

纤维骨架材料技术讲座

第6讲 纤维骨架材料的制造技术(续二)

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)12-0744-05

(接上期)

虽然热固性纤维不存在热收缩, 但热处理也可在一定程度上消除加捻和织造过程中出现的捻缩和织缩等现象, 并使织物结构稳定下来。因此, 热固性纤维骨架材料浸渍后同样需要进行热处理。

3.2.2 工艺条件

纤维骨架材料的浸渍热处理工艺条件包括温度、张力和时间。

(1) 温度

拉伸温度应选择在纤维材料的软化温度与熔化温度之间, 若拉伸温度低于软化温度, 则会破坏纤维的分子结构, 造成毛丝和原纤化等缺陷, 影响成品骨架材料的强度性能。

热定型温度通常选定为与热拉伸温度相同或稍低, 相差幅度为 10℃左右。

干燥温度不宜过高, 否则会造成骨架材料浸渍层表面迅速固化, 而内部的浸渍液尚未被烘干, 其中的水分或有机溶剂会被汽化并冲破已经形成的浸渍膜, 从而破坏浸渍膜的完整性和牢固度, 而且若浸渍膜被破坏形成的粉状物落在烘箱内, 会增大着火的可能性。

在浸渍热处理时, 帘、帆布等重型织物的干燥工艺分两步进行: 第一步温度仅比水的沸点高 10~20℃; 第二步温度比第一步温度高 30~40℃, 使织物在较低的温度下有充分的时间蒸发水分。

(2) 张力

在热处理拉伸阶段, 对骨架材料施加张力

以克服纤维分子的热收缩力, 避免纤维大分子收缩卷曲。通常, 拉伸张力宜高于热收缩力, 以减小变形、提高模量。在热定型阶段, 张力等于或稍低于热收缩力, 以使纤维分子形态稳定, 并消除内应力。

(3) 时间

热处理时间是保证热处理效果的必要条件。纤维骨架材料在浸渍热处理机烘箱内的行程是一定的, 因此, 通常根据织物的厚度和经线疏密程度调节其在烘箱内的滞留时间。

3.2.3 设备

纤维骨架材料浸渍热处理工艺在浸渍机上进行。按处理对象区分, 浸渍机可分为帘布(亦包括帆布、直径直纬织物等)浸渍机、线绳浸渍机及实验室模拟工艺与配方用单线浸渍机, 虽然这3种浸渍机的处理对象不同, 但工作原理是相同的。

按浸渍热处理工艺区分, 浸渍机可分为一浴浸渍机(处理尼龙、人造丝、维尼纶、聚酯骨架材料)和二浴浸渍机(处理聚酯、芳纶骨架材料), 为适应胶带行业的需求, 近年来又出现了三浴线绳浸渍机。一浴和二浴浸渍机结构示意图见图2和3。

一浴浸渍机的工作流程为: 将白坯织物置于导布架上, 布头通过缝纫机和前牵引机进入前贮布架。贮布架可储存一定长度的织物, 使浸渍工艺不致因接头而中断。从贮布架出来的布头经中牵引机进入浸渍槽, 浸渍后的织物通过胶辊挤压和真空吸浆去除织物表面多余的浸

