

芳纶纤维与橡胶的新粘合体系

Janssen H 等著 曾泽新摘译 涂学忠校

摘要 重点介绍芳纶纤维的应用,特别是在传动带中应用的新进展。涉及内容包括芳纶纱线活化体系和浸渍体系,这些体系可保证帘线在胶料中的力学性能、粘合性能以及耐疲劳性能等的平衡。

传动带不仅是汽车十分关键的部件,而且它还有许多重要的工业用途。汽车传递动力的传动带系统在近30年来已获得显著的发展。目前,摩擦传动已随几种新带型的推出而大大改善,其中包括联组V带、螺旋带和同步带,它们已在发动机设计中得到了应用。即使如此,胶带生产者必须经常调整材料和制造方法以适应由汽车工程师提出的越来越苛刻的性能要求。

所有技术上的要求转化为对材料的要求,诸如要求橡胶(CR、NBR、氢化丁腈橡胶和PU等)或强力层的性能改善。目前,具有较高模量和较低收缩率的改进强力层材料已用于生产强力更高的胶带。此外,帘线需要有较好的尺寸稳定性。

对工业用和汽车用传动带强力层的要求如下:①高模量;②低收缩率;③较好的尺寸稳定性;④高强度;⑤耐高温;⑥良好的耐疲劳性;⑦良好的与胶料的粘合性;⑧易切割;⑨无磨损。

由于芳纶具有上述性能,因此它不仅用于汽车传动带,也用于重型农用传动带、雪地汽车牵引带和V型多楔带。芳纶的开发工作包括其用作玻璃纤维、钢丝和聚酯的替代物以及作为新材料而开辟新的应用领域。

芳纶是一种由高度取向结晶微区组成的材料,具有一些缺陷和空隙,但没有无定形区。由于收缩和蠕变主要与无定形区有关,因此芳纶纱线的收缩和蠕变值极低。另外,芳纶纱线具有优异的耐化学药品和耐热性,因此,芳纶纤维迅速发展并用于制造传动带

是不奇怪的。

但是最终分析表明,芳纶能否在橡胶中用作增强材料取决于其与橡胶的粘合性能,这种粘合性能在胶带中是特别关键的。普通增强纤维如人造丝和尼龙,在与橡胶粘合前需用间苯二酚-甲醛-胶乳(RFL)浸渍,然后硫化,以获得足够的粘合力。这里的间苯二酚-甲醛(RF)组分通过极性或共价的相互作用增进了粘合,干燥后的胶乳与橡胶基体共硫化,保证了与材料的粘合性能。

如果简单地采用RFL对芳纶进行浸渍处理,将会导致芳纶纤维与基体的粘合力降低,且会使芳纶纤维与RFL浸渍界面间出现损坏。这主要归因于芳纶的物理结构,芳纶是100%结晶的,其表面与RFL浸渍组分不协调。若在RFL处理前,用环氧树脂或异氰酸酯对芳纶进行活化,则可获得优异的与橡胶的粘合性能。

实践中,现在已采用了2种方案。第1种方案是在生产芳纶纱线时,用环氧树脂进行处理并将其用作使粘合剂活化的底层,然后把这种纱线捻成帘线,再用RFL处理。第2种方案是将已捻成帘线的芳纶纤维用环氧树脂水溶液或甲苯-异氰酸酯溶液浸渍,然后用RFL浸渍液处理。环氧树脂和异氰酸酯都是用作芳纶纤维与RFL浸渍层的粘合剂。

