

纳米填料对芳纶纤维与天然橡胶粘合性能的影响

邹立¹, 罗鹏¹, 孙琰¹, 张振秀^{1*}, 陈刚², 王东彬²

(1. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 山东省芳纶纤维材料重点实验室, 山东 烟台 265001)

摘要: 研究纳米填料对芳纶纤维与天然橡胶(NR)粘合性能的影响。结果表明: 向间苯二酚-甲醛-胶乳(RFL)浸渍液中加入纳米填料(多壁碳纳米管和白炭黑)可以有效地提高芳纶纤维与NR之间的粘合性能; 采用加入气相法白炭黑或沉淀法白炭黑的RFL浸渍液处理后, 芳纶纤维与NR的粘合性能大幅提高, 其中气相法白炭黑对粘合性能提高效果更好; 芳纶纤维与NR的粘合性能随着气相法白炭黑用量的增大而提高。

关键词: 纳米填料; 多壁碳纳米管; 白炭黑; 芳纶纤维; 天然橡胶; 粘合性能; 间苯二酚-甲醛-胶乳浸渍液

中图分类号: TQ330.38⁺7/⁺9; TQ332

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)01-0017-06

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.01.0017



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

芳纶纤维是一种合成纤维, 具有很高的强度和模量, 其密度、收缩率、断裂伸长率和滞后损失小, 耐疲劳性能好^[1], 是理想的橡胶补强或增强材料^[2]。芳纶纤维在橡胶行业中用量较大, 可以将其制成短纤维掺入轮胎胎面胶和V带底胶等中起补强作用; 也可以制成帘布、帆布、线绳等作为骨架材料用于轮胎、输送带和胶管中。作为骨架材料, 芳纶纤维强度和模量高是优点, 但如其与胶料之间的粘合性能不佳则发挥不出本身优势, 因此提高芳纶纤维与胶料之间的粘合性能尤为重要。

然而, 芳纶纤维大分子链上有许多体积庞大的苯环, 酰胺键的活性因苯环的屏蔽效应难以展现出来, 其不能与其他原子或基团产生相互作用, 并且芳纶纤维的结晶度高达100%, 表面光滑, 缺乏活性基团, 极大地限制了其形成氢键的能力, 影响了芳纶纤维的界面粘合。目前, 芳纶纤维与橡胶粘合大多采用间苯二酚-甲醛-胶乳(RFL)浸渍液, 通过在RFL浸渍液中添加改性剂或增加芳纶纤维预处理或后处理工艺来配合RFL浸渍液使用以提高芳纶纤维与橡胶的粘合性能, 也可以通过改变橡胶配方来提高芳纶纤维与橡胶的粘合性

能^[3]。刘继涛等^[4]在RFL浸渍液中加入甲苯二异氰酸酯提高了芳纶帘线与橡胶的粘合效果。萨日娜等^[5-6]采用首先将改性剂多巴胺沉积在纤维表面增加机体的反应活性, 然后加入二次功能化单体进行纤维接枝反应, 之后再结合传统的RFL浸渍液浸渍处理的方法对对位芳纶纤维(PPTA)表面进行改性, 研究结果表明, 改性处理后PPTA与橡胶的粘合力比改性处理前提高了80%。闫智敬等^[7]研究了多巴胺改性芳纶纤维的表面情况及其与丁腈橡胶(NBR)的粘合性能, 结果显示改性后芳纶纤维与NBR具有较好的粘合效果。M. Shirazi等^[8]和于晓波等^[9]发现, 天然橡胶(NR)与丁苯橡胶或者环氧化天然橡胶并用后, 芳纶纤维的H抽出力增大, 与橡胶的粘合性能提高。

此外, 有研究者在改善纤维与橡胶的粘合界面方面做了大量工作。例如, W. B. Wenekes等^[10-11]发现纤维与橡胶的粘合界面主要由RFL浸渍层和向纤维表面扩散的橡胶组成, 因此通过提高粘合界面的模量可以达到提高纤维与橡胶粘合性能的效果; 纤维与橡胶的粘合机理——机械连接理论表明, 可以通过增大纤维表面的粗糙度以及改变纤维表面的形状来增大粘合表面积, 从而提高纤维与橡胶的粘合性能。