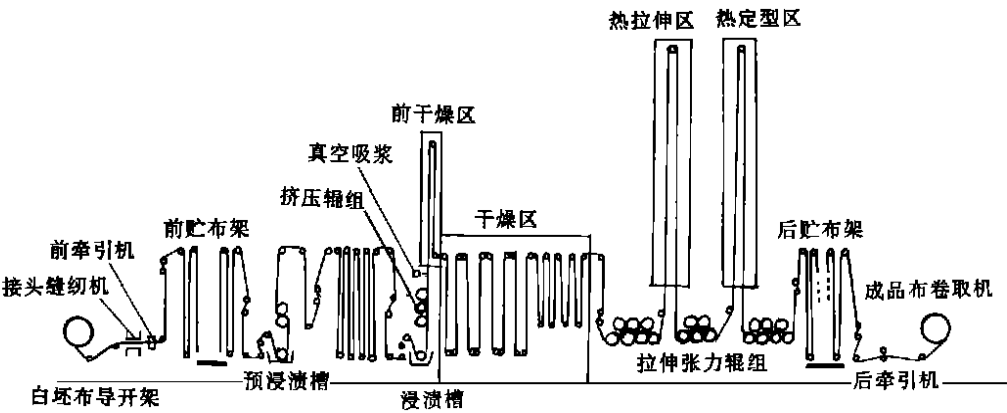


图 2 一浴浸渍机结构

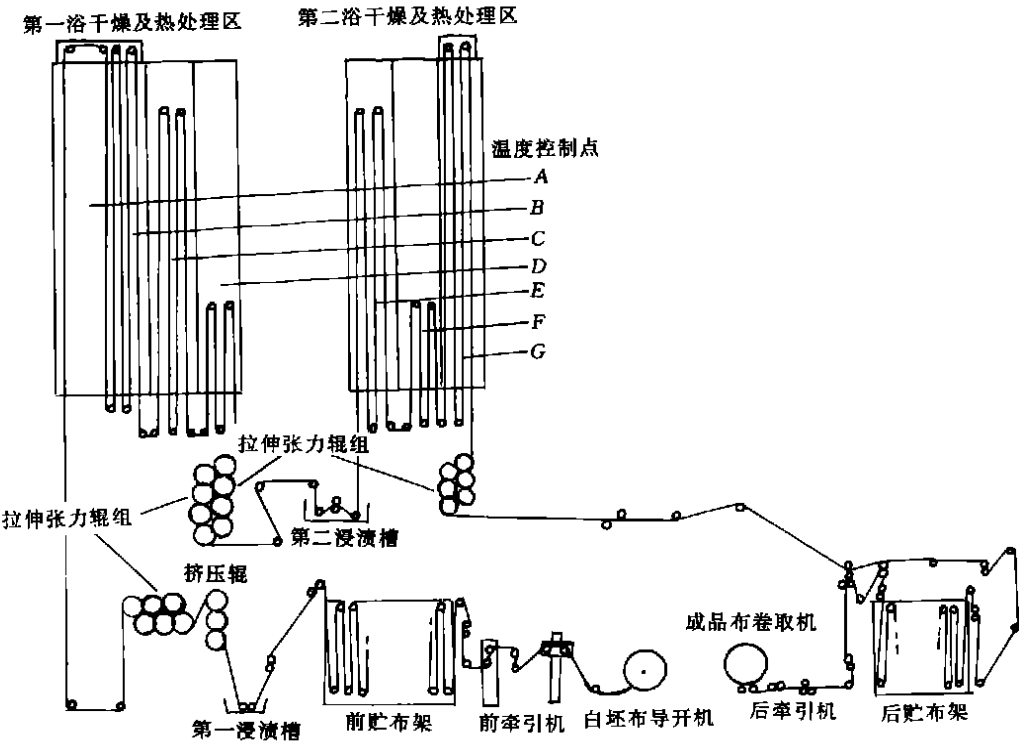


图 3 二浴浸渍机结构

渍剂，被去除的浸渍剂经自流（挤压出的）或气液分离器（真空吸出的）回流到浸渍槽内供循环使用。

浸渍槽前还设有调节织物浸渍张力的张力辊，以控制浸渍剂向织物的渗透程度。随后，浸渍吸浆后的织物依次通过干燥、热拉伸、热定型 3 个烘房，每两个烘房间都有一组拉伸辊对烘房内织物进行拉伸处理，拉伸辊同牵引辊一样为主动传动辊。离开烘房的织物进入后贮布

架，成品织物换卷时，后贮布架储存一定长度的织物，保证浸渍工艺的连续性。织物离开后贮布架即通过后牵引机进入成品卷取机，被卷成圆柱状的布卷并在织物接头处裁开，经包装成为成品。

一浴浸渍机依浸渍与热处理顺序分为前浸渍和后浸渍两种。图 2 所示为前浸渍式浸渍机，后浸渍式浸渍机是在热拉伸后实施浸渍工艺，然后再进行干燥和热定型处理。前浸渍式

浸渍机与后浸渍式相比, 织物覆胶量易于控制。

在织物浸渍机上还设有织物定中心装置, 采用光电探测、反馈系统控制导辊角度, 使织物行进不发生偏位, 从而确保成品卷装整齐。

织物在卷装前还要通过扩幅装置和柔软化装置。扩幅装置为有一定弯度、受定中心系统控制的表面包有橡胶的导辊, 其作用是把因受拉伸作用而变窄了的帘布幅宽扩展出来, 达到预定的幅宽。对于帆布、直经直纬织物等纬线线密度较高的织物, 其幅宽不能用扩幅装置扩展, 只能根据经验在织造白坯织物时按一定比例增大篇幅, 经拉伸使幅宽缩至预定幅宽。由于纬线在热处理时经受了热收缩, 势必使其抗张变形增大, 这正满足了输送带纬向应有成槽性的使用要求。

