

环氧化天然橡胶和偶联剂 Si69 对芳纶帘线与天然橡胶粘合性能的影响

于晓波,董 彬,刘 畅,吴友平*

(北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室,北京 100029)

摘要:研究环氧化天然橡胶(ENR)和偶联剂 Si69 对芳纶帘线与天然橡胶(NR)粘合性能的影响。结果表明:随着 ENR 用量的增大,NR 胶料的门尼焦烧时间缩短,硫化胶的硬度、拉伸伸长率和撕裂强度增大,100%定伸应力和 H 抽出力先增大后减小,当 ENR 用量为 10 份时,NR 胶料的综合性能最佳;在间-甲-白粘合体系中,加入偶联剂 Si69 的 NR 胶料门尼粘度减小,门尼焦烧时间延长,硫化胶的硬度和定伸应力增大,H 抽出力减小,而加入 ENR 的 NR 胶料门尼粘度增大,门尼焦烧时间缩短,硫化胶的 300%定伸应力减小,H 抽出力增大。

关键词:环氧化天然橡胶;偶联剂;天然橡胶;芳纶帘线;白炭黑;粘合性能

中图分类号:TQ330. 38⁺ 3/7;TQ332 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)05-0298-03

在橡胶工业中,间-甲-白直接粘合体系广泛应用于骨架材料与天然橡胶(NR)的粘合中,由间苯二酚给予体、亚甲基给予体或六甲氧基甲基蜜胺和白炭黑组成。其粘合机理的核心是间苯二酚给予体和亚甲基给予体在硫化温度下反应生成具有反应能力的粘合树脂,这种树脂几乎同时进行与纤维的粘合反应以及与橡胶的硫化反应,其中粘合反应以化学键合和分子间作用为特征,硫化反应以生成亚甲基桥和氧杂萘结构为特征;作为反应的调节剂,白炭黑的表面存在酸性硅羟基,对间-甲粘合树脂的生成起催化作用,并且迟延了硫黄的硫化反应,使硫化温度下进行的硫化反应与粘合反应同步^[1]。

环氧化天然橡胶(ENR)和偶联剂 Si69 均能与白炭黑表面的硅羟基发生化学反应^[2],但是否会影响芳纶帘线与橡胶的粘合性能尚无定论;同时,由于 ENR 含有极性的环氧基团,与芳纶之间可以形成氢键,解决芳纶因表面不含有有效的反应性官能团^[3]以及分子链上苯环的空间位阻作用^[4-5]导致其与橡胶粘合困难的问题^[6]。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51073009);教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-10-0202)

作者简介:于晓波(1988—),男,山东荣成人,硕士,主要从事白炭黑补强复合材料的研究。

* 通信联系人

本工作主要研究 ENR 用量对芳纶帘线与天然橡胶(NR)粘合性能的影响以及在间-甲-白粘合体系中 ENR 和偶联剂 Si69 用量对芳纶帘线与 NR 粘合性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,SMR20,马来西亚产品;ENR,牌号 ENR35,环氧化程度为 35%,中国热带农业科学院农产品加工研究所提供;炭黑 N326 和 N660,卡博特化工(天津)有限公司产品;白炭黑,牌号 VN3,德国德固赛公司产品;偶联剂 Si69,南京曙光化工集团产品;芳纶与锦纶 66 复合帘布,帝人芳纶贸易(上海)有限公司提供。

1.2 试样制备

ENR 变量试验配方见表 1,ENR 和偶联剂 Si69 变量试验配方见表 2。

表 1 ENR 变量试验配方 份

组 分	配方编号			
	ENR-0	ENR-10	ENR-20	ENR-30
NR	100	90	80	70
ENR	0	10	20	30
炭黑 N326/N660	54	54	54	54

注:配方其余组分及用量为防老剂 1,芳烃油 2.6,粘合剂 RF99/HMT-80 2.8,硫黄/促进剂 NS 4.98,其他 7.8。

表 2 ENR 和偶联剂 Si69 变量试验配方 份			
组 分	配方编号		
	NV	NVE	NVS
NR	100	90	100
ENR	0	10	0
炭黑 N326/N660	44	44	44
白炭黑	10	10	10
偶联剂 Si69	0	0	0.8

