

尼龙 66 帘线与 NR 粘合性能的研究

宋月贤 郑元锁 王有道

(西安交通大学化工学院 710049)

摘要 对间苯二酚-甲醛胶乳(RFL)浸渍液的配制、浸渍热处理工艺、浸渍帘线的储存稳定性、胶料性能对粘合性能的影响、试样粘合热老化性能和动态疲劳性能等进行了研究。结果表明,采用自制的 SJR-1 配制 RFL 浸渍液,并优化浸渍热处理工艺,可提高尼龙 66 帘线与胶料的粘合性能;采用自制的聚丙烯酸酯(PAA)乳液改性 RFL 浸渍液,可提高浸渍帘线的储存稳定性;浸渍帘线与胶料复合材料的耐氮气热老化性能比较好;提高胶料的拉伸强度、撕裂强度和延长预硫化时间均有利于提高粘合性能。

关键词 尼龙 66 帘线, 粘合, NR, 热老化, 动态疲劳

随着粘合技术的发展,轮胎整体强度有了明显的提高。美国航空轮胎翻新次数一般为 5~6 次,而国产航空轮胎能翻新 3 次的比例很小。轮胎若翻新 5 次,其成本仅为新胎成本的 1/4~1/3。

本工作就尼龙 66 帘线与 NR 胶料粘合所用间苯二酚-甲醛胶乳(RFL)浸渍液的配制、浸渍热处理工艺、浸渍帘线的储存稳定性、胶料性能对粘合性能的影响、试样粘合热老化性能及动态疲劳性能等方面进行了研究,旨在为分析国产航空轮胎早期爆破原因提供依据。

1 实验

1.1 主要原材料

尼龙 66 帘线,规格为 1400dtex/2,平顶山锦纶帘子布厂产品;预缩间苯二酚-甲醛树脂(SJR-1)^[1],自制;丁吡胶乳,日本产品。

1.2 胶料配方

对比用标准 NR 胶料配方执行国家标准 GB 9101—88;其余 NR 胶料为航空轮胎用胶料,由曙光橡胶工业研究所提供。

1.3 试样的制备及试验方法

所有帘线在自制的浸渍处理设备上浸渍,干燥固化时间为 1 min,处理温度可调。

疲劳试验条件为:疲劳试验机上下夹持间距为 76 mm,速度为 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,试样不受拉伸作用。

在普通烘箱和真空烘箱中分别做热空气老化和热氮气老化试验,温度为 100°C ,真空烘箱反复充氮气抽真空,最后充氮气。

剥离试样为三层胶夹两层帘线的夹心试样,试样尺寸为 $12 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm} \times 0.4 \text{ cm}$,两层帘布间的胶层厚度约为 0.4 mm,其中帘线紧密排列,密度为 $15.3 \text{ 根} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。按国家标准 GB/T 532—89 进行粘合强度测试。

按国家标准 GB/T 2942—91 进行试样 H 抽出力测试。

2 结果与讨论

2.1 RFL 配制及浸渍热处理工艺对粘合性能的影响

在除树脂不同外其余条件均相同的情况下,采用由原液反应配制的 RFL,浸渍帘线的 H 抽出力为 149.2 N,而用 SJR-1 配制的 RFL,浸渍帘线的 H 抽出力为 157.1 N。这说明,采用 SJR-1 配制的 RFL 比采用原液反应制备的 RFL 更能提高帘线与胶料的粘合性能^[2],因此,采用 SJR-1 配制 RFL 以获得最佳的粘合性能。

由于影响粘合性能的因素比较多,因此对热处理温度、树脂/胶乳(RF/L)的配比、间苯二酚/甲醛(R/F)的配比、调节 pH 值所用氢氧化钠和氨的比例、RFL 的熟成程度等因素做了一组正交试验^[3]。得出各因素对粘合性能影响

作者简介 宋月贤,女,1965 年出生。讲师。1991 年毕业于西安交通大学高分子材料专业,获硕士学位。现在西安交通大学电工与绝缘技术专业攻读在职博士学位。主要从事高聚物复合材料以及纤维与橡胶的粘合方面的科研工作,先后参加国家攻关项目及原化工部科研课题 6 项,获中国发明专利 1 项。已发表论文 11 篇。

程度从大到小的顺序为 RF/L 的配比> pH 值> R/F 的配比> 热处理温度。

RF/L 的配比决定了 RFL 中的活性点, 随着树脂用量的增大, 粘合力提高, 但树脂过多, 帘线会发硬、发脆, 影响帘线的疲劳寿命, 故树脂的用量应适当, 以 RF/L 为 1/5 较适宜。

pH 值影响到 RFL 中活性基团的反应速度, 若 pH 值太高, 反应速度太快, 对粘合不利, 适宜的 pH 值应为 9.0 左右。

热处理温度决定了树脂活性点的反应程度, 在热处理期间, RFL 形成高的交联结构, 粘合剂与帘线之间发生强烈的反应, 温度过高和过低都不利于粘合, 合适的固化温度宜为 230℃左右。