柔软化装置的作用是把浸渍后的帘布(特别是用二浴工艺浸渍的聚酯帘布)进行软化处理, 以利于轮胎成型。它是由一组齿轮组成, 以一定的齿间间隙运转, 帘布通过齿间间隙即被软化。

二浴浸渍机相当于把两台浸渍机联动运行, 但每一次浸渍后的织物只通过两个烘房, 织物的热拉伸是在第一浴浸渍后完成的。

可拉幅式浸渍机可用于处理轮胎胎圈包布等轻型和经、纬向性能要求相差不大的织物。其烘房为卧式, 烘房内两侧各有一根传动链条。胎圈包布进入烘房后, 其布边即被装在链条上的齿钉或夹子固定, 当胎圈包布离开烘房时, 即脱离链条。胎圈白坯布的幅宽即是成品幅宽。

V 带用线绳浸渍机的结构与帘帆布二浴浸渍机类似, 但由于线绳浸渍时接头和落筒是一根绳一根绳进行, 不必预留或储存一定数量的线绳也可保证浸渍作业连续进行, 因此省去了前后两套贮布架。线绳浸渍后, 多余浸渍液的去除方法既可采用挤压和真空吸浆装置, 也可采用简单的夹板刮浆, 但其缺点是浸渍物在线绳周向分布不均。最新的线绳浸渍机是三浴浸渍机。

实验室用单根帘线绳浸渍机是用来进行浸渍剂配方研究、检验浸渍剂用各种化学品品质和模拟工艺试验, 其操作过程和原理与上述

浸渍机完全一致, 设备结构类似于线绳浸渍机, 操作时仅穿一根线或绳即可。

3.3 RFL 浸渍剂的配方设计

RFL 浸渍剂由间苯二酚-甲醛树脂(RF 树脂)和胶乳(L)两部分组成。RF 树脂与胶乳干质量比(RF/L)、甲醛/间苯二酚摩尔比(F/R)、RF 树脂液和 RFL 浸渍液的 pH 值、胶乳品种、丁吡胶乳中 2-乙烯基吡啶质量分数、缩合时间与温度等因素均影响浸渍剂的工艺稳定性、贮存稳定性及工艺可行性。

(1) RF/L

RF 树脂与纤维骨架材料有良好的键合作用, 胶乳则可与胶料间实现交联, 而胶乳分子中的官能团与网络状的 RF 树脂分子通过化学反应实现交联键合。因此, 纤维骨架材料的 RFL 浸渍膜与纤维和胶料都有键合作用的粘合媒介。

若 RF 树脂用量不足, 会因交联不充分而使浸渍膜强度降低, 与纤维的键合作用变弱; 若 RF 树脂用量太大, 则会因交联过度而使浸渍膜的模量过高, 导致被浸渍织物过于硬挺, 而且会降低浸渍剂的化学稳定性, 甚至出现凝胶。因此, 应综合考虑 RFL 浸渍剂与纤维、胶料的键合作用、浸渍后织物的柔软度以及浸渍剂的化学稳定性等各种因素, 确定适宜的 RF/L。

有研究结果表明, RFL 浸渍剂中 RF/L 配比为 (15~20)/100 时, 聚酯、尼龙和人造丝纤维骨架材料的粘合强度最高。

(2) F/R

由于增大甲醛用量会促进羟甲基化反应, 为使 RF 树脂形成网络结构, 应使甲醛的量大于间苯二酚的量。随着 F/R 配比的增大, RF 树脂的网络度提高, 有利于与纤维的键合, 但当 F/R 配比大于 3 后, RF 树脂液的粘度急剧增大并开始固化(若与胶乳结合则形成凝胶)。F/R 配比为 2/1 时, 帘线的粘合强度最大。

考虑到温度对 RFL 浸渍剂交联反应的作用, 为保护 RFL 浸渍剂的化学稳定性, 夏季可使 F/R 配比稍低些(例如 1.5/1), 而冬季则可调节为 2/1 左右, 一般不要高于此值。通常 F/R 配比为 1.5~2 的范围内较为合理。

(3)RF 树脂液与 RFL 浸渍液的 pH 值

RF 树脂液的 pH 值对 RF 树脂的缩合度有影响: pH 值过低, RF 树脂缩合度太低, 不利于与纤维的粘合; pH 值过高, RF 树脂的缩合度大幅提高, 同样不利于粘合, 甚至发生 RF 树脂与胶乳的过度交联而形成凝胶。

