

影响钢丝帘线与橡胶粘合性能的主要因素

张清珍

(湖北钢丝厂,襄樊 441004)

摘要 分析了影响子午线轮胎用钢丝帘线与橡胶粘合性能的主要因素,其中包括钢丝帘线的镀层组分及厚度、结构、表面状态、操作、包装贮存条件以及子午线轮胎的结构和胶料配方设计及生产工艺等因素。

关键词 橡胶,钢丝帘线,粘合

子午线轮胎用钢丝帘线与橡胶的粘合是一个复杂的课题。粘合性能的优劣对子午线轮胎的质量有着至关重要的影响。改进和提高钢丝帘线与橡胶的粘合性能一直是子午线轮胎研究、设计、生产部门和钢丝帘线生产设计部门共同奋斗的目标。

由于钢丝帘线与橡胶的粘合涉及到金属材料、物理和化学等多学科的知识及各种研究分析手段的制约,因此不可能全面透彻地分析所有影响因素并提出相应的解决措施。本文仅就影响钢丝帘线与橡胶粘合性能的主要因素,即钢丝帘线的镀层组分及厚度、结构、表面状态等特性以及钢丝子午线轮胎的胶料配方、结构设计及生产工艺等进行探讨。

1 钢丝帘线特性的影响

1.1 钢丝帘线镀层组分及厚度的影响

钢丝帘线镀层的组分及厚度是影响其与橡胶粘合性能的主要因素之一。目前,一般采用铜、锌二元合金镀层,也有采用铜、锌、镍和铜、锌、钴等三元合金镀层,但后两种均尚未形成工业化生产。

镀层涂覆方式均为电镀法,以先镀铜、后镀锌、再进行热扩散的方法为主,也采用以氧化物为络合物的一步法。

在铜、锌二元合金镀层中,铜和锌的质量分数之比为(0.61~0.70)(0.39~0.30)。一般分为低铜镀层[铜和锌的质量分数之比为(0.61~0.66)(0.39~0.34)]和普通含铜或高铜镀层[铜和锌的质量分数之比为(0.65~0.70)(0.35~0.30)]两种。一般,镀层厚度为0.12~0.36 μm ,大多在0.15~0.30 μm 范围内。

若镀层组分和厚度在技术指标要求的范围内,在胶料配方及硫化条件相同的条件下,含铜量较小且镀层厚度较大和含铜量较大且镀层厚度较小的钢丝帘线与橡胶的粘合性能较好。但是,当铜的质量分数超过0.80或低于0.55时,钢丝帘线与橡胶的粘合性能非常差,钢丝表面几乎没有覆胶。

最佳的镀层组分和厚度是相对于最佳胶料配方和硫化工艺而言的,起决定作用的是胶料配方中所采用的粘合体系和硫化体系。

1.2 钢丝帘线结构的影响

钢丝帘线的捻制结构是影响与橡胶粘合性能的另一个重要因素。目前,国内外的钢丝帘线从结构上大致可分为如下5种类型:开放型、高伸长率型、半开放型、规则型和密

作者简介 张清珍,男,48岁。工程师。1969年毕业于山东化工学院中专部橡胶工艺专业。主要从事轮胎里程试验、金属材料机械性能试验、金属制品工艺技术等方面的研究工作。已发表论文近10篇。

集型。

(1) 开放型

开放型结构钢丝帘线的单丝根数较少, 每根单丝在捻制成绳前, 经过强制机械作用, 产生预变形。这种结构的钢丝帘线捻距小、捻角大, 丝与丝之间互不接触, 呈网绳状结构, 胶料能够充分渗透, 使每一根单丝均可被橡胶所包覆, 因此其粘合性能在所有结构的钢丝帘线中是最好的。一般其粘合力为钢丝帘线断裂强力的 70%~80% 以上。但是, 由于单丝的强制变形量较大, 因此强度损失较大, 钢丝帘线的综合物理性能相对较差。

(2) 高伸长率型

高伸长率型钢丝帘线的结构特点是将由多根单丝组成的股线在较大的强制机械作用下进行预变形, 形成捻距小、捻角大、股与股之间有较大孔隙的蓬隆状结构。橡胶可渗透到孔隙中, 将每根股线包覆, 因此其粘合力也较大, 为钢丝帘线断裂强力的 50% 以上。

(3) 半开放型

半开放型钢丝帘线亦称非规则型, 这种结构钢丝帘线的断面不是传统的圆形, 而是 T 形、三角形或椭圆形等, 其与橡胶的粘合界面比规则型结构的大, 橡胶的渗透性较好, 因此与橡胶的粘合性能较好, 其粘合力占钢丝帘线断裂强力的比例与高伸长率型相当。

