

疲劳次数对钢丝帘线/橡胶粘合性能的影响

傅国娟,马明强,史新妍*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室/山东省橡塑材料与工程重点实验室,山东 青岛 266042)

摘要:采用自行研发的测试方法,研究疲劳次数对钢丝帘线/橡胶粘合性能的影响。结果表明:随着疲劳次数的增加,钢丝帘线的抽出力先增大后减小,当疲劳60万次时抽出力达到最大值;抽出钢丝帘线附胶形态无明显差别,且呈螺旋状;附胶越多,抽出力越大。扫描电子显微镜分析表明,钢丝帘线与橡胶界面处的橡胶断面上出现了更多的大粒径填料聚集体颗粒,成为粘合破坏点。

关键词:橡胶;钢丝帘线;粘合性能;动态疲劳

中图分类号:TQ330.38⁺9 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2016)04-0206-05

轮胎在行驶过程中始终处于高强度的周期性动态应力作用下,由于橡胶材料固有的粘弹性造成的滞后损失及动态生热,界面经热、氧及潮湿环境的侵蚀,使橡胶基体降解、变硬,加速了钢丝帘线与橡胶的界面老化^[1-6],致使粘合力下降,出现疲劳损伤,并逐渐扩展直至破坏,导致橡胶与钢丝帘线的过早脱层,影响轮胎的安全性和使用寿命。

国内外学者对钢丝帘线/橡胶粘合性能的研究^[7-10]多集中于静态粘合或施加单一载荷的动态粘合,且测试方法不统一,没有严格的参考标准。

本工作采用自行研发的测试方法,模拟胎体中钢丝帘线与橡胶在轮胎行驶过程中的真实受力状况,通过对钢丝帘线/橡胶复合材料试样施加一定形变的疲劳载荷,考察疲劳次数对钢丝帘线/橡胶粘合性能的影响,以期预测轮胎使用寿命和设计安全性能高、耐久性能好的轮胎提供科学依据和参考数据。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SCR5,海南天然橡胶产业集团股份有限公司产品;炭黑N326,卡博特化工有限公司产品;白炭黑,牌号Zeosil 175GR,罗地亚白

炭黑(青岛)有限公司产品;癸酸钴,美国Shepherd公司产品;钢丝帘线,规格为3+9+15×0.22+0.15,钢丝帘线镀层组成:铜质量分数为0.635±0.01,锌质量分数为0.365±0.01,比利时贝卡尔特公司产品。

1.2 试验配方

NR 100,炭黑N326 58,白炭黑 5,氧化锌 8,硬脂酸 1,塑解剂B 0.3,粘合剂HMMM 5,癸酸钴 0.8,防老剂RD 1.5,硫黄 5,促进剂DZ 1.2。

1.3 主要设备和仪器

SK-160B型160 mm×320 mm两辊开炼机,上海轻工机械研究所产品;XSM-500型橡塑实验密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;Z020型万能电子拉力机,德国Zwick公司产品;SMZ1500型体视显微镜,日本尼康公司产品;MZ-4003C型橡胶屈挠疲劳试验机,江苏明珠试验机械有限公司产品;JSM-7500F型扫描电子显微镜(SEM),日本JEOL公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 硫化胶

首先采用密炼机进行混炼,转子转速为55 r·min⁻¹,初始温度为60℃,先加入NR和塑解剂B,混炼2 min,待转矩曲线水平时将称好的小料加入密炼机中,约3 min后加入炭黑和白炭黑,待转矩曲线水平时排胶,得到母炼胶;然后在开炼机上继续混炼,加入促进剂、硫黄和粘合剂HMMM,左右

基金项目:中国博士后科学基金资助项目(2013M540490)

作者简介:傅国娟(1988—),女,山东潍坊人,青岛科技大学硕士研究生,主要从事高分子材料改性、结构与性能的研究。

*通信联系人

切割翻炼4次,薄通5次,下片,停放,得到终炼胶。胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $151\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ MPa}\times t_{90}$ 。

1.4.2 动态疲劳试样

钢丝帘线/橡胶动态疲劳试样如图1所示,胶条尺寸为 $12.0\text{ mm}\times 12.0\text{ mm}\times 195\text{ mm}$ 。该试样是通过专用模具在平板硫化机上将8根钢丝帘线埋入混炼胶条中硫化而得。



