

碳纤维线绳RFL浸渍体系的研究

孔垂杨¹,周鑫磊²,卢咏来³,张立群³

(北京化工大学 先进弹性体研究中心,北京 100029)

摘要:研究间苯二酚-甲醛-胶乳(RFL)浸渍体系(简称RFL体系)对碳纤维线绳与橡胶粘合性能的影响。结果表明:碳纤维线绳用RFL体系配制优化条件为间苯二酚/甲醛物质的量比 1/1.8,酚醛树脂与丁吡胶乳的质量比 0.18,丁吡胶乳吡啶质量分数 0.15,体系在25℃恒温熟化处理;用RFL体系浸渍处理的碳纤维线绳表面粗糙度增大,形成碳纤维与橡胶粘合的化学桥接。碳纤维线绳与橡胶的粘合性能优于碳纤维束。

关键词:碳纤维线绳;橡胶;间苯二酚-甲醛-胶乳浸渍体系;H抽出力

中图分类号:TQ330.38⁺9;TQ331.4 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)03-19-06

碳纤维是一种碳质量分数大于0.95的高强度和高模量的新型高性能纤维材料。碳纤维的密度小于金属铝,但强度高于钢铁,并且具有耐腐蚀和高模量的特性,在国防军工和民用品领域都是重要材料。碳纤维不仅具有碳材料固有的本征特性,而且具有纺织纤维的柔软可加工性,作为新一代增强纤维,其在先进复合材料用增强材料中占据越来越重要的地位。碳纤维被誉为21世纪最有生命力的新型材料^[1-2]。

碳纤维用于汽车可使汽车轻量化,并提高汽车的驾驶稳定性和安全性。应用碳纤维复合材料的汽车主要是高级轿车、赛车及小批量车型。这些汽车的车体、底盘、发动机以及传动系统的相关部件可使用碳纤维材料。随着液态注塑和整体成型等新技术的不断开发,碳纤维材料在汽车领域的应用将拓展。目前世界各大汽车企业如宝马、奔驰、丰田、斯巴鲁、福特等公司都在与碳纤维制造商如东丽、帝人、卓尔泰克和陶氏化学等公司合作,以提高汽车性能,降低汽车成本,这在很大程度上也促进了碳纤维技术的发展^[3-5]。

帘线是轮胎的骨架材料,其基本性能要求为:强度和初始模量高,耐热性能和尺寸稳定性好,耐疲劳性能、抗冲击性能以及与橡胶粘合性能优异^[6-7],以有助于提高轮胎驾驶舒适性、稳定性和燃

油经济性,延长轮胎使用寿命。与传统的钢丝帘线相比,碳纤维密度小,强度和弹性模量高,作为橡胶增强骨架材料有较好的应用前景,但是碳纤维表面缺少极性基团,导致其与橡胶的粘合性能较差。为了克服这一缺陷,本工作配制适合用于碳纤维线绳的间苯二酚-甲醛-胶乳(RFL)浸渍体系(简称RFL体系),考察浸渍碳纤维线绳与橡胶的粘合性能。

1 实验

1.1 主要原材料

间苯二酚,阿达玛斯试剂有限公司产品;甲醛溶液(甲醛质量分数为0.37),天津市大茂化学试剂有限公司产品;氨水(氨质量分数为0.28~0.30),比利时ACROS公司产品;氢氧化钠,北京化工厂产品;丁吡胶乳,淄博合力化工有限公司产品;碳纤维线绳(3股6K碳纤维束加捻制得),东莞碳索复合材料有限公司产品。

