

玻璃纤维线绳用 RFL 胶膜成膜性能及撕裂性能的研究

张 辉¹, 申明霞², 覃小红¹, 赵 谦², 王善元¹

(1. 东华大学 纺织学院, 上海 200051; 2. 南京玻璃纤维研究设计院有限公司 复合材料分公司, 江苏 南京 210012)

摘要:研究间苯二酚(R)/甲醛(F)摩尔比、RF/胶乳(L)干质量比及不同胶乳干质量比对玻璃纤维线绳用 RFL 胶膜成膜性能和撕裂性能的影响。结果表明, R/F 摩尔比为 1/1.8 时, 胶膜表面分布较均匀, 撕裂强力、断裂功及断裂伸长率最大, 初始模量最小; RF/L 干质量比为 16/100 时, 胶膜表面分布较为均匀, 撕裂强力最大; 丁苯吡胶乳(VPL)/氯丁胶乳(CRL)/羧基丁苯胶乳(SDL)干质量比为 4/4/2 和 VPL/CRL/丙烯酸胶乳干质量比为 5/4/1 时, 胶膜的均匀性较好; VPL/CRL 干质量比为 8/2 时, 胶膜的断裂功和断裂伸长率最大。综合分析认为最佳的耐疲劳破坏工艺条件为: R/F 摩尔比 1/1.8, RF/L 干质量比 16/100, VPL/CRL 干质量比 8/2。

关键词:间苯二酚; 甲醛; 胶乳; 成膜性能; 撕裂性能; 玻璃纤维线绳

中图分类号: TQ330.38⁺9 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2004)10-0607-06

间苯二酚-甲醛-胶乳(RFL)是目前纤维增强橡胶复合材料的主要浸渍液, 它在帘线与橡胶之间形成的“过渡层”——胶膜可作为帘线与橡胶之间的粘合剂。复合材料通过胶膜将增强纤维与橡胶基体连为一体, 并通过胶膜传递应力及其它信息。胶膜的物理性能直接影响橡胶复合材料的使用寿命。

关于 RFL 浸渍液与帘线及橡胶的化学粘合机理, 前人已有研究^[1~4]。由于帘线的种类不同, 反应机理也各异。但是有关 RFL 胶膜成膜性及物理性能的研究却少见报道。根据“变形层理论”^[5], 胶膜在界面上形成一层塑性层, 它能松弛界面的应力、传递受力。胶膜要起到很好的“桥梁”作用, 必须满足柔韧、模量小、断裂伸长率大、断裂功高、强度高、附着均匀、没有应力集中点等要求。

以前的研究都是集中在如何提高橡胶与胶膜、胶膜与玻璃纤维之间的粘合作用上, 而且采取了很多方法^[6~8]。当对复合材料施加负荷时, 胶膜就在应力传递过程中起很重要的作用。如果胶膜的模量较大、刚硬, 必然会将大部分应力转移到橡胶-胶膜、胶膜-玻璃纤维这两个界面上, 给界面

产生较大的负荷, 导致界面破坏或内聚破坏。相反, 如果胶膜柔软、韧性大, 则应力会在胶膜内部分配, 从而减小界面上的应力; 或胶膜强力高, 断裂伸长率大, 断裂功高, 与橡胶及玻璃纤维之间形成的界面平整, 没有应力集中点, 这些都有利于抵抗界面破坏及疲劳老化破坏。因此, 研究胶膜的成膜性及物理性能, 将给研究线绳与橡胶的界面及疲劳老化破坏提供一定的依据, 而且有助于根据胶膜的颜色、表面状况、胶乳种类及含量等条件确定工艺参数, 以生产出物美价廉、性能优良的玻璃纤维线绳。

1 实验

1.1 原材料

甲醛(F), 工业纯; 间苯二酚(R), 分析纯, 南京化工厂产品。氢氧化钠, 化学纯, 上海化学试剂厂产品。丁苯吡胶乳(VPL), 固形物质量分数 0.40, 日本瑞翁公司产品。氯丁胶乳(CRL), 固形物质量分数 0.50, 四川长寿化工厂产品。羧基丁苯胶乳(SDL), 固形物质量分数 0.50, 上海高桥巴斯夫胶乳有限公司产品。丙烯酸胶乳, 固形物质量分数 0.50; 硅丙胶乳, 固形物质量分数 0.30, 自制。