图1 钢丝帘线/橡胶动态疲劳试样

1.5 测试分析

1.5.1 粘合性能

将钢丝帘线/橡胶动态疲劳试样按图2所示进行拉伸屈挠疲劳测试,拉伸形变为 4 mm ,往复行程为 66 mm ,疲劳频率为 5 Hz ,动态疲劳次数与疲劳温度为变量,疲劳之后停放 32 h 测试粘合强度。动态疲劳后,将两胶条中间的钢丝沿中间裁断,按照ASTM D 2229在万能电子拉力机上利用T抽出法测试钢丝帘线与橡胶的粘合性能,上夹持器移动速率为 $50\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。



图2 拉伸屈挠疲劳测试装置

1.5.2 抽出钢丝帘线表面附胶形貌

利用体视显微镜观察抽出钢丝帘线表面附胶量及形貌特征,放大倍数为10。

1.5.3 SEM分析

将抽出钢丝帘线上的附胶沿钢丝表面撕下,

喷金后用SEM观察界面形貌。

2 结果与讨论

2.1 钢丝帘线与橡胶的粘合性能

疲劳次数对钢丝帘线抽出力的影响见图3。

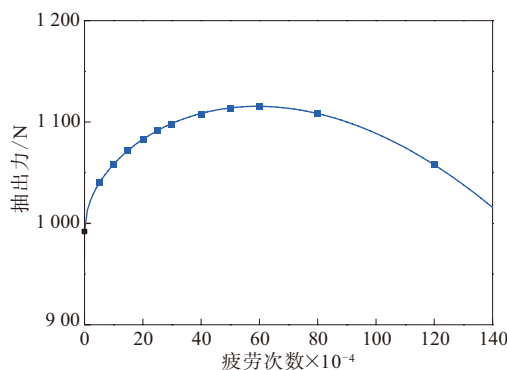


图3 疲劳次数对钢丝帘线抽出力的影响

从图3可以看出:随着疲劳次数的增加,抽出力先缓慢增大后缓慢减小;疲劳60万次时抽出力达到最大值;疲劳120万次后抽出力仍大于初始值,说明钢丝帘线与橡胶的粘合耐疲劳性较好。粘合力 F 与疲劳次数 C 经非线性拟合得出关系式: $F=992+21.39 C^{0.5}-0.0117 C^2$ (相关因数为 0.9618)。

疲劳次数对抽出钢丝帘线附胶量的影响如表1所示。从表1可以看出:疲劳破坏发生在橡胶相的几率较大,即界面处粘合强度高于橡胶相;同样,抽出力变小时,疲劳破坏发生在界面处的几率增大,即界面处粘合强度下降。

表1 疲劳次数对抽出钢丝帘线附胶量的影响 %

疲劳次数 $\times 10^4$	附胶量	疲劳次数 $\times 10^4$	附胶量
0	50R/50M	30	75R/25M
5	50R/50M	40	75R/25M
10	50R/50M	50	75R/25M
15	50R/50M	60	75R/25M
20	75R/25M	80	50R/50M
25	75R/25M	120	50R/50M