由最佳条件处理的帘线与标准 NR 胶料的 H 抽出力达到 170.3 N, 其余各项性能与国家标准 GB 9101—88(优等品)标准对比见表 1。

表 1 浸渍帘线性能

项 目	浸渍帘线	GB 9101—88
断裂强力/N	223.3	≥215.6
强力不匀率/%	1.1	≤3.0
断裂伸长率/%	20.3	21.5±2
断裂伸长不匀率/%	2.4	≤5.0
66.6 N 定负荷伸长率/%	8.1	8.5±0.6
H 抽出力/N	170.3	≥137.2
覆胶率/%	4.9	5±0.9
干热收缩率/%	4.5	≤5
帘线直径/mm	0.65	0.65±0.03
复捻捻度/[捻·(10 cm) ⁻¹]	37.0	37.0±1.5

2.2 浸渍帘线的储存稳定性

目前, 要求尼龙浸渍帘线的标准保质期为半年, 但未见半年后浸渍帘线粘合强度保持率的数据。我们采用自己处理的帘线, 做了储存稳定性试验。

储存条件为: 室温下, 将浸渍帘线置于盖上黑塑料布的干燥瓶中, 存放半年, 帘线 H 抽out力的变化见图 1。

从图 1 可以看出, 帘线在存放半年后 H 抽出力保持率大约为 70%, 仍为合格品。

用 RFL 处理过的帘线, 在存放过程中因受大气中诸多因素及其相互间协同作用的影响, 与橡胶的粘合性能逐渐下降。曾有人采用在浸渍液中添加一些防护组分的方法来解决这个问题, 我们采用聚丙烯酸酯(PAA)乳液对 RFL 进

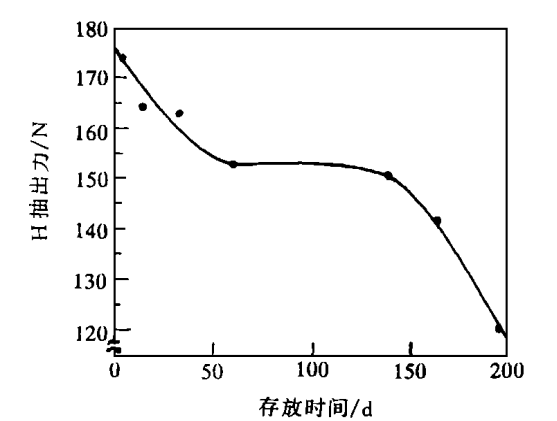


图 1 储存时间对帘线 H 抽out力的影响
行改性^[4]。采用一般 RFL 浸渍液和 PAA 改性 RFL 浸渍液处理的尼龙 66 帘线紫外线照射老化前后的 H 抽出力变化见表 2。

表 2 浸渍帘线光老化前后的 H 抽出力

项 目	尼龙 66 帘线	
	一般 RFL 浸渍液	改性 RFL 浸渍液
H 抽出力/N		
照射前	152.7	164.6
照射后	124.1	152.0
H 抽出力保持率/%	81.2	92.3

注: 老化条件为: 直接在 253.7 nm×15 W 紫外灯管下 36 cm 处照射 2 min, 再于大气中放置 10 min。

从表 2 可以看出, 采用改性 RFL 浸渍的尼龙 66 帘线储存稳定性得到显著改善。

2.3 帘线与橡胶的粘合热老化性能

轮胎生热是导致轮胎破坏的最重要因素, 生热使轮胎性能衰减, 而测定帘布层间的粘合强度即可得知轮胎性能衰减程度, 当帘布层间的粘合强度下降 50%时, 轮胎的使用寿命即结束。

根据远、中程飞机所用轮胎在起飞总质量因数为 85%以上时, 每一起落周期大约有 40 min 的时间轮胎温度达到 104℃以上, 制定的试验方案为: 两组试样在 104℃条件下分别进行空气和氮气老化。老化时间对粘合强度保持率的影响见图 2。

从图 2 可以看出, 将在氮气中老化的试验结果曲线外推至老化时间为 1 000 h, 粘合强度保持率也可达到 50%, 与文献^[5]中的结果可比, 说明胎体帘线粘合性能不是导致胎体性能衰减的主要原因。

