

技术讲座

充气轮胎配方设计

第5讲 橡胶与镀铜钢丝帘线的粘合

赵 平

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

由于钢丝与橡胶的力学性能相差甚远,钢丝帘线与橡胶的粘合问题一直是影响子午线轮胎质量的主要因素之一,也是轮胎行业多年来密切关注的主要问题之一。虽然橡胶能以各种方式与钢丝粘合,但目前轮胎工业主要采用的是镀黄铜钢丝。

借助于精密仪器对钢丝和橡胶-黄铜界面的分析,证实粘合的形成和降解机理相当复杂,它与许多因素有关,其中主要包括帘线因素、胶料因素以及粘合胶料的混炼工艺。帘线因素包括钢丝的类型及黄铜镀层的组分、厚度和其表面活性;胶料因素则更为复杂,包括粘合体系、硫化体系、胶种、炭黑以及氧化锌、硬脂酸等各方面因素。概括地说,凡对硫化过程有影响的助剂,均对橡胶-黄铜粘合起作用。

本文拟就粘合形成及降解机理,以及上述各方面因素对粘合的影响进行讨论,并介绍国内外有关粘合的最新研究进展。

1 橡胶-黄铜粘合的本质

很早以前,人们就发现黄铜与硫黄硫化的天然橡胶(NR)间可以发生粘合,且这种粘结键的性质,尤其是其动态性能和长期热稳定性优于其它界面胶粘剂。但是,在相当长的一段时间里,粘合反应机理一直是一个谜。直到70年代, Van Ooij 首先将电子显微镜、电子能谱等现代分析技术应用于橡胶-黄铜硫化界面分析,粘合的本质才逐渐被揭示,对粘合形成和降解机理以及钢丝帘线和胶料配方与粘合质量的关系也有了相当的了解。

1.1 橡胶-黄铜粘合界面分析

70和80年代用于界面分析的技术主要是AES(俄歇电子能谱)、XPS(X射线光电子能谱,又称ESCA)、SEM(扫描电子显微镜)及EDX(能量分散X射线分析)等。图1—3为几种情况下橡胶-黄铜界面XPS衍射图。图1为钴盐粘合增进体系;图2为低硫黄含量,间甲白粘合增进体系;图3为胶料中含1%水的间甲白粘合增进体系。从图1和2可见,橡胶-黄铜在硫化过程中形成了约100nm厚的界面层。在试样的黄铜一侧,表面区域硫黄含量很高,随着深度增加,逐渐下降,直至完全消失。锌大部分以ZnS形式存在,少量为ZnO状态。Cu以金属态和硫化态存在。在橡胶一侧,发现氧化态的铜和锌。对比图1和2可以发现,在钴盐体系中没有检测到钴,在间甲白体系中没有检测到氮,即两体系界面产物相同,只是数量和位置稍有差别。

通过研究还发现,界面处铜的结合能低于金属铜,且不同于 Cu_2S 。证明它是一种非化学计量的硫化铜—— Cu_xS (x 为1.80—1.97)。

总之,橡胶与黄铜粘合反应所形成的界面膜组分为 Cu_xS 、ZnS和ZnO,而 Cu_xS 最接近橡胶(见图4)。

当胶料中含有水分时(图3),可以发现界面膜的厚度和组成有明显的变化。其厚度大大增加,约为600nm,且生成ZnS的量很少,而ZnO的量非常多。实验证明,ZnO/ Cu_xS 膜的强度明显低于ZnS/ Cu_xS 薄膜。

