

载重子午线轮胎帘布与成品剥离性能测试

胡湘琦

(贵州轮胎股份有限公司, 贵州 贵阳 550008)

摘要:针对帘布剥离力受测试系统影响较大的问题,设计一种试验方法用于测试载重子午线轮胎钢丝帘布间的粘合力、成品轮胎帘布层间剥离力。分析得出,不同规格帘布的粘合力差别比较明显,粘合力与帘线结构和帘布压延厚度有关。在不同的老化条件下,帘布间粘合力均下降,其中热老化后降幅最大,其次是湿热老化;盐水老化腐蚀试验显示,带束层应尽可能选择全渗胶帘线结构。改进压延帘布配方,可提高钢丝帘布间剥离力。成品剥离测试结果显示:轮胎使用后,胎体与1[#]带束层剥离力明显下降,气密层气密性改进后,胎体与1[#]带束层的剥离力明显提高。

关键词:载重子午线轮胎;帘布;钢丝帘线;剥离力

中图分类号:U463.341⁺.3/.6;TQ330.38⁺9 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2016)01-0047-07

载重子午线轮胎内部损坏往往从钢丝帘布的端部脱层开始。对于胎肩部位而言,带束层边部是刚性钢丝帘线和柔软带束层胶之间的连接点,因模量差别大,成为应力集中点。

探究如何提高带束层端点的综合使用性能,了解和分析钢丝与胶料间粘合机理、分析粘合力对于轮胎设计而言非常必要。带束层部位发生脱空,钢丝帘线完全覆胶无裸露被认为是最好的带束层脱层破坏形式。分析判断破坏区域是因粘合力差导致裸露黄铜色帘线,还是因带束层挂胶返原降解,对轮胎设计改进意义重大。

当钢丝帘线与橡胶界面的粘合力大于橡胶分子间强度时,帘线与橡胶的粘合力较好。帘布间的剥离粘合测试可用于检查压延钢丝帘布质量和工艺稳定性、胶料性能、轮胎粘合界面性能等,其常用测试方法有单根钢丝抽出和帘布间剥离粘合测试^[1]。单根钢丝抽出也称H抽出,H抽出可用于评估钢丝帘线和混炼胶质量,为静态粘合测试方法。此外,还有动态粘合性能测试方法^[2],在动态条件下,帘布层间粘合力随屈挠次数的增大而降低;动态屈挠变形越大,帘布层间切向粘合力降幅越大,且变形的影响明显大于屈挠次数的影响^[3]。

作者简介:胡湘琦(1973—),女,湖南茶陵县人,贵州轮胎股份有限公司高级工程师,硕士,主要从事轮胎结构设计、制造工艺技术研究应用、质量管理方面的工作,重点进行轮胎用钢丝帘线应用研究及轮胎硫化工艺应用研究等。

帘布的剥离力受测试系统影响极大,试样制备^[4-5]、试样的几何形状、测试设备、胶料模量对剥离力值均有显著影响。帘布剥离测试时,评估覆胶外观质量更为重要,其次是评估剥离力,但剥离力可作为重要参考数据用来评估帘线与橡胶的粘合性能。在骨架材料或覆胶胶料设计之初或设计变更时,寻找合适的评估钢丝帘布粘合力的方法是本研究的主要目标。

1 试验设备

Zwick2010型电子拉力机,德国Zwick/Roell集团产品;XLB-400×400-2Q型平板硫化机,青岛巨融机械技术有限公司产品。

2 试验方法

2.1 钢丝帘布的剥离

为使测试方法更接近实际轮胎使用状态,两层帘布采用帘线方向交叉形式。帘线与剥离面成45°角,两层帘布交叉放置,即两层帘布层帘线呈90°夹角。帘布剥离测试取样如图1所示。

