

RFL 粘合体系物理性能及其对帘线-橡胶复合材料的影 响

B. Rijpkema 和 W. E. Weening 著 黄小安译 涂学忠校

许多橡胶工业制品,诸如轮胎、胶管和输送带,都含有织物骨架材料,以求获得高强度和尺寸稳定性。只有当骨架材料与橡胶的粘合性能优异时,作用在橡胶上的力才能传递到帘线上,帘线-橡胶复合材料才能最好地发挥作用。

要获得人造丝或尼龙与橡胶之间的良好粘合性能,经典的方法是将帘线在间苯二酚甲醛胶乳(RFL)悬浮液中浸渍。RFL 是一种水基体系,含有间苯二酚甲醛(RF)树脂(主要决定与织物的粘合性能)和一种胶乳(决定与橡胶的粘合性能)。由于人造丝和尼龙表面的极性高,RF 树脂与帘线之间可形成强烈的物理粘合,甚至可能有化学键合。聚酯纤维(PET)表面活性低,而芳纶纤维表面的活性基团受芳基核的空间位阻屏蔽,并且芳纶结晶度高,因而它与树脂的亲合性下降,故 RET 和芳纶须预先浸渍处理,然后再用 RFL 按照尼龙浸渍方法处理。

以往大多数针对 RFL 粘合体系的研究都把重点放在对 RFL 各组分之间的关系和浸渍帘线与橡胶的粘合结果上,但由于 RFL 也影响复合材料的长期力学性能,因此有必要了解 RFL 组成对硫化后浸渍层和帘线力学性能的影响。为了制备能代表帘线浸渍层(厚约 $10\mu\text{m}$)的 RFL 薄层,可以在水银^[1,2]或某些无粘性的材料表面(如 PTFE^[3])以及毛玻璃表面^[4]喷洒或浇敷 RFL。实际上,在硫化过程中橡胶中的硫化剂向橡胶基体中帘线的 RFL 浸渍层扩散造成胶乳聚合物的交联^[4-7]。除了提高浸渍层与橡胶基体之间的粘合外,硫化过程还将影响 RFL 浸渍层的物

理机械性能。RFL 薄层在干燥处理时对固有应力十分敏感,因而操作起来会遇到困难。除此之外,采用上述诸方法也很难将硫化体系均匀地加入到 RFL 薄层中。因此,为了获得有关 RFL 粘合剂性能的可靠信息,找到某种直接制备便于加入硫化体系的 RFL 试样的方法对本研究至关重要。

1 实验

1.1 材料

本研究采用的 RFL 水分散体由 RF 树脂和一种苯乙烯、丁二烯、乙烯基吡啶三元聚合物胶乳(L)组成。RF 树脂由甲醛和间苯二酚缩合制得,或在市售的预制间苯二酚甲醛树脂 Penacolite R2200(Indspec 化学公司产品)中加入甲醛制得。在有氨或氢氧化钠或二者均有的条件下树脂发生缩合。胶乳采用 Pliocord VP106(固特异化学公司产品),其中含乙烯基吡啶 15%。RFL 层硫化采用硬脂酸、氧化锌、Crystex 硫黄(Akzo 化学公司产品)和促进剂 MBTS(商品名 Perkacit, Akzo 化学公司产品)。

1.2 RFL 薄层制备程序

我们开发了以下制备 RFL 薄层的程序。

(1)在室温下把定量的 RFL 浸渍液置于浅 PTFE 盘子中于低相对湿度($\leq 30\%$)下干燥;

(2)在烘箱中模拟硫化 RFL,条件: $230\text{C} \times 90\text{s}$;

(3)在辊温为 $35-40\text{C}$ 的开炼机上混炼 RFL 与硫化体系(氧化锌 2,硬脂酸 2,硫黄 1,促进剂 MBTS 1。均为重量份数)并

压成片。

以上程序是制备 RFL 薄层的简单方法,重现性好,能将不同的硫化剂加入粘合剂中。

1.3 RFL 的硫化行为

表 1 列出了提高芳纶、尼龙和聚酯与 NR 胶料之间粘合性能的标准 RFL 配方。在本文中评价的是以配方 A₁ 为基准的以下各种配方(L/RF 比为重量比,F/R 比为摩尔比):