虽然XPS技术在早期的橡胶-黄铜粘合

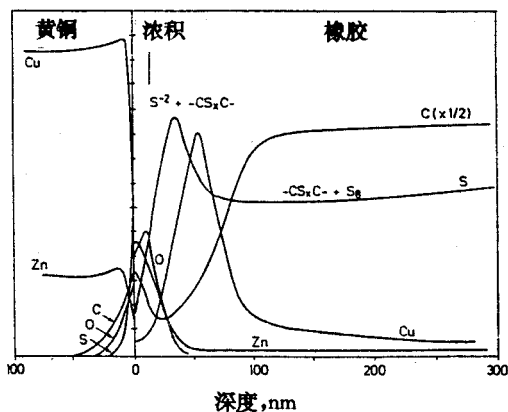


图1 钴盐体系胶料-黄铜界面 XPS 衍射图

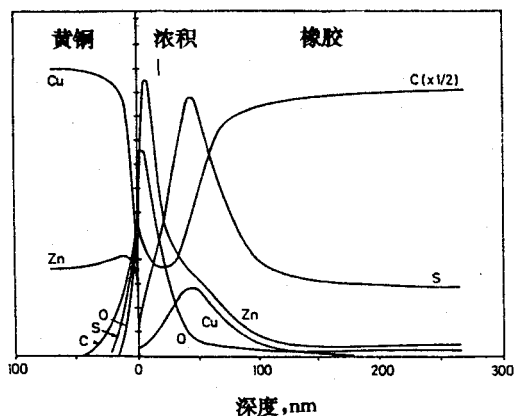


图2 间甲白体系胶料-黄铜
界面 XPS 衍射图

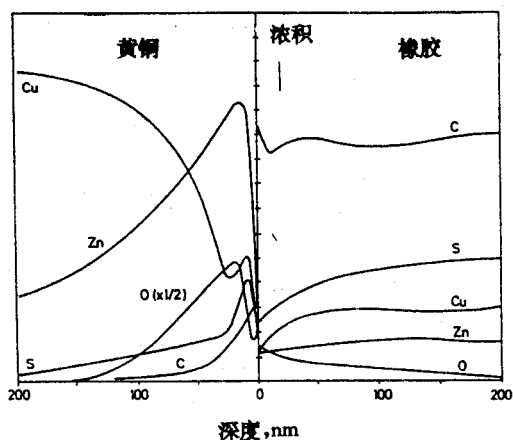


图3 含1%水的间甲白体系胶料-
黄铜界面 XPS 衍射图

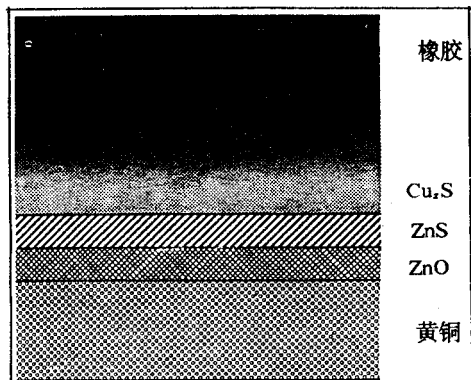


图4 橡胶-黄铜界面反应物示意图

界面分析中起到了较大作用,为揭示粘合机理提供了必要的微观结构信息,但它存在着很大的技术局限性:只能分辨元素,无法获得界面区分子结构的信息。

最近几年,把以往用于金属和半导体分析的 SIMS(次级离子质谱)技术应用于橡胶分析,解决了上述问题。SIMS 对表面分析的敏感性高于 XPS 和 AES 等,可以得出各分子特有的指纹谱及有关表面取向、交联密度、不饱和度和支化度等方面的信息。关于 SIMS 在分析与表面有关的橡胶现象,尤其是不同橡胶间或橡胶与金属间的粘合方面的应用,国外正进行着大量的研究。

1.2 粘合机理

粘合机理有几种学说:机械连结学说、物理吸附学说、静电学说、扩散学说和化学键学说。其实质就是要求粘合剂与被粘物之间能良好地润湿,并有较高的分子间力。这一分子间力来源很多,其中以化学力为最强。

根据橡胶-黄铜粘合界面分析,证实钢丝表面的 Cu 与硫黄在硫化反应中生成的非化学计量的硫化铜—— Cu_2S 是橡胶与黄铜结合的粘合剂。对于 Cu_2S 表面与交联网络之间的真实粘合机理至今仍不很明了。XPS 分析数据表明,接近金属表面处 C—S 键的浓度较高,交联密度大。这种高交联密度可以解释为增长的硫化物膜具有催化活性,其表面会有可以解离的硫黄组分,可以直接与橡胶分

