



钢丝增强材料的表面处理

原著 Suriova V., Janyпка P. 等

(斯洛伐克共和国橡胶研究所)

安全性、耐久性、耐磨耗性、胎面可翻新性、牵引性能、极佳的驱动特性、驾驶舒适性、低油耗等等是高性能轮胎的重要参数,所有这些性能都与轮胎使用的增强材料有关。

钢丝增强材料在与胶料形成的复合材料中扮演着重要角色。钢丝骨架材料在轮胎中主要应用:

1. 胎圈钢丝:由一些经过拉拔的高强度钢丝制成,使轮胎能固定在轮辋上,胎体层也包过胎圈;

2. 带束层:通常设计成层间帘线呈交叉排列的钢丝帘布层,高速度级的轿车子午线轮胎可用纺织品帘子布沿轮胎方向铺设在带束层上面,成为 0° 角的冠带层。

钢丝帘线的性能主要取决于基本原材料即钢材的性能。生产轮胎用钢丝骨架材料的钢丝成分如表 1 所示。不同轮胎结构高强度增强材料比较力学性能见表 2。

表 1 轮胎用钢丝骨架材料的钢丝成分

钢材成分	碳	锰	硅	硫	磷
标准钢帘线	0.725	0.525	0.230	0.111	0.120
高强度钢帘线	0.825	0.500	0.210	0.008	0.009

注:钢材中还含有痕量的铜、铬、镍,允许含量 $\leq 0.05\%$ 。

表 2 高强度增强材料的性能

材料	尼龙 66	聚酯	芳纶	钢丝
拉伸强度/MPa	990	1150	2750	2700~4000
杨氏模量/MPa	5600	13400	58000	208000
比重	1.140	1.380	1.440	7.80

从表 2 中可以看到,钢丝的杨氏模量(抵抗载荷能力)及拉伸强度都大大高于纺织材料。尽管

钢丝帘线的物理性能和力学性能相当好,但其粘合强度也应达到需要的水平。如果粘合性能差或胶料向帘线内部空隙间的渗透度很差,就会发生帘布层的层间分离。

1 钢丝增强材料与胶料粘合处理的可行性

实践中多采用非渗透体系处理钢丝增强原材料,在制造和处理工艺中粘合物层都没有覆盖到钢丝的表面,但把特殊的粘合助剂混合到胶料中,硫化后会增进与钢丝帘线的粘合性能。粘合助剂是含有醛基的酚(如间苯二酚),为了达到改善钢丝增强材料与胶料粘合性能的目的,钢丝表面要用以下的处理工艺:

1. 电镀黄铜和青铜:多数情况下采用电镀黄铜的方法,黄铜成分为铜 70%、锌 30%,(但目前多数钢丝帘线生产商主张采用低铜含量的黄铜,铜 63%、锌 37%)。实践中还向帘线胶料中加入不同的粘合助剂。

2. 钴复合物或合成树脂:SRH 白炭黑、间苯二酚、六次甲基四胺体系,可在硫化进程中增进粘合。

3. 复合粘合体系:是上述两个体系的复合体系。

以钴为基础的粘合促进剂可使镀黄铜钢丝帘线与胶料实现充分粘合,这些粘合促进剂既可单独使用,也可与沉淀白炭黑、间苯二酚、甲基给予体配合使用。钴盐以皂体形态使用(如钴硼复合物 MANOBOND 680C)。

橡胶工业用增强材料的粘合处理方法还可采用低温氮等离子体处理技术,通常用非稳定的低温等离子体在不改变其体积性能的前提下改变聚

合物的表面性能。等离子体与聚合物界面发生的物理变化和化学变化会影响聚合物表面最终性能。在一定的条件之下,氮气中,产生于气体内部的等离子体除去表面的灰尘,并因自由基的产生而使表面网络化或活性化,其结果是在活性表面上接枝上单体分子。