(1) 恒定 F/R = 1.7, L/RF = 3.5, 4.7, 5.7, 6.7, 8。

(2) 恒定 L/RF = 4.7, F/R = 1.0, 1.4, 1.7, 2.0, 2.5。

实际上当 F/R 比为 1.5—2, L/RF 比为 5—7 时可获得充分粘合。所得 RFL 层的硫化特性(如焦化时间、硫化时间和可能的网络结构破坏)采用孟山都转盘流变仪在 150℃, 3°弧度下测得。

表 1 RFL 配方

组 分	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	C
软化水	295.7	289.1	326.7	320.8	279.4
氨水(25%)	12.9	0	0	0	0
氢氧化钠(5%)	0	19.5	12.6	12.9	14.8
预制树脂(70%)	49.7	49.7	0	0	37.9
间苯二酚	0	0	22.9	23.5	0
甲醛(37%)	0	0	32.7	33.6	25.7
软化水	110.1	110.1	59.3	75.7	97.4
乙烯基吡啶胶乳(40%)	508.7	508.7	519.5	533.5	513.8
甲醛(37%)	22.9	22.9	0	0	0
氨水(25%)	0	0	26.3	0	31.0
合计	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0
L/RF 重量比	4.7	4.7	6.0	6.0	5.7
F/R 摩尔比	1.7	1.7	2.0	2.0	2.2

1.4 RFL 的拉伸性能

为了确定硫化体系的作用,按照 ASTM D421—87 测试表 1 中 RFL 在含与不含硫化剂时的拉伸性能。RFL 片在液压平板硫化机中于 150℃ 下加热硫化 20min, 制得平均厚度为 3mm 的薄层。裁切哑铃形试样(C 型裁刀), 用带伸长计的 4501 型英斯特朗试验机进行测试。夹具移动速度为 50mm·min⁻¹, 伸长计两夹具间初始距离为 15mm。L/RF 和 F/R 比的影响也采用同样方法通过测试 RFL 性能来评判。

1.5 RFL 的动态力学性能

用 RDA 700 流变仪扭力进行 RFL 动态力学热分析, 扫描温度范围为 -100—+200℃, 振幅为 1%, 频率为 1Hz。-100—0℃ 时每 3℃(加热速度为 3.7℃·min⁻¹)测定一

次, 0—200℃ 时每 5℃(加热速度为 5.3℃·min⁻¹)测定一次, 所用试样与拉伸性能试样取自同一压片, 规格 50mm×10mm, 平均厚度 3mm。

1.6 RFL 配方对帘线性能的影响

采用 Diolen 1125T 聚酯和 Twaron 1001 芳纶纱线测试浸渍帘线性能, 这些纱线含有粘合活化剂, 因此只需用 RFL 浸渍就能很好地与橡胶粘合。聚酯纱线采用双层 1100d tex × 1Z435 × 2S435 捻·m⁻¹ 结构, 芳纶帘线采用 1680d tex × 1Z330 × 2S330 捻·m⁻¹ 结构。两种帘线均采用表 1 中 A₁, A₂ 和 C 配方的 RFL 浸渍, 浸渍条件如下:

聚酯: RFL(25%重量份), 120s—150℃—4.5N, 30s—240℃—22N, 30s—240℃—4.5N。

芳纶:RFL(25%重量份),120s—150 C—9N,90s—230 C—9N。

浸渍帘线在标准 NR 胶料中硫化并按 ASTM D4393—85 用剥离法在室温下测定其静态粘合性能。进一步用盘形疲劳(GBF)试验评价浸渍帘线的性能,以便了解周期性荷载下帘线的(压缩)疲劳行为。虽然在 ASTM D885—62 T 中有关于 GBF 的介绍,但是还未完全标准化。有关试样结构和尺寸的介绍出现较早^[8]。所有试验与粘合试验用同一胶料进行,试验频率为 40Hz,荷载情况如下:

