

橡胶-织物帘线粘合的静态和动态评价

N. A. Darwish *et al.* 著 曾泽新译 涂学忠校

摘要 使用两种天然橡胶胶料和用于聚酯和尼龙-66帘线的两种浸渍液,对橡胶-帘线体系的静态和动态粘合疲劳进行了比较,其它变量是热处理的温度和时间。静态和动态粘合疲劳的相关性出乎意料地差,表明如果增强的橡胶在动态下使用,则在进行静态粘合测量时应同时进行粘合疲劳试验。

织物帘线和橡胶之间的粘合是橡胶工业一个极重要的问题。这方面已由 Takeyama 和 Matsui^[1], Renner 和 Langenthal^[2] 以及 Darwish^[3] 进行了详述,许多作者讨论了帘线和橡胶之间在静态条件下的粘合,但考虑动态条件下帘线和橡胶之间粘合的文献却发表的极少。

Lyengar^[4] 测量了尼龙帘线与天然橡胶胶料(NR)的静态和动态粘合。他使用了普通的间甲胶乳(RFL)体系。静态测量采用了H-抽出试验,而动态粘合疲劳试验采用了动态剪切粘合试验(DSA)和 Scott 屈挠试验。他得出这样的结论:焦烧时间长的天然橡胶胶料具有良好的粘合性能;只要胶料的焦烧时间足够长,胶料中高极性材料就能增进粘合。

De Jong^[5] 讨论了用聚酯帘线增强的氯丁橡胶胶料在拉伸下的弯曲。他断定,弯曲半径越小,至疲劳破坏的时间越短。他还进行了圆盘压缩疲劳试验,推断出浸渍配方对压缩疲劳试验后复合物剩余强度有影响。当进行出现压缩和生热的 Mallory 管试验时,他得出结论:加捻系数和增强材料类型是主要参数。另一方面,在 Mallory 管测试中,粘合水平和浸渍方式并不特别重要。生热也起一定作用。Brodsky^[6] 试图用H-抽出试验测定粘合疲劳,但结果相当分散,因而断定H-抽出试验不适于橡胶-帘线的动态粘合试验,他提出另一种在静态和动态条件下测试帘线与橡胶粘合的测试方法,叫作三根帘线剪切粘合试验(TCSA)。

在我们以前的工作中^[7,8],研究了尼龙-66和聚酯帘线与两种天然橡胶胶料的静态粘合。在本文中,特别注意了热处理条件对帘线-橡胶复合物的静态和动态疲劳粘合的影响,还讨论了静态和动态粘合之间的相关性。

1 试验

1.1 材料

1.1.1 天然橡胶胶料

制备了两种相近似的胶料 R-1 和 R-2,将粘合增进剂间苯二酚/六亚甲基四胺加入胶料 R-2 中,以增进帘线-橡胶的粘合。胶料配方和硫化条件列于表 1。

1.1.2 织物帘线

本研究使用的帘线为 ICI 公司的 140tex/2 尼龙-66 和 ENKA 公司的 110tex / 2 聚酯帘线。

1.2 浸渍液

使用橡胶工业通常用的两种浸渍液处理测试的织物帘线。

1.2.1 间苯二酚甲醛胶乳

RFL-1 是苯乙烯-丁二烯及乙烯基吡啶三元共聚物。

1.2.2 一步浸渍

RFL-2 是一步浸渍法的溶液。在一步浸渍法中,一次浸渍的材料包括以间苯二酚和对-氯苯酚与甲醛的共聚树脂为基础的活性材料以及 RFL。这种浸渍液专用于聚酯帘线浸渍工艺。

帘线在浸渍液中浸渍后,分别在160,

表 1 天然橡胶胶料配方 重量份

胶 料	R-1	R-2
天然橡胶	100	100
炭黑	45	45
氧化锌	5	5
操作油	5	5
硫化体系	4	3.4
稳定剂	2	2
硬脂酸	2	2
粘合增进剂 ¹⁾	—	3.2
硫化条件,℃×min	155×6	155×8