1.2 配方

HF528配方:天然橡胶 100,炭黑N330 40,氧化锌 8,癸酸钴 1,防老剂4020 2,硫黄 4,促进剂NS 1,促进剂DM 0.5。

HF536配方:除增加1.2份间苯二酚、5份六甲氧基甲基蜜胺(HMMM)和10份白炭黑,其余组分及用量与HF528配方相同。

HF592配方:除增加2.4份间苯二酚、5份HMMM和10份白炭黑之外,其余组分及用量与HF528配方

作者简介:孔垂杨(1993—),男,云南昆明人,北京化工大学在读硕士研究生,主要从事碳纤维/橡胶复合材料的研究。

相同。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160型双辊开炼机,上海橡胶机械一厂有限公司产品;XLB-D350×350型平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;CMT4204型万能拉力试验机,美特斯工业系统(中国)有限公司产品;S-4700型扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司产品。

1.4 性能测试

按GB/T 2942—2009《硫化橡胶与织物帘线粘合强度的测定 H抽出法》测试碳纤维线绳与橡胶的粘合强度,拉伸速率为 $100\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$,H抽出试样中碳纤维线绳两侧为长度为25 mm、宽度为6.4 mm、厚度为6.4 mm的胶条。

采用SEM观察H抽出试验前后碳纤维线绳表面的微观结构。先对碳纤维线绳表面进行喷金处理,再将其附着在导电橡胶上,以增强其导电性能。

2 结果与讨论

2.1 RFL体系浸渍对碳纤维线绳粘合性能的影响

在RFL体系中,间苯二酚/甲醛的物质的量比(以下简称R/F比)和酚醛树脂/胶乳(如无特别说明为吡啶质量分数0.15的丁吡胶乳)质量比(以下简称RF/L比)是重要指标,不同帘线浸渍体系采用的R/F比和RF/L比不同。

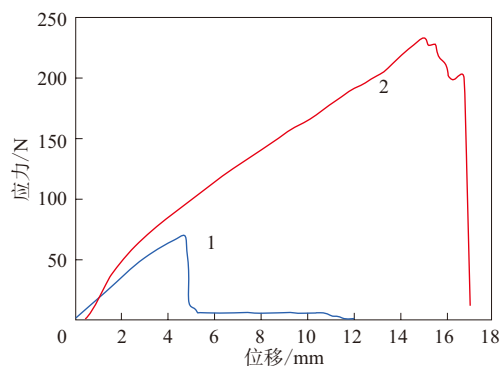
用直径为5 mm的碳纤维线绳和HF528胶料验证RFL体系浸渍对碳纤维线绳与橡胶粘合性能的影响(R/F比为1/1.8,RF/L比为0.18,碳纤维线绳浸渍后经热处理,再与胶料硫化制样),结果如表1所示。

表1 RFL体系浸渍对碳纤维线绳H抽出力的影响 N

编号	未浸渍碳纤维线绳	RFL体系浸渍碳纤维线绳
1	145.6	464.3
2	159.5	480.1
3	123.5	509.0
4	153.1	459.2
5	140.9	495.6
6	183.7	527.2
7	178.2	532.4
8	141.5	465.9
平均值	153.3	491.7

从表1可以看出,RFL体系浸渍的碳纤维线绳的H抽出力远大于未浸渍的碳纤维线绳,且RFL体系浸渍的碳纤维线绳抽出后表面有一层覆胶,这是由于碳纤维线绳与RFL体系和橡胶之间形成了稳定的物理或化学作用。

在上述条件下,RFL体系浸渍对碳纤维线绳(直径为1 mm)在橡胶中抽出的应力-应变的影响如图1所示。



1—未浸渍碳纤维线绳;2—RFL浸渍碳纤维线绳。

图1 抽出过程中碳纤维线绳的应力-应变曲线

从图1可以看出:随着拉伸位移增大,未浸渍碳纤维线绳的应力呈正比例增大,最后滑移断裂;RFL体系浸渍的碳纤维线绳的应力出现多个峰值,这是由于碳纤维线绳与RFL体系之间或RFL体系与橡胶之间的粘合呈点状分布,每一个峰值对应一个或者多个粘合点破裂。

2.2 RFL体系R/F比对碳纤维线绳粘合性能的影响

本研究选择不同的R/F比配制4种RFL体系(RF/L比为0.18),碳纤维线绳(直径为5 mm)浸渍后经热处理,再分别与HF528胶料和HF536胶料硫化制样,进行H抽出试验,结果如表2所示。