子反应(见图5,6)。

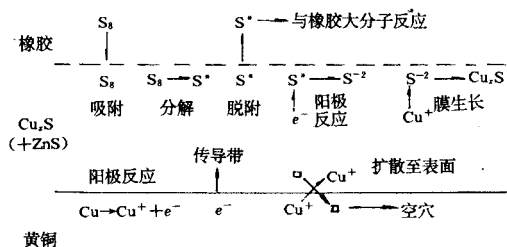


图5 硫化过程中 Cu_xS 生成示意图

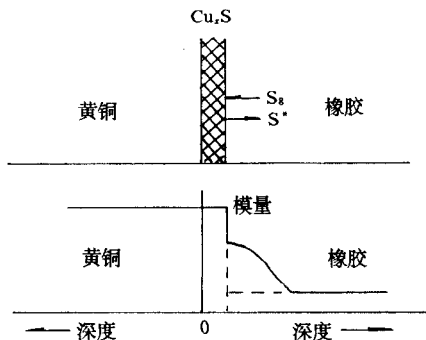


图6 Cu_xS 对界面区橡胶模量的影响

此外,聚合物与硫化物薄膜之间的力学套结对粘合形成也有着不容忽视的作用(见图7)。 Cu_xS 薄膜为多孔的枝状物,存在着晶核,并能逐渐增长。

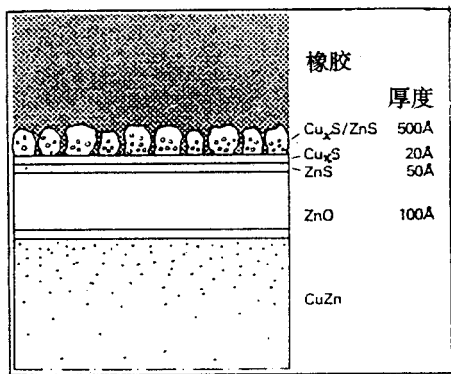


图7 橡胶-黄铜界面力学套结示意图

粘合理还可以被看作是黄铜的受控腐蚀作用,其生成物即氧化物和硫化物能牢固地粘附于粘合对象。配比为65/35的铜锌合金具有适宜粘合的综合特性。合金中的锌可以降低铜的反应速度。硫化亚铜的生长机理

在于 Cu^+ 通过晶格缺陷(晶格空位)向界面扩散。非化学计量的 Cu_xS 使扩散速度非常快。又因为 Cu_xS 具有良好的导电性(P型半导体),所以 Cu 很容易在硫化物/金属边界生成 Cu^+ 。锌的存在导致生成一定量的 ZnS ,而 N 型半导体 ZnS 在相当程度上减弱了 Cu^+ 的扩散,并只允许 Zn^{2+} 和 Cu^+ 的填隙扩散(晶隙填充),又由于离子半径的差异, Cu^+ 在 ZnS 晶格中迁移得很慢。

橡胶-黄铜粘合的优劣还与胶料配方有着极大的相关性。不同胶料并不生成不同的硫化物,而只是 Cu_xS 薄膜的结构有所改变,亦即 Cu_xS 的 x 值不同。 x 值决定晶格间距,从而决定其与粘合对象的粘合性能。

总之,粘合并与界面铜、锌硫化物薄膜有关。粘合强度和粘合强度保持率取决于界面膜的力学性能和化学性能。而这些性能又取决于帘线参数、胶料参数及胶料的混炼工艺。

1.3 粘合降解

轮胎在实际使用中受热空气、氧气、湿气以及各种腐蚀介质的作用,橡胶-钢丝帘线复合体会发生粘合降解,导致带束层之间部分或全部脱层,造成轮胎损坏,所以粘合降解机理及其在各种介质中的粘合保持率是轮胎行业十分关注的问题。

橡胶-黄铜粘合降解现象起因于 CuZn 合金的一种内在的腐蚀敏感性。由于合金中 Zn 具有较大的局部扩散系数 D_{Zn} ,因此与铜相比,锌具有较高的扩散速度,称为“失锌反应”。这一反应是一个非常复杂的过程。图8为用 XPS 和氩离子分析的各种介质中橡胶-黄铜界面的形成和变化。在高湿度硫化 and 硫化后用蒸汽老化的情况下, Zn 原子被氧化,然后 Zn^{2+} 通过氧化物-硫化物薄膜向聚合物界面扩散,于该处形成一层较弱的 ZnO-Zn(OH)_2 薄膜。由此而产生的富铜的黄铜具有很高的活性,同硫黄或含硫高聚物分子发生剧烈的反应,形成大量的硫化亚铜 Cu_2S 。 Cu_2S 层很脆,随着其厚度的增加,粘合力显

