http://pmse.scu.edu.cn

一种环保浸渍体系的制备及其在聚酯纤维/橡胶复合材料中的应用

孙 彤，沈 梅，刘 莉

（青岛科技大学 高分子科学与工程学院 高性能聚合物及成型技术教育部工程研究中心，山东 青岛 266042）

摘要：室温制备了绿色环保浸渍液，采用两步法浸渍聚酯纤维。首先使用单宁酸(TA)对聚酯纤维进行活化，其次引入甘油三缩水甘油醚 (GTE)和2-乙基-4-甲基咪唑 (MZ)，替代传统间苯二酚-甲醛-胶乳 (RFL) 体系中有毒的RF组分对聚酯纤维进行浸渍改性，研究了GTE与MZ的用量比对聚酯纤维/橡胶界面黏合性能的影响。结果表明，当GTE与MZ质量比为4/1时，剥离力最大，达到6.3 N/根，抽出力也最大，达到47.5 N，纤维表面附胶程度最高，黏合效果最好。

关键词：聚酯纤维；橡胶；环保浸渍；黏合性能

中图分类号：TB332 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）05-0096-08

纤维增强橡胶复合材料(FRRC)由纤维和橡胶基体组成，能将纤维材料和橡胶基材的优点结合起来，既保留了纤维材料的强度和刚性，又使得材料具有较好的抗形变能力，因此被广泛应用于现代工业，如轮胎、胶管、输送带等产品的生产中[1,2]。聚酯纤维(PET)材料具有高强度、良好的热定型性、耐化学腐蚀和抗疲劳性等优异性能[3]，然而将聚酯纤维用于橡胶增强时，纤维与橡胶的极性、模量及表面化学结构的差异导致界面结合不理想[4]。橡胶与纤维的界面黏合力对复合材料的使用寿命有决定性影响[5]，对聚酯纤维进行表面改性，提高其与橡胶的界面黏合性能十分重要。

对聚酯纤维进行表面改性主要是为了增加纤维表面的粗糙度和活性基团，常用的表面改性方法有低温等离子体处理、高能辐射接枝及碱处理等[6]。然而，这些方法成本高，反应条件苛刻，且会破坏纤维表面结构。由Charch等[7]在1935年首次提出的间苯二酚-甲醛-胶乳(RFL)浸胶法因设备简单、工艺连续、对纤维表面无损伤等优点被广泛应用，但是甲醛和间苯二酚在使用过程中均会释放有毒物质，世界卫生组织于2017年已将其列入致癌物清单[8]。因此，开发出可替代RFL浸渍体系的新型绿色环保浸渍体系非常重要。

近年来有大量的研究工作者致力于纤维改性用环保浸渍体系的开发，如采用环氧树脂[9]、丙烯酸树脂等非RF树脂来形成类RF树脂网络[10]。目前应用较广泛的有芳香族多酚-多醛黏合体系、环氧树脂/封闭异氰酸酯体系、丙烯酸树脂体系等。Zhang等[11]用乙二醇二缩水甘油醚(EGDE)和二乙烯三胺(DETA)与丁吡胶乳混合对环氧化的PET纤维进行浸渍处理，测试结果表明，该种体系处理的纤维/橡胶复合材料可达到与RFL浸胶液浸渍处理后的相近的剥离强度，并且不会对纤维本身的强度造成损伤。Shi等[12]开发了一种基于GLTE和TETA的新型小分子环保浸渍系统(GTL)对PET纤维进行浸渍处理，同时制备了大分子环氧树脂E-51-三乙烯四胺丁吡胶乳体系(ETL)及传统RFL浸渍体系，并对黏合效果进行了表征。结果表明，小分子浸渍体系的黏合性能优

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0066
收稿日期：2024-04-12
基金项目：国家重点研发计划项目(2022YFD2301204）
通讯联系人：沈梅，主要从事白炭黑改性、高性能纤维/橡胶复合材料的制备及性能优化、胶乳结构与性能研究，E-mail: 13864220716@126.com

于大分子浸渍体系ETL,且效果与RFL浸渍体系相当。然而,目前对这些体系的研究仍停留实验阶段,工业化应用未见报道。

本文设计并制备了一种新型环保型的聚酯帘线/橡胶浸渍体系,由单宁酸和去离子水的混合物为第一涂层,甘油三缩水甘油醚(GTE)、2-乙基-4-甲基咪唑(MZ)、苯乙烯-丁二烯-乙烯基吡啶(VP)胶乳和去离子水组成的混合物为第二涂层。考察了GTE与MZ配比对PET纤维与丁苯橡胶(SBR)基体之间界面黏合性能的影响,通过对浸胶层结构、剥离后表面形貌等的研究,分析了新型环保浸渍体系浸渍聚酯纤维与SBR之间界面黏合增强的机理。