从表2可以看出:无论是使用HF528胶料还是使用HF536胶料的试样,在RFL体系的R/F比为1/1.8时,碳纤维线绳的H抽出力均较大,而使用

表2 不同R/F比的RFL体系浸渍的碳纤维线绳的H抽出力 N

胶料	R/F比			
	1/1.5	1/1.8	1/2	1/2.5
HF528胶料	370.4±47.0	411.3±35.0	207.0±15.0	—
HF536胶料	396.2±55.0	501.4±32.0	238.2±26.0	—

HF536胶料的试样H抽出力大于使用HF528胶料的试样,这是由于HF536胶料中含有间-甲-白粘合体系;RFL体系的R/F比为1/2时,甲醛用量增大,甲醛过量导致酚醛反应交联度过高,对粘合作用的贡献下降;RFL体系的R/F比为1/2.5时,甲醛用量进一步增大,RFL体系完全凝胶化,无法浸渍碳纤维线绳。因此,RFL体系中甲醛的物质的量不能过大,R/F比以1/1.8为宜。

2.3 RFL体系RF/L比对碳纤维线绳粘合性能的影响

选择不同的RF/L比配制RFL体系(R/F比均为1/1.8),碳纤维线绳(直径为1 mm)浸渍后经热处理,再分别与HF528胶料和HF536胶料硫化制样,进行H抽出试验,结果如表3所示。

表3 不同RF/L比的RFL体系浸渍的碳纤维线绳的H抽出力				N
胶料	RF/L比			
	0.12	0.18	0.22	
HF528胶料	172.2±20.8	180.5±18.9	147.0±24.2	
HF536胶料	177.0±23.3	200.6±29.3	173.6±41.8	

从表3可以看出:无论是使用HF528胶料还是使用HF536胶料,在酚醛树脂与丁吡胶乳的RF/L比为0.18时,浸渍碳纤维线绳的H抽出力均较大;RF/L比为0.22时,酚醛树脂含量过高,胶乳粒子过少,导致没有足够的胶乳粒子供酚醛预聚体吸附,进而影响了碳纤维线绳与橡胶的粘合性能。因此RF/L比以0.18为宜。

2.4 RFL体系丁吡胶乳吡啶含量对碳纤维线绳粘合性能的影响

RFL体系中的胶乳能够在硫的作用下直接与橡胶形成互接网络,保证RFL体系与橡胶之间形成化学键桥接而非单纯的物理粘附,而丁吡胶乳与酚醛树脂之间的结合在一定程度上依靠吡啶与酚醛树脂中酚羟基的氧形成氢键来实现。

用不同吡啶含量的丁吡胶乳制备的RFL体系(R/F比为1/1.8,RF/L比为0.18)浸渍碳纤维线绳(直径为1 mm),浸渍碳纤维线绳经热处理,再与HF592胶料硫化制样,进行H抽出试验,结果如表4所示。

从表4可以看出,吡啶含量对浸渍碳纤维线绳的H抽出力有很大影响,随着吡啶含量增大,碳纤

表4 不同吡啶含量的RFL体系浸渍的碳纤维 线绳的H抽出力				N
吡啶质量分数		H抽出力		
0.03	107.9±47.4	0.15	235.6±31.1	
0.05	140.2±32.1			

维线绳的H抽出力显著提高。这是由于吡啶与酚醛树脂中酚羟基的氧形成了氢键,且随着吡啶含量增大,氢键数量增加,胶乳与酚醛树脂之间的结合增强。

2.5 RFL体系胶乳种类对碳纤维线绳粘合性能的影响

通常来说,RFL体系胶乳应与增强橡胶有良好的相容性及互粘性。由于胶乳与橡胶之间相互渗透,胶料中的硫黄及促进剂等组分能够渗透至胶乳表层,使胶乳与橡胶之间形成互接网络。