本工作在传统的异氰酸-环氧树脂溶液预处理与RFL浸渍液浸渍处理的基础上, 在RFL浸渍液中加入不同的纳米填料[多壁碳纳米管

基金项目: 山东省芳纶纤维材料重点实验室开放课题基金项目(2015KFKT03)

作者简介: 邹立(1995—), 男, 湖北黄冈人, 青岛科技大学在读硕士研究生, 主要从事纤维与高分子材料的粘合研究。

*通信联系人(zhangzhenxiu@qust.edu.cn)

(MWCNTs)和白炭黑],研究纳米填料对芳纶纤维与NR粘合性能的影响,以期达到在不改变生产工艺和NR配方的前提下提高纤维与NR粘合性能的目的。

1 实验

1.1 原材料

气相法白炭黑,牌号A380,赢创德固赛(中国)投资有限公司产品;沉淀法白炭黑,牌号165N,罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品;MWCNTs,牌号CM-95,韩国ILJIN Nanotech纳米科技有限公司产品;对位芳纶纤维,烟台泰和新材料股份有限公司产品;NR混炼胶,烟台泰和新材料股份有限公司提供;多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI),烟台万华化学集团股份有限公司产品;环氧树脂,上海长瀚贸易有限公司提供;丁吡胶乳,淄博张店东方化学股份有限公司产品;间苯二酚-甲醛(RF)树脂,克隆化工(苏州)有限公司产品;甲醛溶液(质量分数为0.37)、甲苯、氨水(质量分数为0.25)、去离子水、浓硫酸、浓硝酸等均为市售分析纯试剂。

1.2 主要设备和仪器

X(S)K-160型开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;XLB-400型平板硫化机,青岛亚东橡胶机有限公司产品;G-020型超声波清洗机,深圳市歌能清洗设备有限公司产品;TDZ4-WS型低速离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司产品;GT-7017型烘箱和AI-700S型万能试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;JSM-7500型扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社产品。

1.3 试样制备

1.3.1 MWCNTs的表面处理

分别配制 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸和硝酸溶液,将两种酸溶液以硝酸:硫酸体积比为3:1进行混合,得到混合酸溶液。称取0.3 g的MWCNTs加入到30 g混合酸溶液中,在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下搅拌并超声处理1 h,使用离心机离心分离,然后反复用去离子水冲洗处理后的MWCNTs,直至所得到的冲洗液呈中性,然后把所得MWCNTs烘干备用。

1.3.2 芳纶纤维的表面处理

1.3.2.1 PAPI-环氧树脂溶液一浴处理

按照PAPI:环氧树脂:甲苯质量比为

1:4:45配置溶液,混合均匀后,将芳纶纤维浸渍在溶液中,取出后放入烘箱,先在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘2 min,再在 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘2 min,完成预处理。

1.3.2.2 RFL浸渍液二浴处理

按照甲醛溶液:氨水:RF树脂:丁吡胶乳:去离子水质量比为1:1.02:1.25:20.13:22.08配制溶液,其熟化(10~13 h)完成后,将纳米填料分散在其中,得到所需RFL浸渍液。

将预处理后的芳纶纤维置于RFL浸渍液中,取出并放入烘箱内,先在 $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘2 min,再在 $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘2 min,使RFL浸渍层紧密地包覆在纤维表面,完成二浴浸渍处理。

1.3.3 粘合试样的制备

使用X(S)K-160型开炼机对混炼胶下片,根据模具模腔的尺寸裁制胶条,装入经过预热的模具中,将芳纶纤维嵌入胶条,再放置一根胶条,合上模具后置于XLB-400型平板硫化机上硫化,硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ MPa}\times 25\text{ min}$ 。芳纶纤维在橡胶中的包埋长度为1 cm。