试样尺寸:25 mm×60 mm。

硫化条件:压力 2.45 MPa,预热 1 min,(151±2) °C下硫化30 min。

拉伸速率:(50±5) mm·min⁻¹。

剥离测试完成后,分析判断剥离力值和帘布外观,外观质量等级在4以上(如图2和3所示)视为合格。

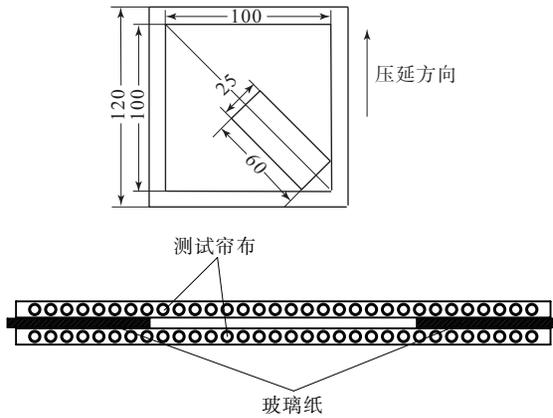


图1 帘布剥离测试取样示意

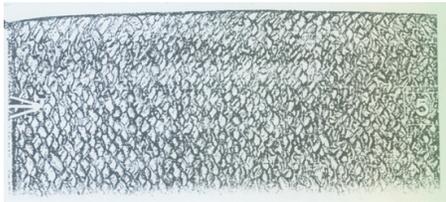


图2 帘布剥离外观质量为5级(覆胶率100%)

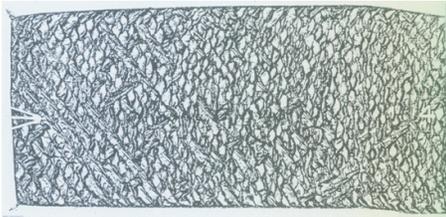


图3 帘布剥离外观质量为4级(覆胶率85%~95%)

2.2 老化条件

钢丝粘合剥离老化条件如下。

- (1) 湿热老化: $93\text{ }^{\circ}\text{C} \times 95\%$ (湿度) $\times 7\text{ d}$ 。
- (2) 蒸汽老化: $95\text{ }^{\circ}\text{C} \times 24\text{ h}$ 。
- (3) 盐水老化: 在质量分数为0.1的盐水中浸泡7 d。
- (4) 热老化: $100\text{ }^{\circ}\text{C} \times 7\text{ d}$ 。

2.3 成品帘布剥离

去掉帘布上层的材料(包括胎面及带束层)后,沿帘线方向割取一定宽度的帘布用作夹持的帘布端头。可用于测试和分析1#带束层与胎体间、2#带束层与1#带束层间、3#带束层与2#带束层间、4#带束层与3#带束层间帘布粘合。成品剥离取样如图4所示。

试样宽度: $(25 \pm 2)\text{ mm}$, 切片的两个方向各取一块。



图4 成品剥离取样示意
拉伸速率: $(50 \pm 5)\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

3 试验分析

3.1 钢丝剥离试验数据

电子拉力机可生成剥离过程中剥离力值变化曲线。试验时分别读取最大值、最小值和均值。

以 $5 \times 0.35\text{ HI}$ 钢丝帘线为例,电子拉力机剥离测试数据如表1所示。

表1 电子拉力机剥离力测试数据

试样编号	差值 ¹⁾	均值 ²⁾	平均值 ³⁾	最大值	最小值
1#配方					
1	33.82	220.81	262.56	360.51	175.78
2	33.82	220.81	262.56	360.51	176.78
3	33.20	182.48	202.26	286.65	123.46
4	36.15	220.32	267.45	406.85	154.00
5	34.89	205.81	237.53	321.96	151.30
平均值	34.38	210.05	246.47	347.30	156.26
2#配方					
1	44.55	242.99	266.96	339.53	168.61
2	37.59	280.05	319.81	415.05	228.64
平均值	41.07	261.52	293.39	377.29	198.63

