

纤维骨架材料技术讲座

第6讲 纤维骨架材料的制造技术(续一)

高称意

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

中图分类号: TQ330.38⁺9; TQ336.2 文献标识码: E 文章编号: 1000-890X(2001)11-0700-02

(接上期)

聚酯纤维的分子链比尼龙更缺乏活性基团, 又没有与胶料形成键合作用的氢键, 因此, 提高其与橡胶的粘合性能成为聚酯能否成为新一代骨架材料的关键。

美国首先采用异氰酸酯类化合物处理聚酯, 但由于需采用苯系有机溶剂稀释异氰酸酯, 因此从安全性和环保方面考虑, 这种方法显然无法满足要求。随后, 人们开始研究对异氰酸酯进行改性, 以制造出水基异氰酸酯浸渍剂, 但由于异氰酸酯遇水作用会丧失粘合活性, 因此采用酚或己内酰胺对异氰酸酯进行端基封闭处理。用封闭端基的异氰酸酯水分散体浸渍液处理聚酯织物, 在 120 ~ 150 °C 下将水烘干, 然后在聚酯软化温度与熔化温度之间的温度下进行热处理, 异氰酸酯在 190 °C 左右会解除封闭, 恢复其粘合活性。

聚酯骨架材料采用水基封闭端基的异氰酸酯处理后的粘合性能比采用溶剂基异氰酸酯处理后稍差, 但可满足使用要求。为弥补此不足, 美国杜邦公司采用向浸渍剂中添加水溶性环氧树脂及适量的湿润剂以改善封闭端基的异氰酸酯在水中的分散效果, 不仅提高了浸渍液的稳定性, 取得了满意的使用效果, 并且于 1967 年获得了发明专利, 同时将其命名为 D-417 配方或 Shoaf 体系。

20 世纪 70 年代, 各国纤维制造公司、轮胎制造公司发明了 20 余个浸渍配方专利, 用诸如间苯二酚-多硫化物、三烷基三聚氰胺、亚乙基

脲、聚亚乙基胺、哌嗪、三羟甲基脲等化合物作为二浴浸渍工艺中第一浴的粘合助剂, 但至今广泛采用的基本上还是美国杜邦公司的 D-417 体系。

对粘合性能要求稍低的橡胶制品, 也可把异氰酸酯水分散体系与传统的 RFL 浸渍液混合对聚酯织物进行一浴浸渍处理, 但所获得的粘合性能比采用二浴法处理稍差。

英国 ICI 公司研究开发了用改性酚醛树脂(通常是对氯苯酚改性的间苯二酚-甲醛树脂)改进聚酯骨架材料粘合性能的方法, 即将改性酚醛树脂(Pexul, 我国称之为粘合剂 Rp)直接加入到 RFL 浸渍液中对聚酯骨架材料进行一浴处理(也可进行二浴处理)。这种方法工艺简单、所用化学品品种少, 获得很多聚酯骨架材料制造商的青睐, 至今 RFL+Pexul 浸渍体系仍被广泛采用。

在聚酯骨架材料粘合技术开发史上, 还应提到粘合活化聚酯工艺路线(后应用于芳纶)的开发与应用, 即将聚酯专用粘合活化材料制成活化剂, 同时添加稳定剂、分散剂等, 在聚酯纤维纺丝过程中涂到纤维表面。常用粘合活化剂有环氧树脂、异氰酸酯、氨基甲酸乙酯、多亚乙基亚胺、叠氮化甲酸酯等。各纤维公司的粘合活化剂配方不尽相同, 且相互保密。

玻璃纤维是无机纤维, 表面几乎没有粘合活性基团, 且其耐压缩疲劳性能极差, 束丝内各单根纤维间互相磨损现象相当严重。为克服这些缺点, 发明了专门用于浸渍玻璃纤维的 RFL

浸渍体系,即在传统的 RFL 浸渍液中加入硅烷偶联剂、糊精等物质,并将一次浸渍改为二次,甚至三次浸渍,即在束丝阶段就进行一次浸渍,以使每根玻璃纤维的表面都被 RFL 膜包围,然后再进行捻线、织布和浸渍,由于单丝间被相互隔离,因此改善了耐压缩疲劳性能,消除了纤维之间的磨损,使玻璃纤维可用于制造带束斜交轮胎的带束层。

