

高模低缩涤纶帘子线二次浸胶工艺研究

楼巧航^a, 韩建^{a,b}, 丁新波^a, 徐国平^a, 于斌^a

(浙江理工大学, a. 材料与纺织学院, b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要: 通过浸胶时间与附胶率及 H 抽出力关系的分析得到: 涤纶帘子线的最佳预浸胶时间 120 s, 最佳 RFL 浸胶时间 180 s。进而采用正交试验对涤纶帘子线二次浸胶工艺进行研究。结果表明, 各因素对帘子线/橡胶粘合性能的影响大小顺序为: 解封温度 > 定型温度 > 定型时间 > 解封时间 > $w(\text{环氧}):w(\text{水})$ (质量比)。同时方差分析显示, 解封温度、定型温度及定型时间对试验结果有显著影响。SEM 结果显示二次浸胶处理后胶液明显附着在了帘子线表面, H 抽出表明为典型的内聚破坏。

关键词: 高模低缩涤纶帘子线; 二次浸胶; 粘合; 正交试验

中图分类号: TS106.64 **文献标识码:** A

0 引言

高模低缩涤纶帘子线是高模低缩涤纶原丝经过加捻、浸胶等工艺制得的主要用于轮胎等橡胶制品的骨架材料, 具有模量高、尺寸稳定、耐疲劳性优良、干热收缩率小的特点^[1]。它与橡胶硫化后的粘合力大小是评价其性能的一项重要指标。由于涤纶表面极性低, 呈化学惰性, 不易与间苯二酚-甲醛(RF)树脂发生缩合反应, 因此需要采用新的表面处理和粘合技术来提高涤纶帘子线与橡胶的粘合。目前, 改善涤纶帘子线与橡胶粘合性能的主要方法^[2-4]有: a) 对纤维表面进行活化处理; b) 采用二次浸渍工艺; c) 采用改性的间苯二酚-甲醛-胶乳(RFL)胶液的一次浸渍工艺; d) 采用适当的胶料配方及增粘体系直接粘合工艺等。

目前涤纶帘子线的浸胶工艺分两种: 一种采用二浴浸胶方式, 其中第一浴典型的是采用美国杜邦配方(封闭异氰酸酯、环氧树脂、黄菁树脂的水分散液, 总固体物含量为 3%~5%)进行预处理, 二浴采用标准的 RFL 浸胶液进行浸渍; 二是采用在 RFL

浸胶液中加入氯酚系列的粘性促进剂而进行一浴处理。由于二浴法浸胶得到的产品质量相对比较稳定, 大多数厂家都选择用二浴法对涤纶帘子线进行处理。

由于分散剂、消泡剂等添加剂对粘合力影响并不显著且成本较高, 本文通过简化预浸胶配方的二浴浸胶法对高模低缩涤纶帘子线进行处理。首先采用水溶性环氧树脂与己内酰胺封闭的异氰酸酯对帘子线预浸胶处理, 然后用标准配方的 RFL 胶液浸胶。实验中将部分浸胶工艺参数进行正交试验^[5], 研究不同处理条件下涤纶帘子线/橡胶复合材料粘结强度的高低并优化工艺参数。

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

实验原料: 高模低缩涤纶帘子线 1667dtex/2 (湖州尤夫); 水溶性环氧树脂(常州科英化工), 封闭异氰酸酯(海源化工); 丁吡胶乳(ELIOKEM 公司); 间苯二酚(分析纯); 甲醛(分析纯); 氨水(分析纯); 氢氧化钠(分析纯)。

实验仪器:浸轧机(XIAMEN RAPID);焙烘机(Newave Lab Equipments);恒温水浴锅(上海精宏);磁力搅拌器(杭州仪表电机);电子强力机(美国Instron);平板硫化机(江都精卓);电子天平(苏州汇科)。