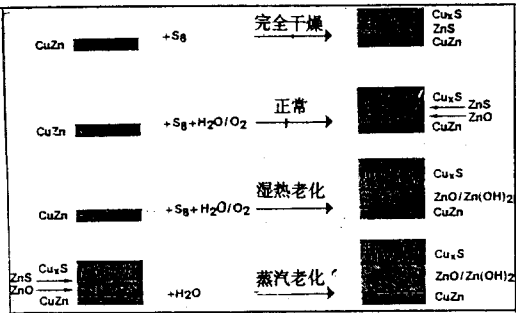


图 8 各种条件下橡胶-黄铜界面反应物变化示意图

著下降。如其它扩散过程一样，脱锌反应会随着温度的升高而加剧，同时，外界腐蚀性介质的作用也会加速这一过程的进行。

粘合降解与钢丝帘线及胶料配方有很强的相关性，合理地选择帘线及配方可以抑制降解反应。

2 帘线参数对粘合的影响

影响粘合性能的帘线参数主要包括镀层组分、镀层厚度、镀层表面活性及帘线类型等几方面。

2.1 镀层组分及厚度

国外从 70 年代开始，钢丝帘线镀层即向薄镀层和低铜含量发展。研究发现，采用薄镀层可以抑制引起粘合下降的 Cu₂S 层增厚。而采用低铜镀层，Zn 含量提高后，可以形成一种位垒，同样抑制 Cu₂S 的生成，有利于稳定粘合反应层，提高粘合保持率。附表为 Bekaert 公司帘线镀层变化过程。

为进一步提高粘合水平，国外从 80 年代开始开发了三元合金镀层，即 CuZnCo，CuZnNi。据称镀层中的钴或镍可以减慢黄铜的腐蚀速度，而且在湿气侵袭的情况下还能稳定界面 Cu₂S 薄膜，镀层中的钴或镍对粘合保持率的积极作用与胶料中钴盐所起的作用类同。使用三元合金可以减少钴盐粘合剂的用量，而且还能提高胶料的热稳定性，为配方工作者提供更广阔的选料空间。但是，由于制造非常均匀的三元合金镀层在技术上非常困

附表 Bekaert 公司帘线镀层变化过程

年份	铜含量, %	镀层厚度
1970	70±5	(6.5±2)g·kg ⁻¹ (9.0±2.5)g·kg ⁻¹
1973	69±4	(6±2)g·kg ⁻¹
1974	薄镀层 67.5±4	D<0.3 时, (0.18±0.06)μm D>0.3 时, (0.30±0.06)μm
	一般镀层 67.5±4	(5±2)g·kg ⁻¹
1977	低铜 63.5±2	D<0.2 时, 0.02μm 0.2<D<0.3 时, 0.24μm D>0.3 时, 0.30μm

难，所以至今没有工业化。目前，国外正在对一种全新的无铜镀层——NiZn/ZnCo 双镀层的性能进行更广泛的研究，这一镀层可以更好地防止腐蚀反应，高湿度老化及盐水老化后粘合力均高于 CuZn 镀层，尤其是电镀工艺简单、无毒。

2.2 镀层表面活性

为改善粘合，近年来国外在镀层表面活性方面进行了大量工作，主要包括电镀工艺的改善、镀层中 ZnO 含量及残余润滑剂量的控制、磷化处理、钴盐等离子涂层等。

电镀工艺主要有两种，一种是电镀液中的 Cu 和 Zn 同时沉积于帘线表面(AP)，另一种是先镀 Cu，再镀 Zn，然后进行黄铜热扩散(SP)，SP 镀层中粒子大，生成 ZnO 量多，ZnO 可能在拉拔过程中渗入镀层，并降低镀层的初始活性。试验表明：采用 AP 方法的初始反应活性高于 SP(初始粘合和过硫粘合均高)，但 SP 的粘合保持率高于 AP。

钢丝磷化是指在电镀过程中或在润滑剂中使 Zn₃(PO₄)₂ 粒子渗入镀层或积沉于表面。该工艺对某些胶料的正硫化及老化后粘合性大有益处。磷化工艺的关键是磷酸盐含量的控制。

2.3 帘线类型

帘线类型对粘合的影响集中体现在不同帘线的渗胶能力不同。普通型(如 1×4)、规则型(如 3+9+15+1)及密集型(如 1×12+1)等均因单丝排列紧密，胶料只能附着在帘

线表面,渗胶能力差,内部存有空气。当轮胎损伤时湿气及污染物极易渗入帘线内部,并向纵深扩展,引起粘合下降及腐蚀的发生。而半开放型(图 9)帘线由于其不规则的外形,增大了与橡胶的粘合界面。开放型(图 10)帘线丝与丝间不直接接触,呈蓬松状,单丝间的空隙可以充分地胶料填充,减轻了轮胎受损伤时,湿气对帘线的腐蚀。所以选择半开放型及开放型帘线是防止轮胎使用中帘线腐蚀的有效措施。