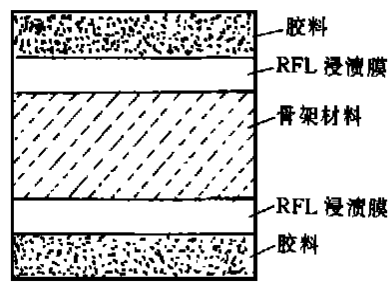
维尼纶纤维的强度仅次于芳纶,但经浸渍后帘线容易变硬、脆化,虽然人们采用降低 RFL 浸渍液浓度等措施改善帘线的脆性,但其耐热老化性能较差,因此仍然无法用于制造汽车轮胎,只能在自行车和摩托车轮胎及 V 带中应用。

芳纶纤维有优异的综合性能,人们从其开发成功就开始研究其粘合处理技术,虽然采用聚酯粘合处理技术来处理芳纶即可获得满意的粘合效果,但有时会对芳纶骨架材料的动态粘合性能有不利影响。解决措施是简化预浸渍液(即第一浴),只用环氧树脂作预浸渍液的粘合活化材料,然后用传统的 RFL 浸渍液进行第二浴浸渍处理。

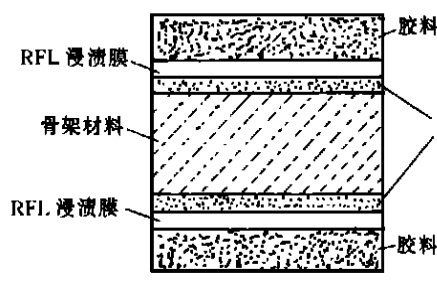
在聚酯与芳纶粘合处理技术发展历程中,人们根据粘合界面模量梯度理论将炭黑水分散体引进第二浴 RFL 浸渍剂中,以使橡胶、浸渍膜和骨架材料的模量梯度变得更加平缓,有效地提高了聚酯或芳纶骨架材料与橡胶的粘合性能。橡胶-骨架材料界面示意图 1。

胶乳浸渍体系中的酚醛树脂是由间苯二酚与甲醛在碱性环境中以甲醛与间苯二酚摩尔比大于 1 的条件缩合而成,由于间苯二酚是剧毒物质,对环境污染,因此发明了预缩合树脂,即在酸性环境中,使间苯二酚与甲醛缩合成聚合度很低的线形酚醛树脂。这种树脂可长时间保存,不会交联甚至固化,经浓缩后出售给纤维骨架材料制造商。使用前以浓氨水或氢氧化钠溶液稀释并补加一定量的甲醛,即可在很短时间内生成网状结构的酚醛树脂。纤维骨架材料制造厂采用这种方法可不再接触间苯二酚,并简化了配制工艺。目前,国外已广泛采用预缩合

树脂,我国的 V 带用聚酯线绳制造厂也已全面应用这种材料。



(a) 尼龙、人造丝、维尼纶和一浴法聚酯



(b) 芳纶和二浴法聚酯

图 1 橡胶-骨架材料界面示意

3.2 浸渍热处理工艺

3.2.1 目的

浸渍热处理是使纤维骨架材料与胶料实现粘合的必要手段,其目的在于:

(1)将浸渍液中的水或有机溶剂烘干,并使浸渍物完成必要的化学反应。

(2)通过热处理调节热塑性合成纤维骨架材料的物理性能(主要是变形行为和热收缩性能)。

热塑性纤维在温度高于玻璃化转变温度时存在热收缩,即在高温下改变了原纤维分子已形成的排列形态,变形行为和模量指标劣化。在浸渍热处理时,先在张力作用下进行拉伸,然后进行热定型,并根据最终用途施加不同的张力,然后在稍低于热拉伸温度下进行零拉伸或很小的负拉伸,使纤维大分子在热拉伸时形成的排列形态稳定下来,并消除分子的内应力,从而稳定成品骨架材料的物理性能。

(未完待续)