1.2 试样制备

浸胶工艺流程:帘子线→预浸胶→干燥→解封→RFL 浸胶→干燥→定型→浸胶帘子线。

预浸胶液配制:在搅拌槽中依次加入规定的去离子水、环氧树脂、封闭异氰酸酯并搅拌 5 min 至分散均匀。

RFL 胶液配制:甲醛和间苯二酚在 25℃ 水浴条件下经氢氧化钠催化预缩聚 6 h^[6],形成酚醛树脂预聚体,然后与丁苯吡(VP)胶乳、氨水作用,搅拌均匀熟化 24 h 后即可使用。

将浸胶帘子线嵌在两条混炼好的丁苯橡胶胶片中间填充到阴模中,然后在(138±2)℃,5 MPa 条件下硫化制成 H 抽出试样。

1.3 测试方法

1.3.1 附胶率的测定

实验室条件下,在配方组分确定的前提下附胶率实际上是依靠控制浸胶时间来实现。

附胶率=

$$\frac{\text{浸胶后帘子线质量}-\text{浸胶前帘子线质量}}{\text{浸胶前帘子线质量}}\times 100\%$$

1.3.2 胶液与橡胶粘合力测试

利用电子强力机按照 GB/T 2942—2010^[7] 的 H 抽出测试方法,对 H 抽出试样进行拉伸,得出帘子线与橡胶粘合力大小。

1.3.3 表面形貌及断裂面分析

采用 ULTRA55 型场发射扫描电子显微镜(英国 FEI 公司)对试样的表面及断裂面形貌进行观察分析。电压为 2 kV,保护气体为 N₂。

2 实验结果及分析

2.1 浸胶时间对附胶率及 H 抽出力的影响

实验室条件下,在配方组分确定的前提下附胶率实际上是依靠控制浸胶时间来实现。固定其他工艺参数,分别改变预浸胶时间和 RFL 浸胶时间,考察浸胶时间与附胶率及 H 抽出力的关系,结果见图 1、图 2。

如图 1 所示,附胶率随预浸胶时间的延长先逐渐增大,后又有所下降,而 H 抽出力随时间变化呈先增大后减小。当预浸胶时间超过 120s 后,附胶率

并没有继续增加,反而略有下降。这是因为环氧树脂和异氰酸酯在帘子线表面发生了化学反应,表现为单分子层吸附,随着处理时间的进一步延长附胶率趋向稳定。在预浸胶附胶率达到最高时,所得样品的 H 抽出力也同时达到最大值。故最佳预浸胶时间为 120 s 左右。

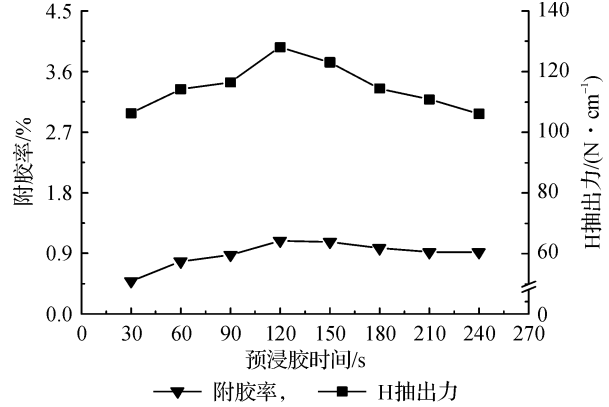


图 1 预浸胶时间与附胶率及 H 抽出力的关系

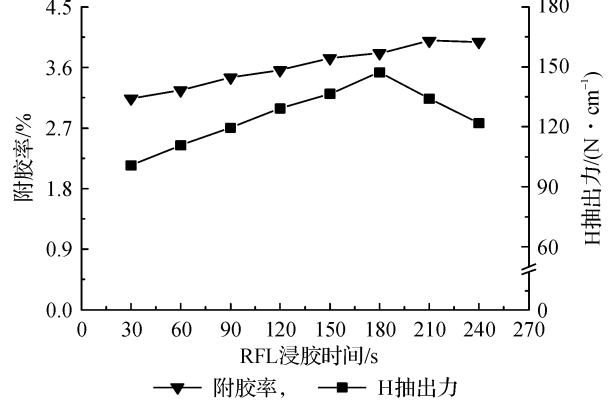


图 2 RFL 浸胶时间与附胶率及 H 抽出力的关系

由图 2 可知,RFL 浸胶的附胶率随时间的增加逐渐增大。浸胶后所得样品的 H 抽出力随浸胶时间的延长而呈现先增大后减小的趋势,由于时间过长胶层太厚反而影响粘合。故最佳 RFL 浸胶时间为 180 s 左右。

