

芳纶帘线与 NR 的粘合性能研究

宋月贤 郑元锁 袁安国 王有道

(西安交通大学化工学院 710049)

摘要 用自制的水溶性高活性改性环氧树脂(SJR-2)与预缩合间苯二酚-甲醛树脂(SJR-1)的混合水溶液作芳纶帘线的粘合活化剂,然后浸渍由 SJR-1 配制的间苯二酚-甲醛胶乳(RFL)浸渍液,可使芳纶帘线获得与 NR 优异的粘合性能。芳纶带束层航空轮胎中芳纶帘线与胶料的粘合性能优于全尼龙轮胎中的尼龙帘线。

关键词 芳纶, NR, 粘合活化, 粘合性能

芳纶纤维因具有强度、模量和密度高、耐高温、热收缩率小及尺寸稳定等优点而日益得到广泛应用。但由于芳纶帘线表面活性低,难以与橡胶粘合,因此在浸渍标准间苯二酚-甲醛胶乳(RFL)之前,必须进行预处理(通常使用环氧化合物或异氰酸酯类化合物^[1,2]),使纤维表面具有能与 RFL 反应的活性基团。近几年来,有人^[2]用经过表面粘合活化的芳纶复丝加捻制成帘线,然后只浸一次 RFL,即可获得与 NR 良好的粘合性,但所用粘合活化剂为有机溶剂。为避免浸渍处理过程中使用有害的有机溶剂,我们自制了不含有机溶剂的水溶性高活性改性环氧树脂(SJR-2)活化液和由预缩合间苯二酚-甲醛树脂(SJR-1)^[3]配制的 RFL 浸渍液,旨在提高芳纶帘线与 NR 的粘合性能。现将有关研究情况介绍如下。

1 实验

1.1 主要原材料

芳纶复丝,牌号为 Twaron 1001,荷兰阿

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9篇。

克苏诺贝尔公司产品;SJR-1树脂和 SJR-2树脂,自制;丁吡胶乳(VP),日本产品。

1.2 胶料配方

对比用的标准 NR 胶料配方执行国家标准 GB 9101—88。试验用的 NR 胶料为曙光橡胶工业研究院提供的航空轮胎带束层胶料,配方为:NR 100;氧化锌 5;硬脂酸 2;防老剂 2;不溶性硫黄 2.4;芳烃油 5。硫化条件为:143 °C×45 min。

1.3 试验方法

将芳纶复丝在自制的加捻机上加捻成规格为 1667dtex/2 的帘线。

试验过程为:芳纶帘线→浸渍粘合活化液→烘干后半固化→浸渍 RFL→烘干固化→硫化→粘合性能测试。浸渍条件:所有帘线均在自制的浸渍处理设备上进行,干燥固化时间为 1 min,处理温度可调。

1.4 性能测试

H 抽出力按国家标准 GB 2942—91 进行测试。粘合强度按国家标准 GB 532—89 进行测试。采用两层胶夹帘线的三明治夹心式试样,规格为 120 mm×25 mm×4 mm,帘线紧密平行排列,密度为 14.2 根·cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 芳纶纤维表面的粘合活化

将 SJR-2 与 SJR-1 配成 3% 的水溶液,处

理芳纶复丝或帘线, 然后浸渍由 SJR-1 配制的 RFL。芳纶纤维与胶料的粘合性能见表 1。

表 1 芳纶纤维与胶料的粘合性能

| 项 目 | 空白线 | 活化线 | 1 [#] 浸渍线 | 2 [#] 浸渍线 |
|--------------------------------|------|-------|--------------------|--------------------|
| H 抽出力/N | 84.8 | 108.1 | 165.3(146.3) | 167.0 |
| 粘合强度/ (kN·m ⁻¹) | 2.0 | 2.6 | 4.4(6.6) | — |
| 覆胶量/% | — | 2.5 | 13.5 | 13.5 |

注: 1[#]浸渍线为帘线活化后再浸渍; 2[#]浸渍线为复丝活化后加捻成帘线再浸渍; 括号内数据表示采用标准 NR。

从表 1 可以看出, 对芳纶复丝或帘线进行处理均可使其获得与轮胎胶料较好的粘合性能, 帘线表面不存在对人体有害的未固化的环氧树脂, 无论活化芳纶复丝还是帘线对粘合性能并无影响。

2.2 RFL 配制及浸渍热处理工艺对粘合性能的影响

RFL 的组成如树脂/胶乳比例(RF/L)、间苯二酚/甲醛的摩尔比(R/F)、RFL 的 pH 值以及热处理温度对粘合效果都有较大的影响, 因此我们就这些因素做了一组 L₉(3⁴)四因素三水平正交试验, 每一因素的三个水平分别用 1, 2 和 3 表示, 正交设计及试验结果见表 2 和 3。

从表 2 和 3 可以看出, 树脂的用量对粘合性能的影响最明显, 树脂的用量越大, 则粘合性能越好, 但树脂过多, 帘线会发硬、发脆, 影响其疲劳寿命, 因此树脂的用量应当适当, 以 RF/L 比例为 1/4 较适宜。若浸渍 RFL 后的热处理温度偏低, 则树脂与纤维反应程度不够; 若温度太高, 则树脂与纤维反应过度, 失去活性, 因此热处理温度以 235 °C 最适宜。对于芳纶而言, R/F 的摩尔比为 1/1.8 较为适宜。RFL 的 pH 值是用氢氧化钠调节的, 若 pH 值太高, 反应速度太快, 对粘合不利, pH 值为 9.0 比较适宜。