聚酯:伸长 0%,压缩 20%,24h
伸长 15%,压缩 20%,2,4,6,8h

芳纶:伸长 2%,压缩 14%,36h

试验后将帘线从胶料基体中取出测试其残余强力。

2 结果与讨论

2.1 RFL 的硫化行为

研究 RFL 层的流变性能便可知其硫化行为,如图1所示,不含硫化剂的RFL硫化反应速度快。最终产物呈脆性,表明胶乳已被 RF 树脂交联。如果浸渍过程中帘线出现过硫化,那么也可能出现与上述过程相似的

情况。在这种情况下,由于RFL中可以使用的活性部位减少了,RFL与橡胶基质间的粘合便会下降。在RFL中加入硫化体系时,从焦烧和硫化行为可以看出(图1)带有明显的硫黄硫化特征。

图2和3反映的是L/RF和F/R比例对以前面介绍的RFL A₁配方为基础的不同RFL浸渍液硫化行为的影响。硫化行为指焦烧时间(*t*₂),90%硫化时间(*t*₉₀)和硫化速率指数(CRI),CRI定义为

$$CRI = M_H - M_L / (t_{90} - t_2)$$

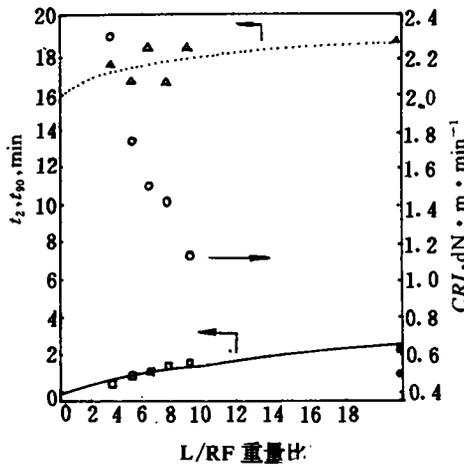


图2 L/RF重量比对含RFL的乙烯基吡啶橡胶标准层硫化行为的影响
□—*t*₂; △—*t*₉₀; ○—CRI

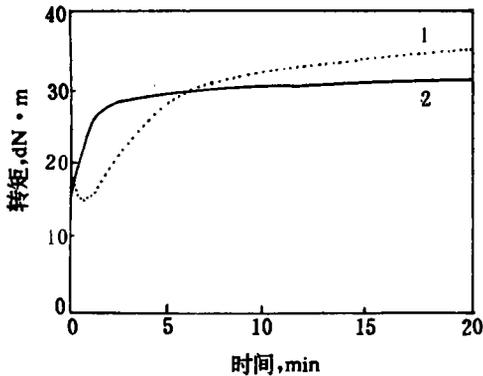


图1 含与不含硫化剂时RFL A₁的流变仪曲线

1—含硫化剂的RFL A₁; 2—不含硫化剂的RFL A₁

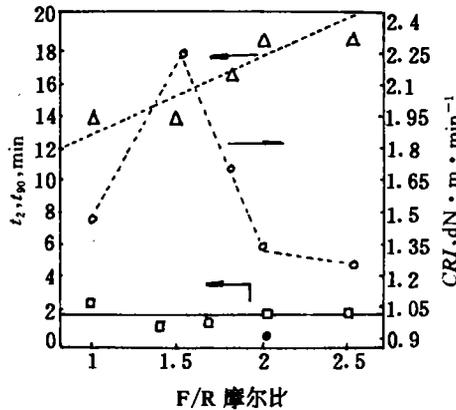


图3 F/R摩尔比对RFL硫化行为的影响
图注同图2

式中 M_H ——最大转矩;

M_L ——最小转矩。

图2显示, L/RF比增高时 CRI 迅速下降, 因为 t_2 和 t_{90} 基本不变, 所以这可归纳为最大转矩和最小转矩之间的差减少了。含同种硫化体系(立体图形)的纯乙烯基吡啶(VP)橡胶的硫化行为与 L/RF 比很高的 RFL 一致。从图3可见, 随着 F/R 比升高, t_2 保持在 1.5min 左右, 而 t_{90} 从 13min 增加到 19min。另一方面, F/R 比为 1.5 时 CRI 出现最大值, 这与树脂中间苯二酚和甲醛交联时的化学计量比相符。甲醛过量时, CRI 明显下降, 这不仅是因为 t_{90} 增大了, 还因为 M_L 也增大了。可见, 要获得高 RFL 硫化活性, 须采用 1.5 左右的低 L/FR 比。总之, 含硫化剂的 RFL 浸渍液的硫化行为似乎与橡胶完全相同。采用该硫化体系得到通常是轮胎配方的硫化时间, 但焦烧时间很短。