RFL 浸渍液 pH 值过低, 会破坏其化学稳定性; pH 值过高, 胶乳会出现膏化现象, 使 RFL 浸渍剂的粘度急剧增大, 甚至出现凝胶。

RFL 浸渍液的 pH 值可用氢氧化钠溶液或氨水调节。通常, 用氢氧化钠溶液调节 RFL 浸渍液的 pH 值应控制为 8~9; 用氨水调节, 可把 RFL 浸渍液的 pH 值控制为 9~11。此外, 不同纤维材料浸渍液的 pH 值也不相同, 如尼龙为 8~9, 聚酯为 10~11。

(4)胶乳品种选择

人造丝纤维常用 NR 胶乳+SBR 胶乳; 尼龙纤维常用 NR/SBR/丁吡三元共聚胶乳; 聚酯和芳纶必须用纯丁吡胶乳。

不同的纤维材料宜选择不同的胶乳, 纤维材料的粘合活性较低, 则应选择粘合活性高的胶乳。各种胶乳的粘合活性从小到大的顺序为 NR 胶乳< SBR 胶乳< 丁吡胶乳, 丁吡胶乳是通用型浸渍胶乳, 对各种橡胶都有较好的粘合效果。此外, SBR 和丁吡胶乳等合成胶乳还可通过用羧基改性成为羧基胶乳。羧基胶乳比未改性胶乳具有更强的粘合活性, 如日本瑞翁公司已合成出羧基丁吡胶乳和羧基丁腈胶乳。

弹性体材料与浸渍胶乳的匹配情况如下:

弹性体材料	浸渍胶乳
NR	丁吡胶乳
NR/SBR	SBR 胶乳、丁吡胶乳
CR	CR 胶乳、丁吡胶乳
NBR	NBR 胶乳、丁吡胶乳
氢化丁腈橡胶	丁吡胶乳、氢化丁腈胶乳、 氯磺化聚乙烯胶乳
EPDM (硫黄硫化)	丁吡胶乳、氯磺化聚乙烯胶乳
EPDM (过氧化物硫化)	丁吡胶乳、氯磺化聚乙烯胶乳
氯磺化聚乙烯	氯磺化聚乙烯胶乳、CR 胶乳
活性氯磺化聚乙烯	氯磺化聚乙烯胶乳、CR 胶乳
氯化聚乙烯	氯磺化聚乙烯胶乳
IIR	IIR 胶乳、卤化丁基胶乳
聚丁二烯橡胶	NR 胶乳

随着特种合成橡胶品种多样化, 如氯磺化聚乙烯、EPDM 等特种弹性体制品的增强材料均需用相应的合成胶乳来浸渍处理。

聚酯、芳纶等粘合惰性纤维材料, 除要全部采用粘合活性好的丁吡胶乳外, 还需用粘合助剂, 且将一浴浸渍改为二浴浸渍。也可在纺丝时把粘合活化助剂加到纤维表面上, 以实现与橡胶良好的粘合。

(5)丁吡胶乳中 2-乙烯基吡啶的质量分数

丁吡胶乳中的 2-乙烯基吡啶具有高度活性, 但其价值昂贵, 因此需从性能与成本两方面综合确定胶乳中 2-乙烯基吡啶的质量分数。

有研究结果表明, 2-乙烯基吡啶的质量分数为 0.15 时帘线的粘合强度最高, 并且随其质量分数的减小, 帘线的粘合强度缓慢下降。目前, 国际上通用的丁吡胶乳中 2-乙烯基吡啶的质量分数有 0.15 和 0.12 两种。

(6)RF 树脂和 RFL 浸渍液的缩合温度与时间

RF 树脂的缩合时间与 RFL 浸渍液的熟化时间是保证缩合反应和交联反应完成的必要条件。在 F/R 一定的条件下, 当反应时间超过一定值后, RF 树脂液的粘度随时间的延长呈指数变化。因此, 一定要严格控制 RF 树脂液的缩合时间和 RFL 浸渍液的熟化时间。

温度对 RF 树脂和 RFL 浸渍液的反应程度和产品品质有重大影响: 温度太低, 无法完成必要的化学反应; 温度太高, 反应过于剧烈, 产物品质劣化甚至反应失控, 导致凝胶。

经验证明, 在 20~25℃下, RF 树脂的缩合时间为 5~6 h, RFL 浸渍液的熟化时间为 12~20 h。不同纤维材料浸渍液所需的熟化温度与时间也不相同, 在一定范围内, 温度和时间两个参数可相互补偿。

使用预缩合树脂配制 RFL 浸渍液时, 可把甲醛加入到预缩合树脂与胶乳的混合液中, 在 20~25℃下经 4~5 h 即可完成树脂由链状分子向网状分子的转变及树脂与胶乳的交联, 从配制时起 12~18 h 内粘合效果最佳。

