航空薄膜用锦丝绸与氯醚橡胶 粘合性能的研究

宋月贤 郑元锁 杨南林* 王有道 (西安交通大学化工学院 710049)

摘要 用水溶性预缩合间苯二酚-甲醛树脂(SJR-1)配制的间苯二酚-甲醛胶乳(RFL)浸渍液处理锦丝绸,通过优选 RFL 配方和热处理条件,使锦丝绸获得与氯醚橡胶和氯醚橡胶/NBR 较好的粘合性能,而且在浸油和动态疲劳后,仍能保持良好的粘合性能。

关键词 锦丝绸, 氯醚橡胶 RFL 粘合性能, 动态疲劳性能

航空薄膜是飞机的重要敏感元件,由胶层和中间骨架材料组成。薄膜胶料与织物之间必须具有良好的粘合性能才能满足使用要求。一般采用异氰酸酯或用对氯苯酚改性酚醛(RP)改性原液间苯二酚-甲醛胶乳(RFL)^[1] 改善锦丝绸与氯醚橡胶的粘合性能。由于异氰酸酯有毒,且使用有机溶剂,不仅污染环境而且危害人体健康。而使用原液RFL,不仅配制工序多,效率低且粘合效果也不理想。

我们采用预缩合间苯二酚-甲醛树脂(SJR-1)配制 RFL^[23],优化 RFL 配方和热处理工艺条件,对锦丝绸进行处理,以提高其与氯醚橡胶和氯醚橡胶/NBR 的粘合性能。

1 实验

1.1 主要原材料

锦丝绸 505 及锦丝绸 511,市售; SJR-1 树脂^[4],自制; CR 胶乳(LDR-403),四川长寿 化工厂产品。

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 10 篇。

1.2 胶料配方

三元氯醚橡胶胶料 (A 胶料)基本配方为:三元氯醚橡胶 100; 硫化剂 0.9; 防老剂 1.0; 填充剂 40; 其它 6.0。 硫化条件为 151 ° 40 min。

二元氯醚橡胶与 NBR 并用胶料 (B 胶料) 基本配方为: 二元氯醚橡胶与 NBR 100; 硫化剂 5; 防老剂 1.0; 填充剂 40; 其它 3.2。硫化条件为 151 $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ 30 min。

1.3 试验方法及标准

粘合强度试验采用两层锦丝绸中间夹胶层的夹心试样,试样厚度为 $0.8 \sim 1.0 \text{ mm}$,并执行国家标准 GB/T 532-89。分别测定 4 种试样的粘合强度。 I 型试样为直接粘合强度的试样, II型试样为汽油和苯溶剂浸泡后的试样, IV型试样为动态疲劳 30 万次后的试样。若未特殊说明,I ,II ,II II II IV 型试样粘合强度对比所用胶料为 B 胶料,增强材料为锦丝绸 505。

耐油性能试验条件为: 剥离试样在 2 # 煤

^{*}西安交通大学92届本科毕业生。

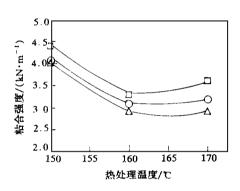
油及汽油/苯(配比为 3:1)中于室温下浸泡24 h.

疲劳试验条件为:疲劳试验机上下夹持器间距为 70 mm,下夹持器往复距离为 50 mm,往复速度为 $300 \text{ r}^{\circ} \text{min}^{-1}$,试样不受拉伸作用。

2 结果与讨论

2.1 热处理工艺对粘合性能的影响

热处理温度、时间和张力对浸渍织物粘合性能和力学性能有很大影响。热处理温度和时间对粘合强度的影响分别见图 1 和 2。



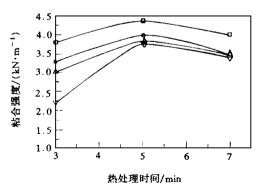


图 2 热处理时间对粘合强度的影响 □- I 型, ○- III型, △- II 型, ▽- IV型

从图 1 可以看出, 粘合强度随热处理温度的升高而下降, 这是由于在高温下, 烘干和固化同时进行, 水分来不及完全挥发, 破坏了织物的强度, 而且固化过度引起粘合活性下降的缘故。

从图 2 可以看出,热处理时间过长或过短对粘合均有不利影响。若热处理温度降低,虽然延长反应时间也可以获得较好的粘合效果,但生产效率低。综合考虑,选择热处理温度为 150 $^{\circ}$, 烘干固化时间为 5 min。