1　实验部分

1.1　主要原料

聚酯纤维:青岛天邦线业有限公司;单宁酸(TA)、2-乙基-4-甲基咪唑:上海麦克林生化科技股份有限公司;甘油三缩水甘油醚:北京翰隆达科技发展有限公司;苯乙烯-丁二烯-乙烯基吡啶胶乳:江苏亚泰化学股份有限公司;丁苯橡胶、炭黑N330、氧化锌(ZnO)、硬脂酸等:市售产品。

1.2　试样制备

1.2.1　GML体系绿色浸渍液的制备:GML体系的第1层浸渍液为单宁酸水溶液。在25 ℃,将49 g去离子水与1 g单宁酸搅拌0.5 h,单宁酸完全溶解于去离子水中。

GML体系的第2层浸渍液为GTE-MZ-VP溶液,其中GM与VP胶乳的质量比为6/50。将GTE和MZ分别按照2/1,4/1,5/1,6/1,8/1的质量比与50 g去离子水混合,在25 ℃搅拌0.5 h得到GM黏合剂,加入VP胶乳,搅拌1~1.5 h,直至液体底部没有油滴,即得到不同GTE/MZ质量比的GML绿色浸渍液。

1.2.2　聚酯纤维的浸渍处理:浸渍前的聚酯纤维(PET纤维)首先在60 ℃烘箱中烘干120 min,随后采用"两步法"对聚酯纤维帘线进行浸渍。将聚酯纤维在第1层浸渍液中浸泡3 s,然后在150 ℃烘箱中烘干100 s,得到PET-T纤维。将一浴烘干后的纤维帘线进行二浴处理,浸泡3 s后,在150 ℃烘箱中干燥100 s,再在230 ℃烘箱中固化90 s,得到PET-T-G纤维。

1.2.3　混炼胶的制备:制备剥离测试和H抽出测试试样的橡胶配方为SBR 100 phr、SA 2 phr、S 2 phr、防老剂4010 0.5 phr、促进剂TMTD 0.5 phr、促进剂DM 1 phr、ZnO 4 phr、炭黑N330 40 phr。

1.2.4　PET帘线/橡胶复合材料的制备:H抽出测试试样的制备,参考国标GB/T 2942-2009,使用平板硫化机(XLB-D400×400,浙江湖州东方机械有限公司),在160 ℃/15 MPa×8 min下硫化制备H抽出试样(如Fig.1)。

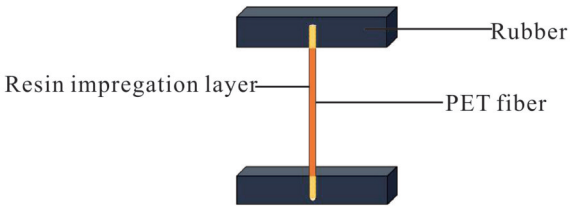


Fig. 1　Diagram of H pull-out sample

180°剥离测试试样的制备,参考国标GB/T 40725-2021,硫化条件为160 ℃/15 MPa×8 min,Fig.2为其剥离样品示意图。

1.3　测试与表征

1.3.1　傅里叶变换红外光谱分析:使用德国Bruker公司生产的傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),采用ATR模式对浸渍前后的纤维进行结构表征。扫描范围为600~4000 cm^{-1},光谱分辨率为4 cm^{-1},扫描次数为32次。

1.3.2　扫描电子显微镜表征:采用JEOL日本株式会

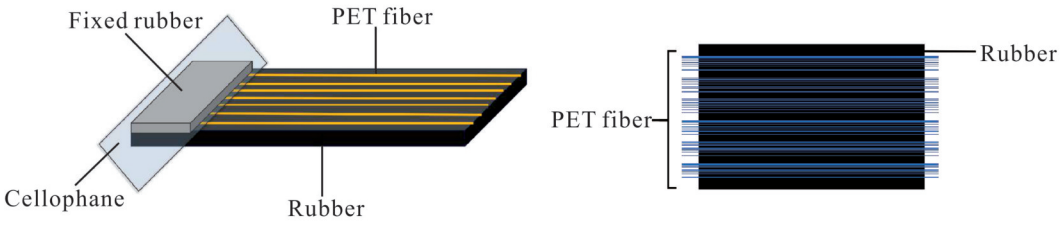


Fig. 2　Diagram of stripped sample

社生产的JSM-6700F扫描电子显微镜(SEM)对与橡胶剥离后的聚酯纤维的微观形貌进行表征。在测试前对所有样品进行干燥，然后喷金处理，在加速电压30 kV下进行。