注:1)为波峰均值与波谷均值之差,2)为波峰均值与波谷均值的平均值,3)为剥离过程力值的平均值;1#和2#配方为两套不同的带束层配方。

3.2 帘布老化剥离分析

选取5个常用的带束层帘布规格(见表2),在相同胶料配方和老化条件下做剥离对比分析。

表2 帘布代号与特性

帘布代号	钢丝结构	帘线密度/ (根· dm^{-1})	压延帘布厚度/mm
FB1	3+9+15 \times 0.22+0.15	48	2.4
FB2	3 \times 0.20+6 \times 0.35HT	36	1.7
FB3	3+8 \times 0.33HT	42	2
FB4	5 \times 0.30HI	40	1.5
FB5	5 \times 0.35HI	40	1.6

设计两套帘布压延配方(配方胶料物理性能对比如表3所示),分别在常温和热老化、蒸汽老化、湿热老化、盐水老化条件下进行剥离测试,对比分析不同老化条件对剥离力值和外观的影响,结果如图5和6所示。

从图5和6可以看出,不同规格帘布的粘合力差别比较明显,分析认为,粘合力与帘线结构以及

帘布压延厚度均有关。FB1(3+9+15×0.22+0.15)和FB5(5×0.35HI)帘布的粘合力相对较低,采用1#配方时差异尤为明显。

从图5和6还可以看出,在不同老化条件下,帘布间的粘合力均有下降。无论是1#配方还是2#配方,热老化时粘合力降幅最大,其次是湿热老化。通过测试分析认为,带束层胶料耐热老化和湿热老化性能较差,需要进行改进。

此外,盐水老化后剥离力下降不明显,但3+9+15×0.22+0.15结构帘布粘合力显著下降,且覆胶率为零(如图7所示),分析认为该钢丝帘线为3层紧密结构帘线,压延和硫化后的渗胶效果很差。

从图7还可以看出,帘布剥离后看不到有铜层颜色,表面有类似铁锈色的腐蚀痕迹,局部呈现银白色。

表3 两套带束层配方胶料物理性能对比

项 目	1#配方	2#配方
$M_H(150\text{ }^\circ\text{C}\times 30\text{ min})/(\text{dN}\cdot\text{m})$	31.19	33.54
邵尔A型硬度/度	76	79
100%定伸应力/MPa	5.01	5.37
300%定伸应力/MPa	17.33	18.25
拉伸强度/MPa	21.85	23.06
拉伸伸长率/%	350	361
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	46.15	47.51
H抽出力/N		
钢丝1($\geq 1\ 000\ \text{N}$)	1 596	1 457
钢丝2($\geq 800\ \text{N}$)	948	994