1.2 试样制备

(1) RF树脂的制备

将三颈瓶置于温控水浴中,在三颈瓶中加入试验设计的不同摩尔比 R/F、氢氧化钠水溶液及纯净水,保持反应温度为 25 ℃,封闭反应 5 h。RF 树脂按摩尔比配制,总固形物质量分数为 0.053。

(2) RFL 浸渍液的配制

将前面合成的 RF 树脂按方案 1~3 配制,RFL 浸渍液的总固形物质量分数为 0.08,熟化时间为 16 h。

方案 1:VPL/CRL/SDL 干质量比为 5/4/1; RF/L 干质量比为 16/100;R/F 摩尔比分别为 1/1,1/1.4,1/1.8,1/2,1/2.2 和 1/4。配制 6 组浸渍液,成膜后标号分别为 a~f。

方案 2:VPL/CRL/SDL 干质量比为 5/4/1; R/F 摩尔比为 1/2; RF/L 干质量比分别为 4/100,8/100,16/100 和 24/100。配制 4 组浸渍液,成膜后标号分别为 g~j。

方案 3:R/F 摩尔比为 1/2; RF/L 干质量比为 16/100; VPL/CRL/SDL 干质量比分别为 5/4/1,4/4/2,5/3/2,6/3/1,8/2/0 和 10/0/0; VPL/CRL/丙烯酸胶乳和 VPL/CRL/硅丙胶乳干质量比均为 5/4/1。配制 8 组浸渍液,成膜后标号分别为 k~r。

(3) RFL 胶膜的制备

将有机玻璃制成成模板,用水平仪调至水平。在模板中注入一定质量的 RFL 浸渍液,在烘箱中用 130 ℃烘烤 5 min,脱膜。

1.3 性能测试

(1)将制得的胶膜在 HIROX 三维视频显微镜(美国科视达有限公司产品)上以 400 倍的放大倍数拍摄图像,观察其表面的成膜状况,主要观察表面是否有沟槽、凸起等现象。

(2)参照 ASTM D 1938—2002 标准,将试样切成 25 mm×75 mm 的长方形,沿长度方向在试样中间剪一条长 50 mm 的缝,夹持两翼在英国产 Instron 5566 型万能材料试验机上进行撕裂性能测试,拉伸速度为 250 mm·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 R/F 摩尔比对成膜性能和撕裂性能的影响

乳液的成膜过程是由粒子间的水与水接触过渡到保护层与保护层的接触,最后到聚合物与聚合物的接触^[9],而 RFL 体系的成膜则是胶乳与 RF 树脂成膜过程共同作用的结果。RFL 浸渍液中主要是 RF 与线绳及橡胶发生反应,它通过氢键、亚甲基键和醚键的形成与纤维发生作用而粘合。一般认为,胶乳的作用主要是分散 RF 树脂,在纤维表面形成一个均匀而稳定的胶膜。

R/F 摩尔比对成膜性能的影响(方案 1)如图 1 所示。

图 1(a)中 R/F 摩尔比为 1/1,胶膜呈棕红色,表面分布均匀、干爽,无粘感,撕裂后裂纹较平齐。

图 1(b)中 R/F 摩尔比为 1/1.4,胶膜呈深棕红色,表面分布均匀、干爽,有微粘感,撕裂后裂纹较平齐。

图 1(c)中 R/F 摩尔比为 1/1.8,胶膜呈暗棕红色,表面分布较均匀,有少量小颗粒纹,有粘感,撕裂后裂纹较平齐。

图 1(d)中 R/F 摩尔比为 1/2,胶膜呈深棕红色,表面分布均匀、干爽,撕裂后裂纹较平齐。

图 1(e)中 R/F 摩尔比为 1/2.2,胶膜呈暗深棕红色,表面分布不均匀,有条纹,略有粘感,撕裂后裂纹较平齐。

图 1(f)中 R/F 摩尔比为 1/4,胶膜呈暗深棕黑色,表面分布不均匀,有较强粘性,撕裂后裂纹平齐。

从图 1 可以看出,随着 R/F 摩尔比的减小,胶膜的颜色逐渐加深,这是由 RF 树脂的颜色变化所引起的,从 RF 树脂的合成过程就可以看出。胶膜表面的均匀性随 R/F 摩尔比的减小而变差,这是由于 R/F 摩尔比越小,形成 RF 树脂的粘度越大。反应产物由 R/F 摩尔比 1/1 时的单羟甲基间苯二酚到 R/F 摩尔比 1/2 时的线形酚醛树脂,再增大甲醛含量将在 RF 树脂中产生醚键,醚键也会导致溶液的粘度增大,直到后来交联成网状结构。从撕裂后的裂纹中也可以看到这一点,随着 R/F 摩尔比的减小,裂纹变得平齐,可见