在R/F比为1/1.8和RF/L比为0.18的条件下,使用环氧化天然胶乳(环氧化程度为25%,固体质量分数为0.15)的RFL体系浸渍的碳纤维线绳的H抽出力如表5所示(线绳经热处理后再与胶料硫化制样)。

表5 环氧化天然胶乳的RFL体系浸渍的 碳纤维线绳的H抽出力			N
编号	HF528胶料	HF536胶料	
1	73.9	88.4	
2	66.4		
平均值	70.2		

从表5可以看出,使用环氧化天然胶乳的RFL体系使用效果远不及丁吡胶乳的RFL体系,因为环氧化天然胶乳的环氧基团会与酚醛树脂的酚羟基反应,天然胶乳中的环氧基团过多而导致酚醛树脂中的羟基大量减少,RFL体系与碳纤维表面的环氧基反应时缺少足够的酚羟基,且存在环氧基与羟基反应过度的情况,导致部分胶乳与酚醛树脂一起以固体形式析出,无法起到增进粘合的作用,导致RFL体系与碳纤维之间的粘合强度较差。

如果在酚醛树脂预聚合5 h后加入环氧化程度为50%的环氧化天然胶乳,溶液瞬间变成凝胶状,且呈现出颗粒状,这是由于环氧化天然胶乳环氧化程度过高,在其加入瞬间就与酚醛树脂过度反应,形成胶乳与酚醛树脂互接网络,且几乎全部的胶乳都以这种形式沉淀析出。

2.6 RFL体系恒温熟化处理对碳纤维线绳粘合性能的影响

在R/F比为1/1.8和RF/L比为0.18的条件下,酚醛树脂预聚合5 h,加入吡啶质量分数为0.15的丁吡胶乳及氨水后,将RFL体系在水浴锅中恒温静置20 h。RFL体系恒温(25℃)处理对碳纤维线绳粘合性能的影响如表6所示(线绳经热处理后再与胶料硫化制样)。

表6 RFL体系恒温处理对碳纤维线绳粘合性能的影响

编号	HF528胶料		HF536胶料	
	恒温处理	非恒温处理 ¹⁾	恒温处理	非恒温处理 ¹⁾
1	124.6	185.4	204.9	164.3
2	188.5	154.6	262.8	142.6
3	160.3	196.3	315.5	198.3
4	173.8	201.5	—	204.6
5	205.6	145.7	245.8	156.8
6	185.0	136.8	330.9	158.6
7	200.3	183.2	259.4	159.4
8	157.2	179.6	137.2	162.5
平均值	174.4	172.9	269.9	168.4

注:1)温度低于25℃。

从表6可以看出,恒温处理的RFL体系浸渍的碳纤维线绳的粘合性能明显高于非恒温处理的RFL体系浸渍的碳纤维线绳。非恒温处理条件下制备的RFL体系环境温度低于25℃,而氨水为弱碱性,环境温度影响了氨水的电离程度;在25℃条件下,氨水电离出的OH⁻较多,RFL体系的碱性较强(质子接受体的碱性对生成氢键的强度有很大的影响^[8]),可以使吡啶与酚醛树脂之间形成的氢键更稳定。

2.7 碳纤维线绳与碳纤维束粘合性能对比

影响碳纤维与橡胶粘合性能的关键因素之一是碳纤维成型方式。与碳纤维束相比,碳纤维线绳是由多股碳纤维加捻而成的。实际上轮胎用纤维帘线或钢丝帘线均加捻,因此碳纤维线绳能更准确地模拟碳纤维骨架材料实际应用情况。

采用R/F比为1/1.8和RF/L比为0.18的RFL体系浸渍,直径为1 mm的碳纤维线绳(3股6K碳纤维加捻而成)和6K碳纤维束的H抽出力对比如图2所示(线绳经热处理后再与胶料硫化制样)。