注:硫化条件为 $151\text{ }^\circ\text{C}\times 30\text{ min}$;钢丝1和2为不同结构钢丝。

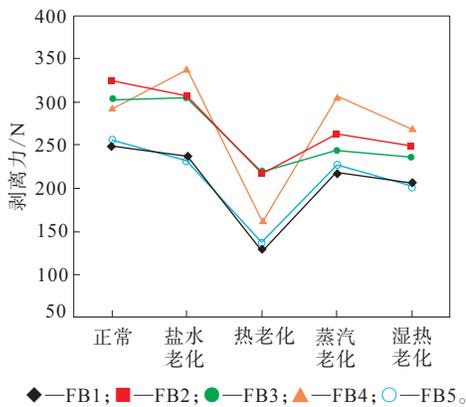


图5 1#配方老化剥离测试对比

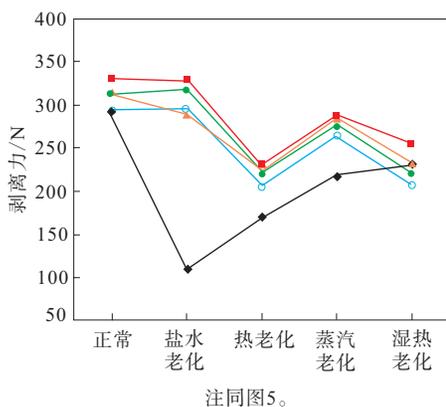


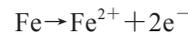
图6 2#配方老化剥离测试对比



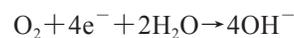
图7 3+9+15×0.22+0.15帘布盐水老化后剥离外观

3.3 盐水老化腐蚀机理分析

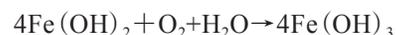
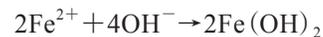
钢丝帘线表面镀有很薄的黄铜镀层,钢丝铜镀层的铜、锌及钢丝中的铁标准电极电位分别为: $\text{Fe} -0.44\ \text{V}$, $\text{Zn} -0.76\ \text{V}$, $\text{Cu} +0.34\ \text{V}$ 。电极电位决定锌会最先发生反应。在盐水中,铁会发生吸氧反应使铁的反应速率最大,其次为锌,最后为铜。在钢丝未完全被黄铜覆盖并有水和电解质(盐水)存在的情况下,两种金属件便可构成一个原电池,其中钢丝作为阳极被氧化:

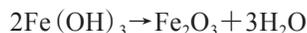


而黄铜则被保存,因为此处发生阴极反应时,溶于水中的氧气发生还原:

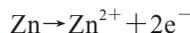


阴极上由于有氧气还原导致周围容易碱化,铁被进一步氧化成 Fe_2O_3 :





而阳极有未被黄铜覆盖的Fe和Zn同时溶解:



铜没有在阳极溶解,因为该元素溶解于水中仅交换一个电子:



钢丝的黄铜覆盖率越高,腐蚀电流密度越小,电流几乎完全由Zn溶解产生,Zn的腐蚀速率小于Fe。在黄铜覆盖率一般的钢丝中,腐蚀电流密度稍大,其值是由Zn和未被黄铜覆盖的Fe溶解产生的腐蚀电流之和。对于具有很薄的黄铜镀层或黄铜覆盖不好或不均匀的钢丝帘线来说,铁就有较大的腐蚀速度。在被盐水浸湿过的钢丝帘线环境中,阴极面积比阳极面积大,因此阳极的电流密度很大,以至于即使黄铜镀层没有明显的缺陷,钢丝也会很快腐蚀损坏。

以上为钢丝在盐水中腐蚀的电化学反应机理。

在相同的盐水腐蚀环境下,不同的帘布表现出很大差异。3+9+15×0.22+0.15帘布盐水老化后剥离外观差,一方面由于帘线为紧密型结构,渗胶不好,为盐水渗入创造条件;另一方面与帘线本身黄铜镀层覆盖不好或不均等缺陷有关。因此,带束层应尽可能选择全渗胶帘线结构,并应选择质量管控稳定的钢丝帘线供应商。