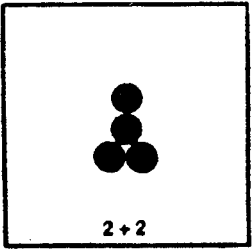


图 9 半开放型钢丝帘线

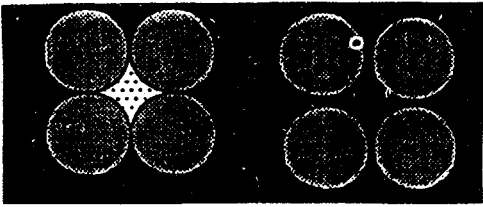


图 10 普通 1×4 (左)与开放型帘线
1×4 (右)对比

帘线参数只是影响粘合及粘合保持率的

一个方面,它需要与胶料性能及混炼、压延、挤出、硫化工艺相结合才能较有效地提高粘合水平。

3 胶料参数对粘合的影响

胶料配方对粘合的影响非常复杂,国内外都曾进行过大量的研究。配方中粘合体系、硫化体系,乃至胶种、补强体系等对粘合有不同程度的影响。

3.1 配方设计

3.1.1 胶种及炭黑

在配方中胶种主要为 NR,因为它与黄铜粘合最好。有时在 NR 中并用 10—20 份顺丁橡胶(BR),期望改善动态性能、降低生热,但由于并用 BR 后,加工性能受到影响,因此,目前粘合胶料仍以 100%NR 居多。

关于炭黑在粘合中的作用,大量研究表明炭黑对粘合反应本身影响很小。但是在腐蚀这一原电池反应中胶料电阻率是影响腐蚀速度的重要参数(见图 11)。由图中可见,当胶料电阻率大于 $10^4 \Omega \cdot m$ 时,可以使腐蚀反应降至最低水平。而胶料电阻率又与炭黑选择密切相关。式(1)明确地表示出炭黑品种、炭黑用量及炭黑分散性对胶料电阻率的影响。

$$R=C_{st} \cdot 10^{-P \cdot L} \tag{1}$$

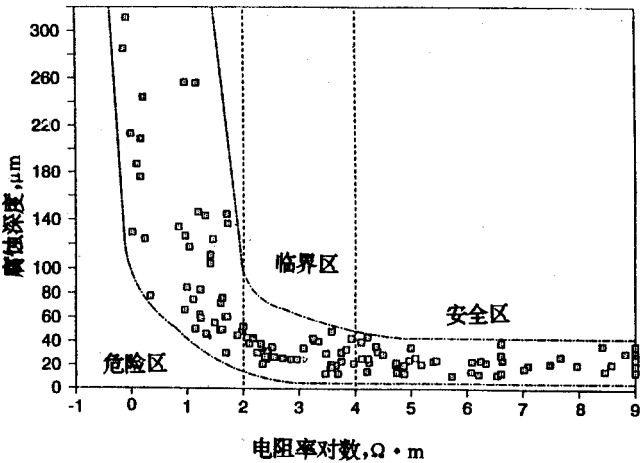


图 11 胶料电阻率与腐蚀程度的关系

式中 R ——表示母胶电阻率;

C_{st} ——决定于炭黑粒子本身的电阻率;

P ——决定于分散的特别填充因子;

L ——填充份数。

由于粘合胶料对物理性能及加工性能均有较高要求,因此在炭黑的选择上除了考虑对胶料电阻率的影响外,还应满足物理性能及加工性能要求。

有研究表明,吸碘值为 70—130mg · g⁻¹, DBP 吸收值为 50—80 的低结构炭黑有利于提高动态粘合性能,这可能是由于低结构炭黑二次结构较为规整,使粘合界面比较稳定,同时填充低结构炭黑有利于改善胶料的加工性能。

此外,炭黑的 pH 值对粘合也有影响。一般认为酸性对粘合有利。

3.1.2 硫化体系

硫黄是粘合反应中不可缺少的关键材料之一。在硫化过程中,硫黄参与两种反应,一是橡胶大分子的交联;二是黄铜镀层硫黄化并与橡胶结合。因此,硫黄用量是粘合胶料的一个重要参数。一般来说,粘合配方应配合高用量硫黄,但是硫黄用量过高会造成老化后粘合保持率降低、老化性能劣化以及加工过程中易发生喷霜等;用量过低会使界面区 Cu₂S 薄膜过薄,粘合不理想。至于适宜的用量,则应视所选的粘合体系、硫化条件及胶料性能等具体情况而定。