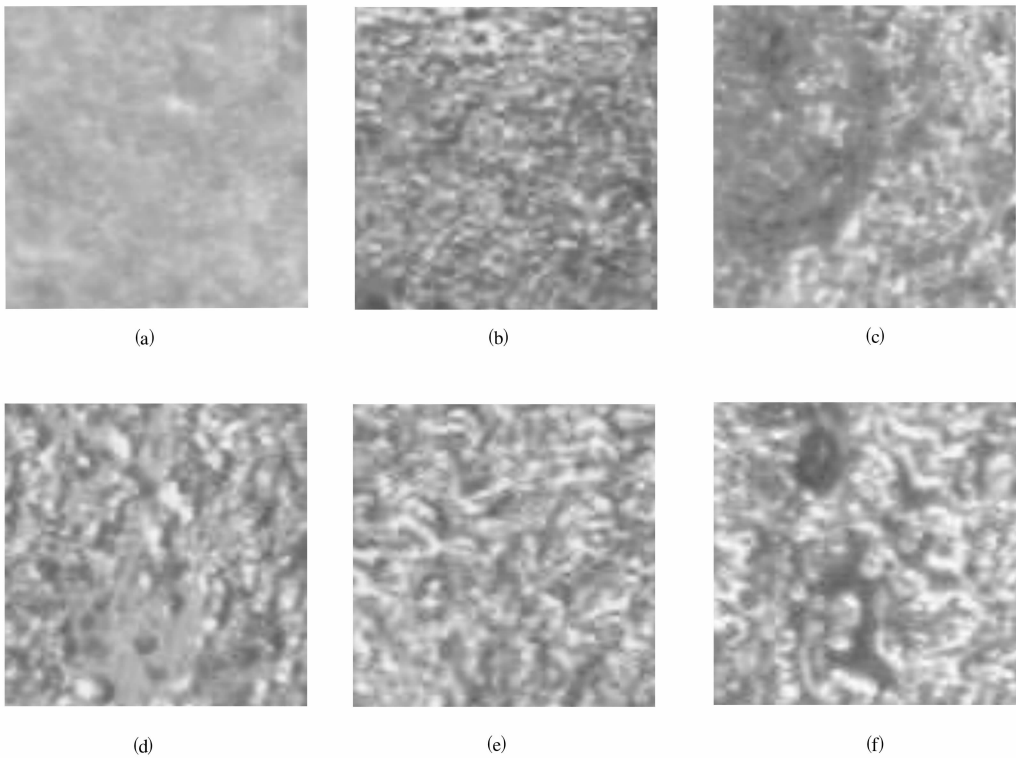


图 1 R/F 摩尔比对成膜性能的影响(方案 1)

胶膜的脆性增大,这与理论上形成 RF 树脂的交联程度提高是一致的。

R/F 摩尔比对胶膜撕裂性能的影响如表 1 所示。

表 1 R/F 摩尔比对胶膜撕裂性能的影响					
R/F 摩尔比	初始强力/N	撕裂强力/N	断裂功/J	初始模量/(N·m ⁻¹)	断裂伸长率/%
1/1	1.2	2.1	0.48	27.5	23.05
1/1.4	1.4	3.1	0.79	29.8	25.48
1/1.8	2.2	3.5	1.27	18.3	36.35
1/2	1.5	3.3	0.84	25.6	22.36
1/2.2	1.5	2.5	0.57	37.0	22.94
1/4	1.6	2.6	0.67	20.0	25.70