从图2可以看出,碳纤维线绳的H抽出力大于碳纤维束的H抽出力。分析原因,一是用碳纤维丝

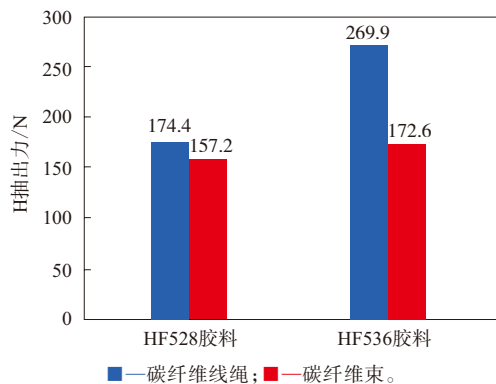


图2 直径为1 mm的碳纤维线绳和6K碳纤维束的H抽出力
编织成的碳纤维线绳直径大于碳纤维束,碳纤维线绳与橡胶之间的粘合面积大于碳纤维束与胶料之间的粘合面积;二是碳纤维束的形状稳定性较差,受到侧向力时容易脆断,硫化前在模具中就会发生形变甚至散开,导致硫化试样中碳纤维束存在缺陷,甚至有部分碳纤维丝断裂,影响碳纤维束的粘合性能。

2.8 胶料对碳纤维线绳粘合性能的影响

不同胶料与碳纤维线绳粘合性能的影响不同。例如胶料中含有白炭黑,RFL体系中的间苯二酚和甲醛与白炭黑构成间-甲-白体系,提高碳纤维线绳与橡胶的粘合性能^[9]。此外,白炭黑是二氧化硅聚集态粒子,表面有一层硅烷羟基,极性极大,其有助于提高碳纤维粘合性能的原因还有3个方面:一是白炭黑表面大量的硅烷羟基能够提高碳纤维的表面活性,使其化学反应性及与胶料的相容性提高,从而改善碳纤维与橡胶界面粘合性能;二是白炭黑表面的硅烷羟基能够直接与碳纤维表面的环氧基反应,进一步改善碳纤维的表面活性;三是白炭黑表面的硅烷羟基可以延迟硫化,胶料有充分的时间流入碳纤维间隙,增大了碳纤维与橡胶的接触面积,提高碳纤维与胶料的粘合性能。

胶料对碳纤维线绳粘合性能的影响如表7和图3所示(线绳经热处理后再与胶料硫化制样)。

从表7可以看出,用RFL体系浸渍更有利于碳纤维线绳与HF536胶料的粘合,碳纤维线绳与HF528胶料的粘合性能远不及碳纤维线绳与HF536胶料的粘合性能。分析原因,由于HF528胶料中含有钴盐,钴盐体系更适用于钢丝与橡胶的粘合而不适用于碳纤维线绳与橡胶的粘合;HF536胶料含有间-甲-白体系,可促进胶料与碳纤维线

表7 胶料对碳纤维线绳H抽出力的影响 N

编号	HF528胶料	HF536胶料	HF592胶料
1	124.6	204.9	232.2
2	188.5	262.8	273.7
3	160.3	315.5	237.6
4	173.8	276.4	218.7
5	205.6	245.8	169.0
6	185.0	330.9	231.3
7	200.3	259.4	276.0
8	157.2	237.2	273.9
平均值	174.4	269.9	239.1

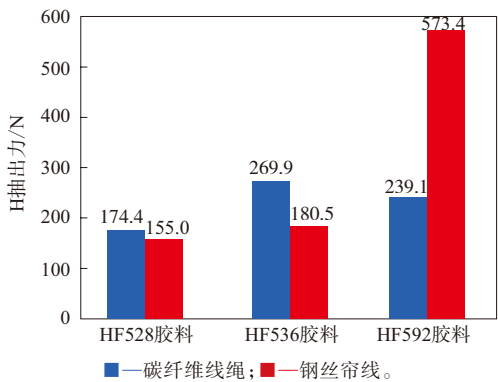


图3 碳纤维线绳和钢丝绳的H抽出力绳粘合。
从图3可以看出:碳纤维线绳与HF528胶料和HF536胶料的粘合性能接近钢丝绳与二者的粘

合性能;碳纤维线绳与HF592胶料的粘合性能远不及钢丝绳与橡胶的粘合性能。钢丝绳与橡胶的粘合机理与碳纤维与橡胶的粘合机理不同,这是导致碳纤维线绳与橡胶的粘合性能和钢丝绳与橡胶的粘合性能差距较大的主要原因。