2.2 RFL 的拉伸性能

表1中 A_1 , B_1 和 B_2 3种配方的 RFL 浸渍液加与不加硫化剂时的应力-应变行为见图4。不加硫化剂时, 所得的 RFL 层很弱, 因为树脂和胶乳之间的相互作用很小, 甚至没

有。但是与橡胶相似, 在 RFL 中加入硫化剂明显提高了其定伸应力和拉伸强度, 配方 A_1 和 B_1 的扯断伸长率超过 200%。这些差别清楚地说明了硫化过程中硫化剂从橡胶向 RFL 扩散的重要性, 扩散不足对 RFL 层的物理性能有不良影响, 结果使复合材料受载荷时在这一层中出现粘合破坏。焦烧时间短、“流动粘度”(M_L) 高或采用过氧化物硫化体系的胶料易出现扩散不足现象。在上述3种情况下, 自由基或自由基齐聚物寿命短, 进入 RFL 层之前就在橡胶中终止了。

图5示出了以 RFL A_1 配方为基础的不同试样在 2% 应变下拉伸正割模量与 L/RF 和 F/R 比的关系。RFL A_1 变量配方在“硫化行为”部分已有介绍。所有 RFL 采用标准体系硫化。F/R 比恒定(1.7)时, 浸渍层定伸应力随胶乳用量增加而减小, 纯胶乳的定伸应力为 0.9MPa。恒定 L/RF 比而增加树脂中甲醛含量, 则浸渍层定伸应力增大。可以这样解释: 甲醛含量增加则树脂分子量和交联密度增高, 结果补强作用增大。在所测试的 F/R 比例上限范围内, 浸渍层定伸应力一直处于上升状态。但是, 可以预料在 F/R 比高到超过上限以后, 定伸应力最终将下降, 因为此时时间苯二酚百分含量相对来说太低。

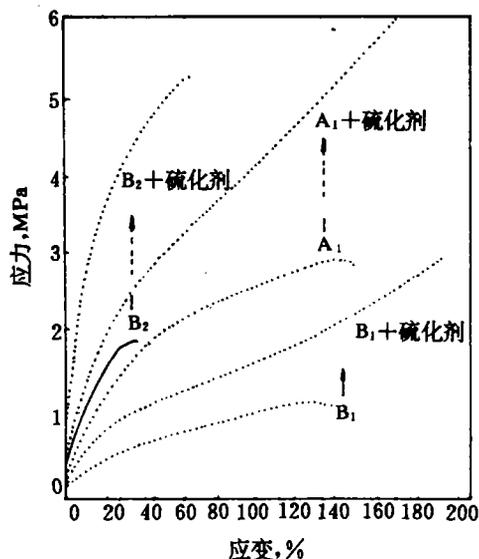


图4 标准硫化体系对几种 RFL 浸渍层应力-应变行为的影响

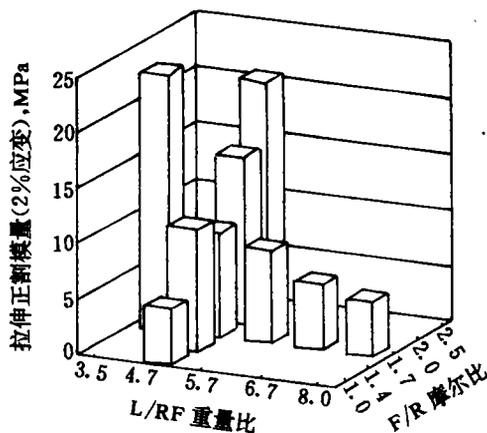


图5 RFL 浸渍层的拉伸模量与 L/RF 和 F/R 比的关系

除 F/R 和 L/RF 比对粘合有影响外, 初始碱的选择也会影响浸渍液的硫化并最终影响粘合行为。RF 缩合需要碱性环境, 而且如图6所示, 是选择氨水还是氢氧化钠对硫化后浸渍层性能的影响也有很大差别。