甲苯-异氰酸酯除了起粘合作用外,还可完全渗透到帘线中,从而提高耐切割和耐磨损性——这些性能与切边V带等橡胶制品的相关性特别高。环氧树脂水溶液的渗透性

极差,因此,如果迫切需要良好的耐切割性和耐磨损性,则最好选用另一个方案。

一般,在这些配方中所用的环氧树脂、异氰酸酯和溶剂均是高活性的,如果在浸渍过程中挥发和产生高浓度蒸汽,则由于毒性和环境的原因需研究选用其它芳纶表面活性剂。在本文中,将讨论2种新的活化方法(第1种方法是使用一个连续反应装置,将芳纶暴露于低浓度氟气中进行刻蚀;第2种方法是使用 Ionothane 水溶液体系替代甲苯-异氰酸酯体系)并叙述这些方法在芳纶纱线的制造以及由其捻制成的帘线中的应用。最后,简要讨论在 PU 基体中使用的芳纶帘线所用的以 Ionothane 作主要浸渍液的制备方法。

1 在纱线中的应用

在本节报道的试验中,将环氧树脂作为对比,用作标准生产中芳纶纱线的粘合活化剂。

1.1 Ionothane

Ionothane 是阿克苏·诺贝尔公司产品的商品名。这种产品是为响应环保部门禁用有机溶剂的号召而开发出来的一种离子尿烷树脂的水分散体。它的主要特性表现在以下几个方面:①封闭的异氰酸酯基团;②活性的羟基;③水溶性季铵基;④羟基与解封的异氰酸酯反应,在薄膜周围形成网络;⑤ RFL 与 Ionothane 网络形成渗透网络;⑥与 RFL 粘合。

采用环氧树脂所用的标准浸渍方法将 Ionothane 浸渍到芳纶纱线上,然后烘干和硫化。

1.2 氟化

尽管氟气是高侵蚀性的,但是如果在控制条件下处理,则可为暴露于氟气下的材料表面改性提供一个安全的手段。获得这种控制条件的方法是把氟在氮气中的浓缩混合物导入一个反应器,然后用空气稀释。刻蚀试验在稍有负压的反应器中完成。芳纶白坯纱

线在一定速度下连续地通过氟化槽。

1.3 RFL 浸渍

浸渍前,将经过环氧树脂、Ionothane 活化的和氟化的标准纱线制成帘线。然后用标准的 RFL 浸渍,随后烘干,在恒定张力下进行高温硫化。然后对浸渍的帘线进行试验以评估帘线与橡胶的粘合性能和疲劳性能。

1.4 预处理纱线的粘合性能

将 Ionothane 和氟处理的纱线捻成帘线,然后用 RFL 处理,并对其与标准胶料的粘合性能给予评价,结果示于图 1。

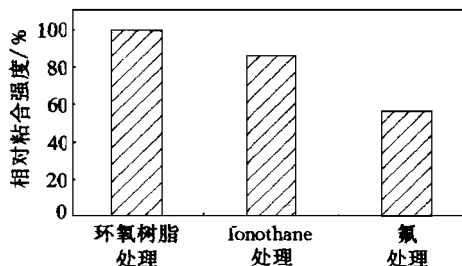


图 1 不同预处理纱线捻制的帘线与标准粘合胶料的粘合性能比较

从图 1 可以看出,氟化纱线捻制帘线的粘合强度比环氧树脂处理纱线捻制帘线的小。假定这是由于以下原因引起的:帘线在捻制过程中可能会使原来位于里面的非氟化丝移到外面,从而减少了浸渍时潜在的粘合位置数目。由 Ionothane 处理纱线捻制的帘线的粘合强度低于环氧树脂处理纱线捻制的对比帘线。

经验表明,可通过优化浸渍条件改善粘合性能。浸渍条件经优化后, Ionothane 和环氧树脂处理纱线捻制帘线的粘合性能基本上是相同的。

1.5 预处理纱线捻制帘线的性能

芳纶被认为可用作增强纤维,主要是由于其的物理性能。如果本研究的目的——找出活化芳纶表面以改进与橡胶粘合性能的方法——是以牺牲纤维性能为代价的,则这种

成功的商业价值将等于零。

表 1 列出了 Ionothane、环氧树脂和氟预处理纱线捻制帘线的物理性能比较。从表 1 数据可以看出, 氟化预处理纱线捻制帘线的强度与环氧树脂处理的对比帘线实际上等同。虽然芳纶纱线用 Ionothane 处理后, 纱线强度下降, 但是捻成帘线并用 RFL 浸渍后, 帘线性能与环氧树脂处理的对比帘线基本相同。这些结果表明, 氟化和 Ionothane 处理不会使芳纶总体性能下降。

