

对位芳纶纤维的多巴胺仿生修饰及硅烷偶联剂二次功能化

李源^{1,2}, 萨日娜^{1,2}, 严岩^{1,2}, 王文才^{1,2}, 宁南英^{1,2}, 田明^{1,2*}

(1. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 北京化工大学 先进弹性体材料研究中心, 北京 100029)

摘要: 研究采用多巴胺仿生修饰和硅烷偶联剂二次功能化的新方法对对位芳纶纤维进行表面改性。多巴胺首先氧化自聚, 形成聚多巴胺包覆在纤维表面, 以提供功能化平台。二次功能化硅烷偶联剂单体接枝到纤维表面的聚多巴胺层, 在纤维表面引入有助于提高粘合性能的表面官能团。整个表面改性过程简单, 无毒和可控。表面改性后的对位芳纶纤维/橡胶复合材料的H抽出力提高了69%, 高温老化后粘合力保持率也显著提升。

关键词: 芳纶纤维; 表面改性; 多巴胺; 硅烷偶联剂

中图分类号: TQ330.38⁺9; TQ342⁺.72 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2016)01-0005-08

作为纤维增强材料, 对位芳纶纤维(PPTA)具有比强度和比模量高、尺寸稳定性好、耐高温^[1]和耐腐蚀性能优异的特点, 兼具无机纤维的力学性能和有机纤维的加工性能, 是橡胶基复合材料的理想骨架材料^[2], 已广泛应用于胶管、胶带、轮胎和贮运容器等橡胶制品。

然而, PPTA因高度结晶性以及分子中苯环的位阻作用造成表面化学活性很低, 难以与其他基团发生相互作用, 因此, 芳纶与复合材料基体的粘合性能较差, 影响了芳纶纤维高性能的发挥。

目前针对对位芳纶纤维的表面处理技术主要有化学改性法^[3-7]和物理改性法^[8-12], 其中化学改性法处理效果显著, 但处理纤维量少, 而且由于化学反应速率不易控制, 很难保证化学反应仅在纤维表面发生, 极易损伤纤维, 影响材料的拉伸性能; 物理改性法在得到良好改性表面的同时对纤维本体强度损害小, 但对试验设备要求较高, 改性工艺复杂, 环境要求苛刻, 工业应用难度较大。

多巴胺是一种邻苯二酚胺(结构式见图1), 与蚌类生物分泌的胶蛋白中3,4-二羟基苯丙氨酸结

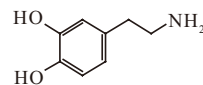


图1 多巴胺结构式

构类似^[13], 且两者有非常相似的化学性质。多巴胺在碱性条件下可氧化自聚形成高聚物, 沉积并粘附在多种基体表面^[14-16]。粘附在基体表面的聚多巴胺层引入了亲水性的苯酚、亚氨基和类吲哚官能团, 可以增加机体表面活性、提供二次反应的可能^[17]。目前, 采用多巴胺进行PPTA改性以提高纤维与橡胶粘合性能的方法尚鲜有报道。

本研究采用多巴胺沉积和二次功能化处理, 结合传统间苯二酚-甲醛胶乳(RFL)浸渍体系对PPTA进行表面改性, 并将表面改性后的PPTA与橡胶进行共硫化制备PPTA/橡胶复合材料, 以期提高橡胶与PPTA的粘合性能。

1 实验

1.1 主要原材料

PPTA, 丙酮超声清洗、干燥后进行表面改性处理, 烟台泰和新材料股份有限公司提供; 多巴胺单体和三羟甲基氨基甲烷(Tris), 美国Alfa Aesar试剂公司产品。

1.2 多巴胺-二次功能化单体改性PPTA

1.2.1 多巴胺溶液的配制及多巴胺改性芳纶纤维(PPTA-PDA)的制备

配制质量浓度为2.0 g · L⁻¹的多巴胺盐溶液

基金项目: 国家高技术研究发展计划(“863”计划)项目(2012AA03A209)