1.3.3 X射线光电子能谱分析：采用美国赛默飞世尔科技生产的ESCALAB Xi+ XPS光电子能谱仪(XPS)对浸胶前后聚酯纤维表面的元素含量进行分析表征。

1.3.4 差示扫描量热分析：采用瑞士METTLER TOLEDO公司生产的DSC-3差示扫描量热仪分析样品的反应热效应。测试条件为N_2气氛，温度范围为25~250 ℃，升温速率为25 ℃/min。

1.3.5 剥离强度测试：根据国标GB/T 40725-2021在中国台湾高铁检测仪器有限公司生产的万能电子拉力试验机上测试浸胶帘线与橡胶黏合的剥离强度。设定实验速度(300±10) mm/min，同时记录试样至少稳定剥离150 mm长度的剥离力，去除剥离曲线开始10 mm的测试值，取剩下140 mm剥离曲线中峰值的中位数表示试样的剥离力。

1.3.6 H抽出测试：根据国标GB/T 2942-2009在中国台湾高铁检测仪器有限公司生产的万能电子拉力试验机上测试浸胶帘线与橡胶黏合的H抽出强度。设定实验速度(100±10) mm/min，至少测试8个试样，记录最大抽出力并取平均值。

1.3.7 单丝强度测试：根据国标GB/T 19390-2014在中国台湾高铁检测仪器有限公司生产的万能电子拉力试验机上测试浸胶前后纤维的拉伸强度。设定隔距为(250±10) mm，拉伸速度为(300±10) mm/ min，每组测试20个试样，取平均值。

2 结果与讨论

2.1 聚酯帘线的表面化学结构

采用ATR-FTIR对浸渍前后纤维表面的化学结构进行了表征，Fig.3(a)给出了PET纤维、PET-T纤维和PET-T-G纤维的ATR-FTIR谱图。PET纤维在1711 cm^{-1}，1251 cm^{-1}和1110 cm^{-1}处出现特征吸收峰，分别归属于C=O伸缩振动和C—O—C伸缩振动。与PET纤维对比，PET-T纤维在3310 cm^{-1}(羟基)附近出现了新的宽带，这归属于TA中的酚羟基。PET-T-G纤维在2920 cm^{-1}和2860 cm^{-1}处出现了较为显著的吸收峰，在959 cm^{-1}(CH=CH)、1441 cm^{-1}(吡啶基团)处出现了2个新的吸收峰，这归因于在第2步浸渍过程中引入的VP乳液。此外，在1147 cm^{-1}(C—O—C)处出现新的吸收峰，归属于环氧环的伸缩振动，表明GTE成功包覆到纤维表面。GTE/MZ固化反应的非等温DSC曲线如Fig.3(b)所示，可以看出，GTE与MZ的固化反应为放热反应，在90 ℃左右开始，GTE与MZ的反应热峰值出现在118 ℃，即此时反应速率最快。DSC热效应表征对胶黏剂的制备和储存具有重要的指导意义。

采用XPS对浸胶前后纤维表面的化学结构变化进行了表征。如Fig.4所示，PET纤维的XPS宽扫描谱显示出2个明显的峰，分别为C1s的283.1 eV和O1s的530.2 eV。PET纤维表面的碳、氧、氮原子含量分别为88.0%，11.3%和0.73%。TA涂覆在PET纤维表面后，O原子含量增加，这是由于TA中O含量