3.4 配方更改后剥离分析

胶料配方对FB1~FB5帘布剥离性能的影响分别如图8~12所示。

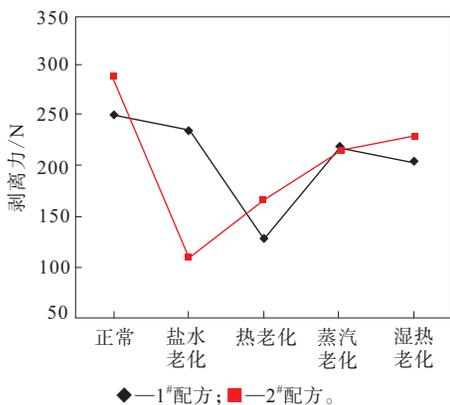
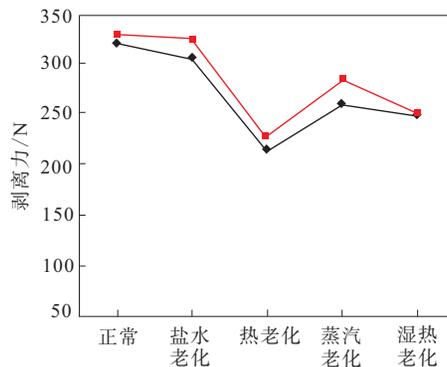
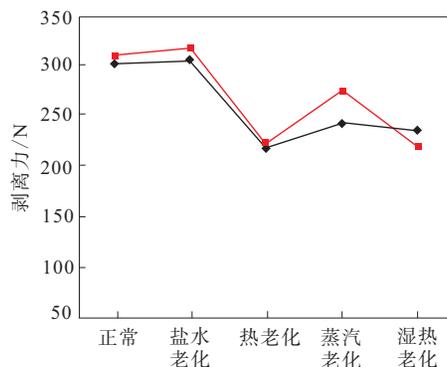


图8 胶料配方对FB1帘布剥离性能的影响



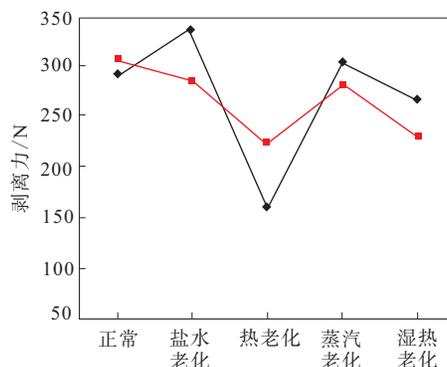
注同图8。

图9 胶料配方对FB2帘布剥离性能的影响



注同图8。

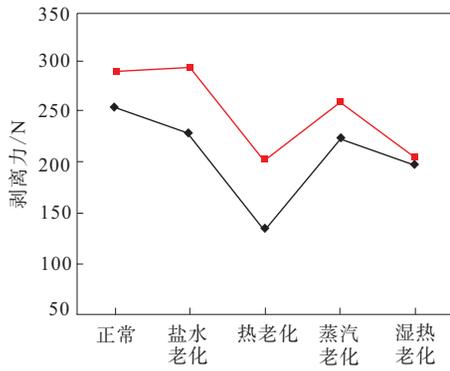
图10 胶料配方对FB3帘布剥离性能的影响



注同图8。

图11 胶料配方对FB4帘布剥离性能的影响

从图8~12可以看出,2#配方FB1帘布盐水老化性能下降显著,初步分析与钢丝帘线有关(参照3.3部分),排除不同配方的影响。胶料配方对FB2~FB4帘布的剥离力影响基本相当,对FB5帘布而言,2#配方剥离力均较大幅度超过1#配方。综上所述,2#配方的帘布间粘合性能稍好。



注同图8。

图12 胶料配方对FB5帘布剥离性能的影响

3.5 成品轮胎剥离分析

剥离测试可用于评估钢丝帘线结构变更、压延胶料配方变更或对粘合性能有影响的其他设计变更结果。成品剥离测试分析工作刚刚起步,本文剖析气密层配方变更对轮胎中胎体与带束层粘合性能的影响。通过测试分析剥离力值的变化规律,分析气密层的气密性对胎体与1#带束层间粘合性能的影响,结果见表4和5及图13~16。其中6#轮胎为全新轮胎,其他轮胎均为市场上已使用过的旧胎,旧胎剩余花纹深度接近一半,轮胎冠部及1#带束层与胎体帘布间没有明显的损坏