由于普通硫黄(S₈)是具有结晶和迁移作用的低分子硫黄,易喷出表面,因此不适宜用作粘合胶料的硫化剂。不溶性硫黄 IS 系列(又称聚合硫)是硫的线型聚合物,由于它不溶于橡胶,一旦达到均匀分布,即使在较低温度下,也不会发生结晶和迁移,避免了胶料的喷硫或表面焦烧,确保胶料的自粘性、流动性以及与钢丝的润湿性,是粘合胶料中适宜的硫化剂。

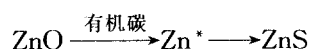
在粘合配方中应用最广泛的促进剂是次

磺酰胺类,其次是噻唑类。由于次磺酰胺类促进剂焦烧时间长,因此生胎在模型中胶料能充满模腔,润湿钢丝表面,并向帘线缝隙渗透,以达到最佳接触。另外对促进剂的另一个要求是它不应生成在腐蚀反应中会溶于胶料的稳定的铜络合物,在这方面次磺酰胺类较好。

此外,硫黄/促进剂用量比也是钢丝粘合的重要参数。它影响着 Cu₂S 薄膜的稳定性,因为在黄铜“硫黄化”过程中生成的 Cu₂S 薄膜是一些复杂的中间体,这些中间体的结构与硫黄/促进剂的用量比有关。一般来说,比值较高时,Cu₂S 薄膜的稳定性较好。

3.1.3 氧化锌和硬脂酸

电子能谱仪测试证明:黄铜表面的锌是以 ZnO 的形式存在的。无论是来自镀层本身的 ZnO 还是胶料配方中的 ZnO,均将部分地参与粘合反应,影响硫化物膜的生长速度,并对粘合起稳定作用。在橡胶硫化时会发生如下反应:



如前所述,N 型半导体 ZnS 可以形成保护层,避免生成过量的 Cu₂S。在 ZnO 用量较低的情况下,硫化剂与钢丝氧化膜中的 ZnO 作用,生成过量的 Cu₂S,致使粘合较差;而当 ZnO 用量较高时,虽然初始粘合性稍有提高,但粘合保持率下降。

ZnO 与硬脂酸有非常强烈的反应性,生成的硬脂酸锌可以活化促进剂和黄铜层,使黄铜的“硫黄化”速度加快。虽然硬脂酸可以促进 ZnO 与黄铜表面的结合,但已有许多研究者发现硬脂酸在水介质中是黄铜的腐蚀剂,起去锌作用。因此应注意控制粘合配方中的硬脂酸用量。

3.1.4 其它配合剂

为获得一定的物理机械性能、使用性能以及良好的加工性能而加入的诸如防老剂、软化剂等配合剂应具有下述两个条件:一是

不引起黄铜腐蚀;二是尽可能地避免这些配合剂喷出表面,因为在橡胶-黄铜粘合中,喷出表面的组分有可能成为界面隔离剂。

3.2 粘合体系设计

3.2.1 间甲体系(间甲白体系)

间甲体系早在 60 年代即出现在欧美及前苏联的粘合配方中,而且直到现在仍在广泛应用。但是对其提高粘合之机理的探索,至今仍没取得令人满意的结果。

间甲体系属于树脂增粘体系,其作用很大程度上是由于它增加了钢丝附近橡胶的模量,所以在实用中要求它本身须具有足够的强度,即具有良好的内聚力。高分子的强度与它的分子量或聚合度有关:

$$T_s = T_{\infty} - \frac{C}{\overline{DP}_n} \quad (2)$$

式中 $\overline{DP}_n$ ——数均聚合度;

T_s ——数均聚合度为 $\overline{DP}_n$ 时的拉伸强度;

T_{∞} ——数均聚合度为无限大时的拉伸强度;

C ——聚合物的特性常数。

由(2)式可见, $\overline{DP}_n$ 愈大时,所得的拉伸强度就愈接近于 T_{∞} 。但为使粘合剂易于扩散,所用高分子最好是线型的,分子量应较小。有时为解决这一矛盾,将其制成仅有很低聚合度,等到胶料硫化时,才与固化剂反应,进一步缩聚为体型高分子,发挥增强作用。