注:1)间苯二酚/六亚甲基四胺。

180 和 220℃下干燥不同时间。

1.3 各种粘合试验方法

1.3.1 静态粘合 H-抽出试验

使用一种能硫化 60 个 H 型试样的硫化模将织物帘线与胶料硫化粘合。用 Zwick 1441 拉力试验机测试粘合强度,拉伸速度为 150mm·min⁻¹,帘线的嵌埋长度为 6.3mm。在室温和 90℃下测定了帘线与胶料 R-1 和 R-2 分离需要的力。平行测定次数为 12 次。

1.3.2 德墨西亚动态粘合疲劳试验

这项试验也使用 H-抽出试样。试样置于两个夹头之间,上夹头与已知特性的弹簧相连,而下夹头与可以调节周期负荷的偏心驱动轮连接。出现粘合疲劳损坏时,自动停止计数。疲劳试验速度为 300r·min⁻¹。

1.3.3 Bartha 动态粘合疲劳试验

本试验使用的试样是一种直径 19.5mm、长 155mm 的实心胶棒。将 20 根平行于棒轴的帘线试样嵌埋于胶棒中,且每根帘线离胶棒表面距离相等。将试样置于疲劳试验机上,并将外曲率半径调整至 8cm,进行疲劳试验。疲劳试验机围绕试样的轴旋转,试验帘线受到周期的压缩和拉伸。当力下降到最初施于试样的力的 70% 以下时,旋转自动停止。这时帘线部分分离。

2 测试结果评估

通过用大家所熟悉的“ANOVA”偏差分析的统计方法评估各种因素对测试结果的影

响^[9]。采用 ANOVA 方法,人们便能确定某一个或某几个因素对测试结果是否有重大影响。在我们研究的过程中,研究了两个因素或三个因素的影响,因此,采用了双变量和三变量 ANOVA 方法,在不同的预定点进行了测量,每一个点代表相关因素水平的综合结果。在每一预定点进行 5,10 或 12 次平行实验,计算它们的平均值和标准偏差。用 PC 计算机程序根据平均值制出 ANOVA 表。然后根据标准偏差估算出相关测试方法的标准误差。计算出 F-统计值与在 95% 置信水平的 F-临界值进行了比较。在此情况下,当计算值超过临界值时,便可以推断,相关因素对结果有重大影响,否则,我们将得出相反的结论。在作正判断的情况下,通过比较在不同因素水平下计算的平均值,对趋势进行了分析。

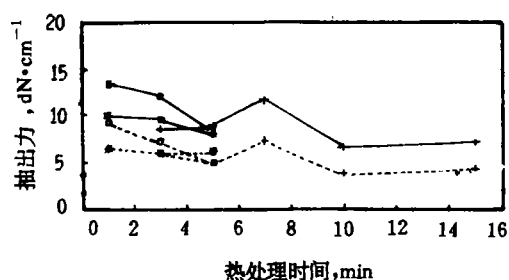
3 结果与讨论

3.1 静态粘合

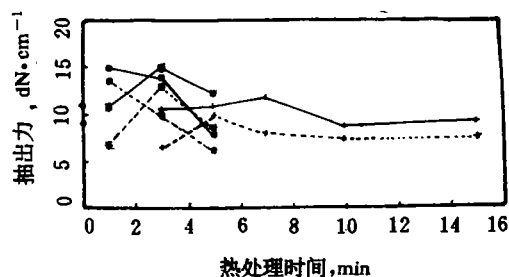
为比较静态和动态粘合,制备了橡胶-帘线体系并进行了静态和动态试验。静态粘合试验结果的一例示于图 1。试样中尼龙-66 帘线用通用间甲胶乳溶液(RFL-1)浸渍后,与 NR 胶料 R-1 和 R-2 粘合。图 1 示出了热处理时间的影响。根据我们的预计,浸渍工艺使帘线的粘合水平超过了未浸渍的帘线。在室温和 90℃下,测得的结果趋势相近,但在 90℃下的粘合水平较低。测试结果表明,热处理时间短能获得较高的粘合水平;延长处理时间,粘合水平降低。

从图 2 所示用 RFL-1 粘合剂体系处理后与 NR 粘合的聚酯帘线的试验发现,聚酯帘线需要用比尼龙-66 帘线更苛刻的条件热处理才能获得最佳静态粘合。与尼龙帘线一样,浸渍的聚酯帘线的粘合值比未浸渍的高。