从表 1 可以看出,随着 R/F 摩尔比的减小,胶膜的撕裂强力、断裂功及断裂伸长率均是先增大后减小,当 R/F 摩尔比为 1/1.8 时达到最大值。胶膜的初始模量在 R/F 摩尔比为 1/1.8 时最小,在摩尔比为 1/2.2 时最大。可见胶膜的柔性在 R/F 摩尔比为 1/1.8 时最好,这与 RF 的反应有关,RF 形成线形酚醛树脂,链的柔性比较好。但当甲醛的含量继续增大时,随着副产物的

增加,交联网状结构加大,胶膜的脆性增大,导致初始模量增大,同时撕裂强力有所下降。在生产中应选用这种模量稍小、撕裂强力和断裂伸长率大、断裂功高的胶膜,以提高复合材料的耐疲劳性能。

2.2 RF/L 干质量比对成膜性能和撕裂性能的影响

RF/L 干质量比对成膜性能的影响(方案 2)如图 2 所示。

图 2(g)中 RF/L 干质量比为 4/100,胶膜呈浅棕红色,表面分布很不均匀,有明显的龟裂纹,略粘,撕裂后裂纹呈锯齿状。

图 2(h)中 RF/L 干质量比为 8/100,胶膜呈暗棕红色,表面分布较均匀,有较小的龟裂纹,略粘,撕裂后裂纹呈锯齿状。

图 2(i)中 RF/L 干质量比为 16/100,胶膜呈棕红色,表面分布较均匀,略粘,撕裂后裂纹平齐。

图 2(j)中 RF/L 干质量比为 24/100,胶膜呈深棕红色,表面分布均匀、干爽,撕裂后裂纹平齐。

从图 2 可以看出,胶膜颜色发生变化是由于 RF/L 干质量比的改变而引起的。当 RF/L 干质

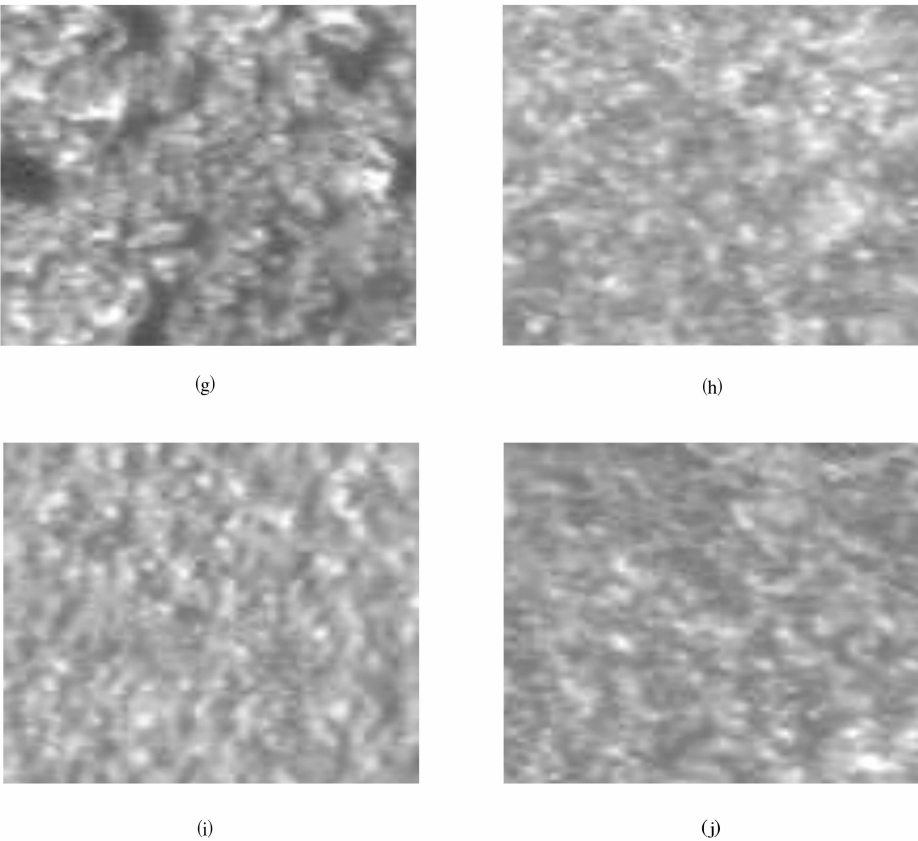


图 2 RF/L 干质量比对成膜性能的影响(方案 2)

