

增粘树脂对间苯二酚-甲醛胶乳浸渍连续玄武岩纤维帘线/橡胶粘合性能的影响

万纪君, 李英哲, 李 卓*, 赵树高

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要: 研究增粘树脂对间苯二酚-甲醛胶乳(RFL)浸渍连续玄武岩纤维(CBF)帘线与橡胶基体粘合性能和界面疲劳性能的影响。结果表明, 加入增粘树脂, 橡胶基体的拉伸强度、撕裂强度和定伸应力降低, 拉伸伸长率提高, 橡胶与CBF帘线静态粘合性能提高, RFL体系浸渍的CBF帘线与橡胶基体的界面疲劳寿命大幅提高。

关键词: 连续玄武岩纤维; 橡胶; 增粘树脂; 粘合性能; 疲劳性能

中图分类号: TB332; TQ343⁺.4; TQ330.1⁺.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)-0000-05

连续玄武岩纤维(CBF)是一种新型高性能天然无机纤维, 具有优良的热稳定性、化学稳定性、力学性能和阻燃性能, 并具有突出的性价比, 且在整个生产-使用-废弃周期中具有良好的环境亲和性, 被誉为“21世纪绿色工业材料”^[1-3]。然而, CBF作为骨架材料应用于橡胶制品时, 由于其表面光滑, 缺乏足够的活性基团, 与橡胶基体具有较大的模量差, 因此迫切需要提高其与橡胶基体间的静态粘合性能和动态疲劳性能。用间苯二酚-甲醛胶乳(RFL)体系对CBF帘线进行浸渍处理, 可以有效改善CBF帘线与橡胶基体的静态粘合性能和界面疲劳性能^[4]。但根据实际使用中对产品寿命和安全性的要求, CBF/橡胶的界面性能仍需进一步提高。

烷基酚醛树脂是具有高极性的小分子线性聚合物, 可以改善胶料的加工性能, 增粘效果好且保持率较高; 烷基酚上的烷基链为非极性链, 可以提高与橡胶间的相容性。烷基酚醛增粘树脂分为两类, 一类是烷基酚与甲醛反应制得, 包括对正辛基、对特辛基、对壬基和对特丁基酚醛树脂等^[5-6]; 另一类是通过烷基酚与乙炔或乙醛进行反应制得(代表性产品为Koresin树脂)。烷基酚醛增粘树脂可改善胶料的加工性能和自粘性^[5]。

本工作将对辛基酚醛树脂P-90(简称P-90)和Koresin树脂引入天然橡胶(NR)/丁苯橡胶(SBR)基体中, 与两种不同配方RFL体系浸渍的CBF帘线复合, 探讨增粘树脂对CBF帘线/橡胶粘合性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

CBF, 200 tex, 四川航天拓鑫玄武岩实业公司产品; CBF帘线, 200 tex/3, 山东天衡化纤股份有限公司产品; 丁吡胶乳(质量分数为0.4), 山东淄博张店东方化学股份有限公司产品; NR, 10[#]标准胶, 泰国进口产品; SBR, 牌号为1502, 齐鲁石化公司产品; 炭黑N330和N660, 美国卡博特公司产品。

P-90, 美国Akrochem公司产品, 性能指标如下: 外观 浅褐色颗粒, 密度 $1.03 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 数均相对分子质量(M_n) 273, 重均相对分子质量(M_w) 941, M_w/M_n 3.447。

Koresin树脂, 德国BASF公司产品, 性能指标如下: 外观 黄褐色锭剂, 密度 $1.02 \sim 1.05 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, M_n 1 433, M_w/M_n 1.657。

1.2 试验配方

NR 90, SBR 10, 炭黑N330 5, 炭黑N660 30, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 防老剂RD 2, 促进剂DM 1.2, 促进剂TMTD 0.03, 硫黄 2.5, 增

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51603110)

作者简介: 万纪君(1992—), 男, 山东枣庄人, 青岛科技大学硕士研究生, 主要从事橡胶基体复合材料的研究。

*通信联系人

粘树脂 变品种、变量。

1.3 试样制备

1.3.1 RFL体系

自制两种RFL浸渍体系,其主要组分比例如下:体系1中R/F摩尔比为1:1,RF/L摩尔比为1:6;体系2中R/F摩尔比为1:2.5,RF/L摩尔比为1:6。其合成过程以体系1为例。将配有机械搅拌的三口烧瓶置于25℃恒温水浴中,加入4.40 g间苯二酚和适量的去离子水,机械搅拌至间苯二酚完全溶解,加入1.20 g质量分数为0.10的氢氧化钠溶液和3.24 g质量分数为0.37的甲醛溶液,然后加入去离子水控制反应体系固形物质量分数为0.056,pH值在7~8之间,搅拌6 h,制得酒红色的RF母液。