因为在橡胶硫化过程中,芳纶帘线是人为拉直绷紧,只能保证同一组试验绷紧状态一致,因此每组试验均以1个空白样作为组内对照样。

1.4 测试分析

1.4.1 粘合性能测试

试样硫化完毕停放24 h后,按照GB/T 2942—2009《硫化橡胶与纤维帘线静态粘合强度的测定H抽出法》采用AI-700S型万能试验机进行粘合性能测试,拉伸速率为 $125\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$,测试6组试样并求取平均值。

1.4.2 SEM分析

采用SEM观察纤维表面结构与形貌,并使用附带的能谱分析仪分析粘合界面上的元素种类及含量。

2 结果与讨论

2.1 MWCNTs对粘合性能的影响

将4, 8, 12和24 mg经表面氧化处理的MWCNTs分散在100 mL的RFL浸渍液中,配制成MWCNTs改性的RFL浸渍液,将预处理的芳纶纤维分别置入上述改性RFL浸渍液中完成二浴浸渍处理,所得试样分别记为2[#]—5[#]试样,经未添加

MWCNTs的RFL浸渍液二浴浸渍处理的试样记为1[#]试样。RFL浸渍液中MWCNTs用量对芳纶纤维与NR粘合性能的影响如图1所示。

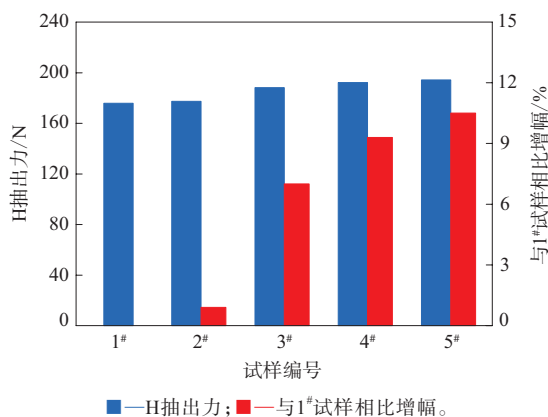


图1 MWCNTs用量对芳纶纤维与NR粘合性能的影响

从图1可以看出,随着RFL浸渍液中MWCNTs用量的增大,芳纶纤维与NR的H抽出力逐渐增大,当加入12 mg的MWCNTs时,H抽出力达到192.2 N,与RFL浸渍液中未添加MWCNTs的试样(1[#]试样)相比增幅达10%左右,但是继续增大RFL浸渍液中MWCNTs用量,芳纶纤维与NR的H抽出力增幅减缓。这可能是因为当在RFL浸渍液中加入少量的MWCNTs后,芳纶纤维表面形成的RFL浸渍层的表面粗糙度增大,导致粘合界面的表面积增大,从而使得芳纶纤维与NR的H抽出力增大;但当进一步增大MWCNTs用量,由于MWCNTs本身存在较难分散的问题,其在RFL浸渍液中呈不均匀分散,出现团聚现象,大的团聚颗粒在粘合界面中充当缺陷点,从而影响了粘合效果。综上所述,在100 mL的RFL浸渍液中加入10 mg左右的表面处理MWCNTs可以适当提高芳纶纤维与橡胶基体的粘合性能。

2.2 白炭黑对粘合性能的影响

相比于MWCNTs,白炭黑表面含有许多的硅醇基(—Si—OH),在溶液中具有较好的分散性,可以均匀地分散在RFL浸渍液中;另一方面,在间苯二酚-甲醛-白炭黑直粘法中,是将RF树脂与白炭黑通过共混的方法加入到橡胶中以提高橡胶与纤维的粘合性能,因此本研究通过向RFL浸渍液中加入白炭黑,利用RFL浸渍液中也含有RF树脂,模拟

水溶液中的间苯二酚-甲醛-白炭黑粘合体系,考察白炭黑品种和用量对芳纶纤维与NR粘合性能的影响。白炭黑品种和用量如表1所示,其对芳纶纤维与NR粘合性能的影响如图2所示。