间甲体系是基于间苯二酚与甲醛在碱性催化剂作用下会缩合为立体网状结构的酚醛树脂。间甲树脂缩聚过程中的中间体还可以与橡胶大分子反应。一般认为间甲体系对粘合的影响主要有以下几个方面:第一,树脂与橡胶大分子有可能形成互穿网络结构(IPN)或准互穿网络结构,增强了橡胶的模量,使其对帘线的紧箍力提高,粘合强度也随之提高;第二,在橡胶与钢丝帘线界面上,橡胶相的树脂官能团与金属表面的氧化膜之间存在相互作用,形成共价键,以增强橡胶与金属的粘合

力;第三,在橡胶大分子中引入极性基团能增强聚合物对粘合对象的物理作用。

由于间苯二酚和甲醛在混炼时不易分散,造成粘合性能不稳定,因此,国内外均在间甲树脂化反应的基础上开发出一系列间苯二酚给予体和亚甲基给予体。

大量研究表明:间甲体系可以提高橡胶-钢丝帘线的初始粘合,对热老化和过硫粘合亦有较好的稳定性,而且对所选硫化体系依赖性较小。

在间甲体系中加入白炭黑,就构成通常所说的间甲白体系。实验证明间甲白体系与间甲体系相比,初始粘合性稍有提高,热空气老化、盐水老化和湿热老化后的粘合保持率提高更为明显。这些现象可能是源于白炭黑具有与炭黑不同的硅烷醇表面。白炭黑是亲水性的,其表面硅烷醇官能团可以与可溶性锌反应,释放出可迟延间甲树脂固化的组分。研究发现,用白炭黑部分替代炭黑可以提高橡胶-钢丝的动态粘合,尤其是高温、高湿度老化后的动态粘合。

3.2.2 钴盐体系

钴盐很早就应用于轮胎工业。多年来,许多学者对钴盐在粘合中的作用机理以及对胶料性能和在各种条件下对粘合的影响进行了大量的研究。钴盐的品种也由早期的二酸钴皂发展到目前应用较多的硼酰化钴及新型的钴盐。

胶料中加入钴盐后,钴离子会在温度不太高的情况下(生成硫化薄膜之前)混入 ZnO 薄膜。钴离子可能是 Co^{2+} 或 Co^{3+} ,而 ZnO 晶格中的三价金属离子会降低它的电导率,并降低 Zn^{2+} 扩散通过半导体薄膜的速度。对覆有 ZnO 的合金来说, Co^{3+} 是防腐剂。铜离子主要沿 ZnO 层颗粒边界迁移,难以受到影响。因此,钴盐会在帘线表面抑制 ZnS 的生成,同时加速 Cu_2S 生成。由于 ZnO 层导电性的降低,会大大降低黄铜在湿气作用下“去锌作用”的敏感性,改善粘合。但如图 12 所示,

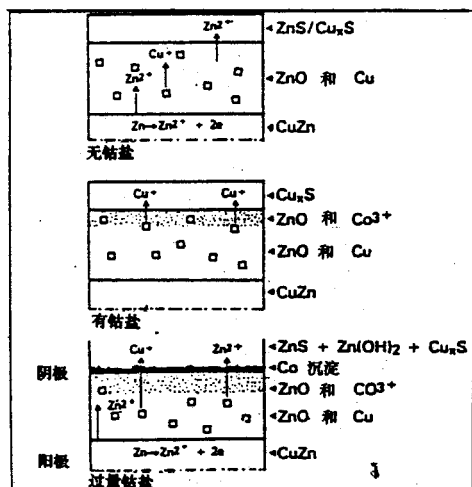


图 12 各种钴盐含量对界面层的影响

当存在湿气且钴盐用量较高的情况下,黄铜表面会形成金属钴的细晶粒薄膜,游离金属钴非常活泼,会加速铜及锌离子向界面扩散,使“去锌作用”加快,破坏界面完整性。同时,过量的金属盐是橡胶的助氧化剂,而且,早期钴盐多为脂肪酸钴,脂肪酸钴的存在会进一步加剧帘线的腐蚀,因此,钴盐的用量应严格控制。

早期使用的钴盐一般为二酸钴皂,如硬脂酸钴、环烷酸钴、癸酸钴等。研究发现,这类钴盐体系初始粘合力明显提高,但老化后粘合力下降十分明显。70年代开发出的硼酰化钴在解决上述问题方面取得了一定的进展。