采用普通浸渍液(RFL-1)浸渍,R-2 胶料中的粘合增进剂大大增进了胶料与尼龙-66 帘线的粘合,而 R-2 胶料与聚酯帘线的粘合水平与 R-1 胶料相比,却没有任何改善。



A



B

图1 热处理时间对经 RFL-1 浸渍液浸渍的尼龙-66 帘线与 R-1 和 R-2 胶料的粘合力的影响

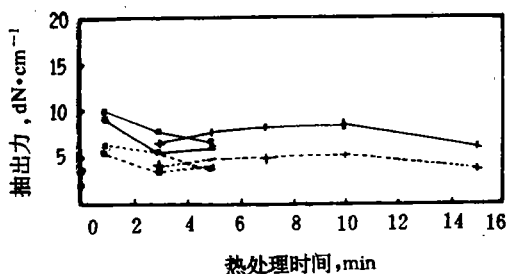
胶料的粘合力的影响

+- 热处理温度为 160°C; * — 热处理温度为 180°C;
□ — 热处理温度为 220°C; — 试验温度为室温;
--- 试验温度为 90°C; A—R-1 胶料; B—R-2 胶料;
· — 未浸渍的帘线; 图2—4 同

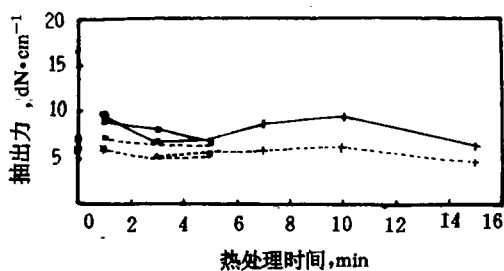
(图中纵坐标原文如此,下同——编者注)

表2列出了用RFL-1浸渍液处理过的尼龙-66和聚酯帘线的粘合统计分析。尼龙-66帘线的粘合水平比聚酯帘线的高。图3说明热处理时间对用一步浸渍(浸渍液RFL-2)的聚酯帘线粘合值的影响。由此可以得出结论:与普通浸渍液RFL-1相比,为聚酯帘线专门开发的RFL-2的粘合值稍有改善,但在统计上这一改善很有意义,参见图1和2。另一方面,正如以后将看到的,它们在动态粘合疲劳方面有明显的区别。

用一步浸渍液处理尼龙-66,结果表明,含有粘合增进剂的R-2胶料的粘合水平仅比R-1稍有改善,然而在帘线未浸渍和未处理时与R-2的粘合水平却有很大提高,参见图4。对用RFL-2浸渍液处理的帘线的统计

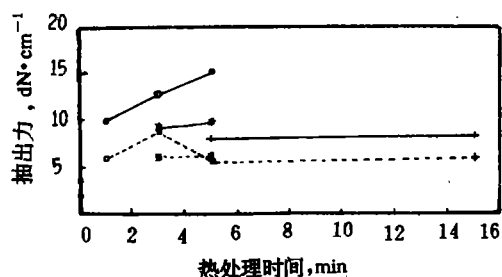


A

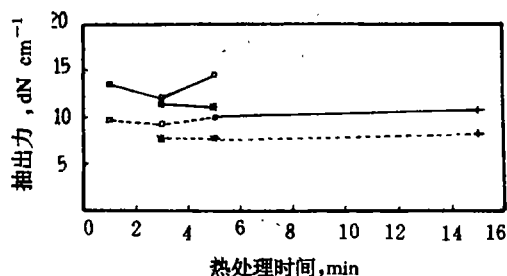


B

图2 热处理时间对经 RFL-1 浸渍液浸渍的聚酯帘线与 R-1 和 R-2 胶料粘合力的影响



A



B

图3 热处理时间对经 RFL-2 浸渍液浸渍的聚酯帘线与 R-1 和 R-2 胶料粘合力的影响
分析(参见表3)表明,在任何情况下其粘合水平都高于用RFL-1浸渍液处理的帘线。