表1 RFL浸渍液中白炭黑的品种和用量

试样编号	白炭黑品种	白炭黑用量 ¹⁾ /g
6 [#]		0
7 [#]	沉淀法白炭黑	1.0
8 [#]	沉淀法白炭黑	2.0
9 [#]	气相法白炭黑	0.5
10 [#]	气相法白炭黑	1.0
11 [#]	气相法白炭黑	1.5
12 [#]	气相法白炭黑	2.0

注:1) 100 mL的RFL浸渍液中用量。

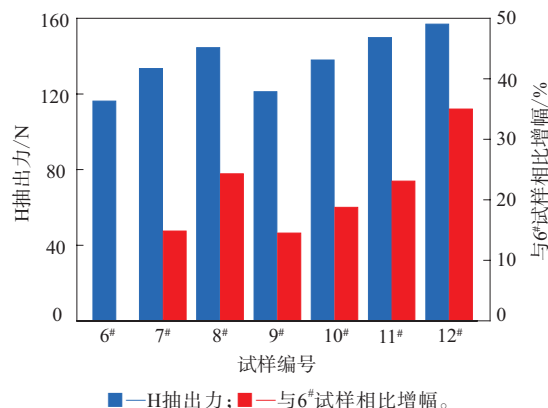


图2 白炭黑品种和用量对芳纶纤维与NR粘合性能的影响

从图2可以看出,当RFL浸渍液中白炭黑用量相同时,气相法白炭黑试样的H抽出力均比沉淀法白炭黑试样大,这可能是因为与沉淀法白炭黑相比,气相法白炭黑的粒径更小,分散均匀,而沉淀法白炭黑粒径更大,还可能有团聚现象,从机械连接理论看,质量相同的情况下,粒径小、分散性好的白炭黑会在芳纶纤维表面形成更多均匀、细小的突起,增大了粘合界面的表面积,从而提高了粘合性能。

从图2还可以看出,100 mL的RFL浸渍液中气相法白炭黑用量由0.5 g增大到2.0 g时,试样的H抽出力与未添加白炭黑的试样(6[#]试样)相比的增幅由14.5%增大到35.0%,进一步说明白炭黑的用量影响芳纶纤维与NR之间的粘合性能,且呈正相关性。这一方面是因为气相法白炭黑表面上酸性

的硅醇基可催化RFL浸渍层中RF树脂的进一步缩合,促进了RF树脂与界面层中橡胶分子链的交联;另一方面,酸性的硅醇基会延长粘合界面处橡胶分子链的焦烧时间,使胶料具有更长的流动时间,从而提高了NR对芳纶纤维表面的浸润性,同时橡胶中的硫化剂和促进剂向粘合界面扩散,硫化初始,RFL浸渍层中的胶乳相和橡胶基体便开始形成共硫化,协调了硫化反应和粘合反应,增大了粘合界面处的模量和定伸应力。

2.3 芳纶纤维与橡胶的界面粘合分析

由于复合材料的组成比较复杂且纤维表面处理方法以及材料成型方法不同,单一理论并不能很好地解释芳纶纤维与橡胶之间的粘机理,由此派生出来的化学键理论、机械连接理论、物理吸附理论、浸润理论、扩散理论等也存在着各自的局限性。

传统的芳纶纤维表面处理方法为异氰酸酯-环氧树脂溶液预处理(一浴处理)和RFL浸渍处理(二浴处理)。一浴处理的目的在于活化纤维表

面,溶液中的异氰酸酯、环氧树脂会与纤维表面基团发生化学反应或聚生成聚氨酯,增大纤维表面的粗糙度和活性基团的数量。二浴处理一方面RFL浸渍层中RF树脂上的羟甲基可以通过极性或氢键与一浴处理层形成相互作用;另一方面,胶乳相对橡胶基体中的硫化剂和促进剂具有很高的溶解性,硫化过程中橡胶分子链、硫化剂和促进剂向粘合界面扩散,并与胶乳相发生共硫化,或者与纤维表面形成机械互锁作用。