注:R表示破坏发生在橡胶相,即界面粘合强度高于橡胶相;M表示破坏发生在界面层,即界面粘合强度低于橡胶相。

2.2 抽出钢丝帘线表面附胶形貌

不同疲劳次数下抽出钢丝帘线表面附胶形貌如图4所示。

从图4可以看出,随着拉伸疲劳次数的增加,

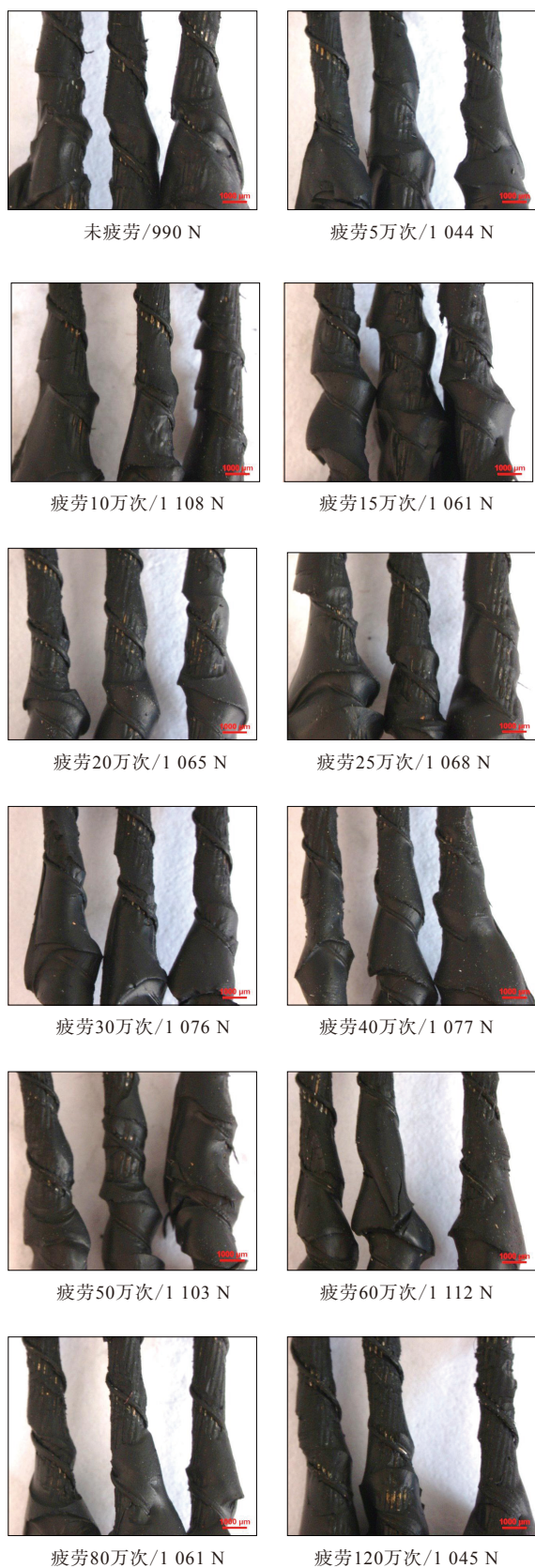
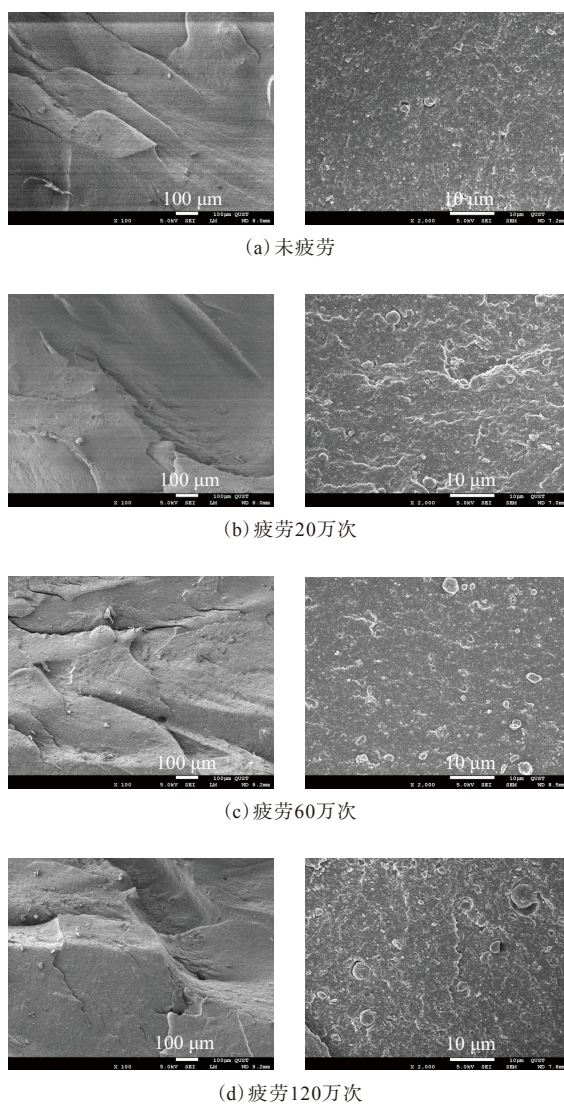