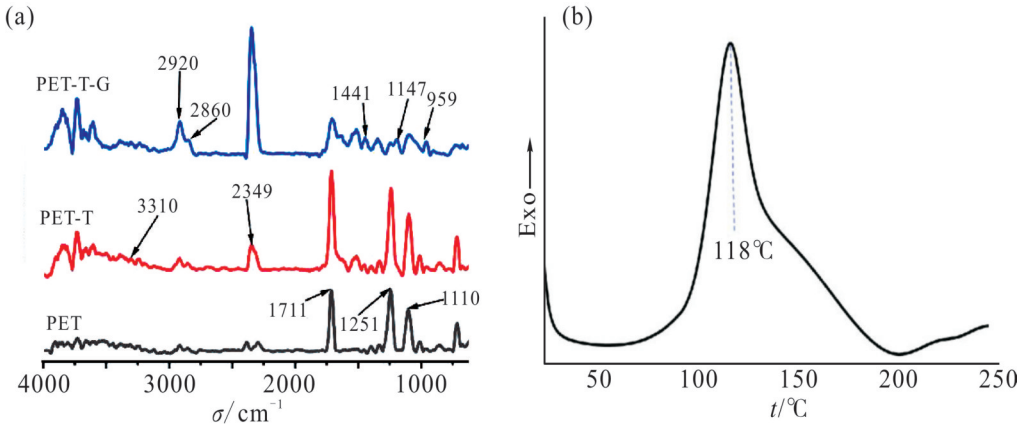


Fig. 3 (a) ATR-FTIR spectra of different materials; (b) DSC curve of MZ/GTE curing reaction

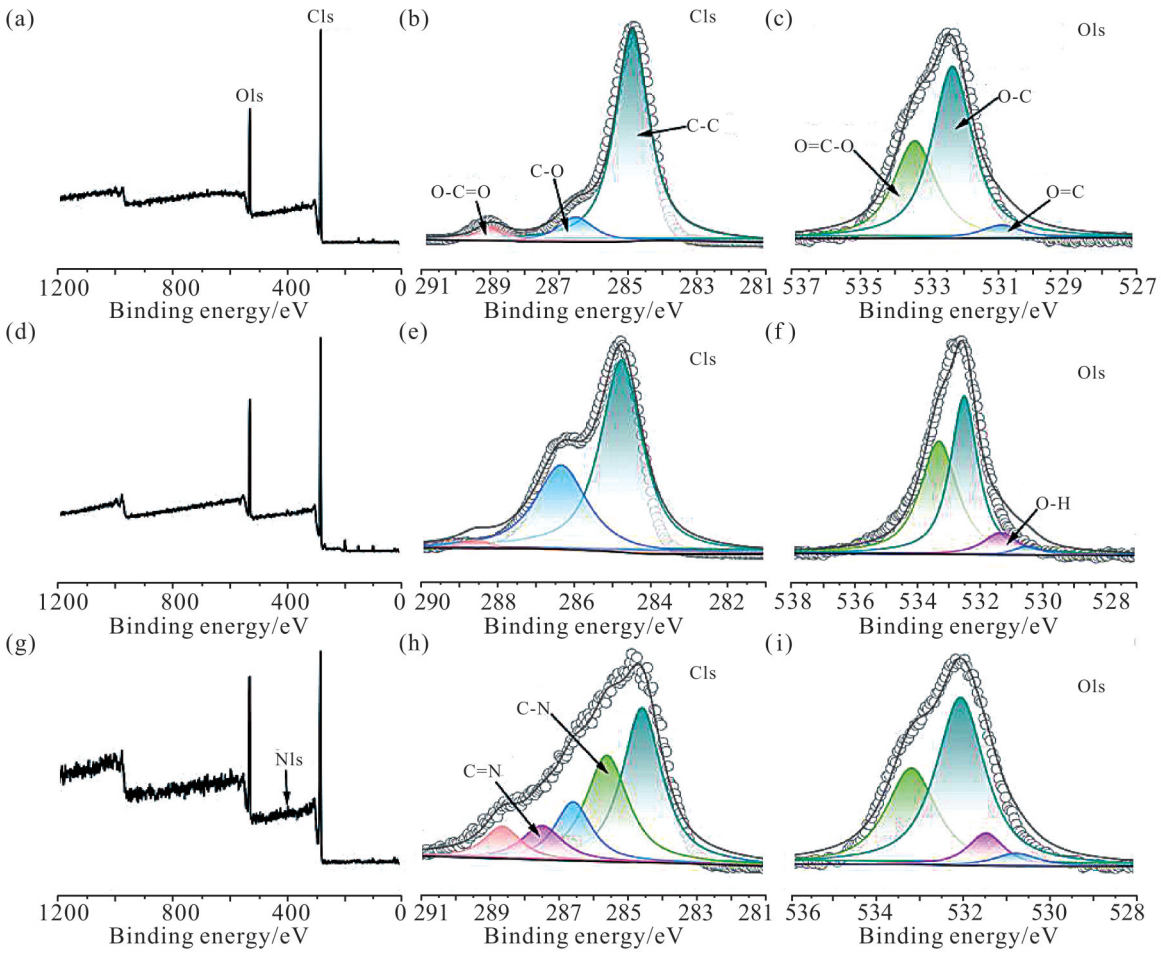


Fig. 4 (a, b, c) XPS spectra of PET fibers ;(d, e, f) PET-T fibers treated in the first step ; (g, h, i) PET-T-G fibers treated in the second step . (a, d, g) wide-scan spectra, (b, e, h) C1s nuclear level spectra, (c, f, i) O1s nuclear level spectra