2.9 RFL体系浸渍对碳纤维表面形态的影响

RFL体系浸渍前后碳纤维表面SEM照片如图4所示。

从图4可以看出:未处理的碳纤维线绳表面光滑,RFL体系浸渍处理后碳纤维表面的环氧基团与酚醛树脂反应,碳纤维表面出现的凸起为酚醛树脂,即RFL体系浸渍处理一方面增大了碳纤维表面粗糙度,另一方面增强了碳纤维与橡胶的化学桥接,从而促进了碳纤维线绳的粘合性能;未处理碳纤维线绳抽出后表面仍然光滑,而RFL体系浸渍处理后碳纤维抽出后表面有大量覆胶,可以得出,浸渍碳纤维线绳复合材料的粘合破裂点主要在橡胶内部,碳纤维表面有残留的胶料。根据SEM分析,碳纤维与橡胶之间粘合的本质为RFL体系为碳纤维与橡胶之间构建了化学键合,碳纤维抽出过程为连续的化学键合破坏的过程,而非单纯的物理层面上的粘合。

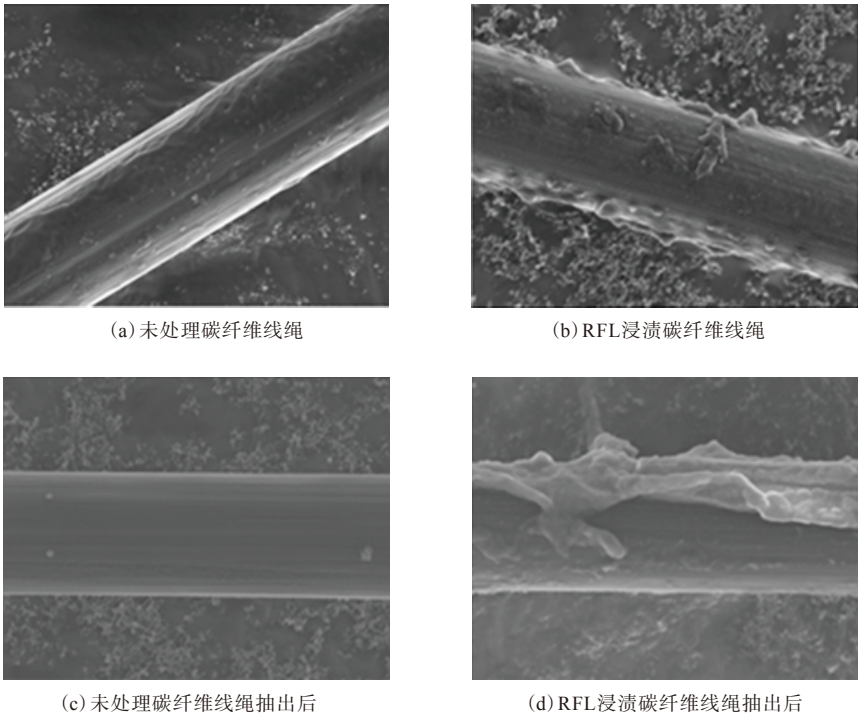


图4 RFL体系浸渍前后碳纤维线绳的SEM照片

3 结论

(1) 用RFL体系浸渍处理碳纤维线绳,既增大了碳纤维表面粗糙度,又为碳纤维与橡胶之间粘合提供了化学桥接,大幅提高了碳纤维线绳与橡胶的粘合性能。

(2) 碳纤维线绳与橡胶的粘合性能优于碳纤维束。

(3) 用于提高碳纤维与橡胶粘合性能的RFL体系配制的优化条件为:间苯二酚/甲醛物质的量比为1/1.8,酚醛树脂/丁吡胶乳的质量比为0.18,丁吡胶乳吡啶质量分数为0.15,RFL体系在25℃恒温熟化处理。

参考文献:

[1] 沈曾民,迟伟东,张学军.高模量碳纤维的现状与发展(1)[J].高科技纤维与应用,2010,35(5):5-13.