将RF母液转移到恒压漏斗中,将三口烧瓶固定在恒温水浴中,加入84.00 g质量分数为0.40的丁吡胶乳,开启搅拌,然后将RF母液缓慢滴加到三口烧瓶中,反应10 min,向三口烧瓶中加入4.52 g氨水和适量去离子水控制反应体系固形物质量分数为0.20,pH值在9~10之间,反应30 min,将溶液倒入棕色瓶中,然后在密封、避光条件下静置熟化44 h,得到RFL浸渍体系。

1.3.2 CBF帘线退浆

将CBF帘线置于丙酮中浸泡50 min后取出,用去离子水洗涤3次,置于真空干燥箱中抽真空,105℃下干燥30 min,自然降至室温后取出密封保存。退浆后的CBF帘线命名为CBF-D。

1.3.3 CBF帘线的RFL体系浸渍处理

将CBF帘线在RFL浸渍液中浸渍6 s,然后置于170℃烘箱中干燥固化2 min,密封避光保存。RFL体系1和体系2浸渍帘线分别命名为RF1和RF2.5。

1.3.4 基体橡胶和H抽出试样的硫化

按照GB/T 2942—2009采用平板硫化机将CBF帘线与橡胶基体制成标准H抽出试样。硫化条件为145℃/6 MPa×14 min。将未加入增粘树脂及加入P-90和Koresin的基体橡胶分别命名为Reference,P-3和K-3。

1.4 分析测试

硫化特性采用美国阿尔法科技有限公司的MDR2000型无转子流变仪进行分析,测试温度为

145℃;门尼粘度采用美国阿尔法科技有限公司的MV-2000型门尼粘度计进行测试,测试温度为100℃,预热1 min,测试时间为4 min;邵尔A型硬度按照GB/T 531.2—2009进行测试,拉伸性能和撕裂性能分别按照GB/T 528—2009和GB/T 529—2008,采用德国Zwick公司的Z005型电子万能试验机测试。

按照GB/T 2942—2009,采用德国Zwick公司的Z020型电子万能试验机进行H抽出力测试,夹持器移动速度为100 mm·min⁻¹;采用美国MTS公司的831.50型高频率弹性体测试系统(MTS)对试样的耐疲劳性能进行测试,测试条件如下:模式 位移控制,试验温度 室温,加载频率 5 Hz,加载波形 正弦波,位移控制水平 6.0 mm(即位移振幅为3.0 mm);采用日本JEOL公司的JSM-7500F型扫描电子显微镜(SEM)对经H抽出和动态抽出后的破坏面形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 基体橡胶的特性和物理性能

增粘树脂对基体橡胶加工特性和硫化胶物理性能的影响见表1。由表1可见:增粘树脂对混炼胶的硫化特性影响较小,Koresin的加入降低了混炼胶的门尼粘度,有助于提高其流动性;增粘树脂对硫化胶物理性能的影响较明显,拉伸强度、撕裂强度和300%定伸应力有所降低,而拉伸伸长率提高。这是由于增粘树脂作为一种线形非反应热塑性低相对分子质量聚合物,在一定程度上起到了

表1 基体橡胶的加工性能和硫化胶物理性能

项 目	Reference	P-3	K-3
混炼胶特性			
t_{10}/min	3.7	4.3	3.7
t_{90}/min	10.6	11.4	10.1
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.62	0.74	0.61
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	10.98	10.21	10.19
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	28.3	28.8	24.3
硫化胶性能			
邵尔A型硬度/度	50	51	50
300%定伸应力/MPa	5.1	3.9	4.2
拉伸强度/MPa	27.2	26.0	25.7
拉伸伸长率/%	803	882	871
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	50	45	49.7
回弹值/%	41	41	41