注:同表 1。

胶料在开炼机上进行混炼,混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为 150℃× t_{90} 。

1.3 性能测试

- (1)硫化特性。采用北京环峰化工机械实验厂生产的 P3555B2 型盘式硫化仪进行测试,测试温度为 151℃。
- (2)物理性能。拉伸性能和撕裂强度采用深圳市新三思材料检测有限公司生产的 CMT4104 型万能拉力试验机分别按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》和 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试,撕裂强度测试采用直角形试样。

- (3)粘合性能。采用 CMT4104 型万能拉力试验机按 GB/T 2942—2009《硫化橡胶与纤维帘线静态粘合强度的测定 H 抽出法》进行测试,帘线埋入宽度为 10 mm,试样厚度为 10 mm。

2 结果与讨论

2.1 ENR 变量试验

ENR 用量对 NR 胶料硫化特性和硫化胶物理性能的影响分别见表 3 和 4。

表 3 ENR 用量对 NR 胶料硫化特性的影响				
项 目	配方编号			
	ENR-0	ENR-10	ENR-20	ENR-30
门尼粘度[ML(1+4)				
100℃]	22.00	21.38	21.03	23.99
门尼焦烧时间(120℃)				
t_5/min	31.33	27.52	26.80	25.25
t_{35}/min	36.20	32.40	31.57	29.90
硫化仪数据				
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	5.31	5.61	6.00	6.47
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	56.31	57.01	58.48	59.07
t_{10}/min	3.12	2.87	2.70	2.68
t_{90}/min	5.55	5.47	5.22	5.37

表 4 ENR 用量对 NR 硫化胶物理性能的影响				
项 目	配方编号			
	ENR-0	ENR-10	ENR-20	ENR-30
邵尔 A 型硬度/度	69	70	71	72
100%定伸应力/MPa	3.5	3.7	3.6	3.6
300%定伸应力/MPa	17.0	15.0	13.9	13.7
拉伸强度/MPa	22.1	20.9	21.3	21.5
拉断伸长率/%	361	404	442	443
拉断永久变形/%	26	24	26	28
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	80	85	89	92
H 抽出力 ¹⁾ /N	127.1	141.6	139.3	134.5

注:1)硫化条件为 151℃×2 t_{90} 。

从表 3 可以看出,随着 ENR 用量的增大,NR 胶料的门尼粘度和 t_{90} 变化不大,门尼焦烧时间逐渐缩短, M_L 和 M_H 逐渐增大。

从表 4 可以看出,随着 ENR 用量的增大,NR 硫化胶的 300%定伸应力逐渐减小,硬度、拉断伸长率和撕裂强度逐渐增大,100%定伸应力和 H 抽出力先增大后减小。

总体来说,随着 ENR 用量的增大,NR 胶料的性能提高,考虑到胶料的加工安全性以及芳纶帘线与橡胶的粘合性能,ENR 最佳用量为 10 份,此时 NR 胶料的综合性能最佳,其中粘合性能提高了 11.4%。

2.2 ENR 和偶联剂 Si69 变量试验

ENR 和偶联剂 Si69 用量对 NR 胶料硫化特性和硫化胶物理性能的影响分别见表 5 和 6。

表 5 ENR 和偶联剂 Si69 用量对胶料硫化特性的影响			
项 目	配方编号		
	NV	NVE	NVS
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	27.59	31.00	26.30
门尼焦烧时间(120℃)			
t_5/min	37.67	34.67	39.73
t_{35}/min	42.08	39.63	45.55
硫化仪数据			
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	7.09	7.99	5.74
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	50.38	53.88	51.99
t_{10}/min	4.30	3.68	3.85
t_{90}/min	7.48	6.83	6.93

从表 5 可以看出:与未加 ENR 和偶联剂 Si69 的胶料相比,加入 ENR 的 NR 胶料门尼粘度增大,门尼焦烧时间缩短, M_L 和 M_H 增大, t_{90} 缩短;而加入偶联剂 Si69 的 NR 胶料门尼粘度减小,门尼焦烧时间延长, M_L 减小, M_H 增大, t_{90} 缩短。