量比为 8/100 和 16/100 时,胶膜的表面分布较为均匀;当 RF/L 干质量比为 24/100 时,胶膜的表面分布最均匀;当 RF/L 干质量比为 4/100 时,胶膜的表面有明显的龟裂纹。可以看出,随着树脂含量的增大,胶膜的均匀性有所提高。

从撕裂后裂纹的情况来看,随着树脂含量的增大,裂纹变得平齐,表明胶膜的脆性有所提高。这是由于胶乳具有很高的柔性,断裂伸长率较大,但加入 RF 树脂后,在烘干过程中树脂脱水交联固化,使胶膜变得硬脆。

RF/L 干质量比对胶膜撕裂性能的影响如表 2 所示。

从表 2 可以看出,随着 RF 树脂含量的增大,胶膜的撕裂强力先增大后减小,在 RF/L 干质量比为 16/100 时达到最大值。这是由于树脂在胶乳中固化成膜提供了一部分强力,但随着树脂含量的继续增大,固化的树脂本身可以增大胶膜的脆性,导致撕裂强力随后减小。胶膜的断裂功和断裂伸长率均随 RF 树脂含量的增大而减小,在

表 2 RF/L 干质量比对胶膜撕裂性能的影响

RF/L 干 质量比	初始强 力/N	撕裂强 力/N	断裂 功/J	初始模量/ (N · m ⁻¹)	断裂伸长 率/%
4/100	1.6	2.1	1.20	6.40	57.34
8/100	1.7	2.6	0.86	13.35	33.06
16/100	1.4	3.2	0.75	26.30	23.56
24/100	1.2	1.4	0.37	47.06	20.27

RF/L 干质量比为 4/100 时断裂功和断裂伸长率最大,在 RF/L 干质量比为 24/100 时达到最小值。胶膜的初始模量随 RF/L 干质量比的增大而增大。

