

动态疲劳对钢丝帘线/橡胶粘合性能的影响

马明强,赵鑫,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:研究动态疲劳对钢丝帘线/橡胶粘合性能的影响。结果表明:随着动态疲劳拉伸形变的增大,钢丝帘线/橡胶的粘合力逐渐减小,抽出钢丝表面附胶呈螺旋状,且螺旋越明显,粘合力越大;随着动态疲劳弯曲形变的增大,钢丝帘线/橡胶的粘合力小幅下降,抽出钢丝表面附胶分布不均,受拉面附胶少,受压面附胶多;随着停放时间的延长,钢丝帘线/橡胶的粘合力先增大后减小,当停放时间为 32 h 时粘合力最大。

关键词:橡胶;钢丝帘线;动态疲劳;粘合性能

中图分类号:TQ330.38⁺9

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2015)02-0080-05

轮胎在行驶过程中承受周期性载荷的作用,会导致其性能下降,严重时甚至会失效甚至爆胎。W. V. Mars 等^[1]分析了影响橡胶复合材料机械疲劳寿命的 4 个主要因素:所受机械载荷、环境、橡胶复合材料种类和橡胶本构响应。其中所受机械载荷瞬息万变,难以准确测量,国内外研究^[2-5]多集中于对钢丝帘线/橡胶施加单一载荷,且测试方法不统一,没有严格的参考标准。

本研究采用自行研发的测试方法,模拟胎体中钢丝帘线/橡胶在轮胎行驶过程中的真实受力状况,通过对钢丝帘线/橡胶试样施加不同形变的疲劳载荷,考察拉伸形变、弯曲形变以及动态疲劳后停放时间对钢丝帘线/橡胶粘合性能的影响,为预测轮胎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+8×

0.33HT,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 55,白炭黑 10,氧化锌 8,硬脂酸 1,塑解剂 B 0.3,粘合剂 HMMM 5,癸酸钴 2,防老剂 RD 1.5,硫黄 5,促进剂 CZ 1.2。

1.3 主要设备和仪器

SK-160B 型两辊开炼机,上海轻工机械研究所产品;XSM-500 型橡塑试验密炼机,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;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;SMZ1500 型电视显微镜,日本尼康公司产品。

1.4 试样制备

采用密炼机进行混炼,转子转速为 55 r·min⁻¹,初始温度为 60℃。首先加入 NR 和塑解剂 B,混炼 2 min,待转矩曲线呈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;在开炼机上继续混炼,加入促进剂、硫黄和粘合剂 HMMM,左右切割翻炼 4 次,薄通 5 次,下片,停放,得到终炼胶。胶料采用平板硫化机硫化,硫化条件为 151℃/10 MPa×*t*₉₀。

钢丝帘线/橡胶动态疲劳试样如图 1 所示,胶条尺寸为 12.0 mm×12.0 mm×195 mm。

基金项目:山东省自然科学基金资助项目(ZR2010EL019)

作者简介:马明强(1988—),男,山东潍坊人,硕士,主要从事橡胶与骨架材料粘合方面的研究。

* 通信联系人

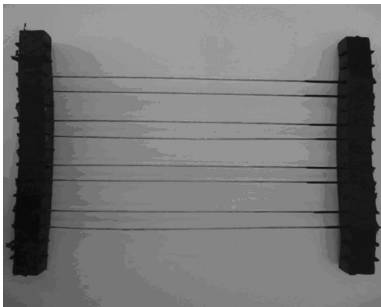


图 1 钢丝帘线/橡胶动态疲劳试样

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,频率为 5 Hz,疲劳 20 万次,疲劳温度为 20 ℃。动态疲劳后,将两胶条中间的钢丝沿中间裁断,在万能电子拉力机上按 ASTM D 2229 用 T-抽出法测试钢丝帘线与橡胶的粘合力,上夹持器移动速率为 50 mm · min⁻¹。