作者简介: 李源(1989—), 男, 湖北黄石人, 北京化工大学在读硕士研究生, 主要从事新型复合材料加工与改性及橡胶基复合材料力学性能研究。

*通信联系人

液,加入三羟甲基氨基甲烷调节溶液pH值至8.5,将芳纶纤维放入溶液中,搅拌反应4 h。观察溶液颜色由无色变为橙色,再逐渐变成黑色,这是多巴胺氧化自聚过程的颜色变化。

1.2.2 PPTA-PDA的二次功能化

待多巴胺充分沉积在芳纶纤维表面后,向反应溶液中加入一定量的二次功能化单体,反应一定时间,反应结束后用水和乙醇反复清洗、烘干,得到表面二次功能化的芳纶纤维PPTA-PDA-X。其中X为二次功能化单体,对比不同硅烷偶联剂(KH560, KH570和Si69)反应单体在相同反应条件下对接枝改性效果的影响,以确定最佳的接枝反应条件。

1.3 芳纶纤维RFL浸渍处理

用去离子水溶解固定量的间苯二酚,加入定量的氢氧化钠和甲醛,常温下搅拌预聚6 h得到间苯二酚-甲醛(RF)树脂溶液。取适量吡啶胶乳加入适量去离子水稀释,边搅拌边加入到配好的RF树脂溶液中,常温下搅拌熟化20 h,制得RFL浸渍乳液。将改性后的PPTA完全浸入RFL浸渍乳液中浸渍2 min,取出后迅速放入160℃烘箱充分干燥,得到表面浸渍完全的改性芳纶纤维。

1.4 芳纶纤维/橡胶复合材料的制备

根据GB/T 2942—2009《硫化橡胶与纤维静态粘合强度的测定》制备PPTA/橡胶复合材料粘合试样。按设计配方混炼胶料,按照模具尺寸将混炼胶剪成宽度10 mm、厚度适宜的长条,每个胶条的质量约为40 g。将胶条放入模具模腔,并将对位芳纶纤维埋入胶条中,在平板硫化机中进行共硫化(硫化条件为150℃×70 min)。将硫化胶剪成H试样,并剪去多余胶料。

1.5 表面表征与性能测试

1.5.1 傅里叶转换红外光谱(FTIR)

使用德国Bruker Optik GmbH公司生产的TENSOR 27型傅里叶转换红外光谱仪表征改性前后芳纶纤维表面官能团的变化。FTIR的扫描范围为600~4 000 cm⁻¹,扫描频率为32次·s⁻¹,光谱分辨率为4 cm⁻¹。

1.5.2 X射线光电子能谱(XPS)

采用美国Thermo Electron公司生产的ESCALAB250型X射线光电子能谱仪进行改性前

后芳纶纤维表面元素的定性定量分析以及化学价键的结构分析。XPS的X射线源为AlK α (1 486.6 eV),扫描角度为45°,测试功率为150 W,测试压力低于1.333×10⁻⁶ Pa。

1.5.3 扫描电子显微镜(SEM)

利用日本日立公司生产的S-4700型SEM表征改性前后芳纶纤维表面形貌变化。由于样品不导电,测试前样品需要喷金。

1.5.4 粘合性能

对位芳纶纤维与橡胶粘合力使用深圳市瑞格尔仪器有限公司生产的万能材料试验机测试。将H抽出专用夹持器装入试验机,制备好的试样装入夹持器,记录纤维从橡胶抽出时的最大力,测试速率为100 mm·min⁻¹,测试不少于8个样品,记录平均值。

1.5.5 老化性能

PPTA/橡胶复合材料在烘箱中高温热空气老化72 h,老化温度分别为90和120℃。老化后试样粘合强度使用深圳市瑞格尔仪器有限公司生产的万能材料试验机测试。记录纤维从胶料中抽出时的最大力,测试速率为100 mm·min⁻¹,测试不少于8个样品,记录平均值并计算保持率。

2 结果与讨论

2.1 PPTA-PDA接枝不同二次功能化单体

多巴胺在弱碱性(pH=8.5)条件下,可以发生氧化自聚合,可能的聚合机理^[14]是:在碱性环境下,多巴胺与氧气接触,首先分子中的二苯酚结构发生氧化,生成二苯醌,多巴胺-二苯醌结构很不稳定,很快氨基会发生环化反应形成多巴胺络合物。随着氧化作用的进行,多巴胺络合物进行重排反应,生成5,6-二羟基吡啶结构,再发生一系列分子重排与交联,最终生成稳定的聚多巴胺结构。聚多巴胺分子中所含酚羟基和氨基官能团,可与二次功能化单体中的官能团发生反应。