增塑剂的作用。

2.2 H抽出力

H抽出力测定结果如图1所示。由图1可见:采用体系1浸渍帘线时,加入P-90对H抽出力无明显影响,Koresin的加入甚至降低了H抽出力;采用体系2浸渍帘线时,增粘树脂使H抽出力有一定程度提高,其中P-90效果更优。可以发现,尽管Koresin可以使胶料门尼粘度降低,但无助于帘线/橡胶粘合强度的改善。烷基酚醛树脂对界面粘合性能的影响是通过其向界面的迁移作用以及与帘线表面RFL层的相互作用而实现的,主要受到增粘树脂和帘线表面RFL层的结构影响。RFL作为粘合界面层,RF树脂中的—OH和L中的吡啶环可以与CBF表面的一OH形成氢键,而L可在硫化过程中与基体橡胶分子链形成共交联,从而将CBF与橡胶粘合在一起。RFL体系2由RF树脂的连续相和L的分散相组成,推测此时Koresin可以促进橡胶分子运动,与连续的RF树脂分子形成有效的缠结,而其所带有的酚羟基也可以与RF树脂的活性基团产生氢键作用,因而可以在一定程度上提高界面的粘合力。而P-90相对分子质量较小,烷基链较长,更有

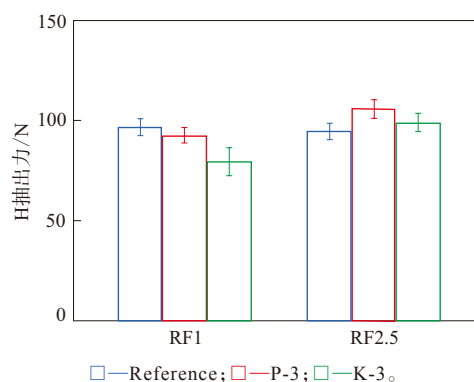


图1 CBF/橡胶的H抽出力

利于向外迁移实现促进缠结的作用,因而效果更好。RFL体系1中,一方面RF不能形成有效的网络结构并被L包覆,同时,增粘树脂的存在弱化了胶乳与橡胶分子链之间的共交联作用,因而对H抽出力没有提高作用。总体来说,由于RFL层中的胶乳与橡胶分子链的共交联作用是粘合强度的主要来源,因此增粘树脂的引入对静态粘合强度影响不大。