采用优选的最佳条件处理芳纶帘线, 其粘合性能为: H 抽出力 190.2 N (覆胶率为

表 2 L₉(3⁴)正交试验

| 试验 编号 | 因素 | | | | H 抽出 力/N |
|----------|------|-----|----|------|-------------|
| | RF/L | R/F | pH | 处理温度 | |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 164.5 |
| 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 165.8 |
| 3 | 1 | 3 | 3 | 3 | 178.9 |
| 4 | 2 | 1 | 2 | 3 | 169.6 |
| 5 | 2 | 2 | 3 | 1 | 144.3 |
| 6 | 2 | 3 | 1 | 2 | 170.8 |
| 7 | 3 | 1 | 3 | 2 | 145.5 |
| 8 | 3 | 2 | 1 | 3 | 157.8 |
| 9 | 3 | 3 | 2 | 1 | 142.3 |

表 3 各水平 H 抽出力平均值 N

| 项目 | 因素 | | | |
|------|-------|-------|-------|-------|
| | RF/L | R/F | pH | 处理温度 |
| 水平 1 | 169.7 | 159.5 | 164.4 | 150.4 |
| 水平 2 | 161.6 | 156.0 | 159.2 | 160.7 |
| 水平 3 | 148.4 | 164.0 | 156.2 | 168.8 |
| 极差 | 21.3 | 8.0 | 8.2 | 18.4 |
| 最优水平 | 1 | 3 | 1 | 3 |
| 主次顺序 | 1 | 4 | 3 | 2 |

100%); 粘合强度 9.2 kN·m⁻¹ (覆胶率为 100%)。采用该粘合体系, 粘合界面理想, 粘合破坏为橡胶的内聚破坏, 粘合强度达到使用有机溶剂活化剂的水平。

2.3 树脂的存放稳定性

用容积为 5 L 的反应釜合成 SJR-1 树脂, 存放半年后与用容积为 0.5 L 的三颈瓶合成的新 SJR-1 树脂分别配制 RFL, H 抽出力测试结果分别为 190.2 和 178.9 N。说明, SJR-1 树脂在存放半年后性能仍然稳定, 而且反应釜由 0.5 L 放大为 5 L 后, 合成树脂的性能依然稳定。

2.4 芳纶与尼龙帘线粘合性能对比

采用该最佳浸渍体系和处理工艺处理 5 kg 芳纶帘线, 试制航空轮胎。芳纶轮胎与全尼龙轮胎中帘线与胶料的粘合强度对比见表 4。

从表 4 可以看出, 用芳纶帘线作带束层 (6~9 层) 的高速航空轮胎与全尼龙轮胎相比, 芳纶帘线与胶料的粘合强度明显提高。

表4 芳纶轮胎与全尼龙轮胎粘合强度对比

| 部 位 | kN·m ⁻¹ | |
|--------|--------------------|------|
| | 芳纶轮胎 | 尼龙轮胎 |
| 2~3层 | 8.2 | 8.3 |
| 3~4层 | 9.3 | 9.0 |
| 4~5层 | 10.9 | 10.1 |
| 5~6层 | 10.4 | 6.5 |
| 6~7层 | 14.9 | 7.5 |
| 7~8层 | 10.3 | 7.1 |
| 8~9层 | 14.3 | 6.6 |
| 9~10层 | 10.0 | — |
| 10~11层 | 9.4 | 9.9 |

3 结论

(1)芳纶帘线用 SJR-2 与 SJR-1 的混合水溶液作活化剂,可以获得令人满意的粘合活化效果,然后浸一次由 SJR-1 配制的

RFL,即可获得与胶料优良的粘合性能。

(2)活性剂不含有机溶剂,工艺简单,采用这种活化剂对纤维表面进行活化处理,可以避免纤维表面未固化的环氧树脂对人体的侵害。

(3)芳纶带束层航空轮胎中芳纶帘线与胶料的粘合性能优于全尼龙轮胎。

参考文献

- 1 Solomon T S. Systems for tire cord - rubber adhesion. Rubber Chemistry and Technology, 1985, 58(3): 561 ~ 576
- 2 William R H, Hockessin D. Adhesion activated aramid fiber. USA, USP4 510 202, 1985-04-09
- 3 王有道, 吴碧荷, 郑元锁, 等. 芳纶增强高液压胶管的制作工艺. 中国, 发明专利, 1088156A, 1994-06-22

收稿日期 1998-05-19

Study on Adhesion of Aramid Cord to NR

Song Yuexian, Zheng Yuansuo, Yuan Anguo and Wang Youdao

(Xi'an Jiaotong University 710049)

Abstract A water soluble active modified epoxy resin (SJR-2) and a precondensated resocinol formaldehyde resin (SJR-1) were prepared. The aramid cord was pretreated with SJR-2 and SJR-1 mixture water solution as adhesion activator and then dipped in RFL prepared with SJR-1 to obtain excellent adhesion between aramid cord and NR. The adhesion of above said aramid cord to NR compound in the belt of aero tire is better than that of nylon tire.

Keywords aramid, NR, adhesion, activator