2 实验

2.1 材料及原材料

使用如下几种钢丝骨架材料:(1)2×0.30 普通强度钢丝帘线;(2)2+2×0.25 高强度钢丝帘线;(3)Φ0.89mm 胎圈钢丝。

用两种配方胶料来评价钢丝帘线以及胎圈钢丝的粘合性能。

2.2 方法及步骤

在评价钢丝骨架材料性能和轮胎结构时,粘合性能都是最重要的一个参数。钢丝骨架材料与胶料的粘合性能评价方法基于静态或动态两种原理,动态粘合评价材料在变形前后粘合性能。从结构的观点来看,动态粘合是首要的,它最接近轮胎内粘合部位的实际应力状况。

本实验中采用亨利(Henley)实验方法 STN62 1464 来测试胶料与骨架材料在经受动态变形后的粘合性能。试样压入帘线,先在亨利实验仪器上对试样的中央部分用压力和屈挠力施加动态应力,然后检验试样中央(受变形作用)和边缘(未受变形作用)处钢丝骨架材料的粘合强度,以动态变形后相对粘合损失作为实验结果。计算公式:损失率(%)=(A-B)/A×100,式中 A 为被检试样的粘合强度,B 为变形后的试样的粘合强度。

2.3 介电势垒放电(DBD)的特征

通常在一副平行板或圆筒形的器具内进行介电势垒放电(DBD),平行板被用来对表面进行快速除去网膜,圆筒形用来处理气流来产生臭氧。这些器具至少要用有绝缘介电屏障的电极覆盖住以防止电流从放电体向电极或电源放电。

通常工业上的 DBD 操作在一个大气压下以空气作为工作气体,有时也利用富集了氧气的空气以增进臭氧的产生。由于 DBD 的离子雪崩效应的非常短暂,只有 10 毫秒级,所以要采用快速脉冲重复电压来获得臭氧或其他活性物质的最大

产出率。最佳工作周期取决于工作气体的组成和引起期望反应产物的化学反应链的细节。一些用于表面处理的工业应用的臭氧发生器和 DBD 反应器在电源频率(50Hz 或 60Hz)下操作,不过最佳的臭氧产出率是在 10kHz 的 RF 频率下出现的。DBD 应用数万伏电压,与工作气体的击穿电场对比,空气的击穿电场为 30kV·cm⁻¹。

3 结果与讨论

在实验工作中,采用等离子体处理钢丝表面,评价了钢丝骨架材料-胶料粘合性能与所用工作气体的相关性,以及粘合性能与钢丝表面粘合处理方法的相关性。例如对钢丝帘线下述处理方法作了比较:(1)采用标准钢丝帘线表面处理技术;(2)采用低温等离子体处理钢丝帘线。采用标准的亨利实验方法 STN 62 1464 评价钢丝帘线的粘合性能。表 3 和表 4 列出了采用特定条件处理的钢丝增强材料的粘合强度,并与标准处理方法处理的同种钢丝材料的粘合强度进行了比较。

表 3 工作气体对 Φ0.89mm 胎圈钢丝粘合强度的影响

等离子体表面 活化处理气体/ 处理时间类型	静态粘合 强度/N	动态粘合 强度/N	降低率/%
标准处理方法	230±16.57	228.5±13.59	0.72
N ₂ /1s	182±19.47	139±20.17	23.63
N ₂ /2s	212.7±12.74	133.5±5.3	37.23
N ₂ /3s	306±37.52	202.7±7.1	33.77
N ₂ /5s	187±14.45	137.8±9.96	26.36
O ₂ /5s	110.2±12.04	97.5±19.51	11.50

表 4 工作气体对 2×0.30mm 普通强度钢丝帘线
粘合强度的影响

等离子体表面 活化处理气体/ 处理时间类型	静态粘合 强度/N	动态粘合 强度/N	降低率/%
标准	275.2±7.35	253.8±11.51	7.75
N ₂ /1s	177±22.41	123.3±7.8	30.3
N ₂ /3s	169.7±12.08	147.7±13.72	12.97
O ₂ /3s	217.5±15.8	208±4.53	4.73
O ₂ /5s	241.23±20.13	236.7±9.02	1.93

根据表 3 和表 4 的实验结果,之后的实验测试使用氮气为工作气体。

表 5 汇总了大气压力下低温等离子体活化处理时间对 2+2×0.25mm 高强度钢丝帘线粘合强度的影响,并与采用标准粘合处理方法处理的同结构钢丝帘线粘合强度进行比较。