交联的甲醛较少。这两个因素作用的结果是网络结构增长少、柔性好, 这已被 RFL 的低定伸应力所认证。

2.3 RFL 的动态力学性能

动态力学分析(DMA)能提供粘弹材料形态学和力学性能方面的信息。虽然 DMA 已广泛应用于聚合物材料研究, 但至今很少见到有关该技术应用于 RFL 层研究的报道^[1-3]。图7和8示出了所研究的 RFL 层的复合模量 G^* 和损耗角正切 $\text{tg}\delta$ 与温度的函数关系。采用 Rahrig^[2] 的办法, 把 -40—30℃ 低温松弛记作 α -松弛; 高温松弛范围很

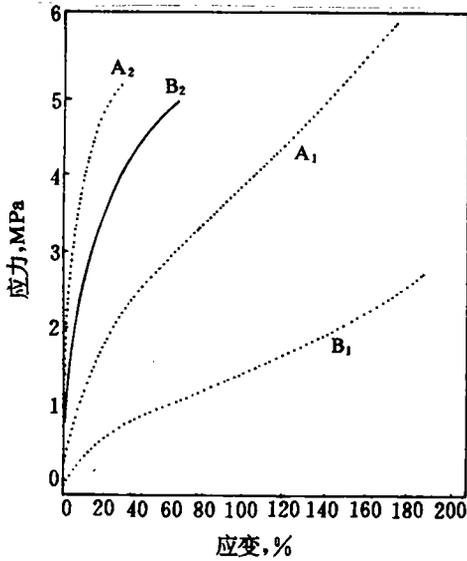
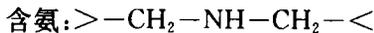


图6 碱的选择对 RFL 应力-应变性能的影响

RFL 浸渍层 2% 定伸应力为: A_2 70MPa; B_2 42MPa; A_1 10MPa; B_1 7MPa。在每组试样(A 或 B)中树脂和胶乳含量均相同, 差别只在于采用的碱的种类不同 (A_1 和 B_1 采用氨水, A_2 和 B_2 采用氢氧化钠)。采用氢氧化钠的配方浸渍层力学性能与采用氨水的配方相比, 定伸应力高, 而拉伸强度(曲线下的面积)和扯断伸长率低。如果如 C^{13} -NMR 结果所示^[9], 氨进入到树脂的网络结构中形成的是二亚甲基胺型交联, 而不是亚甲基型交联, 可以预料含氨的 RFL 定伸应力低:



由于每个交联键吸收两分子甲醛, 因此形成的键更有柔性。因为发生在间苯二酚分子间的链增长要消耗两倍的甲醛, 因此用于

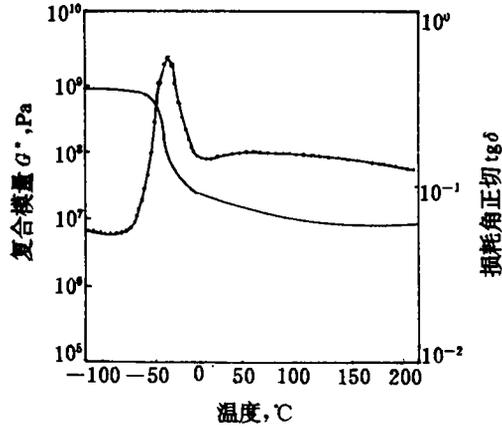


图7 RFL A_1 的 DMA 结果

(采用标准硫化体系)

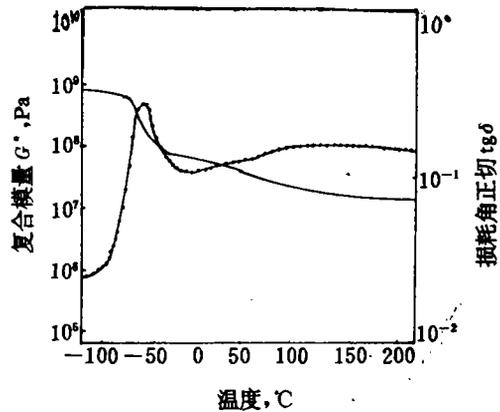


图8 RFL A_2 的 DMA 结果

(采用标准硫化体系)