2.3 不同胶乳干质量比对成膜性能和撕裂性能的影响

不同胶乳干质量比对成膜性能和撕裂性能的影响(方案 3)如图 3 所示。

图 3(k)中 VPL/CRL/SDL 干质量比为 5/4/1,胶膜呈棕红色,表面分布较均匀,略粘,撕裂后裂纹平齐。

图 3(l)中 VPL/CRL/SDL 干质量比为 4/4/

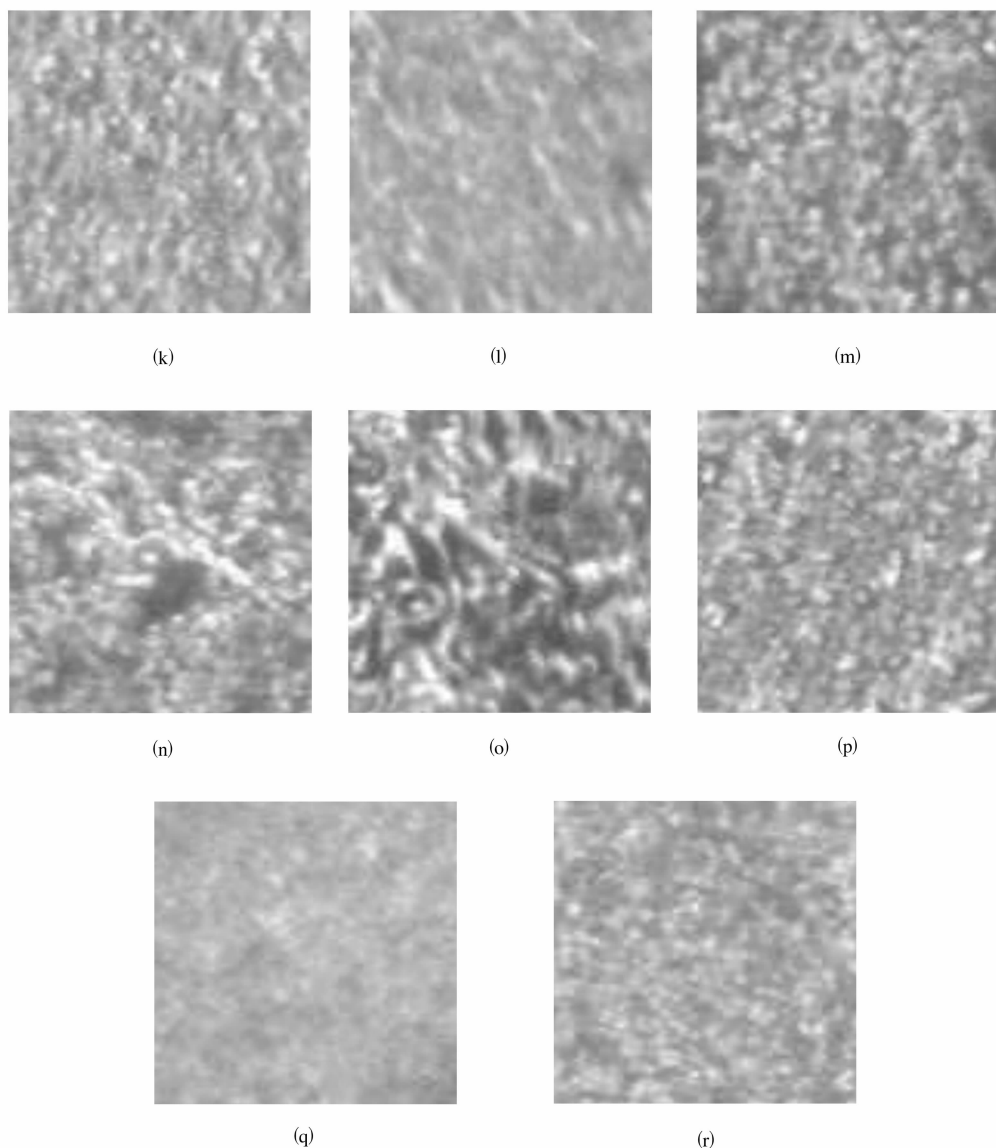


图 3 不同胶乳干质量比对成膜性能的影响(方案 3)

2, 胶膜呈浅棕红色, 表面分布很均匀、干爽, 撕裂后裂纹平齐。

图 3(m) 中 VPL/CRL/SDL 干质量比为 5/3/2, 胶膜呈棕红色, 表面分布较均匀、干爽, 撕裂后裂纹平齐。

图 3(n) 中 VPL/CRL/SDL 干质量比为 6/3/1, 胶膜呈深棕红色, 表面分布不均匀, 有较小龟裂纹, 撕裂后裂纹平齐。

图 3(o) 中 VPL/CRL/SDL 干质量比为 8/2/0, 胶膜呈深棕红色, 表面分布不均匀, 有较大龟裂纹, 略粘, 撕裂后裂纹平齐。

图 3(p) 中 VPL/CRL/SDL 干质量比为 10/

0/0, 胶膜呈深棕红色, 表面分布较均匀, 略粘, 撕裂后裂纹小, 且呈锯齿状。

图 3(q) 中 VPL/CRL/丙烯酸胶乳干质量比为 5/4/1, 胶膜呈棕红色, 表面分布均匀、干爽, 撕裂后裂纹平齐。

图 3(r) 中 VPL/CRL/硅丙胶乳干质量比为 5/4/1, 胶膜呈棕红色, 表面分布较均匀、干爽, 撕裂后裂纹平齐。

从图 3 可以看出, 当 VPL/CRL/SDL 干质量比为 4/4/2 和 VPL/CRL/丙烯酸胶乳干质量比为 5/4/1 时, 胶膜的均匀性较好, 这与胶乳共混成膜有关。从撕裂后的裂纹来看, 除了 VPL/CRL/

SDL 干质量比为 10/0/0 时胶膜呈锯齿状外,其它胶膜的撕裂裂纹均较平齐。

不同胶乳干质量比对胶膜撕裂性能的影响如表 3 所示。从表 3 可以看出,胶膜的撕裂强力在 VPL/CRL/SDL 干质量比为 5/4/1 时最大,断裂功和断裂伸长率均在 VPL/CRL/SDL 干质量比为 8/2/0 时最大。除 VPL/CRL/SDL 干质量比为 10/0/0 和 VPL/CRL/硅丙胶乳干质量比为 5/4/1 外,其它胶膜的初始模量变化不大。因此,从胶膜撕裂性能看,以 VPL/CRL/SDL 干质量比为 8/2/0 作为帘线浸渍液的配方较好。