采用FTIR表征分析改性前后纤维表面的化学结构,如图2所示。

(1) 原始的PPTA芳纶纤维在1 200~1 700 cm⁻¹之间的吸收峰为芳纶特征峰,1 260和1 540 cm⁻¹处分别为C—N键伸缩振动峰和N—H耦合振动峰,1 510 cm⁻¹处为苯环振动峰,1 640 cm⁻¹处为

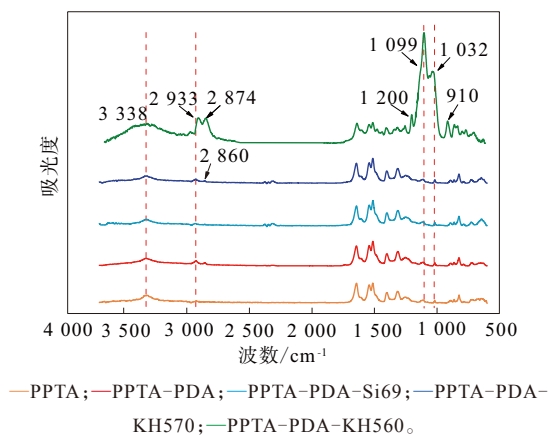


图2 不同二次功能化单体改性PPTA前后的红外光谱
酰胺键中C=O的键伸缩振动峰, $3\,338\text{ cm}^{-1}$ 处是—NH或—OH的伸缩振动峰;经过多巴胺仿生修饰后,多巴胺沉积后,在 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 处的峰略微增高,这是由于多巴胺自聚合交联并沉积在PPTA表面引起的。

(2) 经偶联剂Si69接枝改性后, $2\,933\text{ cm}^{-1}$ 处出现了新的吸收峰,对应C—H键的不对称伸缩振动;在 $2\,860\text{ cm}^{-1}$ 出现甲基伸缩振动峰,但峰强均很弱。 786 cm^{-1} 处C—S键伸缩振动出峰不明显,在 $1\,032$ 和 $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 处均未出现期待的C—O—Si

和Si—O—R键特征峰。

(3) 经偶联剂KH570改性后的芳纶纤维在 $2\,933\text{ cm}^{-1}$ 处出现了新的吸收峰,对应C—H键的不对称伸缩振动;在 $2\,860\text{ cm}^{-1}$ 出现甲基伸缩振动峰,但峰强均很弱; $1\,723\text{ cm}^{-1}$ 处是酯基特征峰, 934 cm^{-1} 处C=C键特征峰并没有出现。

(4) 经过偶联剂KH560改性后的芳纶纤维在 $1\,200\sim 1\,700\text{ cm}^{-1}$ 处芳纶特征峰明显减弱,且在 $1\,032$ 和 $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 处出现了C—O—Si和Si—O—Si键特征峰, $1\,199\text{ cm}^{-1}$ 处出现了Si—C键特征峰, $2\,875$ 和 $2\,940\text{ cm}^{-1}$ 处出现了亚甲基伸缩振动峰,这与偶联剂KH560的特征峰十分吻合,证明偶联剂KH560被成功地接枝到了芳纶纤维表面。

FTIR数据初步表明,经偶联剂KH570和Si69改性并未出现期望的特征峰,接枝情况不是十分理想,而偶联剂KH560改性后的纤维表面特征峰明显。

不同二次功能化改性PPTA的SEM照片见图3。由图3可见:未改性的PPTA表面光滑平整、没有任何粗糙凹槽;多巴胺沉积后,纤维表面凹凸起伏,出现一定厚度的聚多巴胺沉积层;经过偶联

