

# 等离子体表面处理技术在橡胶粘合中的应用

董立强, 张英辉, 胡高全, 李海英, 陈少梅

(山东玲珑轮胎股份有限公司, 山东 招远 265400)

**摘要:**利用等离子高能粒子与有机材料表面发生物理和化学反应, 可以实现对材料表面进行激活、蚀刻、除污等工艺处理, 以及对材料的摩擦因数、粘合和亲水等各种表面性能进行改良的目的。橡胶表面采用等离子体技术改性后可以显著提高部件间的粘合性能, 而且质量稳定性更好。与传统的打磨工艺相比, 等离子体技术具有工艺流程简单、操作方便、加工效率高、节能、环保、健康、安全等优点, 在橡胶粘合领域应用前景广阔。

**关键词:**等离子体; 表面改性; 橡胶; 粘合性能

**中图分类号:** TQ330.6<sup>+</sup>8

**文献标志码:** B

**文章编号:** 1006-8171(2019)04-0235-04

**DOI:** 10.12135/j.issn.1006-8171.2019.04.0235

轮胎等多部件橡胶制品生产过程中半部件的粘合是一项关键指标, 在成型过程中粘合质量尤为重要<sup>[1]</sup>。现生产工艺半部件粘合主要依靠其自粘性以及通过表面打磨、刷胶浆或汽油等来改善粘合效果。半部件粘合性能受环境(如温度、湿度、光照和通风等)及胶料有效期(喷霜)、灰尘等影响。涂刷胶浆或汽油工艺操作过程复杂, 要求工艺点多, 受温度、湿度等因素影响较大, 温差较大季节容易出现粘合质量波动问题, 同时存在不环保、影响操作人员健康、存在安全隐患等严重缺点。

如今, 低温等离子体技术广泛应用于汽车行业的材料表面处理工艺, 如车辆的仪表、座椅、发动机、轮辋、车漆以及橡胶密封等部件的改性处理。实践证明该技术对零件表面性能改善效果非常显著, 成为目前很多零件和汽车制造商的首选工艺<sup>[2]</sup>。

我公司参考低温等离子体技术在汽车制造行业中的成功应用经验, 研究采用低温等离子体处理技术改善橡胶粘合工艺, 并与传统的打磨刷浆工艺进行试验对比。

## 1 等离子体理论

等离子高能离子的实质是处于电离状态的各

**作者简介:** 董立强(1973—), 男, 山东招远人, 山东玲珑轮胎股份有限公司工程师, 硕士, 主要从事轮胎及相关部件产品的设计、施工及工艺管理工作。

**E-mail:** donglq@126.com

种粒子, 这些粒子包括分子、原子、离子、电子、光子和中性基团等。低温等离子体对高分子有机材料进行表面处理的作用原理主要有2种形式(见图1), 带电荷的高速运动粒子对有机材料表面的喷射物理作用和带有化学活性基团的粒子对有机材料表面的侵蚀化学作用。

等离子体中的各种粒子, 其能量为几到几十伏特, 超过了有机材料分子的结合键能, 能够有效地破坏有机物大分子的化学键, 从而形成新的化学键; 但该能量还是远远达不到高能射线的能量, 因此只能影响到有机材料的表面, 而不能破坏有机基体的材料性能。

通过常温等离子体表面处理, 有机材料表面发生多种物理和化学变化, 或产生刻蚀而粗糙, 或形成致密的交联层, 或引入含氧极性基团, 使材料亲水性、粘合性、可染色性、生物相容性及电性能分别得到改善<sup>[3-4]</sup>。

## 2 表面处理应用

聚四氟乙烯(PTFE)与橡胶一样属于低表面能、难粘合材料, 以PTFE为基材进行等离子体处理表面改性, 进行表面X射线光电子能谱仪(XPS)分析(ESCALAB 250型XPS仪)、外观和表面附着力分析, 研究等离子体处理对材料性能的影响<sup>[5]</sup>。