综上所述,随浸胶时间的适当延长有利于胶液在帘子线内部的扩散,从而有利于提高涤纶帘子线的粘合性能。但浸胶时间过长,一方面胶层过厚,胶膜的刚度太高,柔韧性太差,不利于粘合;另一方面不利于生产效益的提高。

2.2 浸胶工艺参数分析

参照实际工艺过程,选取 A ω(环氧):ω(水)(质量比)、B 解封温度、C 解封时间、D 定型温度、E 定型时间 5 个因素,各因素均取 4 个水平,按 L₁₆(4⁵)正交表(表 1)进行试验得出最优方案。

对表 2 进行直观分析可得试验 3 的 H 抽出力

最大。通过极差分析可得对 H 抽出力影响从主到次排序为:解封温度>定型温度>定型时间>解封时间> $w(\text{环氧}):w(\text{水})$ 。理论最佳工艺参数为 $A_3B_3C_3D_3E_2$,即解封温度 200℃,定型温度 200℃,定型时间 60 s,解封时间 90 s, $w(\text{环氧}):w(\text{水})$ (质量比)1:130。经验证,采用上述理论最佳工艺参数所得样品的 H 抽出力为 134.6 N/cm,效果好于直观分析所得样品,达到了本研究预期效果。

表 2 正交试验及结果

试验号	因 素					H 抽出/(N/cm)
	$w(\text{环氧}):w(\text{水})$	解封温度/℃	解封时间/s	定型温度/℃	定型时间/s	
1	1	1	1	1	1	72.8
2	1	2	2	2	2	105.2
3	1	3	3	3	3	124.9
4	1	4	4	4	4	76.9
5	2	1	2	3	4	75.0
6	2	2	1	4	3	87.8
7	2	3	3	1	2	120.5
8	2	4	4	2	1	102.0
9	3	1	3	4	2	79
10	3	2	4	3	1	103.4
11	3	3	1	2	4	109.8
12	3	4	2	1	3	103.9
13	4	1	4	2	3	82.3
14	4	2	3	1	4	96.0
15	4	3	2	4	1	101.7
16	4	4	1	3	2	103.1
极差 R	4.075	36.950	7.100	15.250	12.525	
因素主次顺序	$B>D>E>C>A$					
优水平	A_3	B_3	C_3	D_3	E_2	
优组合	$A_3B_3C_3D_3E_2$					

从表 3 知,对于帘子线与橡胶粘合强度, $F_B>F_{0.01}(3,3)$,说明在显著水平 $\alpha=0.01$ 条件下解封温度 B 水平的改变对 H 抽出力的试验结果影响高度显著;其次, $F_{0.01}(3,3)>F_D>F_E>F_{0.05}(3,3)$,说明定型温度及时间的改变对 H 抽出力影响显著。其他工艺条件的影响不明显。

表 3 方差分析

因素	偏差平方和	自由度	F 比	显著性
$w(\text{环氧}):w(\text{水})$ (质量比)	37.332	3	1.000	
解封温度	2745.342	3	73.539	* *
解封时间	104.372	3	2.796	
定型温度	573.307	3	15.357	*
定型时间	369.932	3	9.909	*

注:1) * *, * 分别表示因素在显著水平 $\alpha=0.01$ 和 $\alpha=0.05$ 条件下对指标的影响显著;2) $F_{0.01}(3,3)=29.46,F_{0.05}(3,3)=9.28$ 。