宽,有时几乎看不出来,记作 α' -松弛。 α -松弛由VP三元聚合物分子运动引起,纯VP三元聚合物 T_g 约为 $-47\text{C}^{[10]}$ 。在发生 α' -松弛的温度范围内可望见到RF树脂相引起的分子运动。

图7和8所用试样是配方A₂和A₂的RFL树脂分别在有氨和氢氧化钠存在条件下缩聚所得。比较这两个图可以看出,采用氢氧化钠代替氨水后,在较高温度下, α -松弛幅度减小,而 α' -松弛更明显了。这些结果可用图9所示的RFL模型加以解释(图9,略)。RF树脂形成连续网络结构,VP聚合物分散其中形成明显的橡胶包含体,当VP粒子相互接触时,硫化剂能扩散到整个体系。RFL硫化时,不仅橡胶粒子发生交联,而且RF树脂和胶乳粒子间也会产生相互作用。从这一点上说,三元聚合物的分子运动受到树脂的限制,正如前面用拉伸性能结果解释的那样,树脂缩合时采用氢氧化钠会导致树脂网络硬度高得多,树脂越硬,对分子运动的限制作用就越大。0C以上时用氢氧化钠缩合的RFL的定伸应力高出约7倍,这也与拉伸性能测试结果相符。在60C以下时使用氢氧化钠缩合的RFL损耗角正切稍低,但在较高温度下又会上升。

为了说明不用硫化体系的影响,图10示出了RFL A₁在不用硫化体系的条件下硫化后的动态力学性能。与图7相比, α -松弛发生在较低的温度(-37C ,而不是 -34C),并且松弛幅度更大, α' -松弛也更明显,定伸应力低得多。这些结果与拉伸性能测试结果一致,说明树脂和VP聚合物之间的相互作用更弱。

2.4 RFL 配方对帘线性能的影响

众所周知,L/RF比对浸渍帘线粘合性能有很大影响。L/RF比过大时,复合材料或者因为活性树脂基团太少,在帘线/RFL界面上出现破坏;或者由于RFL层的力学强度低,在RFL内部出现内聚力破坏。另一方面,当

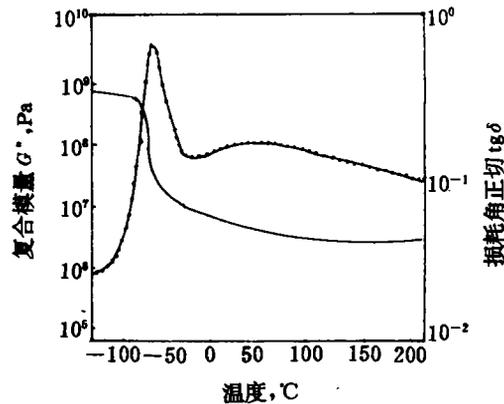


图10 RFL A₁的DMA结果

(未采用硫化体系)

树脂用量过大时(L/RF比过小),RFL/帘线粘合可能很充分,但RFL/橡胶界面会出现破坏。L/RF重量比为5—7时一般能获得最佳粘合。

在各种不同的F/R摩尔比下,发现比值为1.5—2.0时一般能获得最大粘合力。甲醛用量少时,树脂交联密度低,结果影响RFL的物理性能;甲醛用量大时,树脂分子量增大,阻碍了树脂向帘线表面的渗透。

表2列出了聚酯和芳纶帘线用不同RFL粘合剂浸渍后的性能。RFL组成对帘线性能似乎无明显影响。用RFL C和A₁浸渍过的聚酯和芳纶帘线的硬度均无差别,这与这些RFL的定伸应力特性相似是一致的。RFL A₂的定伸应力高,使帘线硬度,尤其是芳纶帘线硬度有实质性的提高。当3种浸渍液的L/RF及F/R比都相同时,通过以上各试验还不能得出粘合与RFL组成或定伸应力之间的关系式。