高于PET中的O含量。二浴过后，GTE中O含量较高，O原子的含量进一步增加，同时由于MZ的引入，PET-T-G的宽谱中N含量增加。

PET纤维的C1s芯能级谱分为3个峰，结合能分别为C—C峰（284.9 eV）、C—O峰（286.5 eV）、O—C=O峰（288.9 eV）。由Fig.4(f)可知，PET-T纤维的O1s出现了O—H峰，说明TA顺利涂覆在PET表面，由Fig.4(h)可知，PET-T-G纤维表面出现了C—N和C=N新峰，这是MZ和丁吡胶乳上的N元素引入的，表明MZ成功接枝到PET纤维表面。综上，XPS和ATR-FTIR结果表明浸渍液成功涂覆在纤维表面。

2.2　聚酯纤维的力学性能

聚酯纤维分子链中含有酯基基团，酯基在碱性或酸性条件下易水解，从而降低纤维的强度，进而影响其与橡胶的黏合性能，因此对不同GTE/MZ比例的浸渍液处理后的聚酯纤维进行了单丝强度测试实验，结果如Fig.5所示。与未浸渍的聚酯纤维相比，采用不同GTE/MZ比例的浸渍液浸渍后聚酯纤维的拉伸强度仅有轻微下降。由此可知，说明采用GML浸胶液对PET织物进行表面改性不会对聚酯纤维的

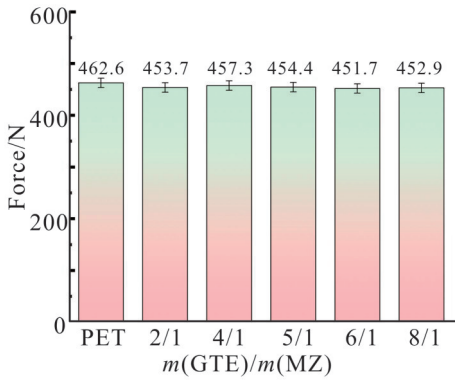


Fig. 5 Comparison of tensile strength of fibers with different MZ/GTE mass ratios

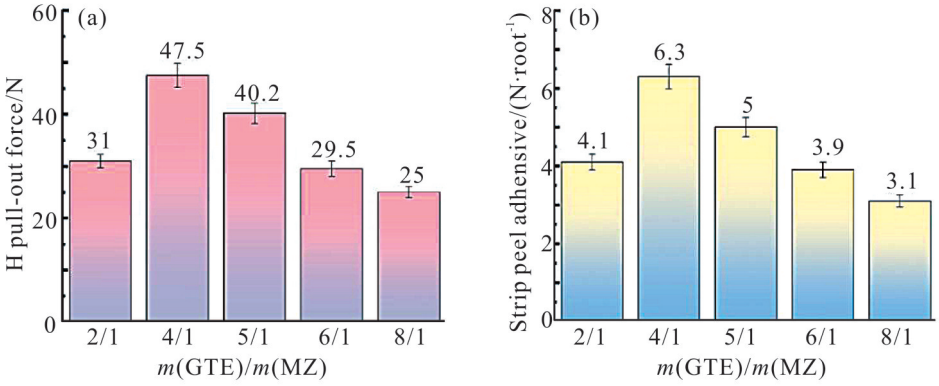


Fig. 6 (a) H pull-out force and (b) 180° peel test of PET fibers/rubber composites with different MZ/GTE mass ratios