表 3 不同胶乳干质量比对胶膜撕裂性能的影响					
胶乳干 质量比	初始强 力/N	撕裂强 力/N	断裂 功/J	初始模量/ (N·m ⁻¹)	断裂伸长 率/%
VPL/CRL/SDL					
5/4/1	1.5	3.2	0.79	26.55	24.72
4/4/2	1.2	2.9	0.94	27.05	32.56
5/3/2	1.3	3.1	0.95	23.40	30.45
6/3/1	1.0	2.5	0.85	21.67	34.85
8/2/0	1.2	3.1	1.10	19.72	35.65
10/0/0	1.0	2.4	0.50	17.35	20.71
VPL/CRL/丙烯 酸胶乳					
5/4/1	1.2	2.9	0.67	23.56	22.96
VPL/CRL/硅丙 胶乳					
5/4/1	1.3	3.0	0.72	17.50	24.15

从胶膜的撕裂性能看,随着 VPL 含量的增大,胶膜的撕裂性能有下降趋势,纯 VPL 胶乳的使用效果较好。但是,当 VPL/CRL 干质量比为 8/2 时,胶膜的撕裂性能最佳,这与 VPL 和 CRL 共混反应成膜有关。可见 VPL 与 CRL 比对胶膜的撕裂性能影响较大,这还有待进一步研究。VPL/CRL/硅丙胶乳的使用效果与 VPL/CRL/丙烯酸胶乳的使用效果相差不大,但从初始模量

来看,硅丙胶乳形成的胶膜柔性较好。

3 结论

- (1)R/F 摩尔比为 1/1.8 时,胶膜的撕裂性能最好,有利于抵抗疲劳破坏,且成膜均匀。
 - (2)RF/L 干质量比为 16/100 时,胶膜的撕裂强力最大,但柔性较小。
 - (3)VPL/CRL 干质量比为 8/2 时,胶膜的断裂功和断裂伸长率最大,且柔性较好,有利于抵抗疲劳破坏,但胶膜的均匀性不好。
- 综合分析认为最佳的耐疲劳破坏工艺条件为:R/F 摩尔比 1/1.8,RF/L 干质量比 16/100,VPL/CRL 干质量比 8/2。

参考文献:

[1] Gyani. Physical Chemistry[M]. New York: McGraw-Hill, 1945. 442.

[2] Delmante G. The Technology of Adhesives[M]. London: Newnes-Butterworths, 1947. 332-351.

[3] Shen J, Ji G D, Huang Y F. Molecular characterization of glass fiber surface coatings for thermosetting polymer matrix/glass fiber composites[J]. J. Mater. Sci. Letter, 1992, 11 (7): 409-410.

[4] Mehan M L, Schadler L S. Micromechanical behavior of short-fiber polymer composites[J]. Compos. Sci. Technol., 2000, 60 (7): 1 013-1 026.

[5] 赵玉庭,姚希曾. 复合材料基体与界面[M]. 上海:华东化工学院出版社, 1991. 210-212.

[6] Chaos R R. Strange attractors and fractal basin boundaries in nonlinear dynamics[J]. Science, 1987, 238(1): 664.

[7] 欧玉春,于中振. 复合材料界面科学[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社, 1997. 236.

[8] 欧玉春,方晓萍,冯宇鹏. 刚性粒子增强增韧聚合物复合材料的制备新技术[J]. 南京大学学报, 1995, 31: 110-116.

[9] 胡又牧,魏邦柱. 胶乳应用技术[M]. 北京:化学工业出版社, 1990. 227.

第二届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文

天津联合轮胎成功竞买天津轮胎公司
中图分类号: TQ336.1; F27 文献标识码: D
天津国际联合轮胎橡胶有限公司近期经过法定程序,成功竞买天津轮胎橡胶工业有限公司的整体资产,并纳入其生产经营体系。
具有 60 余年历史的天津轮胎橡胶工业有限公司(原天津轮胎厂),因经营不善、负债严重而陷入困境。2002 年 12 月 5 日,天津市高级人民法

院裁决该企业进入法律破产程序。经过两年多审理,天津市高级人民法院确认其资不抵债,于 2004 年 3 月 22 日裁定破产程序终结。目前,天津国际联合轮胎橡胶有限公司正按照市场需求,对原天津轮胎橡胶工业有限公司的设备 and 工艺进行改造,调整生产布局和产品结构,提高产能。
(摘自《中国化工报》,2004-08-09)