图4 不同疲劳次数下抽出钢丝帘线表面附胶形貌

抽出钢丝帘线上附胶的形态变化无明显差别,且均为螺旋状附胶,附胶越多,抽出力越大,且螺旋方向并不总是与外缠绕钢丝走向一致。

2.3 钢丝帘线与橡胶界面层橡胶的微观形貌

不同疲劳次数下界面层橡胶微观形貌见图5。



左侧图为放大100倍;右侧图为放大2 000倍。

图5 不同疲劳次数下界面层橡胶的微观形貌

从左侧图可以看出,未疲劳试样附胶表面平整光滑,随着疲劳次数的增加,附胶表面变得越来越粗糙,颗粒与凹坑数目增加,有可能成为疲劳破坏的应力集中点,疲劳60万次时已出现较深裂纹;从右侧图可以看出,动态疲劳后,钢丝帘线界面处的硫化胶表面出现大小不等的填料聚集颗粒,且随疲劳程度增大,界面上聚集大颗粒数量增

加。为了考察这些颗粒是在疲劳过程中聚集起来的还是本来就存在的,将同样配方的橡胶试样拉断后进行SEM观察,结果如图6所示。

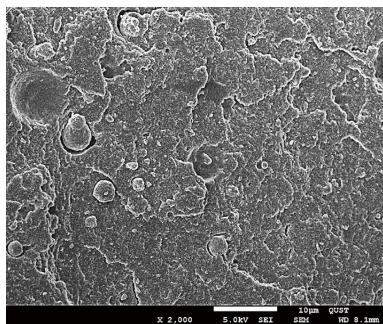


图6 拉断断面的SEM照片(放大2 000倍)

从图6也观察到了形貌相似的颗粒,由于拉断试样是在几秒钟之内完成的,这些颗粒没有足够时间聚集,因此说明它们本来就存在于橡胶基体中,当破坏力足够大时,就将它们从基体中剥离出来,成为破坏点。因此,得出粘合界面处疲劳机理:靠近钢丝处的橡胶在动态周期力的作用下,钢丝帘线与橡胶有相对运动,由于钢丝帘线的高模量,致使橡胶相受到较大的内应力,因异质效应,使原分布在橡胶相中的填料聚集体逐渐剥离出来,在疲劳早期内应力积累小,剥离出来的是与橡胶基体总结合力小的小粒径颗粒(结合胶少),随着疲劳时间的延长,内应力不断积累,会使与橡胶总结合力大的大粒径颗粒($2\sim 3\ \mu\text{m}$,结合胶层厚度)剥离出来,成为粘合破坏点。

3 结论

(1)随着疲劳次数的增加,钢丝帘线的抽出力先缓慢增大后缓慢减小,疲劳120万次后,抽出力仍大于初始值。粘合力 F 随疲劳次数 C 的非线性拟合关系式为: $F=992+21.39C^{0.5}-0.0117C^2$,相关因数为0.9618。

(2)抽出钢丝帘线附胶呈螺旋状,且螺旋方向与外缠绕钢丝方向并不总是相一致;附胶越多,抽出力越大。

(3)随着疲劳次数的增加,钢丝帘线与橡胶界面处的橡胶断面上出现了更多的大粒径填料聚集体颗粒,成为粘合破坏点。

参考文献:

- [1] Gyung Soo Jeon. Enhancing the Adhesion Retention by Controlling the Structure of the Adhesion Interphase between Rubber Compound and Metal. Part I. Effect of Cobalt Salt[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2009, 23 (9): 913-930.
- [2] Wanger M P. The New Progress of Wire Bonding Strength of Dynamic Test Method[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1979, 52 (4): 805-820.
- [3] Chandra A K, Mukhopadhyay R. Studies of Dynamic Adhesion between Steel Cord and Rubber Using a New Testing Method[J]. Polymer Testing, 1996, 15 (1): 13-34.
- [4] Zhang Q Z. Major Factors Influencing Dynamic Fatigue Behavior of Steel Cord[J]. Steel Wire Products, 1993, 19 (2): 18-20.
- [5] Jamshidi M. Evaluation of Cord/Rubber Adhesion by a New Fatigue Test Method[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101 (4): 2488-2494.
- [6] Jamshidi M, Afshartaromi F. Estimation of Dynamic Adhesion from Static Test Results in the Model Cord-RFL-Rubber System[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2006, 20 (15): 1693-1703.
- [7] 田振辉,谭惠丰,杜星文. 两类橡胶复合材料的疲劳特性[J]. 材料工程, 2008 (6): 13-15.
- [8] Janssen R P M, Govaert L E, Meijer H E H. An Analytical Method to Predict Fatigue Life of Thermoplastics in Uniaxial Loading: Sensitivity to Wave Type, Frequency, and Stress Amplitude[J]. Macromolecules, 2008, 41 (7): 2531-2540.
- [9] Beatty J R. Fatigue of Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1964, 37 (5): 1341-1364.
- [10] Darwish N A, Nagy T T, Samay G. Static and Dynamic Evaluation of Adhesion of Rubber to Textile Cord[J]. Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 1994, 47 (1): 32-38.