表 2 用 RFL-1 浸渍液浸渍的尼龙-66 和聚酯帘线
在室温下抽出力测量值的统计分析

来源	自由度	偏差	F-统计值	F-临界值
因素 A	1	82.4	119.8	3.86
因素 C	11	9.2	13.4	1.81
纯误差	576	0.7	—	—
因素 A: 帘线类型				
因素 B: 胶料类型				
因素 C: 热处理条件				
在不同水平下各因素的平均值				
来源	水平	平均值 dN · cm ⁻¹	总平均值	
A	1 尼龙-66 帘线	10.2	8.9	
	2 聚酯帘线	7.6		
B	1 R-1	8.1	8.9	
	2 R-2	9.6		
C	1 未浸胶帘线	6.5	8.9	
	2 160℃×3mnin	8.2		
	3 160℃×5mnin	8.7		
	4 160℃×7mnin	10.1		
	5 160℃×10mnin	8.4		
	6 160℃×15mnin	7.3		
	7 180℃×1mnin	10.0		
	8 180℃×3mnin	9.4		
	9 180℃×5mnin	8.4		
	10 220℃×1mnin	11.8		
	11 220℃×3mnin	10.5		
	12 220℃×5mnin	7.5		

RFL-2 浸渍液的粘合水平总平均值比 RFL-1 浸渍液约高 22%。

3.2 动态粘合疲劳

3.2.1 德墨西亚屈挠疲劳试验

为评价这个试验是否可行,用不同水平的预应力(波动范围为±0.2dN)进行了一系列的初步试验。预应力分别为静态抽出力 的 20%,40%,60%,80%和 100%。正如所预料的,在低预应力下,未发生破坏,而在高预应力下发生破坏,但是,与早期的发现一样^[6],结果相当分散。我们的初步结果清楚地表明,使用德墨西亚试验机,要获得重现的结果,如果不是不可能的话,也是相当困难的。

3.2.2 Bartha 动态粘合疲劳试验

试图用另一种现有仪器,即 Bartha 动态疲劳试验仪进行试验。

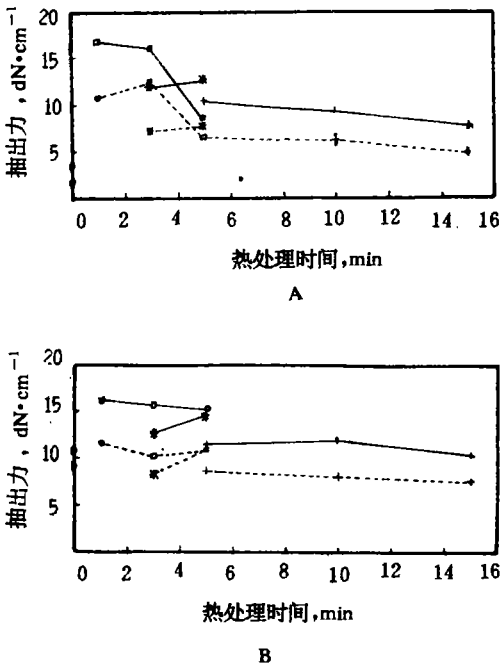


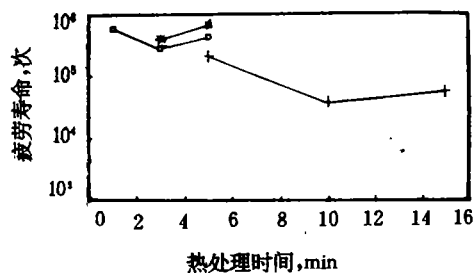
图 4 热处理时间对经 RFL-2 浸渍液浸渍的尼龙-66 帘线与 R-1 和 R-2 胶料粘合力影响