### 2.1 XPS光谱分析

PTFE基材采用等离子体技术改性前后的XPS

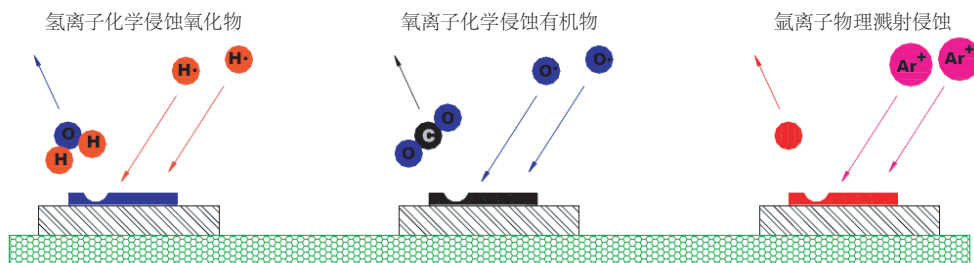


图1 等离子有机材料表面处理的作用原理

光谱分析结果如表1所示。

表1 PTFE基材表面等离子体技术改性前后的  
元素及化学键占比 %

名 称	改性前	改性后	变化量
C	34.38	39.47	5.09
F	65.07	54.06	-11.01
O	0.55	5.41	4.86
N	0.23	1.06	0.83
—C—N	0	3.66	3.66
N—C—O	0	2	2
—NH	0	0.95	0.95
—NO	0	0.21	0.21

从表1可以看出,经等离子体改性后,F元素在PTFE基材表面的占比下降11.01%,C,O,N元素占比增大,并且新增了4种化学键<sup>[3]</sup>。

## 2.2 外观分析

PTFE基材等离子体技术改性前后表面采用LIBRA 200型电子显微镜(SEM)观察,结果如图2所示。

从图2可以看出,等离子体技术改性前PTFE基材表面较为平滑,改性后表面密布细小孔,材料表面积相对增大。等离子体中的正离子、电子、中性粒子、激发态原子等对材料表面起到除去弱边界层,氧化、刻蚀材料表面的作用,增加了PTFE基材表面粗糙度<sup>[6]</sup>。

## 2.3 表面能分析

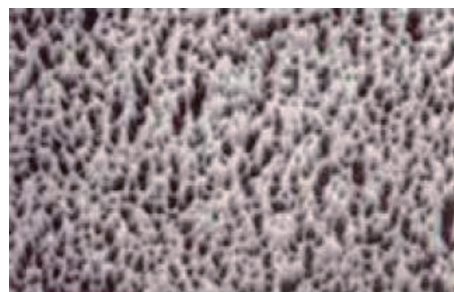
对等离子体技术改性前后的PTFE基材使用蓝墨水进行浸润度对比,结果如图3所示。

从图3可以看出:在等离子体技术改性前,有机材料的表面触角特别大,说明材料的表面能非常低;改性后材料的表面触角很小。这表明采用等离子体技术可以有效地增大有机材料的表面能,从而改善有机材料的表面粘合性能。

水的表面能为 $72.6 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ,通常水的浸润度可以表示表面处理的程度,浸润程度高,涂覆层



(a) 改性前



(b) 改性后

图2 PTFE基材表面SEM照片

微观分布更为均匀,粘合性能越好<sup>[7]</sup>。为了达到更好的粘合,PTFE基材表面能需达到 $72 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

## 2.4 粘合力测试

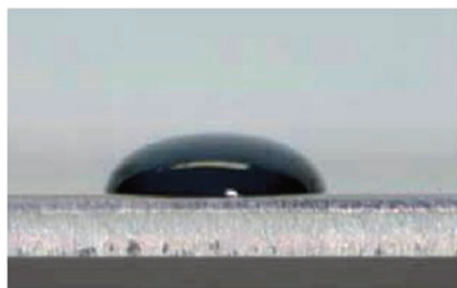
PTFE基材等离子体技术改性前后聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)涂层剥离对比试验,表面粘合力测试结果如图4所示。

由图4可见,改性前涂层大面积剥离,改性后涂层无剥离现象。PTFE材料属于低表面能、低摩擦因数的难粘合材料,粘合力较小,等离子体技术改性后,表面引入了活性基团,表面能和表面粗糙度增大,粘合性能得到显著改善<sup>[5]</sup>。