表 1 预处理纱的浸渍帘线性能			
性 能	环氧树脂 处理	Ionothane 处理	氟处理
帘线密度/ dtex	3 666	3 663	3 658
断裂强力/ N	572	574	569
断裂强度/ (m N°tex ⁻¹)	1 560	1 568	1 555
断裂伸长率/ %	5. 7	5. 9	5. 8
屈挠疲劳后的强度 保持率/ %	62	64	59

1. 6 疲劳

测定的疲劳性能结果见表 1。氟化和 Ionothane 处理纱线捻制的帘线与环氧树脂预处理对比帘线的疲劳后强度保持率相差不大。

2 在帘线中的应用

如引言中所述, 有效的芳纶与橡胶粘合要求用环氧树脂打底。如果对浸渍帘线的耐切割和耐磨损性要求很高, 则需使用溶于甲苯或二甲苯的异氰酸酯。由于这些溶剂体系能完全渗透到捻制的帘线中, 因此可改善耐切割性和耐磨损性。由于种种原因, 开发了水基 Ionothane 替代体系。最初, 这种体系的认可条件是对粘合性能永远不得有所损害。

将未经活化的芳纶纱线捻成帘线, 按本节所述的方法, 将其用甲苯-异氰酸酯或 Ionothane-水预浸渍液或氟(与纱处理类似)处理, 然后用 RFL 浸渍。在整个研究中用标准环氧树脂处理液作对比。

2. 1 帘线性能

表 2 列出了不同预浸渍帘线的性能。用氟或 Ionothane 处理的帘线与用环氧树脂处理的对比帘线之间的差别很小。但是, 异氰酸酯预浸渍帘线的断裂强力明显低于用 Ionothane 处理的帘线。用 Ionothane 处理的帘线刚度大约为环氧树脂处理的对比帘线的 3 倍。在某种程度上, 刚度是丝与丝之间相互作用的量度, 因此影响耐切割和耐磨损性。因此, 可以得出结论, Ionothane 与普通异氰酸酯体系相比, 上述性能稍差。

表 2 不同预浸渍帘线的性能				
性 能	环氧树脂 处理	异氰酸酯 处理	Ionothane 处理	氟处理
帘线密度/ dtex	10 848	10 909	10 876	10 878
断裂强力/ N	1 790	1 560	1 800	1 795
断裂强度/ (m N°tex ⁻¹)	1 650	1 430	1 655	1 650
断裂伸长率/ %	5. 4	4. 4	5. 4	5. 4
耐切割性	差	好	好	好
刚度(相对值)	100	500	300	90

2. 2 粘合

帘线用 RFL 浸渍后, 评价它与标准 NR 胶料的粘合性能, 结果见图 2。从图 2 可以看出, 不同帘线的粘合性能变化很小。氟处理帘线相对粘合强度与其它帘线相差不大, 而氟化纱线捻制帘线的相对粘合强度与其它方法处理纱线捻制帘线的不同, 这证实氟化纱线在加捻后外表面活化面积减小的假设。