表 3 用 RFL-2 浸渍液处理的尼龙-66 和聚酯帘线在室温下抽出力测量值的统计分析

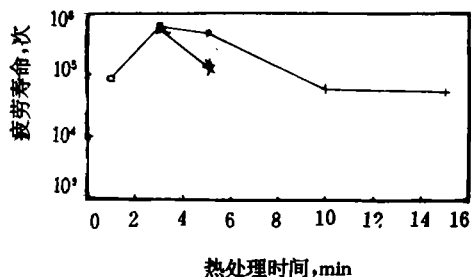
来源	自由度	偏差	F-统计值	F-临界值
因素 A	1	22.3	17.4	3.87
因素 B	1	34.6	27.0	3.87
因素 C	7	28.4	22.2	2.04
纯误差	384	1.3	—	—
因素 A: 帘线类型				
因素 B: 胶料类型				
因素 C: 热处理条件				
在不同水平下的因素平均值				
来源	水平	平均值 dN · cm ⁻¹	总平均值	
A	1 尼龙-66 帘线	12.2	11.4	
	2 聚酯帘线	10.5		
B	1 R-1	10.3	11.4	
	2 R-2	12.4		
C	1 未浸渍帘线	6.5	11.4	
	2 160℃×5min	10.0		
	3 160℃×15min	9.3		
	4 180℃×3min	11.4		
	5 180℃×5min	12.1		
	6 220℃×1min	14.1		
	7 220℃×3min	14.2		
	8 220℃×5min	13.4		

尼龙-66 和聚酯帘线在 RFL-1 和 RFL-2 两种粘合剂体系中浸渍,采用不同的温度和不同的时间进行热处理。这些浸渍后的帘线用两种天然橡胶胶料制作成 Bartha 试样。

分别用两种粘合剂体系浸渍的尼龙-66 和聚酯帘线制成的试样,经 Bartha 动态试验测得的结果如图 5、6、7 和 8 所示。这些图表明热处理条件对疲劳寿命有明显的影响。胶料 R-1 中未浸渍(未热处理)的尼龙-66 和聚酯帘线的疲劳寿命相近似,分别为 3700 和 3500 次。在 R-2 胶料中用了粘合增进剂,使疲劳寿命获得明显的改善,分别达到 9000 和 16000 次。正如所预料的,浸渍进一步提高了帘线的疲劳寿命。对于尼龙-66,热处理时间短(1—5min),获得的结果较好,RFL-2 比 RFL-1 更好。相反,R-2 胶料中添加粘合增进



A



B

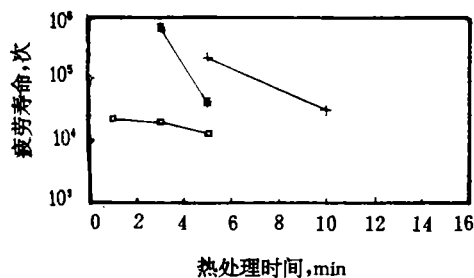
图6 热处理条件对经 RFL-2 浸渍液浸渍的
尼龙-66 帘线与 R-1 和 R-2 胶料粘合
疲劳寿命的影响

剂的效果较小,见图 5 和 6。

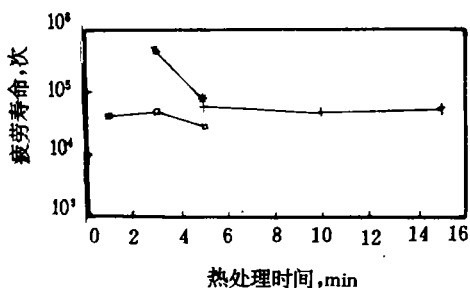
就聚酯帘线而言,用 RFL-1 浸渍的帘线粘合疲劳寿命差,与胶料 R-1 粘合的疲劳寿命仅 4500 次,见图 7。但是,我们必须注意到,浸渍液 RFL-1 不是为聚酯帘线设计的。如果胶料中有 R-2 所含的粘合增进剂,则疲劳寿命提高两个数量级,平均疲劳寿命约为 30 万次,如图 7 所示。这个数值与尼龙-66 获得的最好结果相近似(参见图 5 和 6),它表明,聚酯帘线即使用普通的 RFL-1 浸渍液浸渍,适当地设计胶料也能获得优异的粘合性能,如果尼龙-66 和聚酯帘线用 RFL-2 粘合剂体系处理,人们从图 6 和 8 以及统计分析中可以看到两种帘线良好的疲劳寿命。分别用 RFL-1 和 RFL-2 浸渍液处理的帘线结果见表 4 和 5。

3.3 静态与动态粘合的相关性

尼龙-66 和聚酯帘线的静态和动态粘合测试结果之间的相关性分别示于图 9 和 10。



A



B

图5 热处理条件对经 RFL-1 浸渍液浸渍的
尼龙-66 帘线与 R-1 和 R-2 胶料粘合
疲劳寿命的影响

十—热处理温度为 160℃; *—热处理温度为 180℃;