本工作采用SEM观察粘合性能测试前后芳纶纤维的表面形貌,结果分别如图3和4所示,并使用能谱分析仪分析粘合性能测试后纤维表面的元素种类和数量,结果如表2所示。

从图3(a)可以看出,未经处理的芳纶纤维表面光滑,并且集束性很差。从图3(b)和(c)可以看出:经过一浴和二浴处理后,纤维束中的单根纤维紧密地粘附在一起,纤维的集束性显著提高,并且纤维表面出现了许多沟槽;经加入气相法白炭黑的RFL浸渍液处理的芳纶纤维的表面形貌与经未

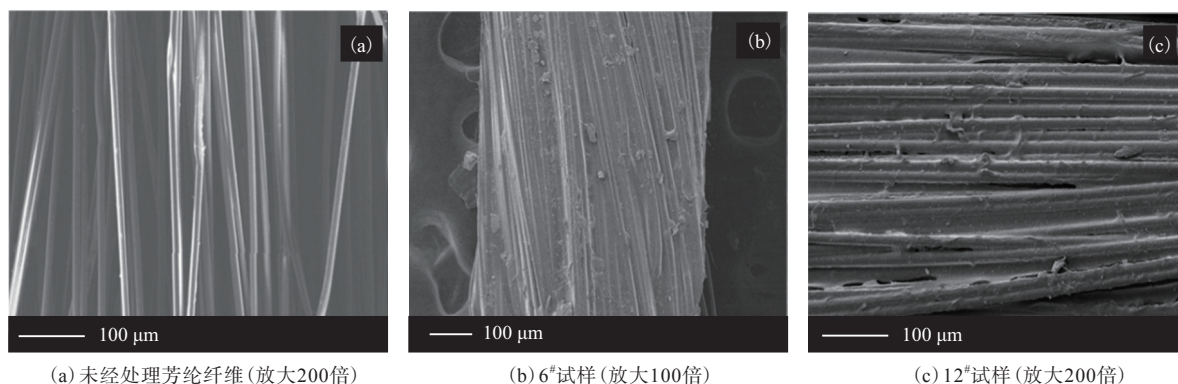


图3 粘合性能测试前芳纶纤维表面的SEM照片

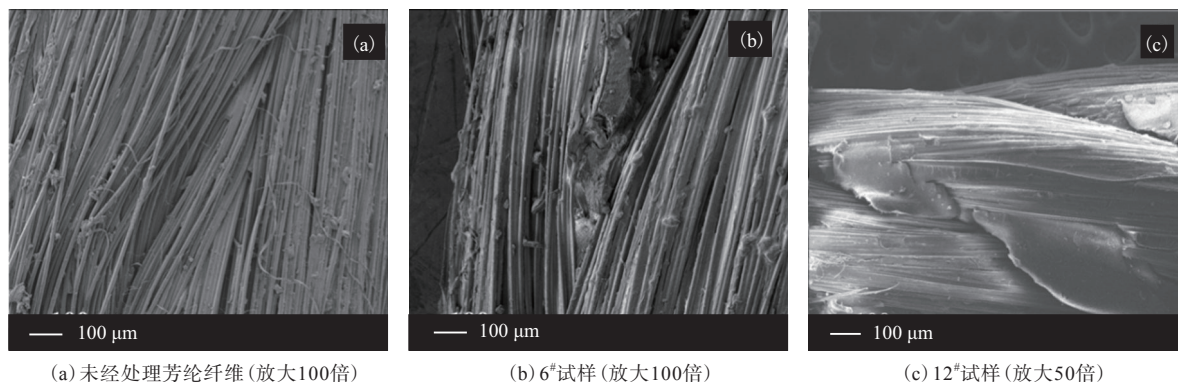


图4 粘合性能测试后芳纶纤维表面的SEM照片

表2 粘合性能测试后芳纶纤维表面元素质量分数

试样编号	碳	氧	硫	锌
6 [#]	0.715 2	0.267 4	0.000 1	0.000 5
7 [#]	0.801 7	0.154 1	0.005 2	0.009 9
8 [#]	0.727 6	0.248 1	0.001 1	0.007 6
9 [#]	0.724 3	0.254 6	0.001 2	0.002 7
10 [#]	0.683 1	0.212 2	0.000 5	0.016 9