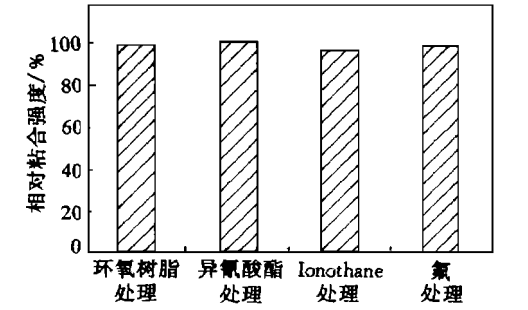


图 2 预处理帘线与标准粘合胶料的相对粘合性能

帘线的压缩疲劳和屈挠疲劳性能测定结果见表3。

从表3可以看出,除甲苯-异氰酸酯体系的疲劳后强度保持率在一定程度上较低外,其它体系的耐屈挠疲劳性能变化很小。Ionothane和氟化处理的帘线压缩疲劳后的强度保持率均大幅度提高。

表3 疲劳试验后帘线的强度保持率 %

项 目	环氧树脂 处理	异氰酸酯 处理	Ionothane 处理	氟处理
压缩疲劳	38	19	58	60
屈挠疲劳	75	65	72	73

3 用 Ionothane 作主浸渍液

因为 Ionothane 是一种活性的 PU,因此会与许多胶带中应用的标准 PU 发生化学反应。芳纶帘线在不同温度下采用一次浸渍法用 Ionothane 进行了处理。根据浸渍条件, Ionothane 将获得不同程度的交联。如果在硫化后,聚合物中的活性基团仍然存在,则它们有可能与 PU 的端基反应。

图3示出了浸渍温度对帘线与可硫化 PU(莱茵公司工业化产品)粘合性能的影响。图中括号内数据表示橡胶的覆盖率,100%的橡胶覆盖率表示已达到了最高粘合水平。

4 结论

增进芳纶与橡胶粘合的一个替代方法是采用 Ionothane 水分散体,而不是用高活性的、有毒的环氧树脂浸渍纱线。应该指出,与普通表面活化方法相比, Ionothane 的活化必须保证在特定条件下进行。从经济观点看,目前这种方法的吸引力非常小。

氟化是芳纶纱线活化的另一种替代方法,但是捻成帘线后,其粘合性能不能与

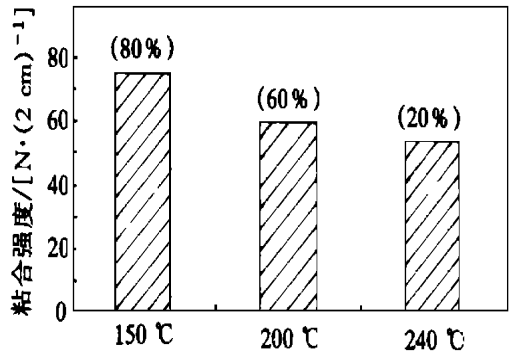


图3 Ionothane 浸渍芳纶帘线与 PU 的粘合强度
环氧树脂处理的纱线相匹敌。但这并不能说明它不合格,因为在胶管等产品中使用,对粘合强度的需求将容易得到满足。

各种纱线处理方法对加捻和浸渍帘线的整体性能均无重大影响。这也适用于耐屈挠疲劳性能。但是压缩疲劳试验表明, Ionothane 处理的和氟化处理的帘线都获得了改进。在整个试验中,我们认为这些性能要求都不能妥协,实际上一项也没有妥协。

关于帘线处理,氟化和 Ionothane 水分散体是活化芳纶表面使之更容易浸渍 RFL,以便最终获得与橡胶具有良好粘合性能的可供选择的方法。两种方法都不影响帘线其它性能或浸渍帘线的耐屈挠疲劳性能。

与甲苯-异氰酸酯体系比较, Ionothane 获得一些重大的改善,浸渍后帘线强度,特别是耐压缩疲劳性高于合格水平。况且甲苯-异氰酸酯体系的替代方法(以氟化和 Ionothane 水溶液体系为例)在生物相容性方面是较优越的。

Ionothane 的另一优点是对某些 PU 有可能采用一步浸渍工艺,实现直接粘合。

译自 德国“Kautschuk Gummi Kunststoffe”,
50 [6], 487 ~ 491 (1997)