## 3 橡胶材料表面处理应用

### 3.1 橡胶垫表面亲水性能试验

使用内胎气门嘴橡胶垫进行等离子体技术改

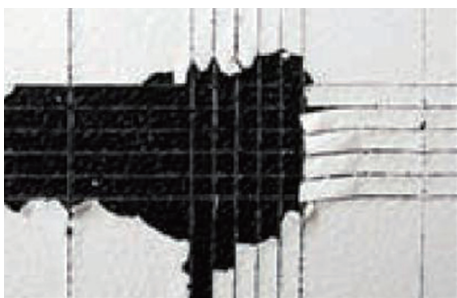


(a) 改性前

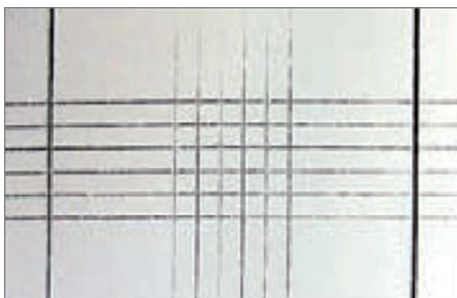


(b) 改性后

图3 PTFE基材表面改性前后浸润度



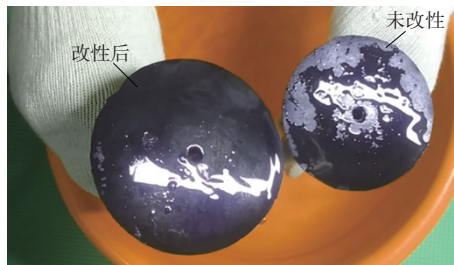
(a) 改性前



(b) 改性后

图4 PTFE基材表面改性前后PBT涂层的粘合力  
性前后亲水性试验,结果如图5所示。

从图5可以看出:改性前橡胶垫浸入水中取出后表面只有少量水迹残留;将胶垫使用等离子体技术改性后,浸水试验胶垫表面全部为水膜覆盖。通过该试验可以非常直观地看出经过等离子

图5 橡胶垫表面改性前后亲水性  
体技术改性后,橡胶表面亲水性能得到改善。

### 3.2 橡胶垫表面粘合性能试验

将经不同方案处理的内胎气门嘴胶垫表面进行粘合性能测试。方案1为光面不处理;方案2为羽状打磨处理;方案3为胶垫表面花纹;方案4为光面采用等离子体技术改性;方案5为有花纹并经过等离子体技术改性。试验样品数量各5个,结果如图6所示。

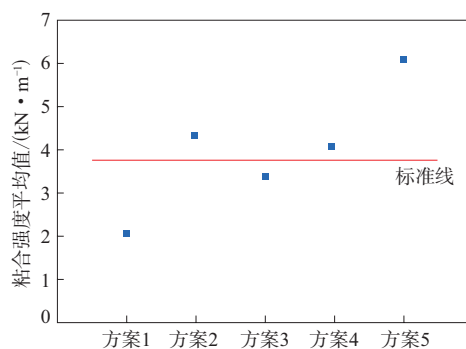


图6 不同方案橡胶垫粘合强度

从图6可以看出,方案4粘合强度可达到标准要求,但变化率大、粘合力不稳定;方案5粘合强度不仅达到标准要求(比正常打磨生产胶垫高),而且变化率小、粘合力稳定性好。

### 3.3 粘合性能与停放时间的关系

等离子体技术改性具有时效性,因改性后材料表面处于非平衡状态,会自发地回到平衡状态<sup>[3]</sup>。为了分析停放时间对粘合性能的影响,每间隔12 h对胶垫进行粘合强度测试,结果如图7所示。