3.4 浸渍工艺对织物粘合性能的影响

(1)覆胶量和 RFL 浸渍液的渗透程度

纤维骨架材料的覆胶量和浸渍织物上 RFL 浸渍液的分布状况对其粘合强度有直接影响。织物的粘合强度随覆胶量增大而增大,但覆胶量达到饱和点后,粘合强度几乎不再增大,织物开始脆化,耐疲劳性和耐久性降低。

当浸渍剂渗透进纤维束丝 2~3 层时,既可使织物获得良好的粘合性能,又不会使织物脆化而导致耐疲劳性能下降。最佳覆胶量为 4.5%~5%。

水对不同纤维的浸润性不同,如人造丝、维尼纶为亲水性纤维,尼龙、聚酯、芳纶为憎水性纤维。为保证浸渍后纤维骨架材料达到理想的覆胶量水平,可对不同结构、不同材料的纤维骨架材料采用不同的 RFL 浸渍液质量分数。如人造丝浸渍液的质量分数为 0.13,维尼纶浸渍液的质量分数为 0.15,尼龙、聚酯、芳纶浸渍液质量分数应为 0.20。同时,对于不同用途的织物,浸渍液的质量分数也不相同,如尼龙力车轮胎用帘线的致密程度远低于汽车轮胎用帘线,因此 RFL 浸渍液的质量分数仅需 0.12 就足以保证帘布覆胶量达到理想水平。

(2) 纤维表面纺丝油剂的组分和 pH 值

为改善可纺性、防静电、提高纤维束抱合度,在化学纤维纺丝时应在纤维表面涂油剂。纺丝油剂是由抗静电剂、表面活性剂等组分组成的混合物。选择时,应考察其与 RFL 浸渍剂的适应性,且应选用对胶乳化学稳定性无破坏作用的材料,并使其 pH 值大于 7。

(3) 污染因素

在浸渍工艺中的某些污染因素对 RFL 浸渍液的化学稳定性和织物的粘合性能有不利影响。

①油类物质。浸渍机上的机械油一旦落入浸渍液内,会破坏 RFL 浸渍液的化学稳定性及织物的粘合性能。

②盐类物质。配制 RF 树脂、RFL 浸渍剂都需用无离子水,若因离子交换树脂失效等原因使水中含有盐类物质,即使浓度很低,也对 RFL 浸渍液的化学稳定性有破坏作用。若含盐量增大,会导致胶乳产生残渣的数量迅速增

加。

③碳酸钠的影响。使用氢氧化钠水溶液调节 RFL 浸渍液的 pH 值时,会受空气中二氧化碳的作用,存放时间长的氢氧化钠溶液中会产生少量的碳酸钠,当碳酸钠达到一定浓度,会使浸渍过程中出现粘辊等问题。

3.5 RFL 浸渍液的配制方法

3.5.1 加料顺序

(1) 用自配 RF 树脂配制 RFL 浸渍液

先按配方要求用软化水将间苯二酚溶解,然后加入甲醛和碱液,在一定温度下经一定时间的缩合后制成 RF 树脂,并将其缓慢加入以水稀释了的胶乳中。不能采用相反的加料顺序。

(2) 用预缩合树脂配制 RFL 浸渍液

采用的加料顺序为:①按配方将预缩合树脂用软化水和碱液调稀备用;②调稀后的预缩合树脂缓慢加入按配方用软化水稀释的胶乳中;③将甲醛按配方用软化水稀释后,缓慢加入步骤②得到的液体中,即制成 RFL 浸渍液。加料顺序不可颠倒。

(3) 采用粘合剂 R_p 配制一浴工艺用 RFL 浸渍液

加料顺序为:①按(1)或(2)的加料顺序配制 RFL 浸渍液;②把 RFL 浸渍液缓慢加入粘合剂 R_p 内,立即投入使用。加料顺序不可颠倒。

3.5.2 浸渍液配制的温度与时间补偿

RF 树脂或 RFL 浸渍液的配制温度和时间是 RF 树脂或 RFL 浸渍液完成各种化学反应的必要条件。若 RF 树脂或 RFL 浸渍液的配制温度(不是环境温度)达不到最佳温度要求,可采取时间补偿的方法,若温度低于最佳温度,在一定范围内,可延长反应时间,但若温度低于 15℃后,延长反应时间也不会取得较好的效果;若温度过高,反应速度激增,易失控造成粘度急增,即使缩短反应时间也不会获得较好的效果,此时必须用冷却办法降温,以保证配制工作顺利地进行。

(未完待续)