收稿日期:2015-10-08

Effects of Fatigue Cycles on Adhesion Property of Steel Cord/Rubber

FU Guojuan, MA Mingqiang, SHI Xinyan

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effects of fatigue cycles on the adhesion property of steel cord/rubber were investigated

by a self-developed test method. The results showed that, as the number of fatigue cycles increased, the pull-out force of steel cord increased at first and then decreased. The pull-out force reached the maximum value at 600 000 cycles. There was no significant difference in the shape of covered rubber on the pulled out steel cord, and it formed screw threads. The more covered rubber, the greater pull-out force. SEM analysis showed that there were larger particles at the interface as the fatigue cycles increased, indicating that the filler agglomerates initiated the adhesion damage.

Key words: rubber; steel cord; adhesion property; dynamic fatigue

固特异Kelly Edge系列新增高性能轮胎

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2016年2月2日报道:

固特异轮胎和橡胶公司在Kelly Edge系列中新增一款高性能(HP)轮胎。新的Kelly Edge HP轮胎(如图1所示)将有20个规格可供选择,并且配备72 420 km(45 000英里)的胎面有限保修。



图1 Kelly Edge HP轮胎

Goodyear品牌营销总经理Jay Robinson称, Kelly Edge HP系列适用于为寻求出色性能和价值的消费者。

“这款令人激动的新产品完善了我们Kelly Edge产品系列,包括在2015年固特异经销商大会上发布的Kelly Edge A/S和Kelly Edge AT轮胎。”Jay Robinson说,“加上Kelly Edge HP轮胎,Kelly产品系列目前已覆盖85%的目标市场。”

Kelly Edge HP轮胎的特点如下:

(1) 不对称胎面花纹和已验证的胎面胶配方可提高潮湿、干燥和雪地路况下的全天候牵引性能;

(2) 宽中心条纹有助于在多种路面上提供自信操控性;

(3) 坚固的胎肩花纹块有助于稳定印痕,提高转弯能力;

(4) 锐角刀槽花纹可提高操控性,特别是在转向时;

(5) 优化胎面花纹块序列有助于降低路面噪声,为驾驶者提升安静驾乘感。

“Kelly Edge A/S和Kelly Edge AT轮胎均提供广泛规格,可覆盖大部分旅游车、轿车、CUV、SUV和全地形车辆。”Robinson说,“新Kelly Edge HP轮胎将在高性能领域同样提供20个流行的规格,范围涵盖195/55R15到245/45R18。”

(孙斯文摘译 吴秀兰校)

一种125℃低烟无卤阻燃乙丙橡胶 电缆料及其制备方法

中图分类号:TQ333.4 文献标志码:D

由上海至正道化高分子材料股份有限公司申请的专利(公开号 CN 104479232A,公开日期2015-04-01)“一种125℃低烟无卤阻燃乙丙橡胶电缆料及其制备方法”,涉及的电缆料由乙丙橡胶、相容剂、氢氧化镁、混合阻燃剂和阻燃协效剂组成。其中,混合阻燃剂包含多聚磷酸胺(APP)、季戊四醇(PT)和三聚氰胺(M),且APP、PT和M的质量比为(10~20):(2~8):(10~30)。该无卤阻燃乙丙橡胶电缆料的耐热老化性能好,能够在125℃下长期使用,且非常柔软,综合物理性能优异,阻燃性能较好。

(本刊编辑部 赵敏)