(4) 规则型

规则型结构钢丝帘线的规格比较多, 用途比较广泛, 用量也相对较大, 一般分为两种结构: 多根单丝先合成股, 再交互加捻成绳, 丝与股之间呈点接触状态, 其中又有加外缠丝和不加外缠丝之分, 如 7×4 , $7 \times 4 + 1$, $3 + 6$, $3 + 9$, $3 + 9 + 1$, 3×3 等结构; 多根单丝不合股, 只分同向和交互向规则型排列, 分层包捻成绳并加外缠丝, 除外缠丝与整绳呈点接触外, 其绳内单丝基本呈线接触状态, 如 $3 + 9 + 15 + 1$ 等结构。

规则型钢丝帘线的最大特点是捻制结构比较紧密, 单丝排列呈规则的圆形断面形式。

因此, 橡胶只能包覆整绳的圆周表面, 只有极少量的胶料渗透到外层单丝微缝中, 难以渗透到整绳的内部。故只有外缠丝的横向阻力起着增加粘合界面而且提高粘合力的作用, 整绳的粘合力则相对较小。其粘合力仅为钢丝帘线断裂强力的 20%~40%。

(5) 密集型

由多根单丝不分股也不分层、大捻距、小捻角一次加捻成带有外缠丝的钢丝束构成密集型结构钢丝帘线, 其丝与丝之间排列非常紧密且规则, 呈完全线接触状态, 断面为圆形, 如 $1 \times 12 + 1$, $1 \times 14 + 1$, $1 \times 27 + 1$, $1 \times 49 + 1$ 等结构。由于其结构特点, 橡胶的渗透性与其它结构的钢丝帘线相比是最差的。其粘合力仅为钢丝帘线断裂强力的 30% 左右, 但这种结构钢丝帘线的综合物理性能非常优异, 尤其是抗动态疲劳性能大大优于其它结构的钢丝帘线。

1.3 直径的影响

钢丝帘线的单丝直径和整绳直径均会影响其与橡胶的粘合性能。在钢丝帘线结构和胶料配方相同的条件下, 单丝或整绳的直径越大, 则其粘合界面越大, 粘合力也就越大。

若单丝直径相同, 整绳结构不同或胶料配方不同, 则直径的大小与粘合力无可比性。

1.4 钢丝帘线表面状态的影响

钢丝帘线的表面状态也是影响与橡胶粘合性能的因素之一, 而影响其表面状态的因素主要有: 湿拉润滑剂、环境卫生、操作、包装与贮存条件。

(1) 湿拉润滑剂的影响

在高速高压条件下, 高强度铜锌合金镀层钢丝, 在通过硬质合金模具强制使其产生由粗变细的机械变形过程中, 液体湿拉润滑剂起润滑和冷却作用。湿拉润滑剂是由油脂、脱盐水、极压添加剂、防腐剂、杀菌剂、消泡剂、活性物质、芳香物质等成分组成的共混物乳化液体。使用液体湿拉润滑剂可以减轻模具磨损, 减少钢丝表面镀层损失, 降低设备

能耗。

但若润滑剂的各种添加剂不符合技术要求或在使用过程中产生腐败、污染、工艺参数调整不当等不良状况时,其在钢丝表面附着的微量残留物有可能对与橡胶的粘合性能产生不良影响。

(2) 环境卫⽣的影响

钢丝帘线成品厂房和设备应尽量保持清洁,以免使钢丝帘线表面粘附灰尘、油污、吸附潮气及受到其它有害气体的侵蚀,从而影⽣与橡胶的粘合性能。

(3) 操作因素的影响

在钢丝帘线生产过程中,由于操作人员的手上必然会有汗渍或污物,因此一旦赤手直接接触单丝、股绳或成品,短时间内即会使钢丝产生锈蚀,将影响与橡胶的粘合性能。故在操作过程中,操作人员必须配备干净且干燥的工作服和手套,并严格按工艺操作规程进行操作。

(4) 包装与贮存条件的影响

为了防止各缠满钢丝帘线的线轴相互摩擦或碰撞,必须用中性防潮线、瓦楞纸板或塑料板将成品钢丝帘线相互隔离。为了防潮,还需放置一定数量的干燥剂,并用干净的 PE 塑料真空封装。

所有包装材料必须是无任何污染的中性物质,使用前必须充分干燥,否则将会导致锈蚀而影响与橡胶的粘合性能。

钢丝帘线的中间产品和未包装成品的存放场地,必须具备洁净、恒温和恒湿的条件,否则,随着时间的推移,钢丝表面会发生氧化、锈蚀等不良反应,影响与橡胶的粘合性能。

2 子午线轮胎结构配方及生产工艺的影响

2.1 结构设计的影响

在全钢和半钢子午线轮胎中,钢丝帘线与橡胶脱层的现象主要发生在带束层的两边缘、胎肩及胎肩向胎体的过渡区、胎圈部位等

在动负荷作用下的应力集中区域内。各部位的形状、轮廓或断面的合理设计及钢丝帘线品种规格的正确选择均是减少或避免脱层现象的主要措施。

2.2 胶料配方设计的影响

胶料的配方设计,包括生胶的品种、粘合体系、硫化体系、防护体系、补强体系等的选择,对获得钢丝帘线与橡胶的最佳粘合性能至关重要。

采用不同的胶料配方及粘合性能测试方法,对于相同结构和镀层的钢丝帘线,所测得的粘合力的结果却完全不同。例如,国内几家轮胎厂在轿车子午线轮胎带束层中均使用湖北钢丝厂采用相同工艺生产的 5 ×0.25 钢丝帘线,粘合力的实测结果列于表 1。