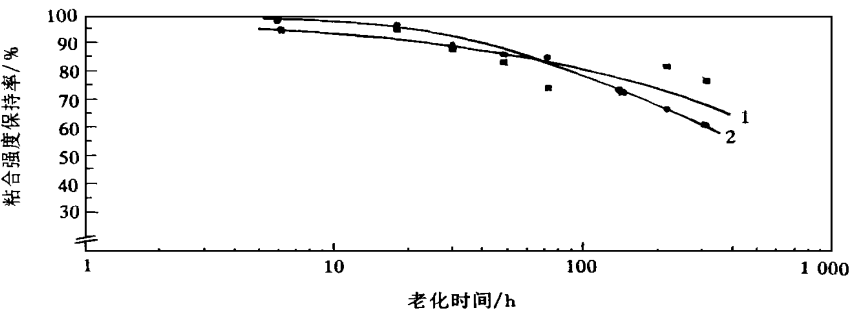


图 2 老化时间对粘合强度保持率的影响
1—氮气老化; 2—空气老化

2.4 浸渍帘线的动态疲劳性能

由于纤维与橡胶复合材料整体的动态疲劳性能很重要, 因此对帘线与标准 NR 胶料的剥离试样进行了疲劳性能试验, 疲劳次数对粘合强度保持率的影响见图 3。

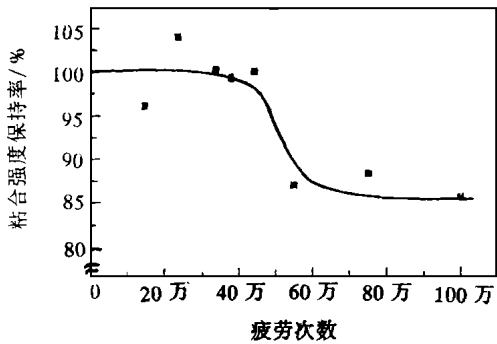


图 3 疲劳次数对粘合强度保持率的影响

从图3可以看出, 试样在100万次疲劳后, 粘合强度保持率仍在 85 %以上。

2.5 胶料性能对粘合性能的影响

胶料性能对粘合性能的影响见表 3。

从表 3 可以看出, 胶料的拉伸强度和撕裂强度越高, 越有利于粘合。另外, 添加 HVA-2 也有利于提高粘合性能, A, B, C 和 D 胶料的预硫化时间均比标准 NR 的长, 这对提高粘合性能也有益。

3 结论

- (1)采用自制 SJR-1 配制的 RFL 浸渍液, 可提高尼龙 66 帘线与胶料的粘合性能, 用优选的粘合工艺处理的帘线性能优良。
- (2)采用自制的 PAA 乳液改性 RFL 浸渍液, 可以提高浸渍帘线的储存稳定性。
- (3)浸渍帘线-橡胶复合体在氮气中热老化后, 粘合强度保持率与国外文献数据相当。
- (4)提高胶料的拉伸强度和撕裂强度, 并延长胶料的预硫化时间, 有利于提高胶料的粘合性能。另外, 添加间亚苯基双马来酰亚胺也有利于提高胶料的粘合性能。

参考文献

1 王有道, 吴碧荷, 郑元锁, 等. 芳纶增强高压胶管的制作工艺. 中国. 发明专利 1088156A, 1994-06-22

2 王有道, 宋月贤, 刘廷信, 等. 天然橡胶与锦纶绸的粘合研究. 特种橡胶制品, 1992, 13(4): 5~8

3 宋月贤. 天然橡胶与尼龙织物的粘合研究. [学位论文]. 西安: 西安交通大学化工学院, 1991

4 徐佳佳, 宋月贤, 王有道, 等. 用聚丙烯酸酯乳液提高轮胎帘线储存稳定性. 特种橡胶制品, 1995, 16(1): 7~10

5 Stephen N, Bobo. Fatigue life of aircraft tires. Tire Science and Technology, 1988, 16(4): 208~222

收稿日期 1998-07-20

表 3 不同配方胶料性能对 H 抽出力的影响				
胶料	拉伸强度/	撕裂强度/	邵尔 A 型 硬度/度	H 抽出 力/N
	MPa	(kN·m ⁻¹)		
标准 NR	21.4	30.9	49	170.3
A 胶料	25.2	85.6	69	180
B 胶料	27.5	108.1	64	202
C 胶料	22.5	43.4	71	195
D 胶料	20.5	42.6	68	192.8

注: A 胶料为斜交轮胎缓冲层胶料; B 胶料为子午线轮胎过渡层胶料; C 胶料为子午线轮胎带束层胶料; D 胶料为在 A 胶料基础上添加间亚苯基双马来酰亚胺的胶料。