硼酰化钴性能上的优越性来自于其内部结构。因 $\text{Co}-\text{O}-\text{B}$ 为弱结合键,所以在硫化时极易打开,解离出活性钴。二酸钴皂虽然也能生成活性钴,但因结构所限,活性钴释出量及速率远不及硼酰化钴。而且,硼酰化钴在释放活性钴的同时,还放出硼酰基。因硼是耐热元素,硼酰基具有两性性质,对胶料介质中的酸性或碱性物、锈蚀性分子残片和水具有吸收作用,可起到防腐效果,而二酸钴的脂肪酰却对界面膜具有腐蚀活性。因此,硼酰化钴在提高蒸汽老化、湿气老化及热老化后的粘合方面明显优于二酸钴盐。

但是,无论是二酸钴盐还是硼酰化钴均对橡胶的硫化有影响。同时,残留于胶料中的钴金属离子不可避免地会增加胶料氧化及热降解的敏感性。因此,新型钴盐的开发仍在继续进行中。

3.2.3 间甲钴体系(间甲白钴)

为了进一步提高粘合及粘合保持率,将间甲体系与钴盐体系并用,以期达到最佳的综合效果。实验表明,并用体系的效果优于单一体系,其原因说法不一。有的研究者认为间甲钴体系的优势来自于两种单一体系的优势互补。有的研究者则认为钴盐和间甲树脂相互作用,钴衍生物可以在缩聚反应中起催化作用,减少树脂的脆性,而间甲树脂可以排除多余的钴。虽然间甲钴体系改善了粘合,但仍然不能从本质上解决粘合降解问题。

3.2.4 其它粘合剂

近年来新开发的粘合剂主要有两类:一类是在保证原有性能的基础上降低成本,例如用镍盐代替钴盐等;另一类是进一步改进粘合水平。这类粘合剂品种很多,这里只能概括地介绍。

为了减少钴盐对胶料的影响,研究人员开发出一系列在胶料中不溶解,只是在需要时才释放出钴离子的“缓慢释放”型钴盐。例如吸附在二氧化硅载体上的钴盐及在水中溶解度很有限的聚硼硅酸钴。

另有研究者推荐六亚甲基双硫代硫酸镍及六亚甲基双硫代硫酸钠,并指出有机硫代硫酸盐可以改变多硫交联键,提高抗返原性和过硫性能,同时也改善老化后的粘合。

4 粘合评价方法

长期以来,评价粘合优劣的最主要的方法是实验室静态钢丝抽出,但是实践证明,这一方法与轮胎在实际使用中的相关性很差。静态钢丝抽出方法是用抽出力的大小来反映粘合优劣,而抽出力受橡胶强度的影响很大,当钢丝抽出后覆胶为百分之百时,抽出力反

映的是橡胶强度而不是粘合水平。

近年来,为能较准确地模拟轮胎中帘线-橡胶复合体的真正行为,开发出一种综合的动态粘合试验。这一试验的建立有利于揭示复合体的疲劳性能。考察高温下的疲劳性能有助于真实地反映轮胎实际使用情况。

目前,国内外一些大轮胎公司逐渐开始采用一种内控的剥离试验来控制生产质量。这一试验主要考察两片橡胶-钢丝复合体剥离后的覆胶率,对于剥离力要求并不高。

应用各种技术对界面硫化物进行的研究表明:由实验室试验方法引起的变化是急剧的,硫化物膜的组成和厚度变化很大,而轮胎在实际使用中的变化远没有这么显著。在相同硫化条件下轮胎的黄铜耗用量明显比实验室试样少,所形成的硫化物膜也比实验室试样薄。此外,实验室方法更无法反映轮胎在行驶过程中承受动态应力而产生的相邻单丝之间的摩擦以及帘线附近橡胶在应力作用下的

龟裂等现象。因此在粘合水平的评价方法方面仍需进一步探索。

5 结语

经过数十年的开发,人们对于橡胶与黄铜的粘合机理及其影响因素已有了相当的了解。粘合形成的必要条件是黄铜与橡胶中的硫黄在硫化反应中生成非化学计量的 Cu_xS 。配合各种粘合剂的目的是提高粘合水平并抑制粘合降解,这些都是影响粘合的内因。影响粘合的外因是加工工艺,包括混炼工艺、压延(挤出)工艺及硫化工艺等。理想的粘合应该通过合理的配方设计及其相适宜的加工工艺来实现。

目前,在橡胶与黄铜粘合这一研究领域,仍有很多问题没有取得令人满意的结果,尤其是黄铜镀层的进一步改进及其与胶料的匹配等问题,需要帘线厂与轮胎厂一起进行更深入的研究。