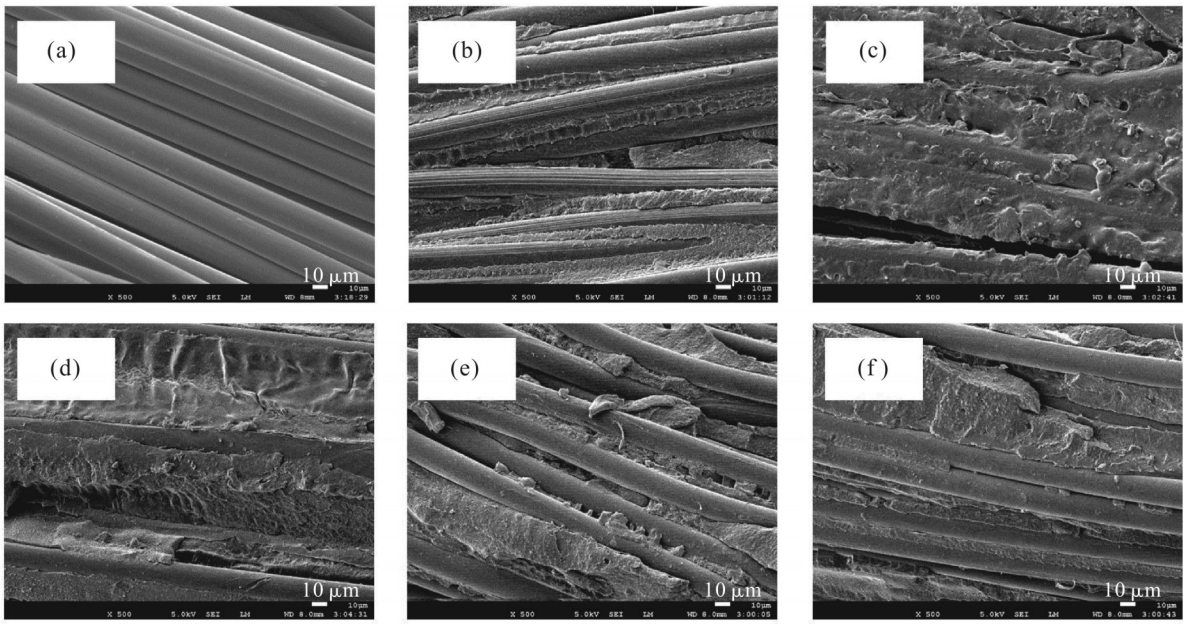


Fig. 7 SEM images of the interface fracture surface of fiber/rubber composite materials after peel testing: (a) PET fibers; GTE/MZ mass ratio is (b) 2:1 (c) 4:1, (d) 5:1, (e) 6:1 and (f) 8:1

力学性能造成损害，即GML浸渍液不影响聚酯纤维在橡胶中的工业化应用。

2.3 聚酯纤维与橡胶的黏合性能

通过剥离测试和H抽出测试表征不同GTE/MZ质量比的浸渍液对纤维/橡胶复合材料界面黏合性能的影响。如Fig.6所示，随着GTE与MZ质量比增大，黏合效果先升高再降低，当GTE和MZ的质量比为4:1时，黏合效果最好，剥离力达到6.3 N/根，抽出力也最大，达到47.5 N。这主要是因为，GTE上的环氧基团开环与固化剂MZ发生醚化反应，使环氧树脂发生链增长和交联，随着MZ用量增加，一方面树脂交联程度增加，树脂层难以渗透进纤维单丝间空隙中，另一方面固化剂过量，固化速度变快，导致环氧树脂固化不均匀，局部固化交联过度，与胶乳形成的交联网络浸胶层结构不均一，脆性变大，从而影响橡胶和纤维的界面黏合，因此适量固化剂更有利于反应的进行。

2.4 聚酯纤维的表面形貌

采用SEM观察了剥离测试后试样的表面形貌。由Fig.7(a)可以看出，未浸渍PET表面几乎没有橡胶附着，表明聚酯纤维与橡胶基体的界面黏合较差。由Fig.7(b~f)可以看出，剥离试验后，纤维表面附着了大量的橡胶，其中当GTE和MZ的质量比为4:1时，剥离后试样几乎完全被黑色橡胶覆盖，这一现象