□—热处理温度为 220℃; ·—未浸渍帘线;

A—R-1 胶料; B—R-2 胶料; 图 6—8 同

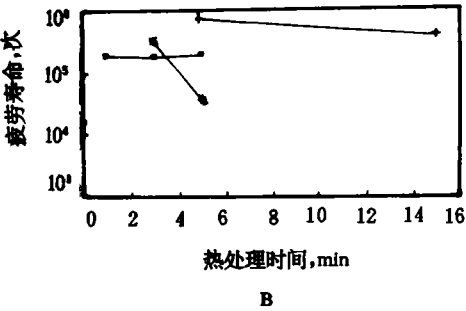
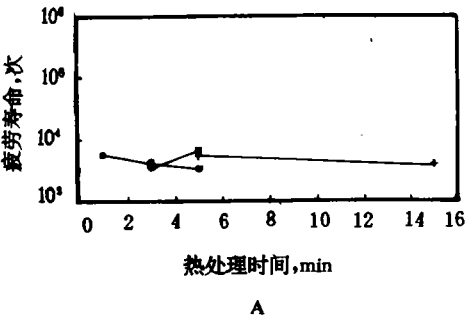


图7 热处理条件对经RFL-1浸渍液浸渍的聚酯帘线与R-1和R-2胶料粘合疲劳寿命的影响

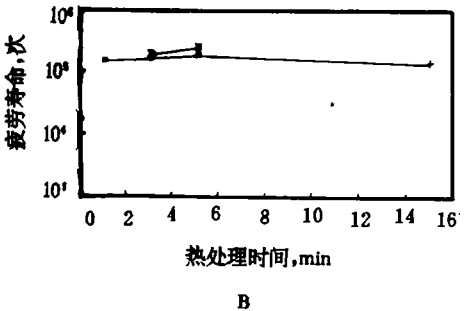
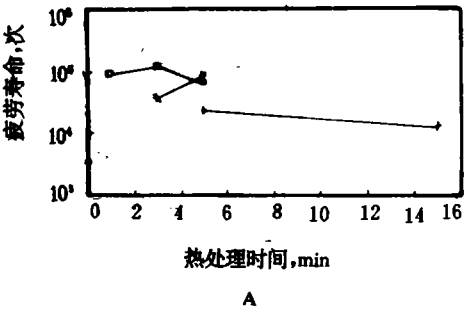


图8 热处理条件对经RFL-2浸渍液浸渍的聚酯帘线与R-1和R-2胶料粘合疲劳寿命的影响

表4 用RFL-1浸渍液处理的尼龙-66和聚酯帘线Bartha动态粘合疲劳测试结果的统计分析

来源	自由度	偏差	F-统计	F-临界值
因素A	1	0.4	19.7	3.94
因素B	1	5.8	304.5	3.94
因素C	7	0.6	32.3	2.10
纯误差	96	0.0	—	—

因素A:帘线类型
因素B:胶料类型
因素C:热处理条件

不同水平下的因素平均值			
来源	水平	疲劳次数的对数平均值	总平均值
A	1 尼龙-66 帘线	4.6	4.5
	2 聚酯帘线	4.4	
B	1 R-1	4.1	4.5
	2 R-2	5.0	
C	1 未浸渍帘线	3.8	4.3
	2 160℃×5min	4.9	
	3 160℃×15min	4.6	
	4 180℃×3min	5.1	
	5 180℃×5min	4.5	
	6 220℃×1min	4.5	
	7 220℃×3min	4.5	
	8 220℃×5min	4.3	

从图和相关系数的计算(两种情况都在0.32—0.44范围),人们可以推断存在正相关性,但是这种相关性出乎意料地差。例如用RFL-1浸渍的聚酯帘线嵌埋于天然橡胶胶料R-1和R-2中的静态粘合结果实际上没有差别,但他们的疲劳寿命变化几乎有两个数量级,表明了R-2存在于胶料中的粘合增进剂的正效果,见图2和7。从这一结果得出一个重要的结论:人们在静态试验的同时必须考虑动态试验,忽略动态试验会导致橡胶制品,特别是轮胎出现严重的问题。