张力对粘合性能没有影响,因此在热处 理过程中不加张力以简化工艺。

在试验中发现,浸渍后的湿绸布在进入 烘箱前后,烘箱的温度波动较大。结合工厂 生产实际,对温度波动对粘合强度的影响进 行了试验,结果见表 1。

表 1 不同热处理温度下试样

	ם באלים	KIN 'm	
粘合强度 -	;		
	155	150	145
I 型	5. 4	5. 4	5. 4
II 型	5. 8	3. 6	5. 4
III型	4. 8	3. 5	4. 7
IV型	4. 4	4. 4	5. 5

从表 1 可以看出,在热处理温度为 150 $^{\circ}$ 时, Π 和 Π 型粘合强度偏低,这可能是处理不匀所致。因此,在温度为 (150 ± 5) $^{\circ}$ 下进行热处理,体系的粘合性能较稳定。

2.2 RFL 的配制对粘合性能的影响

在 RFL 中加入炭黑水分散体可提高粘合剂薄膜的物理性能以及与胶料的相互扩散性。对 I,II,II和 IV型粘合强度综合分析,优选出 RFL 最佳配方,其主要参数为: 间苯二酚与甲醛的比例为 1/2,炭黑与胶乳比例为 1/5. 5; RFL 总固形物质量分数为 0. 12; pH 值为 9. $5 \sim 10$. 0;炭黑水分散体(由高耐磨炭黑和十二烷基磺酸钠与甲醛缩合物组成,炭黑粒径约为 0. 4μ m,在球磨机上研磨)质量分数为 0. 25,只能存放 7 d。

采用优选的 RFL 配方和热处理条件处理锦丝绸 505, 在二甲苯中浸泡前后的粘合强度见表 2。

从表2可以看出,II型粘合强度保持率

浸泡二甲苯

采用最佳条件处理的锦丝绸与胶料 的粘合强度

项	B	粘合强度/(kN°m ⁻¹)				
		I 型	II 型	III型	IV型	
未浸泡二	甲苯	6. 1	4. 8	5. 3	5. 7	

6. 5

6. 2

5. 0

可达到 78%以上,II型粘合强度可达到 86% 以上, IV型粘合强度达到 93 %以上。

6. 1

2.3 浸油对粘合性能的影响

A 与 B 纯胶料的耐油性能对比见表 3。

表 3 纯胶料的耐油性能

A 胶料	B 胶料
31. 8	32. 0
18. 0	15. 9
21. 7	27. 3
73	62
66	54
71	63
	31. 8 18. 0 21. 7 73 66

从表 3 可以看出, A 与 B 纯胶料在浸泡 汽油与苯后的撕裂强度有大幅度下降, 这也 直接影响胶料与织物粘合体系的耐油性能。 织物与胶料粘合体系在 2 [#] 煤油中浸泡时间 对粘合强度的影响见图 3。

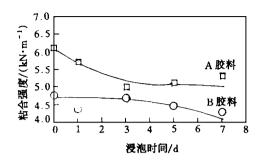


图 3 浸泡时间对粘合强度的影响

从图 3 可以看出, B 胶料与织物粘合体 系在 2[#]煤油中浸泡 7 d 后, 粘合强度下降了 $0.5 \text{ kN } \text{°m}^{-1}$,整个变化过程平缓,说明 B 胶 料的耐油性能较好,与表3结果一致,这与 NBR 的耐油性能较好有关。A 胶料与织物 粘合体系在浸泡开始时, 粘合强度下降较快, 随后也趋于平缓。表 2 的数据也说明织物浸 胶层是耐溶剂的。

2.4 浸渍试样的生产工艺适应性

由于实验室进行的剥离试验采用模压硫 化,而实际生产中采用涂胶工艺,因此为了检 验浸渍试样的涂胶工艺适应性,对长度为2 m 的试样在烘箱中进行处理, I 型粘合强度 对比结果见表 4。

