(3): 166-169.
- [9] 王宪伦, 王道全, 喻洋, 等. 基于计算机视觉技术的胶料表面粘性测量[J]. 橡胶工业, 2017, 64(12): 757-759.
- [10] 刘锦春. 浇筑型聚氨酯弹性体/硫化橡胶粘接性能影响因素的研究[J]. 中国胶黏剂, 2010, 19(5): 9-11.
- [11] Romero-Sánchez María D, Walzak M J, Torregrosa-Maciá Rosa, et al. Surface Modifications and Adhesion of SBS Rubber Containing Calcium Carbonate Filler by Treatment with UV Radiation[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2007, 27(6): 434-445.
- [12] 刘大晨. 表面处理对三元乙丙橡胶室温粘接性能影响[J]. 辽宁化

- 工,2006,37(6):388-427.
- [13] 袁幼菱. 臭氧化法在聚合物生物材料表面改性中的应用[J]. 化学通报,2002(12):814-818.
- [14] 郭秀春. 改变聚合物表面粘着力UV0方法[J]. 化学世界,1995(9):494-495.
- [15] 潘景龙. 采用新的紫外线/臭氧处理技术改善聚合物的表面粘性[J]. 国外塑料,1996(14):14-15.
- [16] 余红伟,赵秋光,王源升. 高分子材料表面接枝的方法及应用[J]. 胶体与聚合物,2003,21(3):34-36.
- [17] Romero-Sánchez María D, Mercede Pastor-Blas, Jose Miguel Martn Martinez. Adhesion Improvement of SBR Rubber by Treatment with Trichloroisocyanuric Acid Solutions in Different Esters[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2001, 21(4):325-337.
- [18] Romero-Sánchez Maria D, Pastor-Blas M Mercedes, Martín-Martinez José Miguel. Environmental Friendly Surface Treatments of Styrene-Butadiene-Styrene Rubber: Alternatives to the Solvent-Based Halogenation Treatment[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2005, 25(1):19-29.
- [19] 肖建军. 次氯酸钠酸溶液处理对废旧轮胎橡胶表面润湿性的影响[J]. 化工新型材料,2015(11):120-122.
- [20] Navarro-Banon M V, Pastor-Bias M M, Martín-Martinez J M. Environmental Friendly Surface Treatments of SBS Rubber with Acidified Chloramine T Aqueous Solutions[J]. Rubber Chem. Technol., 2007, 80(1):139-158.
- [21] 牛慧军,张飞,李明琴,等. 氯胺-T水溶液处理对天然橡胶界面粘接性能的影响[J]. 绝缘材料,2011,44(5):51-58.

收稿日期:2018-09-04

玲珑轮胎重点推出Green Max品牌

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2018年11月2日报道:

在拉斯维加斯举办的2018年特种设备市场协会(SEMA)展上,山东玲珑轮胎股份有限公司展出了其Green Max系列轮胎(见图1),并以“玲珑轮胎打造绿色世界”的理念进行推广。



图1 Green Max系列轮胎

Green Max轮胎是为北美市场新开发的具有环保和节能特点的轮胎。展出的Green Max产品包括GSH100, GDH100和GTH100长途运输轮胎,特点是低滚动阻力和增强的耐磨性能。图2示出了GSH100轮胎,其特点是滚动阻力低,并具有解耦花纹沟槽来控制不规则磨损。

该公司还展出了GAR202和KTA20全钢载重子午线轮胎,均为耐磨性能增强、胎面寿命改善的区域运输轮胎。同时展出了Atlas Force 超高性能(UHP)全天候轮胎,这是玲珑美国公司经过长期市场和技术调研后专为美国市场设计的。

Leao Lion Sport M/T和Evoluxx Rotator A/T



图2 GSH100轮胎

轮胎也一并展出。

如2017年一样,该公司在麦卡伦国际机场、会议大厅附近的街道上以及SEMA展厅的欢迎牌上设置轮胎广告。

该公司希望通过SEMA展示帮助现有和潜在客户更加熟悉玲珑在轮胎开发技术方面的创新,并努力在全球轮胎市场上更具竞争力。

(赵敏摘译 吴秀兰校)

一种轮胎再生胶制备方式

由德昌金锋橡胶有限公司申请的专利(公开号 CN 108517052A,公开日期 2018-09-11)“一种轮胎再生胶制备方式”,涉及的轮胎再生胶制备方式包括切胶、粉碎、脱硫、二次粉碎、热炼、下片和包装。通过初次粉碎使得轮胎变成外直径较小的碎片,通过采用气流磨的二次粉碎使得碎片变为外直径更小(60 μm左右)的颗粒,粉碎均匀彻底,再生胶质量更高。

(本刊编辑部 马晓)