RFL浸渍处理的CBF帘线/橡胶体系H抽出后的破坏面形貌如图2所示。由图2可见,P-3/RF2.5和K-3/RF2.5表面的附胶量明显多于Reference/

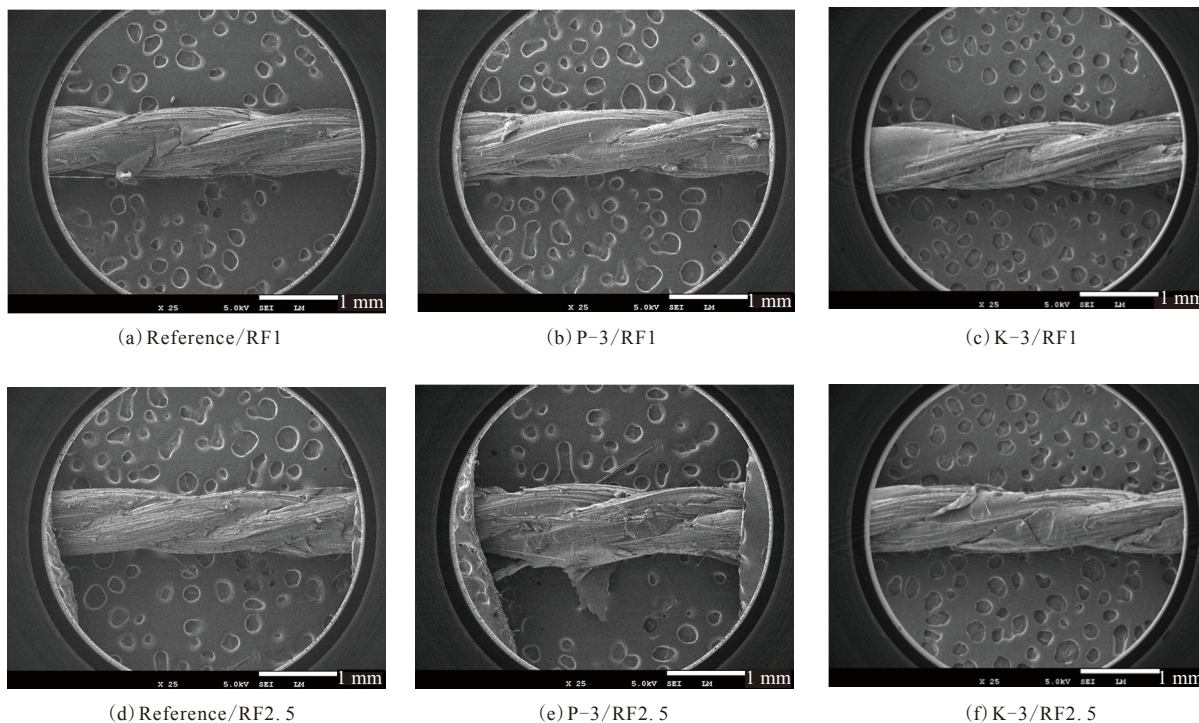


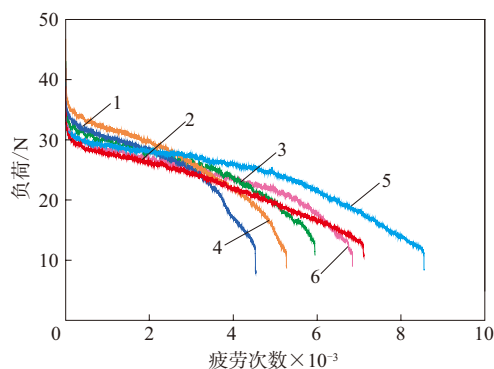
图2 H抽出破坏面的SEM照片

RF2.5, 而P-3/RF1和K-3/RF1的附胶量则与Reference/RF1区别不大。这进一步证明了增粘树脂对不同表面特性帘线的不同增粘作用, 即对于较高甲醛含量的RFL体系处理的CBF帘线具有较好的增粘效果。

2.3 界面疲劳性能

采用MTS位移控制模式, 对H抽出试样沿帘线方向加载, 使CBF帘线/橡胶界面受到一定的剪切力作用, 通过作用于试样的负荷变化来获得界面粘合水平信息^[7]。对CBF-D而言, 由于其与橡胶基体的初始粘合强度(H抽出力)过低, 当MTS控制位移为6.0 mm时, 疲劳初期的界面剪切力就足够对界面造成破坏, 帘线在几十个周期内即被抽出。两种RFL浸渍的CBF帘线/橡胶的界面疲劳性能如图3所示。各试样的界面疲劳寿命如下(10^3 次): Reference/RF1 4.5, P-3/RF1 7.1, K-3/RF1 6.0, Reference/RF2.5 5.3, P-3/RF2.5 8.5, K-3/RF2.5 6.8。可见, 增粘树脂对界面疲劳性能均起到较大的改善作用, P-3/RF1和P-3/RF2.5的界面疲劳寿命分别较Reference/RF1和Reference/RF2.5提高了57%和60%。

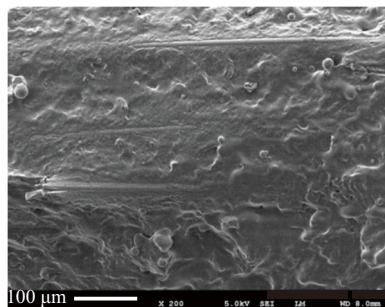
与静态粘合性能不同, 帘线/橡胶的界面疲劳



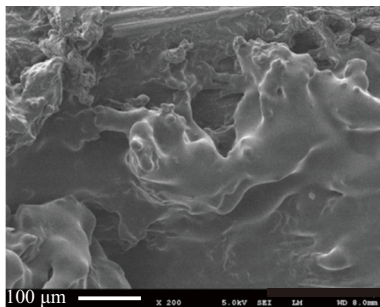
1—Reference/RF1; 2—P-3/RF1; 3—K-3/RF1; 4—Reference/RF2.5; 5—P-3/RF2.5; 6—K-3/RF2.5。

图3 CBF帘线与橡胶基体界面疲劳曲线

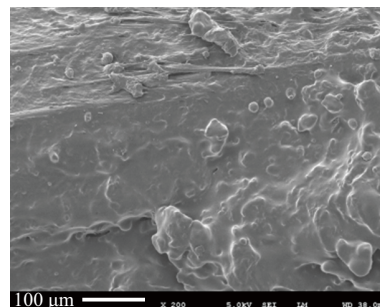
性能受多种因素的影响, 包括初始粘合强度和界面破坏速率等; 而界面破坏速率又受两相模量差、橡胶特性和测试位移条件等的影响。MTS疲劳破坏面的SEM照片见图4。由图4可知, 对于RFL浸渍的CBF帘线/橡胶体系来说, 无论体系中是否有增粘树脂, 疲劳破坏均发生在橡胶基体内部。可以推测, 橡胶基体分子链的滑移和断裂是疲劳破坏的主要因素。而界面层及接近界面层的增粘树脂的分子链可以促进橡胶分子链与RFL层分子链发生缠结作用, 有助于改善界面的应力分布