浸渍试样的粘合强度对比 表 4

 $kN\,{}^\circ m^{\,-1}$

复合体系	实验室测试(小样) —	抽样测试		11. 化立名化计铁
	头粒至测试(小件) —	小样	大样	一 现生产条件试样
锦丝绸 505/C 胶料	3. 5 ~ 5. 4	- (3. 3)	3. 3(2. 4)	0. 5
锦丝绸 505/B胶料	4. 0 ~ 6. 1	5. 1(3. 9)	4. 4(2. 9)	1. 3
锦丝绸 505/A 胶料	3. 5 ~ 6. 4	-(-)	4. 4(-)	_
锦丝绸 511/C 胶料	_	-(-)	2.3(-)	_
锦丝绸 511/B胶料	布断	-(-)	4. 2(-)	_
锦丝绸 511/A 胶料	4.0~5.5(有时布断)	-(-)	3. 5(3. 5)	1. 2

注: 小样括号内数据表示厂方在样品布放置 2个月后用手工涂胶的厂方测 试结果: 大样括号内数据表示厂方在样品布 放置 4 个月后用现行生产工艺涂胶的厂方测试结果: 现生产条件为使用 RP 改性原液 RFL 处理锦丝绸。

从表 4 可以看出, 厂方测试结果比实验 室测试结果低,主要由于涂胶与模压硫化本 身就有差距,而且存放 2 个月对粘合性能也 有一定影响。小样与大样测试结果不同是受 试验条件所限,由于烘箱不是热循环风,绸布 量较大时,湿度提高,烘干效果较差,因此需 要延长烘干时间。按现行生产要求,粘合强 度大于 2.0 kN ° m⁻¹, 而采用 SJR-1 配制 RFL 并优化 RFL 配方和热处理条件对锦丝 绸进行处理, 可使粘合强度远远超过现行技

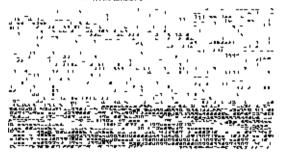
术的水平。

2.5 织物/橡胶复合体剥离破坏微观分析

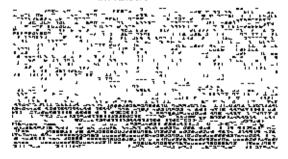
用扫描电镜(SEM)对织物/橡胶复合材 料的微观结构进行了分析,」型和IV型试样 剥离后破坏表面的 SEM 照片分别见图 4 和 5.



(a)粘合强度为 6.1 kN°m



(b) 粘合强度为4.6 kN°m

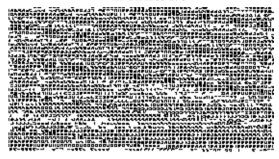


(c)粘合强度为 3.4 kN°m-1

从图 4 可以看出, (a), (b) 和 (c) 试样的 橡胶内聚破坏依次减少,而界面破坏依次增 多, 粘合强度大的试样在破坏界面上的覆胶



(a) 热处理温度过高



(b) 热处理时间过长



(c)热处理条件适当

图 5 Ⅳ型试样剥离后破坏表面对比 率较高。

从图 5 可以看出, 热处理条件对试样的 动态疲劳性能有较大的影响。在 RFL 浸渍 液配方相同的条件下, 热处理温度过高或热 处理时间过长,均会使织物发硬,耐疲劳性能 变差,疲劳后织物发生断裂破坏;而热处理条 件适当,则试样在动态疲劳试验后可以完好 无损。

3 结论

- (1)采用优选出的锦丝绸最佳 RFL 渍浸液配方及热处理工艺条件,可使锦丝绸获得良好的耐油性能和耐疲劳性能。
- (2)胶料的性能对织物的粘合性能有显著的影响。
- (3)采用该粘合处理技术,织物与橡胶复合材料的粘合性能大幅度提高,而且粘合性

能较稳定,浸渍试样可采用涂胶工艺。

参考文献

- 1 周绍昌. 氯醇橡胶在航空薄膜上的应用. 特种橡胶制品, 1979, 试刊. 1
- 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
- 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 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, 1088 156A, 1996-06-22

收稿日期 1998-06-02

Study on Adhesion between Nylon Silk and CO for Aero Film

Song Yuexian, Zheng Yuansuo, Yang Nanlin and Wang Youdao
(Xi'an Jiaotong University 710049)

Abstract The nylon silk was dipped in RFL prepared with water-soluble precondensated resorcinol-formaldehyde (SJR-1). The good adhesion between nylon silk and CO or CO/NBR blend was obtained by using optimized RFL formula and thermal treating condition, and the retaine adhesion was satisfactory after oil dipping test and dynamic fatigue test.

Keywords ny lon silk, CO, RFL, adhesion, dynamic fatigue property