加入气相法白炭黑的RFL浸渍液处理的芳纶纤维没有明显区别。

从图4可以看出:粘合性能测试后,未经处理的芳纶纤维表面粘附有很少的橡胶,经未加入气相法白炭黑的RFL浸渍液处理后的芳纶纤维表面粘附的橡胶有所增多,但总体含量依然较小,且多分布在纤维交叉处;经加入气相法白炭黑的RFL浸渍液处理的芳纶纤维表面粘附橡胶的量与经未加入气相法白炭黑的RFL浸渍液处理的芳纶纤维相比几乎没有变化,所粘附的橡胶均分布在纤维交叉处。以上结果表明,向RFL浸渍液中加入气相法白炭黑后,芳纶纤维与NR之间的粘合机理以机械互锁或扩散的物理相互作用为主,以界面化学反应形成的化学相互作用为辅。

从表2可以看出,粘合性能测试后,经加入不同用量的气相法白炭黑的RFL浸渍液处理的芳纶纤维表面上的硫、锌元素的含量均比经未加入气相法白炭黑的RFL浸渍液处理的试样大,但随气相法白炭黑用量变化而变化的规律性不强,这也进一步验证了向RFL浸渍液中加入气相法白炭黑后,芳纶纤维与NR之间主要发生物理粘合。

向RFL浸渍液中加入气相法白炭黑后,芳纶纤维与NR之间的粘合性能显著提高,通过对粘合界面进行分析,芳纶纤维与NR之间的粘合机理如下。

(1)使用异氰酸酯-环氧树脂的一浴处理芳纶纤维后,芳纶纤维表面的粗糙度增大和活性基团数量增多,提高了芳纶纤维表面与RFL浸渍层之间的相互作用。经过二浴处理后,浸渍层紧密地包覆在纤维表面,极大地提高了芳纶纤维的集束性,并且在纤维表面形成了沟槽,增大了纤维与橡胶基体之间的相互作用面积。

(2)在硫化粘合过程中,RFL浸渍层中含有的气相法白炭黑会延长界面处橡胶的焦烧时间,使橡胶在界面处可以长时间流动,能够更加充分地

润湿纤维表面,并且在硫化后形成了机械互锁作用。RFL浸渍液中的胶乳相对橡胶基体中的硫化剂和促进剂具有很高的溶解性,可以在一定程度上提高粘合界面层的硫化程度。

3 结论

(1)MWCNTs经过混合酸处理后以一定的比例加入到RFL浸渍液中对芳纶纤维进行处理,可以提高芳纶纤维与NR之间的粘合性能,并且随着MWCNTs用量的增大,芳纶纤维与NR之间的粘合性能提高。

(2)采用加入气相法白炭黑或沉淀法白炭黑的RFL浸渍液处理芳纶纤维,可显著提高芳纶纤维与NR的粘合性能,其中气相法白炭黑效果更显著。

(3)气相法白炭黑提高芳纶纤维与NR的粘合性能的机理在于:RFL浸渍层中的气相法白炭黑可以延长界面处橡胶的焦烧时间,使橡胶在界面处可以较长时间的流动,从而更加充分地润湿纤维表面,并且在硫化后形成机械互锁作用;界面层所发生的胶乳相和橡胶基体之间的共硫化只起到辅助粘合的作用。

参考文献:

- [1] Yang H H. Kevlar aramid fiber[M]. New York: J. Wiley, 1993.
- [2] 秦颖,吕展飞,董月,等.高混芳纶纤维对三元乙丙橡胶性能的影响[J].橡胶工业,2018,65(3):250-257.
- [3] 高称意.纤维骨架材料技术讲座 第6讲 纤维骨架材料的制造技术(续完)[J].橡胶工业,2002,49(1):57-62.
- [4] 刘继涛,高亚英,张庆,等. RFL体系中加入TDI对芳纶帘线粘合效果的影响[J].中国纺织大学学报,2000,26(4):82-84.
- [5] 萨日娜,王文才,王磊,等.对位芳纶纤维的表面修饰及其与橡胶粘合性能的研究[J].橡胶科技,2018,16(6):10-18.
- [6] 李源,萨日娜,严岩,等.对位芳纶纤维的多巴胺仿生修饰及硅烷偶联剂二次功能化[J].橡胶工业,2016,63(1):5-12.
- [7] 闫智敬,马少华,付坤,等.芳纶表面改性及其与丁腈橡胶复合材料的性能研究[J].材料导报,2016,30(20):116-121.
- [8] Shirazi M, de Rooij M B, Talma A G, et al. Adhesion of RFL-coated Aramid Fibres to Elastomers: The Role of Elastomer-Latex Compatibility[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2013,27(9):1048-1057.
- [9] 于晓波,董彬,刘畅,等.环氧化天然橡胶和偶联剂Si69对芳纶帘线与天然橡胶粘合性能的影响[J].橡胶工业,2015,62(5):298-300.
- [10] Wennekes W B. Adhesion of RFL-treated Cords to Rubber: New Insights into Interfacial Phenomena[D]. Enschede, Netherlands:

University of Twente, 2008.

[11] Wennekes W B, Noordermeer J W M, Datta R N. Mechanistic Investigations into the Adhesion between RFL-treated Cords and

Rubber. Part I: The Influence of Rubber Curatives[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2007, 80 (4): 545-564.

收稿日期: 2019-07-04

Effect of Nano-fillers on Adhesion of Aramid Fiber to NR

ZOU Li¹, LUO Peng¹, SUN Yan¹, ZHANG Zhenxiu¹, CHEN Gang², WANG Dongbin²

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Shandong Provincial Key Laboratory for Aramid Fibers and Composites Materials, Yantai 265001, China)

Abstract: The effect of nano-fillers on the adhesion between aramid fiber and natural rubber (NR) was studied. The results showed that the adhesion property was effectively improved by adding nano-fillers (multi-walled carbon nanotubes and silica) into resorcin-formaldehyde-latex (RFL) impregnating solution, particularly, by adding fumed silica or precipitated silica. It was found that the effect of fumed silica was better and the adhesion property increased with the increase of its addition level.

Key words: nano-fillers; multi-walled carbon nanotubes; silica; aramid fiber; NR; adhesion; RFL impregnating solution

优科豪马推出两款新冬季轮胎 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2019年10月1日报道如下。

优科豪马轮胎公司推出两款新冬季轮胎: iceGuard iG53和iceGuard G075, 如图1所示。



图1 iceGuard iG53(左)和iceGuard G075轮胎

优科豪马消费品规划高级经理Bob Abram称: “这两款轮胎都是优质的冬季轮胎, 非常适合最恶劣的结冰路况。”

“除了提供卓越的冰雪路面牵引力和全方位性能外, iceGuard iG53和iceGuard G075轮胎还具有其他优点, 如燃油效率高、胎面寿命长和驾乘安静。”

iceGuard iG53轮胎专为轿车和小型货车设

计, 拥有355.6~457.2 mm (14~18英寸) 共32个规格。

iceGuard G075轮胎适合跨界车和运动功能车辆, 拥有406.4~508.0 mm (16~20英寸) 共37个规格。

优科豪马称iceGuard iG53和iceGuard G075轮胎非常先进, 因为其新的定向胎面花纹增大了轮胎的接地面积, 使其与冰雪路面的界面效应最大化, 所以在严酷的冬季天气下能够紧抓路面。胎面花纹采用锯齿状主花纹沟和过渡花纹沟、宽中心花纹块、微型对角线花纹沟和三维三重刀槽花纹。

此外, iceGuard iG53轮胎采用了优科豪马新的可吸水胎面胶, 通过使轮胎与冰而不是水接触, 降低了在结冰路面上发生微滑水的风险。

iceGuard G075轮胎采用高密度增强胶料, 使得胎面花纹块更加稳固, 优化了与路面的接触, 使其更加耐磨, 且磨耗更均匀。

两款轮胎的燃油效率提高, 这得益于新开发的低生热的胎面基部胶, 该胶料增大了刚性并有助于降低滚动阻力。

(马 晓摘译 吴秀兰校)