经RFL C和RFL A₁浸渍处理的聚酯和芳纶帘线(在胶块中)疲劳试验后的残余强力相同(表2),而用RFL A₂处理过的芳纶帘线疲劳试验后的残余强力比用RFL A₁和C处理的要低得多。在上述试验条件下,聚酯帘线的这一差别从统计学上来说并不明显。表3归纳了在更苛刻的试验条件下测得的浸渍聚

表2 RFL对浸渍帘线性能的影响

项 目	C	A ₁	A ₂
RFL 2%定伸应力,MPa	6.8	10	70
聚酯帘线			
浸渍量(重量),%	6.7	6.8	9.2
断裂强力,N	139	140	138
断裂伸长率,%	13.7	13.4	12.9
泰伯帘线硬度	0.42	0.40	0.53
粘合力 ¹⁾ ,N·(2cm) ⁻¹	300(60)	280(30)	300(60)
GBF ²⁾ (0/-20%,24h)%	90	91	87
芳纶帘线			
浸渍量(重量),%	7.2	8.3	6.2
断裂强力,N	513	504	505
断裂伸长率,%	5.2	5.1	5.1
泰伯帘线硬度	0.35	0.36	0.52
粘合力 ¹⁾ ,N·(2cm) ⁻¹	270(20)	300(60)	290(40)
GBF ²⁾ (+20%/-14%,36h),%	47	42	22

注:1)括号内数据代表剥离后帘线表面的覆胶率;

2)指未经试验的试样中的帘线。

酯帘线的 GBF 试验结果,这些结果表明,RFL A₂对聚酯帘线的疲劳性能也有不良影响。虽然残余强力绝对差异很小,但采用RFL A₂时试验后断裂的帘线(未参与计算平均值)根数增多,表明差异是很明显的。

虽然浸渍帘线表面高定伸应力的RFL A₂层厚仅10μm左右,但还是能对聚酯和芳纶帘线的疲劳性能产生不良影响。也许可以这样来解释:帘线外层单丝所受限制增加,导致压缩过程中单丝弯曲疲劳局部加重。当

表3 GBF试验后聚酯浸渍帘线残余强力

项 目	RFL A ₁	RFL A ₂
浸渍量(重量),%	12.3	9.7
断裂强力,N	137	137
断裂伸长率,%	14.0	13.8
泰伯帘线硬度	0.24	0.31
GBF*(+15%/-20%),%		
2h	86(1)	80(4)
4h	89(0)	76(1)
6h	88(0)	77(1)
8h	84(0)	80(3)

注:*括号内数据为试验后帘线断裂根数,试验帘线总数为6根。

RFL A₁或C应用于帘线时,由于RFL定伸应力低,负荷下帘线各单丝的相互移动更为方便,结果所受应力将更均匀地传递到帘线整体,于是对帘线损害减小。残余强力增高。另一种可能是,周期性的载荷导致较脆的RFL A₂层出现微小裂缝,它们在压缩负荷下使帘线单丝受到损害。

3 结论

本研究开发的试验程序是探索RFL粘合剂配方与性能关系的有力手段。据此,我们有可能进一步提高帘线-橡胶复合材料的长期物理性能。

流变性能研究显示,在硫化剂存在时,RFL粘合剂层的硫化是硫黄硫化机理起作用;在实际配方中,硫化剂可以从橡胶相向RFL中扩散。硫化大大提高了RFL的物理性能。RFL物理性能主要取决于胶乳与树脂之比(L/RF)、甲醛与间苯二酚之比(F/R)以及树脂缩合采用的碱的种类(即采用氨水还是氢氧化钠)。

硫化大大提高了RFL的物理性能这一事实强调了在橡胶焦烧时间内允许橡胶硫化剂向RFL中扩散的重要性。

动态力学热分析显示RFL粘合体系是一种两相材料,RF相与胶乳相之间有相当强的相互作用,树脂硬度越高对胶乳粒子的限制作用也越大,但工作状态下的损耗角正切基本不变。

当L/RF比和F/R比保持恒定时,浸渍帘线的拉伸性能和简单静态粘合性能都不受RFL定伸应力的影响。疲劳试验表明,采用氢氧化钠缩合的高定伸应力的RFL,浸渍帘线的残余强力下降。

参考文献(略)

译自美国“Rubber World”,210[6],
26—48(1994)