表 5 氮气环境中绝缘放电活化处理时间
对 $2+2 \times 0.25\text{mm}$ 高强度钢丝帘线
粘合强度的影响

在等离子体中 活化处理时间/s	静态粘合 强度/N	动态粘合 强度/N	降低率/%
0	282.7 ± 12.1	296.8 ± 5.2	-5.0
1	262.7 ± 9.7	255.3 ± 16.7	2.8
2	275.8 ± 13.1	264.0 ± 4.6	4.3
3	231.2 ± 10.8	239.7 ± 14	-3.7
5	226.2 ± 14.7	239.3 ± 20.7	-5.8
10	227.8 ± 14.9	216.7 ± 9.7	4.9
60	214.5 ± 13.6	216 ± 14.7	-0.7

表 6 氮气环境中绝缘放电活化处理时间
对 $\Phi 0.89\text{mm}$ 胎圈钢丝粘合强度的影响

在等离子体中 活化处理时间/s	静态粘合 强度/N	动态粘合 强度/N	降低率/%
0	230.2 ± 16.6	228.5 ± 13.6	0.7
1	182 ± 19.5	139 ± 20.2	23.6
2	212.7 ± 12.7	133.5 ± 5.3	37.2
3	271.2 ± 17.5	202.7 ± 7.1	33.8
4	141.7 ± 7.3	123.0 ± 3.2	13.2
5	187.2 ± 14.4	137.8 ± 10.0	26.4
10	195.0 ± 10.6	157.7 ± 3.8	19.2
60	168.0 ± 5.7	158.5 ± 6.7	5.7

对表 5 中的数据进行比较,等离子体活化处理时间为 2s 时帘线的亨利粘合强度最高,延长处理时间反而会使帘线的粘合强度下降。

表 6 列出了在氮气中绝缘放电活化处理时间对 $\Phi 0.89\text{mm}$ 胎圈钢丝粘合强度的影响,并与采用标准粘合处理方法处理的同种胎圈钢丝粘合强度进行了比较。

与钢丝帘线类似,在等离子体活化处理时间为 3s 时帘线的亨利粘合强度最高,延长处理时间反而会使帘线的粘合强度下降。

4 结论

以实验测试结果为基础,在一定的条件下对钢丝帘线和胎圈钢丝表面于大气压下低温绝缘放电处理后,可以改善动态粘合性能。通过等离子体活化处理时间对试样粘合性能的影响及与标准处理方法处理的试样粘合性能的比较,发现等离子体活化处理时间为 2s 和 3s 时,钢丝帘线和胎圈钢丝可得到粘合强度的最大值,延长处理时间反而会降低试样与胶料的粘合强度。在一定的条件下于大气压下对钢丝骨架材料表面进行低温等离子体处理,有可行的技术程序来提高钢丝骨架材料与胶料的粘合强度。

高称意 编译

《国家科技成果项目精选》(2003 版)光盘

为促进科技成果信息的共享和传播,加快科技成果的转化和应用,《科学技术研究成果公报》编辑部独家从“国家科技成果库”中精选出近 2 年来研制完成的 1 万项实用技术项目。“国家科技成果库”中所有项目均通过全国省、直辖市和国家有关部门科技成果管理机构组织的专家验收、鉴定,并进行正式登记,具有一定的权威性。技术项目的研制单位囊括了全国主要的科研院所、大专院校和强势科研企业。光盘收录的项目均具有详细的联系方式。

本光盘的技术项目分为三大类型:

1. 近 2 年国家科技成果重点推广计

划项目精选 1600 项;

2. 近 2 年国家科技成果公报项目精选 3600 多项;

3. “国家科技成果库”中新成果精选 5800 项。

本光盘具有完备的查询系统,能满足灵活的模糊查询、组合查询。同时具有打印模块,能将查询结果打印,并且能生成多种数据格式文件。

定价:280 元/张(含邮寄费)

联系人:王武

网址:www.NAST.org.cn

联系电话:010-64454162、64444091

E-mail:nast@mail.cncic.gov.cn