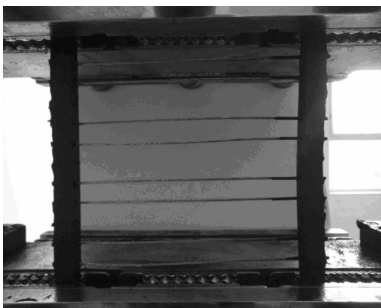


图 2 动态拉伸屈挠疲劳测试

1.5.2 抽出钢丝表面附胶形貌

用体视显微镜放大 10 倍观察抽出钢丝表面附胶量和形貌特征。

2 结果与讨论

2.1 拉伸形变

不同拉伸形变(4,8 和 12 mm)下钢丝帘线/橡胶的粘合力如图 3 所示,抽出钢丝表面附胶形貌如图 4 所示。

从图 3 可以看出,随着拉伸形变的增大,钢丝帘线/橡胶的抽出力逐渐减小。经拟合,粘合力(F)与拉伸形变(L)呈线性关系: $F = 1\,124 - 31.375L$ (相关系数 R^2 为 0.998 8)。这是由于拉伸形变越大,试样受到内应力越大,受到的力破坏越大,因此粘合力下降。

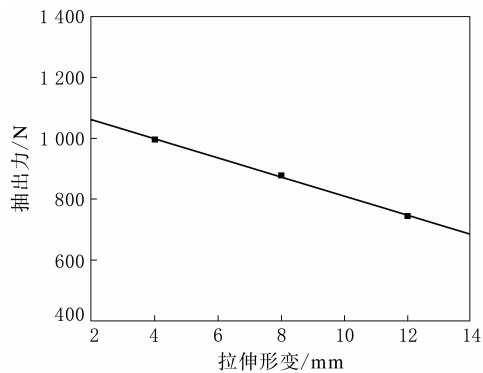


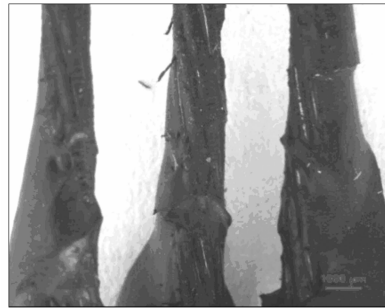
图 3 拉伸形变对钢丝帘线/橡胶粘合力的影响



(a) 4 mm/996 N



(b) 8 mm/878 N



(c) 12 mm/745 N

图 4 不同拉伸形变下抽出钢丝表面附胶形貌

从图 4 可以看出,抽出破坏主要发生在橡胶相,裸露的钢丝很少,且附胶呈螺旋状,不同钢丝

上的螺纹方向各不相同,且螺纹越明显,对应的抽出力越大。

2.2 弯曲形变

通过调节橡胶屈挠疲劳试验机的往复行程,对钢丝帘线/橡胶试样施加不同弯曲形变的周期性载荷,考察粘合力与往复行程的相关性,测试结果如图5所示。

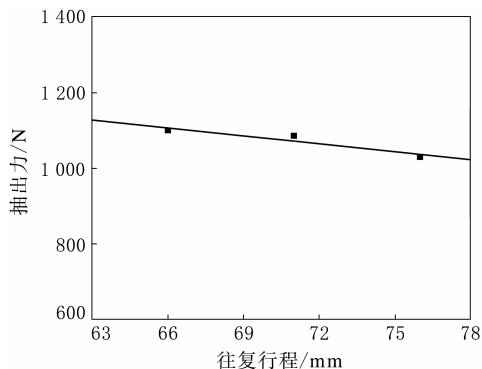


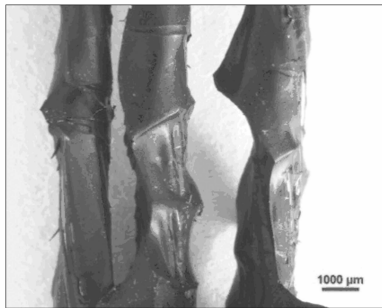
图5 往复行程对钢丝帘线/橡胶粘合力的影响

从图5可以看出,随着往复行程的增加,即弯曲形变增大时,钢丝帘线/橡胶的抽出力小幅下降。经拟合, F 与往复行程(r)呈线性关系: $F=1\,569-7r$ (R^2 为0.9067)。这可能是由于往复行程增加,弯曲形变增大,试样受到的内应力增大,因此受到的力破坏就越大,粘合力下降,但与拉伸形变相比,弯曲形变受到的内应力要小,因此下降幅度也小。

图6所示为不同往复行程下抽出钢丝表面附胶形貌。从图6可以看出,抽出破坏也主要发生在橡胶相,附胶呈螺纹状,同时还能看出,随着往复行程的增加,附胶分布出现一面多一面少的现象,裸露的钢丝集中在一面。这可能是由于钢丝帘线/橡胶试样在疲劳过程中,受拉面损伤早于受压面^[6],附胶较多侧为受压面,裸露钢丝面为受拉面。