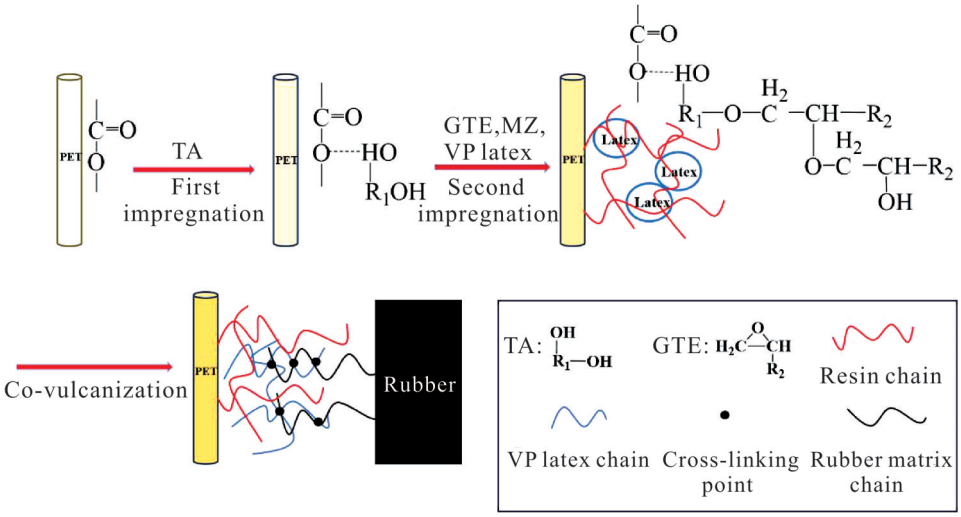


Fig. 8 Diagram of surface impregnation treatment of polyester fibers and preparation process of PET/rubber composite materials

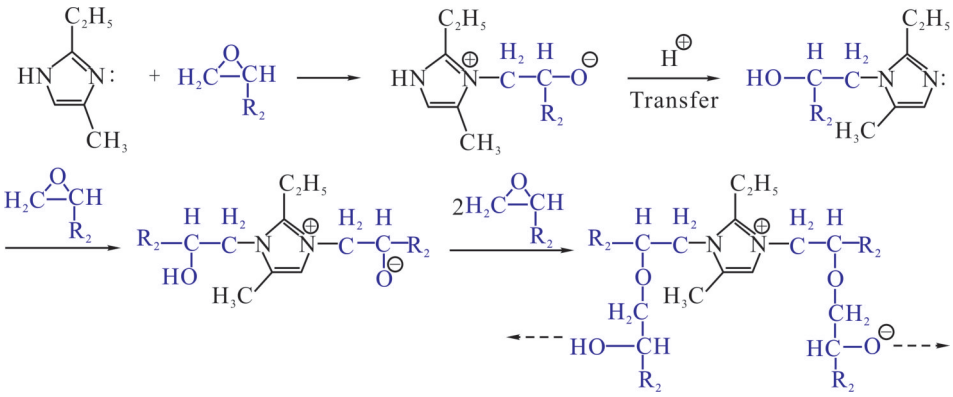


Fig. 9 Reaction mechanism of MZ/GTE

说明复合材料在剥离过程中发生破坏的是橡胶基体而不是界面黏结层。同时表明经GML浸胶液处理后,浸胶的聚酯纤维帘线与橡胶之间的界面黏合力足够强,足以抵抗剥离过程中的损伤,这与Fig.6所示的抽出、剥离测试实验结果相符,此现象可以归因于高含量的固化剂MZ可以催化更多的GTE在室温预聚,导致浸渍液的黏度增加,从而增强了纤维与橡胶的黏合。

2.5　黏合机理

聚酯纤维的浸渍处理工艺及浸渍后纤维与橡胶之间相互作用原理如Fig.8所示。首先用TA溶液对纤维进行浸渍处理,TA上的酚羟基与PET表面的酯基产生氢键作用,接着,用含有MZ,GTE和VP胶乳的浸渍液对纤维进行二次浸渍处理,GTE/MZ的反应机理如Fig.9所示。GTE与MZ反应形成了具有环氧基团和亚胺基团的水溶性长链结构[13,14],进一步交联成三维网络结构,与分散在网络结构中的VP胶乳分子链形成互穿网络结构,VP胶乳与橡胶基体在硫化过程中产生物理缠结及化学交联[15],从而提高了聚酯帘线/橡胶的界面黏合。

3　结论

本文设计并成功制备了一种新型环保的浸胶体系,室温采用“两步法”对PET纤维帘线进行浸渍。以单宁酸为第一层浸渍液对PET纤维进行活化,活化后的纤维经GML浸渍液涂覆,实现与橡胶基体之间的界面黏合。通过优化GTE/MZ配比,考察了其对聚酯纤维/橡胶界面黏合性能的影响。结果表明,

纤维与橡胶的剥离力和H抽出力随着MZ用量的增加逐渐增大，当GTE与MZ质量比为4/1时，剥离力和H抽出力达到最大值，分别为6.3 N/根和47.5 N，纤维表面附胶量最大，黏合效果最好。聚酯纤维环保GML浸胶液避免了有毒有害的间苯二酚和甲醛的使用，反应条件简单，且不损害纤维表面形貌，具有广阔的工业化应用前景，为新型环保浸胶液的设计与开发提供了借鉴。

参考文献：

[1] Wennekes W B. Adhesion of RFL-treated cords to rubber: new insights into interfacial phenomena[D]. Enschede: University of Twente, 2017.