从图7可以看出,等离子体技术改性胶垫粘合强度随时间延长下降幅度明显大于正常打磨生产胶垫,在84 h之前高于正常生产胶垫,停放96 h后粘合强度低于标准值。

因此,等离子体处理后的橡胶部件不能长时间存放,应在改性后24 h内进行生产,超过48 h后必须重新处理,否则会导致粘合强度严重下降。



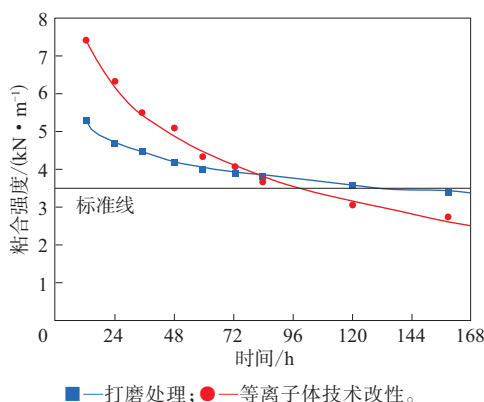


图7 橡胶垫粘强度与停放时间的关系曲线

#### 4 操作工艺

胶垫表面采用打磨处理与等离子体技术改性操作工艺对比如表2所示。

表2 两种处理的操作工艺对比

项 目	打磨工艺	等离子体工艺
操作人员数量	2	1
处理时间/s	5~10	3~5
单件能耗/(kW·h)	0.015	0.005
粉尘污染	有	无
噪声污染	有	无
停放时间/h	≤48	≤24

从表2可以看出,低温等离子体技术改性工艺比打磨工艺简单,操作人员少,处理时间可缩短40%~50%,能耗减小67%,而且无粉尘,无噪声,能够改善生产环境,达到更加环保、健康、安全的目的。但是等离子体技术改性后的部件允许停放

时间比打磨处理工艺缩短一半。

#### 5 结语

低温等离子体表面处理技术可以应用于有机材料的表面改性,该技术能够有效地改善有机材料制品部件间的粘合性能。橡胶表面采用等离子体技术改性后可以显著提高部件间的粘合性能,而且质量稳定性更好。与传统的打磨工艺相比,等离子体技术具有工艺流程简单、操作方便、加工效率高、节能、环保、健康、安全等优点,在橡胶粘合领域有着广阔的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] 张琳,王玉海,刘震. 白炭黑对天然橡胶-钢丝粘合性能的影响[J]. 橡胶工业,2018,65(3):294-298.
- [2] 吴争鸣. 21世纪的前沿科技——等离子体技术和工艺[A]. 第四届高新技术用硅质材料及石英制品技术与市场研讨会论文集[C]. 洛阳:2006:130-132.
- [3] 陈杰榕. 低温等离子体化学及其应用[M]. 北京:科学出版社,2001:189-195.
- [4] Terenez S Denes, Sorin Manolache. Macromolecular Plasma-Chemistry: An Emerging Field of Polymer Science[J]. Progress in Polymer Science,2004,29(8):815-885.
- [5] 王德禧. 低温等离子体在聚合物材料中的应用[A]. 塑料助剂生产与应用技术信息交流会论文集[C]. 南京:2005:253-265.
- [6] 尾木齐,饭田进也,黄勤山. 等离子蚀刻技术[J]. 电子工业专用设备,1981(1):46-50.
- [7] 彭静,张军,蹇锡高,等. 低温等离子体在CF/树脂基复合材料中的应用[J]. 材料导报,1999,13(2):48-50.

收稿日期:2018-12-06

#### 环形胎面除尘打磨机

由台州市铭通机械股份有限公司申请的专利(公开号 CN 108942444A,公开日期 2018-12-07)“环形胎面除尘打磨机”,涉及一种环形胎面除尘打磨机,包括机架和环形夹具,机架前部两侧分别设置定位轴承,定位轴承夹持环形夹具侧面,环形夹具外壁与机架之间设置滚轮,滚轮带动环形夹具旋转,环形夹具后端连接前端开口的半封闭工作舱,机架后部设置有可移动磨具,磨具前端

设置磨头,磨头上套设有下方开口的除尘罩,除尘罩通过风管与工作舱外的除尘装置相连,风管上连接抽风机。

本发明提供的环形胎面除尘打磨机减少了粉尘和有害气体对人体健康的影响和对环境的污染,磨头打磨时更加贴合轮胎的内胎面,打磨后的胎面弧度能保持不变,减少胎面和胎体间脱空点的形成,提高翻新轮胎的质量。

(本刊编辑部 马 晓)

欢迎订阅《轮胎工业》《橡胶工业》《橡胶科技》杂志