表4 成品轮胎剥离力

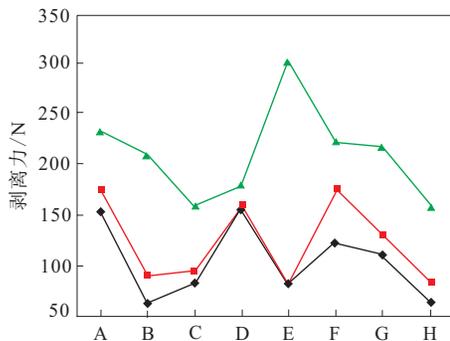
N

轮胎编号	轮胎信息	样品编号						均值	最小值
		1-1 [#]	1-2 [#]	2-1 [#]	2-2 [#]	3-1 [#]	3-2 [#]		
1 [#] 轮胎	贵轮改进前11.00R20轮胎	176.67	92.29	97.59	160.77	84.77	176.51	131.43	84.77
2 [#] 轮胎	贵轮改进前11.00R20轮胎	156.28	65.84	84.43	156.6	83.51	125.3	111.99	65.84
3 [#] 轮胎	贵轮气密性改进后11.00R20轮胎	192.76	167.6	190.04	134.65	173.98	171.6	171.77	134.65
4 [#] 轮胎	贵轮气密性改进后11.00R20轮胎	161.08	193.98	203.87	148.59	212.23	218.28	189.67	148.59
5 [#] 轮胎	贵轮气密性改进后11.00R20轮胎	280.89	203.13	254.47	172.61	212.23	241.12	227.41	172.61
6 [#] 轮胎	贵轮改进前11.00R20新轮胎	236.2	210.3	159.58	180.92	300.79	221.83	218.27	159.58
7 [#] 轮胎	外品牌11.00R20旧轮胎	127.35	129.95	202.69	173.66	207.17	189.33	171.69	127.35
8 [#] 轮胎	贵轮改进前12.00R20轮胎	103.42	158.35	134.54	166.2	87.44	110.23	126.70	87.44
9 [#] 轮胎	贵轮改进前12.00R20轮胎	119.98	162.55	103.67	140.16	136.37	185.54	141.38	103.67

注:试验编号时,1-1[#]代表1号试样左边取样,1-2[#]代表1号试样右边取样,见图4。

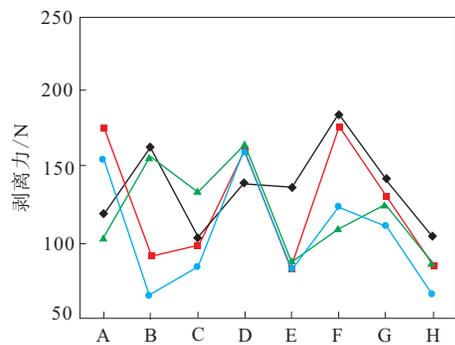
表5 轮胎钢丝帘线结构

轮胎规格	胎体结构	1 [#] 带束层结构
贵轮11.00R20	3+9+15×0.22+0.15	3+8×0.33HT
贵轮12.00R20	3+9+15×0.22+0.15	3+9+15×0.22+0.15
外品牌11.00R20	0.25+6+12×0.225HT	3+9+15×0.22+0.15



A~H分别代表试样1-1[#],1-2[#],2-1[#],2-2[#],3-1[#],3-2[#]以及均值和最小值;■—1[#]轮胎,◆—2[#]轮胎,▲—6[#]轮胎。