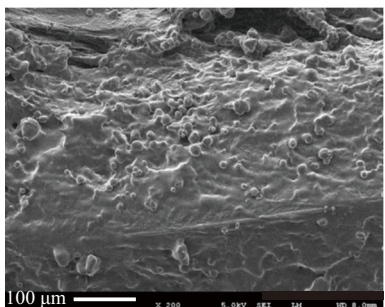
(a) Reference/RF1



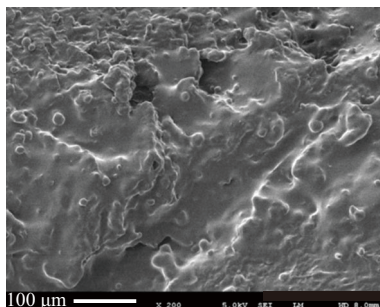
(b) P-3/RF1



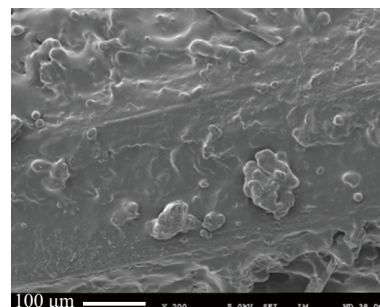
(c) K-3/RF1



(d) Reference/RF2.5



(e) P-3/RF2.5



(f) K-3/RF2.5

图4 MTS疲劳破坏面的SEM照片

状态和稳定性,提高材料的界面疲劳寿命。可以推测,Koresin在橡胶基体中较差的迁移作用以及K-3与帘线较低的初始粘合强度,致使其对帘线/橡胶的界面疲劳性能改善效果低于P-90。

3 结论

(1) 在NR/SBR基体中加入3份P-90和Koresin增粘树脂,硫化胶的拉伸强度、撕裂强度和300%定伸应力降低,拉断伸长率提高。

(2) 增粘树脂对CBF帘线/橡胶的静态粘合性能的影响与CBF帘线表面的特性密切相关,当R:F摩尔比为1:2.5时,粘合树脂可以提高界面的静态粘合性能,这归因于树脂促进了橡胶分子链与连续的RF树脂分子间的缠结作用以及两者表面基团间的氢键作用。其中P-90的效果更优。

(3) 增粘树脂可大幅提高经不同配方RFL浸渍的CBF帘线/橡胶的界面疲劳性能。P-90使RF1和RF2.5体系浸渍CBF帘线与橡胶基体的界面疲劳寿命分别提高57%和60%。这归因于增粘树脂向

界面的扩散和对于橡胶分子链、RFL分子间的缠结的促进作用带来的界面破坏速率的降低。

参考文献:

- [1] 胡显奇,申屠年.连续玄武岩纤维在军工及民用领域的应用[J].高科技纤维与应用,2005,30(6):7-13.
- [2] 武卫莉,蔡金跃.玄武岩短纤维/硅橡胶复合材料性能研究[J].橡胶工业,2014,61(12):715-719.
- [3] 沈耿亮,李明.输送带用织物和骨架材料发展趋势[J].橡胶工业,2016,63(6):376-380.
- [4] Li Z, Xiao T, Kong L, et al. Structure and Adhesive Properties of the RFL-coated Continuous Basalt Fiber Cord/Rubber Interface[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(1):43-53.
- [5] 林向阳,宋传江,王俊霞,等.几种增粘树脂在全钢载重子午线轮胎胶料中的应用[J].轮胎工业,2000,20(7):403-406.
- [6] 王巧仙,孙德成,白润玲,等.烷基酚醛增粘树脂的研究[J].太原工业大学学报,1997,28(1):54-58.
- [7] Shi X, Lian C, Shang Y, et al. Evolution of the Dynamic Fatigue Failure of the Adhesion between Rubber and Polymer Cords[J]. Polymer Testing, 2015, 48:175-182.

收稿日期:2017-04-08

Effects of Tackifying Resin on Adhesion of Resorcinol-Formaldehyde Latex Dipped Continuous Basalt Fiber Cord to Rubber Matrix

WAN Jijun, LI Yingzhe, LI Zhuo, ZHAO Shugao

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266045, China)

Abstract: The effects of tackifying resin on the adhesion and interfacial fatigue properties of resorcinol-formaldehyde latex (RFL) dipped continuous basalt fiber (CBF) cords to rubber matrix were investigated. The results showed that, with the addition of tackifying resin, the tensile strength, tear strength and tensile stress decreased, elongation at break increased, the static adhesion between rubber and CBF cords was improved. The interface fatigue life of RFL system dipped CBF cords to rubber matrix increased significantly.

Key words: continuous basalt fiber; rubber; tackifying resin; adhesive property; fatigue property