2.3 动态疲劳后停放时间

轮胎经受周期负荷,补强材料和基体材料的强度会随着行驶里程的增加而逐渐下降,粘合强度有较大的损失,当卸载时橡胶基体所受应力消除,各项力学性能就会恢复^[7],这已得到了广泛认可。但对钢丝帘线/橡胶疲劳恢复特性的研究鲜见报道。



(a) 66 mm/1 102 N



(b) 71 mm/1 086 N



(c) 76 mm/1 030 N

图6 不同往复行程下抽出钢丝表面附胶形貌

钢丝帘线/橡胶在疲劳20万次后停放时间对粘合力的影响如图7所示。从图7可以看出:在停放初期,随着停放时间的延长,钢丝帘线/橡胶试样的抽出力增大;当停放时间为32 h时,抽出力达到最大值;之后随着停放时间的延长,抽出力减小。经拟合, F 与停放时间(t)的关系为: $F=(2.667\,1+t)/(0.000\,1t^2+0.215\,7)+988$ (R^2 为0.9383)。

图8所示为不同停放时间后抽出钢丝表面附胶形貌。从图8可以看出,当停放时间较短及疲劳后立即进行抽出试验时,附胶较少,有很多裸露的钢丝,说明抽出破坏较多发生在界面处。随着停放时间的延长,附胶量增大,即界面粘合强度得

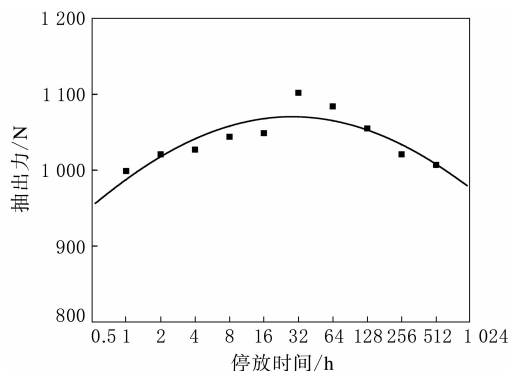


图 7 停放时间对钢丝帘线/橡胶粘合力的影响



(a) 1 h/999 N



(b) 32 h/1102 N



(c) 256 h/1021 N

图 8 不同停放时间下抽出钢丝表面附胶形貌

到恢复,抽出过程中界面强度超越基体强度,破坏发生在橡胶相。

分析认为:停放初期,钢丝帘线/橡胶粘合力较低,这是由于靠近高模量钢丝的橡胶在疲劳过程中受到钢丝作用的内应力更大,炭黑运动的范围增大,接触增多,颗粒聚集的机会增加,填料聚集而导致应力集中,即疲劳过程产生的破坏发生在界面处;随着停放时间的延长,界面层及靠近钢丝的橡胶相中受到破坏的炭黑网络得以恢复^[8],由于填料网络重建导致粘合力的恢复主要是在停放初期完成,停放 32 h 后基本完全恢复,随着停放时间的继续延长,钢丝帘线/橡胶粘合力下降。

3 结论

(1)随着动态疲劳拉伸形变的增大,钢丝帘线/橡胶的粘合力逐渐减小, F 与 L 呈线性关系: $F=1\,124-31.375L$ 。抽出钢丝表面附胶呈螺旋状,且螺旋越明显,粘合力越大。

(2)随着动态疲劳弯曲形变的增大,钢丝帘线/橡胶的粘合力小幅下降, F 与 r 呈线性关系: $F=1\,569-7r$ 。抽出钢丝表面附胶分布不均,受拉面附胶少,受压面附胶多。

(3)随着动态疲劳后停放时间的延长,钢丝帘线/橡胶的粘合力先增大后减小,当停放时间为 32 h 时粘合力最大,即粘合力的恢复主要在停放初期完成, F 与 t 的关系为: $F=(2.667\,1+t)/(0.000\,1t^2+0.215\,7)+988$ 。

参考文献:

- [1] Mars W V, Fatemi A. Factors That Affect the Fatigue Life of Rubber: A Literature Survey [J]. Rubber Chemistry and Technology, 2004, 77(3): 391-412.
- [2] 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.
- [3] Beatty J R. Fatigue of Rubber [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1964, 37(5): 1341-1364.
- [4] Darwish N A, Nagy T T, Samay G, et al. Static and Dynamic Evaluation of Adhesion of Rubber to Textile Cord [J]. Kautschuk Gummi und Kunststoffe, 1994, 47(1): 32-38.
- [5] 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.
- [6] 盛颂恩. 玻璃纤维织物复合材料弯曲疲劳行为的试验研究

[J]. 复合材料学报, 1999, 16(3): 23-29.