图13 旧轮胎与新轮胎的剥离力对比



A~H注同图13;■—1[#]轮胎,●—2[#]轮胎,▲—8[#]轮胎,◆—9[#]轮胎。

图14 旧轮胎不同规格剥离力对比

及脱空。7[#]轮胎为外品牌轮胎,使用程度与贵轮轮胎近似。

由图13可知,轮胎使用后帘布的剥离力值下降显著,均值为新胎的50%~60%。

由图14可知,11.00R20与12.00R20规格轮

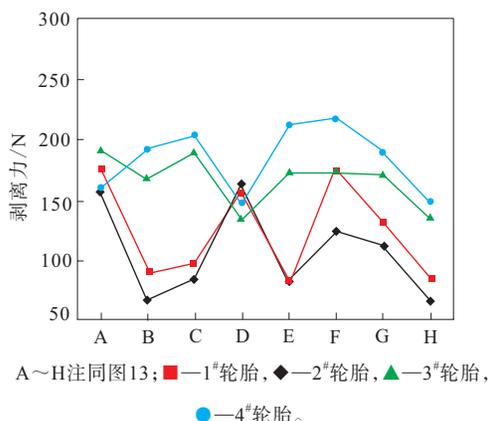


图15 旧轮胎气密层改进前后剥离力对比

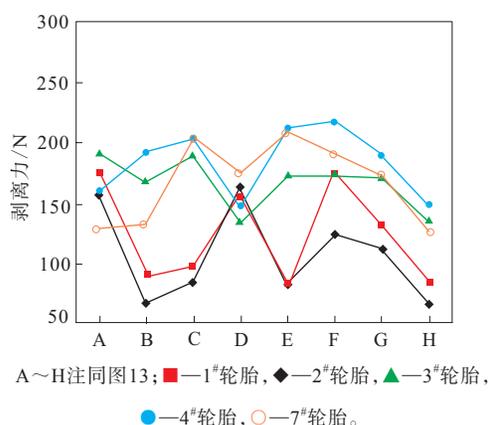


图16 旧轮胎气密层改进前后与
外品牌轮胎剥离力对比

胎的剥离力值差别不大,12.00R20规格轮胎的剥离力均值稍大,仅从数值来看在测试系统误差范围内,也不排除与带束层帘布不同有关,与 $3+8\times 0.33$ HT帘线相比, $3+9+15\times 0.22+0.15$ 帘线有外缠丝,压延厚度稍大,这些变化可能会对剥离力产生影响。

由图15可知,11.00R20规格轮胎气密层配方改进后,剥离力值增大且测试数值稳定性增强,力值增大60%以上。

由图16可知,11.00R20规格外品牌轮胎的剥离力大于改进前贵轮轮胎,与气密层配方改进后的贵轮轮胎产品接近。

由测试数据初步分析可以看出:

(1) 轮胎使用后,胎体与1#带束层的剥离力明显下降;

(2) 11.00R20,12.00R20规格轮胎使用后,胎体与1#带束层的剥离力值差别不大;

(3) 气密层气密性改进后,胎体与1#带束层的剥离力值明显提高;

(4) 贵轮11.00R20规格轮胎在气密性改进前,胎体与1#带束层的剥离力值明显低于某外品牌轮胎,改进后则与其相当。

4 结论

(1) 不同规格帘布的粘合力差别比较明显,分析认为粘合力与帘线结构和帘布压延厚度有关。

(2) 在不同老化条件下,帘布间粘合力均有下降,其中热老化后降幅最大,其次是湿热老化。通过测试分析认为,带束层胶料耐热老化性能和耐湿热老化性能较差,有必要对配方设计予以改进。

(3) 盐水老化腐蚀试验显示,带束层应尽可能选择全渗胶帘线结构,并应选择质量管控稳定的钢丝帘线供应商。

(4) 改进压延帘布配方,可提高钢丝帘布间的剥离力。

(5) 成品剥离测试结果显示:轮胎使用后,胎体与1#带束层的剥离力明显下降;11.00R20和12.00R20规格轮胎使用后,胎体与1#带束层的剥离力值差别不大;气密层气密性改进后,胎体与1#带束层的剥离力明显提高。

(6) 因剥离试验测试取样比较繁琐、耗时较长,测试分析数据不足,对初步结论还有很多疑点需要进一步测试确认。

参考文献:

- [1] GB/T 519—2008,层间粘合力试验[S].
 - [2] 杨海燕,朱宏明.帘布动态粘合性能测试方法[J].中国橡胶,2015(5):47-48.
 - [3] 唐海龙,耿福民.动态屈挠对纤维帘布层间粘性能的影响[J].轮胎工业,2003,23(4):233-234.
 - [4] 诸志刚.钢丝帘布剥离试验制样方法的改进[J].轮胎工业,2012,32(12):762-762.
 - [5] 王林根.制备钢丝带束层的现场测试方法[J].轮胎工业,2002,22(9):563-564.
- 第8届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文(一等奖)

Peeling Performance Test of Truck and Bus Radial Tire and Its Cord Fabric

HU Xiangqi

(Guizhou Tire Co., Ltd., Guiyang 550008, China)

Abstract: In this study, a test method was developed to test the adhesive force between steel cord fabrics of truck and bus radial tire and peeling strength between cord plies of the finished tire, which reduced the large test variation of peeling strength between cord plies using the regular test system. The testing results showed that the adhesive force of different cord fabrics changed a lot, which depended on cord type and calendaring thickness of cord fabric. The adhesive force between cord fabrics all decreased in different aging conditions. The adhesive force after thermal ageing had the largest decline followed by damp and heat aging. The salt water corrosion test results showed that full rubber penetration structure was the best belt structure. It was also found that improvement of the rubber compound could increase the peeling strength between steel cord fabrics. The peeling test result of finished tire showed that, after using, the peeling strength between carcass and 1[#] belt dramatically declined. After the airtightness of inner liner was improved, the peeling strength between carcass and 1[#] belt increased significantly.

Key words: truck and bus radial tire; cord fabric; steel cord; peeling strength

信息化助推橡胶助剂强业

中图分类号: TQ330.38 文献标志码: D

依靠自动化和信息化改造,橡胶助剂行业的人均销售额在两年内提升了25%,已经提前达到橡胶工业强国发展战略中提出的“十三五”人均年销售额100万元的目标。这是2015年11月5日从中国橡胶工业协会橡胶助剂专业委员会传出的信息。

据中橡助剂专委会理事长、科迈化工有限公司董事长王树华介绍,2013年橡胶助剂行业的人均销售额只有约80万元,信息化集成度也处于较低水平。为提升发展质量,2014年4月,行业提出将自动化、智能化作为橡胶助剂行业强业下一个支撑,以人均销售额、人均利润、吨产品的动力消耗为新的评判标准后,领军企业的自动化、信息化改造工作迅速提速。预计2015年橡胶助剂行业的人均销售额将超过100万元。

据中橡助剂专委会秘书长高波介绍,现在大型橡胶助剂企业已基本实现了自动化。比如,以南京曙光化工集团有限公司为代表的硅烷偶联剂生产实现了全线自动化,以江苏圣奥化学科技有限公司、南京化学工业有限公司为代表的防老

剂6PPD实现了过程与包装自动化,以科迈化工有限公司、山东尚舜化工有限公司为代表的防老剂TMQ生产线从投料到产品包装已实现全程DCS控制,以科迈化工有限公司为代表的促进剂DCBS生产线也已实现了自动化,从根本上解决了干燥包装工序作业环境差、劳动强度大的问题。此外,以江阴市三良化工有限公司为代表的钴盐粘合促进剂等小品种助剂的生产自动化也已实现。

以前橡胶助剂生产自动化程度较低,主要是因为橡胶助剂产品品类繁多,除促进剂和防老剂外,其他品种的产量都较小,而年产量2 000 t以下的小品种进行自动化改造的投入产出比较低;众多助剂品种的生产工艺各异,绝大多数仍为单批操作的间歇生产,连续化生产尚有难度,自动化改造的基础薄弱。此外,橡胶助剂产品多为粉体,干燥和造粒程序的粉尘大,输送困难,对自动化设备精度要求较高。

王树华指出,橡胶助剂行业将进一步在年产5 000 t以上的产品上推广、普及过程自动化和包装自动化,力争尽快将橡胶助剂行业的人均年销售额从现在的100万元提高到150万~200万元。

(摘自《中国化工报》,2015-11-06)