表 6 ENR 和偶联剂 Si69 用量对 NR 硫化胶
物理性能的影响

项 目	配方编号		
	NV	NVE	NVS
邵尔 A 型硬度/度	64	65	66
100%定伸应力/MPa	2.7	2.8	2.9
300%定伸应力/MPa	12.7	12.0	13.7
拉伸强度/MPa	21.8	21.4	21.5
拉断伸长率/%	463	468	441
拉断永久变形/%	24	26	24
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	89	87	86
H 抽出力 ¹⁾ /N	144.0	150.6	140.3

注:1)硫化条件为 151℃×30 min。

从表 6 可以看出:与未加 ENR 和偶联剂 Si69 的 NR 硫化胶相比,加入 ENR 的 NR 硫化胶 300%定伸应力减小,硬度、100%定伸应力和 H 抽出力增大;而加入偶联剂 Si69 的 NR 硫化胶的硬度、100%定伸应力和 300%定伸应力增大,H 抽出力减小;ENR 和偶联剂 Si69 的加入对 NR 硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率、拉断永久变形和撕裂强度影响不大。

总体来说,偶联剂 Si69 的加入虽然满足了 NR 胶料的加工安全性以及高定伸要求,但是由于偶联剂 Si69 能与白炭黑表面的硅羟基反应,因此硫化胶的粘合性能受到影响;而 ENR 的加入在保证胶料性能不变的前提下提高了芳纶帘线与 NR 的粘合性能。

3 结论

(1)随着 ENR 用量的增大,NR 胶料的门尼焦烧时间缩短, M_L 和 M_H 增大,硫化胶的 300%定伸应力减小,硬度、拉断伸长率和撕裂强度增大,100%定伸应力和 H 抽出力先增大后减小。当 ENR 用量为 10 份时,NR 胶料的综合性能最佳。

(2)在间-甲-白粘合体系中,偶联剂 Si69 的加入提高了 NR 胶料的加工安全性和定伸应力,但硫化胶的粘合性能下降;而 ENR 的加入在保证胶料性能不变的前提下提高了芳纶帘线与 NR 的粘合性能。

参考文献:

[1] 李斌,杜华太,张洪民,等. 芳纶与橡胶界面粘合技术的研究进展[J]. 橡胶工业,2012,59(12):757-761.

[2] 王敏莲,于晓波,吴友平. 环氧化天然橡胶与白炭黑及 Si69 之间的反应及其对白炭黑填充聚丁苯橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2012,35(4):285-290.

[3] 向红兵,胡祖明,陈蕾. 芳香族聚酰胺纤维改性技术发展[J]. 高分子通报,2008(9):47-54.

[4] 严志云,刘安华,贾德民. 芳纶纤维的表面处理及其在橡胶工业中的应用[J]. 橡胶工业,2004,51(1):56-60.

[5] 王有道,袁静. 橡胶-芳纶粘着技术综述[J]. 特种橡胶制品,1990,11(6):1-7.

[6] 宋月贤,郑元锁,袁国安,等. 芳纶帘线与 NR 的粘合性能研究[J]. 橡胶工业,1998,45(11):660-662.

第 7 届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文

Effect of ENR and Coupling Agent Si69 on Adhesion Property between
Aramid Fiber and NR

YU Xiao-bo, DONG Bin, LIU Chang, WU You-ping
(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The effect of ENR and coupling agent Si69 on the adhesion property between aramid fibre and NR was investigated. The results showed that, as the addition level of ENR increased, the Mooney scorch time of NR compound was shortened, the hardness, elongation at break and tear strength of the vulcanizates increased, and the modulus at 100% elongation and the pull-out force of aramid fiber increased at first and then decreased. When the addition level of ENR was 10 phr, the best overall performance of NR compound was obtained. With resorcinol-formaldehyde-silica adhesion system, by adding coupling agent Si69, the Mooney viscosity of NR compound decreased, the Mooney scorch time was extended, the hardness and modulus increased, and the pull-out force decreased. However, by adding ENR, the Mooney viscosity of NR compound increased, the Mooney scorch time was shortened, the modulus at 300% elongation of the vulcanizates decreased, and the pull-out force increased.

Key words: ENR; coupling agent; NR; aramid fiber; silica; adhesion property