- [7] Zhang P, Shi X, Li J, et al. Effects of Hot-air Aging and Dynamic Fatigue on the Structure and Dynamic Viscoelastic Properties of Unfilled Natural Rubber Vulcanizates[J]. Jour-

nal of Applied Polymer Science, 2008, 107(3): 1911-1916.

- [8] 孙翀. 基于拉伸疲劳过程的 NR、SBR 硫化胶的性能演变[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2010.

第 7 届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文

Effects of Dynamic Fatigue on Adhesion Property between Steel Cords and Rubber

MA Ming-qiang, ZHAO Xin, SHI Xin-yan

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

Abstract: The effects of dynamic fatigue on the adhesion property between steel cords and rubber were investigated. The results showed that, as tensile deformation increased, the adhesion force of steel cords/rubber decreased gradually, and the covered rubber on the steel cord after pull-out appeared to form screw thread patterns. The adhesion force was higher when the screw thread pattern was more distinct. As the bending amplitude increased, the adhesion force of steel cords/rubber decreased slightly, and the covered rubber on the steel cord after pull-out was not uniform: less rubber on the stretched side and more rubber on the contracted side. As the parking time extended, the adhesion force increased at first and then decreased, and the maximum value appeared at 32 hours of parking time.

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

新型鞋用水性聚氨酯胶研发成功

中图分类号: TQ334.9 文献标志码: D

采用自主技术开发的水性聚氨酯胶粘剂, 不仅性能突出, 且价格比进口产品低 20%。这一填补国内新型鞋用水性胶空白的技术近日通过了福建省科技厅组织的专家验收。

水性聚氨酯多功能化关键技术研发与产业化项目是福建省科技重大专项。项目组采用聚氨酯高分子设计技术及强剪切自乳化技术, 利用自主研制的磺酸盐型亲水扩链剂, 研发了磺酸盐型和羧酸盐型的两种水性聚氨酯鞋用胶粘剂的配方、制备工艺及检测方法, 开发生产出环保型、高性能 FJ218 水性聚氨酯鞋用胶粘剂。

该项目以中国科学院福建物构所水性聚氨酯胶粘剂的原创成果为依托, 集成福建创鑫科技开发有限公司、中科华宇(福建)科技发展有限公司两家企业在工程产业化方面的优势, 围绕水性聚氨酯胶粘剂的产品结构、设计合成、工程产业化关键技术、成套设备、应用技术等开展研发, 突破了除胺及脱色工艺技术、丙酮脱除回收技术、两段式生产等规模生产的产业化关键技术, 实现了相关原辅材料的

国产化, 研制出多种水性聚氨酯胶粘剂新产品。

目前, 该项目已建成年产能为 50 t 亲水扩链剂的示范生产线和 2 000 t 水性聚氨酯鞋用胶粘剂工业生产线, 并为年产能达 10 万 t 的水性聚氨酯胶粘剂提供了成套关键技术。鉴定专家称, 该技术填补了国内新型鞋用水性胶产品的空白, 产品粘接性强, 无毒害、无气味, 不产生静电, 适用范围广, 不易损伤被涂饰鞋的表面, 在易被有机溶剂侵蚀的材料粘接方面表现出极大的优越性。与进口水性聚氨酯鞋用胶粘剂相比, 可降低成本 20%, 备受下游企业青睐。

项目实施期间, 项目组共申请发明专利 7 项, 授权实用新型专利 1 项; 牵头起草并经国标委会发布的国家标准 1 项; 培养博士、硕士研究生 6 名, 产生了显著的社会及经济效益。

业内人士称, 该专题突破了水性聚氨酯胶粘剂研发和产业化关键技术, 对打破国外水性聚氨酯胶粘剂的技术壁垒和产品垄断、实现福建省乃至我国水性聚氨酯胶粘剂的工业化规模生产与应用意义重大。

(摘自《中国化工报》, 2014-11-20)