4 结论

对两种不同的帘线用两种浸渍液和两种胶料进行了静态和动态粘合试验,结果表明:

(1)尼龙-66短时间热处理便获得最佳的结果;而聚酯帘线要获得最佳的粘合,则需要更苛刻的热处理条件。

(2)天然橡胶胶料R-2中加入间苯二酚

表5 用RFL-2浸渍液处理的尼龙-66和聚酯帘线Bartha动态粘合疲劳测试结果的统计分析

来源	自由度	偏差	F-统计	F-临界值
因素A	1	1.2	66.0	3.94
因素B	1	0.6	31.2	3.94
因素C	7	1.2	64.2	2.10
纯误差	96	0.0	—	—

因素A:帘线类型

因素B:胶料类型

因素C:热处理条件

不同水平下的因素平均值

来源	水平	疲劳次数的对数平均值	总平均值
A	1 尼龙-66 帘线	5.2	5.0
	2 聚酯帘线	4.8	
B	1 R-1	4.9	
	2 R-2	5.2	
C	1 未浸渍帘线	3.8	
	2 160℃×5min	5.2	
	3 160℃×15min	4.7	
	4 180℃×3min	5.3	
	5 180℃×5min	5.3	
	6 220℃×1min	5.2	
	7 220℃×3min	5.4	
	8 220℃×5min	5.4	

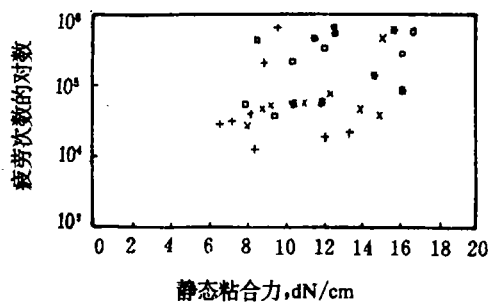


图9 尼龙-66帘线的静态和动态粘合间的相关性(相关系数为0.32)

+—R-1 胶料和RFL-1 浸渍液; ×—R-2 胶料和RFL-1 浸渍液; □—R-1 胶料和RFL-2 浸渍液; *—R-2 胶料和RFL-2 浸渍液; 图10 同

/六亚甲基四胺作粘合增进剂,使静态粘合力获得明显改善。

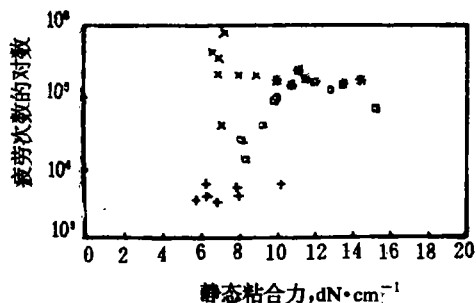


图10 聚酯帘线的静态和动态粘合间的相关性(相关系数为0.44)

(3)在静态粘合试验中,专为聚酯帘线开发的浸渍液仅稍优于传统的(RFL)溶液。

(4)德墨西亚粘合疲劳测试不太适合织物帘线-橡胶粘合疲劳寿命的测量。在低预伸张下,帘线粘合未出现疲劳损坏,在较高预伸张下,结果相当分散且在屈挠几次后,便出现粘合疲劳损坏。

(5)Bartha 疲劳试验证明适用于测定天然橡胶胶料的粘合疲劳。

(6)静态粘合和动态粘合之间的相关性差,是出乎预料的(相关系数范围为0.32—0.44)。普通RFL 浸渍的聚酯帘线嵌入入两种天然橡胶胶料中的静态粘合结果,实际上没有差别,但是,当胶料中添加了粘合增进剂时,疲劳寿命的变化几乎有两个数量级。

(7)与静态粘合试验相反(见3项),粘合疲劳寿命测试结果清楚地表明,含氯代苯酚的RFL 浸渍液用于浸渍聚酯帘线优于普通RFL 浸渍液。

参考文献(略)

译自德国“Kautschuk Gummi Kunststoffe”,
47[1],32—38(1994)

更正

本刊1994年第10期587页“高温导热油QX系列”应为“高温导热油L-Q系列”。特此更正。