[2] Yang G, Park M, Park S J. Recent progresses of fabrication and characterization of fibers- reinforced composites: a review[J]. Composites Communications, 2019, 14:34-42.

[3] Qian H F, Song X Y. The structure of azo disperse dyes and its distribution on polyurethane fiber blend with polyester, or polyamide fiber[J]. Dyes and Pigments. 2007, 74:672-676.

[4] Zheng X, Shi Q, Zhang X, *et al*. The role and mechanism of temporary blocked isocyanate at interface between polyethylene terephthalate high-strength fibers and activation oil[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141: 54992-54501.

[5] Huang W, Li Y, Zhao H, *et al*. A new eco-friendly dipping system for PA66 fiber cords/rubber composites with strong interfacial adhesion and good fatigue stability[J]. Composites Part B: Engineering, 2023, 253: 110541-110551.

[6] Kalusuraman G, Siva I, Jappes J, *et al*. Effects of fiber surface modification on the friction coefficient of luffa fiber/polyester composites under dry sliding condition[J]. Journal of Polymer Engineering, 2016, 36: 87-93.

[7] Charch W H, Bufalo N Y, Maney D B. Laminate structure and method for preparing same: US, 2128635 [P]. 1935-03-23.

[8] 程学文. 尼龙66帘线环保浸渍处理及其橡胶复合材料界面粘合性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2022.
Cheng X W. Research on environmentally friendly impregnation treatment of nylon 66 cord and interface adhesion performance of rubber composite materials[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2022.

[9] 鲁学峰, 郝智, 罗筑, 等. 多巴胺处理芳纶对增强天然橡胶复合材料性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(11): 75-80.
Lu X F, Hao Z, Luo Z, *et al*. Effect of dopamine-treated aramid fiber on properties of reinforced natural rubber composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32 (11): 75-80.

[10] 王超君. 尼龙纤维/橡胶复合材料的界面性能及粘合机理研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2023.
Wang C J. Research on interface properties and bonding mechanism of nylon fiber/rubber composite materials[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2023.

[11] Zhang G, Wang R, Zhu Z, *et al*. Preparation structure and properties of new antistatic polyester fiber[J]. Journal of Textile Research, 2013, 23: 234-238.

[12] Shi Z, He H, Wu P, *et al*. Effect of micromolecules and macromolecules on the environmentally friendly impregnation solution for high-performance rubber composites compared with traditional RFL impregnation[J]. Coatings, 2023, 13: 765-777.

[13] Lei D, Ma W, Wang L, *et al*. Preparation of 2- ethyl- 4-methylimidazole derivatives as latent curing agents and their application in curing epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132: 42563-425771.

[14] Zhang B, Chen S, Wang W, *et al*. Polyester (PET) fabrics coated with environmentally friendly adhesive and its interface structure and adhesive properties with rubber[J]. Composites Science and Technology, 2020, 195: 108171-108179.

[15] 张博, 王文才, 田明, 等. 基于植物多酚/多胺的芳纶帘线绿色环保浸胶体系及其界面粘合机理研究[J] .橡胶工业, 2022, 69(9): 643-651.
Zhang B, Wang W C, Tian M, *et al*. Research on green and environmentally friendly dipping system and interface adhesion mechanism of aramid cord based on plant polyphenols/ polyamines [J]. Rubber Industry, 2022, 69(9): 643-651.

Preparation of an Environmentally Friendly Impregnation System and Its Application in Polyester Fiber/Rubber Composites

Tong Sun, Mei Shen, Li Liu

(*School of Polymer Science and Engineering, Qingdao Engineering Research Centre for High Performance Polymers and Molding Technology, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China*)

ABSTRACT: A green impregnating solution was prepared at room temperature, and polyester fibers were impregnated by two-step method. Firstly, the polyester fibers were activated using tannic acid (TA), and secondly, glycerol triglycidyl ether (GTE) and 2-ethyl-4-methylimidazole (MZ) were introduced to replace the toxic RF component in the traditional resorcinol-formaldehyde-latex (RFL) system for impregnating polyester fibers to modify the polyester fibers. And the effect of the dosage ratio of GTE to MZ on the adhesion properties of the polyester fiber/rubber interface was studied. The results show that when the mass ratio of GTE to MZ is 4/1, the peeling force is the largest, reaching 6.3 N/root, and the extraction force is also the largest, reaching 47.5 N, with the highest degree of adhesive attachment on the fiber surface and the best adhesive effect.

Keywords: polyester fiber; rubber; environmentally friendly impregnation; adhesive properties