- [2] Ku H, Wang H, Pattarachaiyakop N. A Review on the Tensile Properties of Natural Fiber Reinforced Polymer Composites[J]. Composites. Part B:Engineering, 2011, 42(42):856-873.
- [3] 单美玉,吴学彦,李彩霞.基于专利分析的碳纤维汽车技术创新趋势研究[J].高技术通讯,2016,26(1):45-53.
- [4] 杨卫民.轮胎设计与制造工艺创新的发展方向[J].轮胎工业,2012,32(9):515-521.
- [5] 刘肖英,何雪涛,张金云,等.碳纤维材料在航空轮胎上的应用[J].弹性体,2014,24(4):27-32.
- [6] Wahl G, Kramer T, Reese W. Hybrid Cord for Use as a Tyre Cord in a Component of a Pneumatic Tyre for a Vehicle and Pneumatic Tyres for a Vehicle[P]. WIPO:WO 2016055188 A1, 2016-04-14.
- [7] Agresti S, Cristofani F, Pieralli A. Reinforcement Cord and Tyre for Vehicle Wheels Comprising Such a Reinforcement Cord[P]. WIPO:WO 2014083535 A2, 2014-06-05.
- [8] 李飞,董金桥,沈青.高分子共混物中氢键的作用:氢键的特征描述以及影响因素[J].高分子通报,2009(7):45-52.
- [9] 蒲启君.骨架材料与橡胶的粘合技术及其新进展[J].橡胶工业,2003,50(3):175-179.

收稿日期:2017-07-31

Study on RFL Dipping System for Carbon Fiber Cord

KONG Chuiyang¹, ZHOU Xinlei², LU Yonglai³, ZHANG Liqun³

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The effect of resorcinol/formaldehyde/latex (RFL) dipping system on the adhesion properties between carbon fiber cord and rubber compound was investigated. The results showed that the optimum preparation conditions of the RFL dipping system for carbon fiber cord were as follows: the molar ratio of resorcinol/formaldehyde was 1/1.8, the mass ratio of phenolic resin/butadiene-vinylpyridine copolymer latex was 0.18, the mass fraction of pyridine in butadiene-vinylpyridine copolymer latex was 0.15, and the RFL system was ripening treated at the constant temperature of 25℃. The carbon fiber cord impregnated by RFL system possessed higher surface roughness, and the chemical bridging of adhesion between carbon fiber and rubber compound formed. The adhesion property between carbon fiber cord and rubber compound was better than that between carbon fiber bundle and rubber compound.

Key words: carbon fiber cord; rubber compound; resorcinol-formaldehyde-latex dipping system; H pull-out force

泰国橡胶协会承诺执行天然橡胶减产计划

中图分类号:TQ332.1 文献标志码:D

据泰国中华日报2018年1月11日报道,泰国四大橡胶协会(泰国橡胶协会、泰国乳胶协会、泰国橡胶手套制造商协会、泰国橡胶木材商协会)承诺响应泰国政府提高泰国国内天然橡胶价格的政策安排,同时敦促政府尽快落实减小天然橡胶市场

供应量的一系列计划,如政府联合采购20万t天然橡胶的计划。

减产计划为实施区域停割,目标是实现1.6万hm²橡胶林在3个月的停割期内减产6 700 t天然橡胶。对停割期减产的胶农提供每1 000 m²橡胶林625泰铢的经济补偿。

(本刊编辑部)