表 1 因素水平表

水 平	试验因素				
	$w(\text{环氧}):w(\text{水})$	解封温 度/℃	解封时 间/s	RFL 热处理 温度/℃	RFL 热处理 时间/s
1	1:50	100	30	100	30
2	1:90	150	60	150	60
3	1:130	200	90	200	90
4	1:170	250	120	250	120

2.3 帘子线表面形貌分析

帘子线的表面形貌分析结果见图 3、图 4。由图 3(a)显示,未浸胶涤纶帘子线表面比较清晰,纤维之间没有交联;图 3(b)可见,预浸胶后的帘子线表面覆上一层环氧层,预浸胶液渗透到帘子线间隙形成部分交联,涂层也比较均匀;图 3(c)经 RFL 浸胶后附胶量明显增加,基本看不到帘子线的间隙,因为 RFL 体系存在胶乳粘度增大,并与表面活性基团反应形成较大的交联。

图 4 所示为帘子线 H 抽出纵向界面形貌。图 4(a)可以看出部分纤维与胶料发生界面脱胶,未见明显纤维断裂的痕迹。由此可见,粘合破坏主要发生在帘子线与橡胶基体及浸胶层之间。图 4(b)中可以清晰地看到纤维表面发生破坏,这说明环氧胶层与帘子线的粘合比较牢固。表明粘合破坏主要发生在靠近界面处的纤维上,为典型的内聚破坏^[8]。

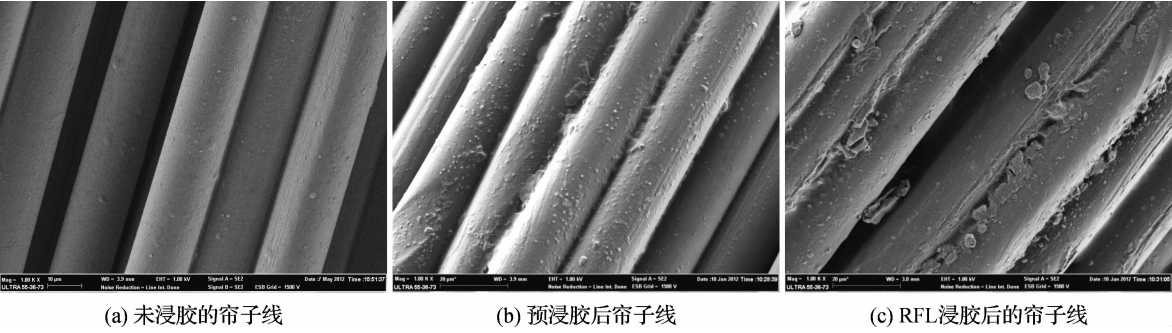


图3 浸胶前后帘子线表面形貌

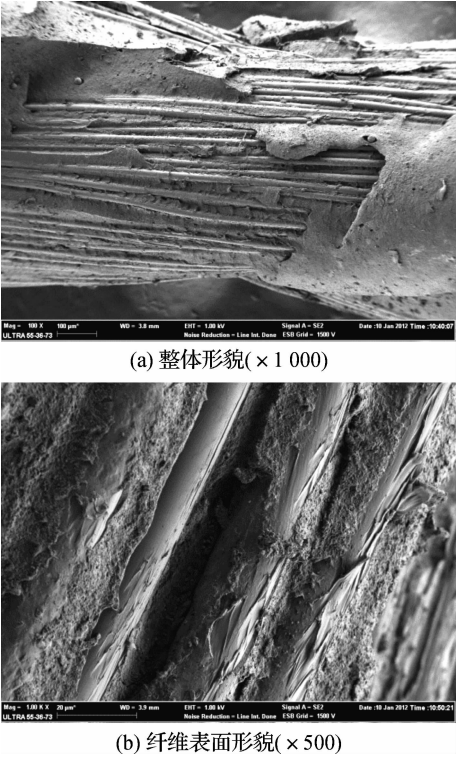


图4 H抽出纵向表面形貌

3 结 论

a) 附胶率随浸胶时间的延长呈现增加的趋势, 粘合力随附胶率增加而增加并出现最高值。根据浸胶时间与附胶率及 H 抽出力关系的分析最终确定最佳预浸胶时间 120 s, RFL 浸胶时间 180 s。