表 1 粘合强度实测结果

性能	N · (12.5 mm) ⁻¹					
	甲厂		乙厂	丙厂	丁厂	戊厂 己厂
	A 配方	B 配方				
指标	≥450		≥285	≥400	≥400	≥350 ≥408
实测	405 465		296	508	427 419	456

从表 1 可以看出,由于各厂所用胶料配方不同,所测得的粘合强度有很大差异。即使采用同一胶料配方,但分批混炼,所测得粘合强度也有很大的差异。

例如,某厂在验收一批湖北钢丝厂生产的 5 ×0.25 钢丝帘线时,初试粘合强度只有 252 N · (12.5 mm)⁻¹,复试后仍然达不到该厂技术指标要求,经分析,该批产品的镀层中铜的质量分数及厚度均符合技术要求。两个多月后,对同一试样,采用同一配方再进行测试,粘合强度却高达 443 N · (12.5 mm)⁻¹。

2.3 生产工艺的影响

确定了理想的结构和配方之后,更需要有先进的生产工艺技术和装备,使橡胶与钢丝帘线获得良好的粘合效果。

所采用的工艺及设备不同,对钢丝帘线与橡胶粘合力的要求也不同。对于同一品种规格的钢丝帘线,如 3 + 9 + 15 ×0.22w,有的

要求低含铜量;有的要求高含铜量;有的要求粘合强度 $\geq 1\,375\text{ N} \cdot (12.5\text{ mm})^{-1}$;有的要求粘合强度 $\geq 500\text{ N} \cdot (12.5\text{ mm})^{-1}$;有的试样截面尺寸为 $25\text{ mm} \times 12.5\text{ mm}$;有的试样截面尺寸为 $12.5\text{ mm} \times 12.5\text{ mm}$ 。又如规格为 $2+2 \times 0.25$ 的钢丝帘线,有的要求粘合强度不低于 $450\text{ N} \cdot (12.5\text{ mm})^{-1}$,覆胶率不低于 85%;有的只要求这两项指标分别不低于 $285\text{ N} \cdot (12.5\text{ mm})^{-1}$ 和 60%。

子午线轮胎的生产工艺更是有很大的差异,有的采用压延法,有的采用挤出法;放线时有的采用恒张力法,有的采用重力加张力法,有的直接用自然张力。对于成型工艺,有的采用一次法成型,有的采用两次成型法。对于硫化工艺,有的采用高温快速硫化法,有的采用低温慢速硫化法。这些因素直接或间接影响钢丝帘线与橡胶的粘合力,这就使钢丝帘线的常规生产很难适应多样化的要求。因此,近年来钢丝帘线与橡胶的粘合力问题

成为子午线轮胎生产厂和钢丝帘线厂之间在产品质量方面产生争议的焦点问题。由于供需双方的检测手段所限和缺少标准的鉴定方法及权威的仲裁机构,因此不可避免地出现这种局面。

3 希望与建议

(1) 国家子午线轮胎及金属骨架材料技术主管部门应组织、协调和制定供需双方可以接受的鉴定钢丝帘线与橡胶粘合力的标准配方和试验方法,指定权威仲裁机构,以便及时仲裁重大质量争议。

(2) 有关教学科研院所应加快科研课题的研究开发步伐,使科研成果尽快向生产企业转化。

(3) 供需双方最好是建立相对稳定的供需关系,便于有针对性且及时地调整有关技术参数,达到提高产品质量的目的。

收稿日期 1997-08-20

Effective Factors on Adhesion between Rubber and Steel Cord

Zhang Qingzhen

(Hubei Steel Wire Factory 441004)

Abstract The effective factors on the adhesion between rubber and steel cord for radial tire, such as the plating composition and thickness, the structure, the surface condition and the processing, packing and storage conditions of steel cord, and the structure and formula design and the processing technology of radial tire are analysed.

Keywords rubber, steel cord, adhesion

固特异列入世界 1 000 强

英国《轮胎与配件》1997 年 8 期 65 页报道:

在《工业周刊》排出的 1996 年世界加工企业 1 000 强中,固特异以 131 亿多英镑的销售额名列第 123 位。榜上有名的轮胎公

司还有:日本普利司通,第 85 位;法国米其林,第 130 位;意大利倍耐力,第 282 位;德国大陆,第 255 位;荷兰倍耐力,第 556 位;美国库珀,第 915 位。

(涂学忠摘译)