b) 根据正交试验得出浸胶最佳工艺参数: 解封温度 200℃, 定型温度 200℃, 定型时间 60 s, 解封时间 90s, $w(\text{环氧}) : w(\text{水}) 1 : 130$ 。方差分析得到解封温度、定型温度及定型时间对试验结果有显著影响。

c) SEM 结果显示经浸胶处理后界面附着胶料量增加, 且 H 抽出纵向形貌分析表明纤维发生内聚破坏。

参考文献:

[1] 王海雅, 徐莉芹. 高模低缩涤纶浸胶帘子布的特性及应用[J]. 河南化工, 2006(09): 50-51.

[2] 张喜亮, 贾德民. 聚合物帘线与橡胶粘合研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2000, 23(6): 384-388.

[3] Solomon T S, Brecksville O. Two-step process for dipping textile cord or fabric and resorcinol/formaldehyde-free composition used therein: USA, USP 4 472 463 [P]. 1984-09-18.

[4] 高称意. 纤维骨架材料的现状和新材料开发动向[J]. 橡胶工业, 2004, 51(6): 371-375.

[5] 方开泰, 马长兴. 正交与均匀试验设计[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 6-11.

[6] 申明霞, 陈建清. 间苯二酚-甲醛树脂合成中 pH 值的影响因素[J]. 橡胶工业, 2006(6): 356-358.

[7] GB/T 2942—2010 硫化橡胶与纤维帘线静态粘合强度的测定: H 抽出力[S].

[8] 蒲启君. 橡胶与骨架材料的粘合机理[J]. 橡胶工业, 1999, 46(11): 683-695.

(下转第 832 页)

Signal Processing of Sediment Ultrasonic Inspection System Based on LabVIEW

Lǚ Miao-li, WANG Ying, WANG Ning, LU Xiao-shan

(School of Machinery and Automation, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The signal-processing program based on the virtual instrument is intuitive and lucid. It represents the direction of future virtual instrument development and is easy for professional testing personnel to master. The virtual instrument hardware platform and LabVIEW software platform are used to program the signal processing and data handing for the small-scale sediment acoustic testing system. Ultrasound signals are collected using the Data Acquisition Card, and then the initial value, design, and development of the method of reading are programmed. The original signal filter, correlation analysis, frequency analysis, and so on, are completed, the sediments of sound velocity characteristics measuring and calculating are integrated, and efficiency is raised.

Key words: sediment acoustic testing; virtual instrument; correlation analysis; frequency domain analysis

(责任编辑: 朱松英)

(上接第 826 页)

The Two-step Dipping Process of HMLS PET Cords

LOU Qiao-hang^a, HAN Jian^{a,b}, DING Xin-bo^a, XU Guo-ping^a, YU Bin^a

(Zhejiang Sci-Tech University a. School of Materials and Textiles, b. The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this paper, the best pre-dipping time is found to be 120 s and the best RFL dipping time is 180 s based on the analysis of the relationship between dipping time and H-extraction force. Then, the two-step process for dipping PET cords is studied via the orthogonal test. The influence of technological parameters on the final adhesive performance is listed in descending order as follows: deblocking temperature>heat setting temperature>heat setting time>deblocking time> w (epoxy); w (water) (mass ratio). Meanwhile, variance analysis demonstrated that the deblocking temperature, heat setting temperature, and heat setting time had remarkable effects on adhesive properties. SEM images show that the glue adhered firmly to the surface of the PET after the two-step treatment, and the fracture during H-extraction can be attributed to typical cohesive failure.

Key words: HMLS PET cords; two-step process for dipping; adhesion; orthogonal test

(责任编辑: 张祖尧)