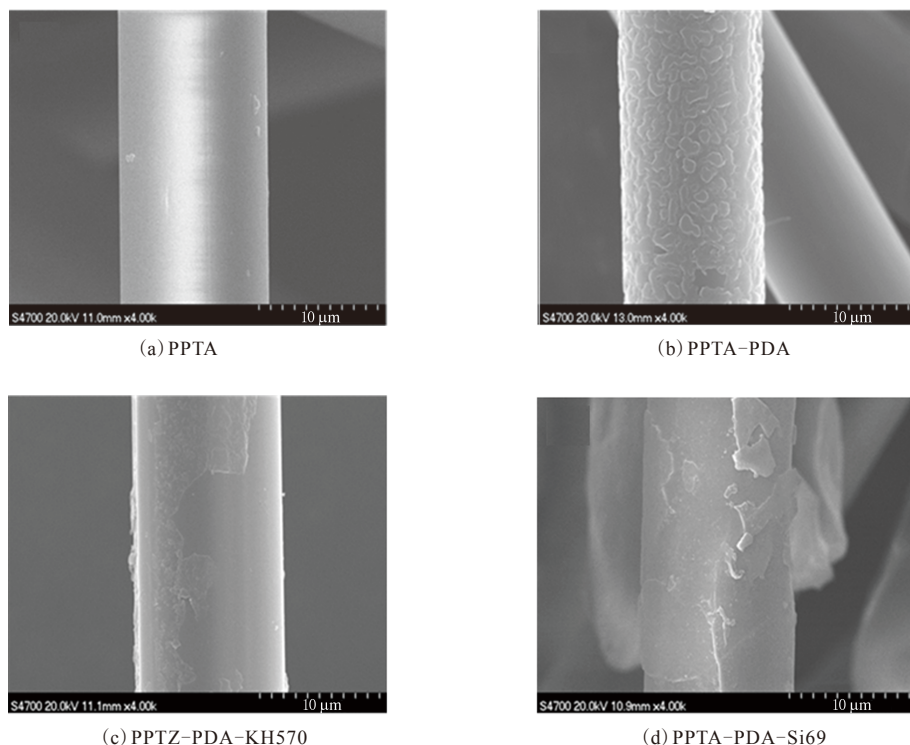


图3 不同二次功能化反应单体改性PPTA前后SEM照片

剂KH570改性后纤维表面局部出现一定程度的粗糙起伏,大部分区域仍然保持光滑,直径变化不明显;经偶联剂Si69改性后纤维直径有一定程度增大,表面出现“层状”起伏结构,大部分表面均匀。

“层状”结构不是稳固的接枝状态,易引起应力集中,影响复合界面的力学性能^[4]。

FTIR和SEM表征结果一定程度上说明在PPTA-PDA接枝偶联剂KH570和Si69效果并不理想,偶联剂KH560特征峰明显,后续试验将围绕接枝偶联剂KH560展开探究。

2.2 PPTA-PDA接枝偶联剂KH560

采用偶联剂KH560接枝芳纶纤维表面时,通过多巴胺自聚沉积包覆在纤维表面,引入可反应的氨基和羟基,与偶联剂KH560水解后生成的硅羟基发生化学键结合^[18]。多巴胺与偶联剂KH560可能的反应机理见图4。偶联剂KH560水解产生

的硅羟基可以与多巴胺自聚过程中产生的5,6-二羟基吲哚结构等小分子物质反应,再经过重排交联成大分子物质[图4(a)],也可能直接与聚多巴胺中的酚羟基生成化学键[图4(b)]。

经多巴胺偶联剂KH560改性前后PPTA的FTIR光谱如图5所示。由图5可见:对位芳纶在 $1\ 200\sim 1\ 700\text{ cm}^{-1}$ 之间的特征峰消失, $3\ 338\text{ cm}^{-1}$ 附近的一NH或—OH伸缩振动峰也消失,说明芳纶纤维表面被接枝物所覆盖; $2\ 933$ 和 $2\ 874\text{ cm}^{-1}$ 处出现了新的特征峰,分别对应C—H的不对称伸缩振动和C—H的对称伸缩振动;在 $1\ 032$ 和 $1\ 099\text{ cm}^{-1}$ 处出现C—O—Si和Si—O—Si键特征峰, $1\ 200\text{ cm}^{-1}$ 处出现Si—C键特征峰, 910 cm^{-1} 处出现环氧基团振动峰,证明偶联剂KH560成功引入到芳纶纤维表面。

PPTA表面沉积聚多巴胺及接枝偶联剂KH560

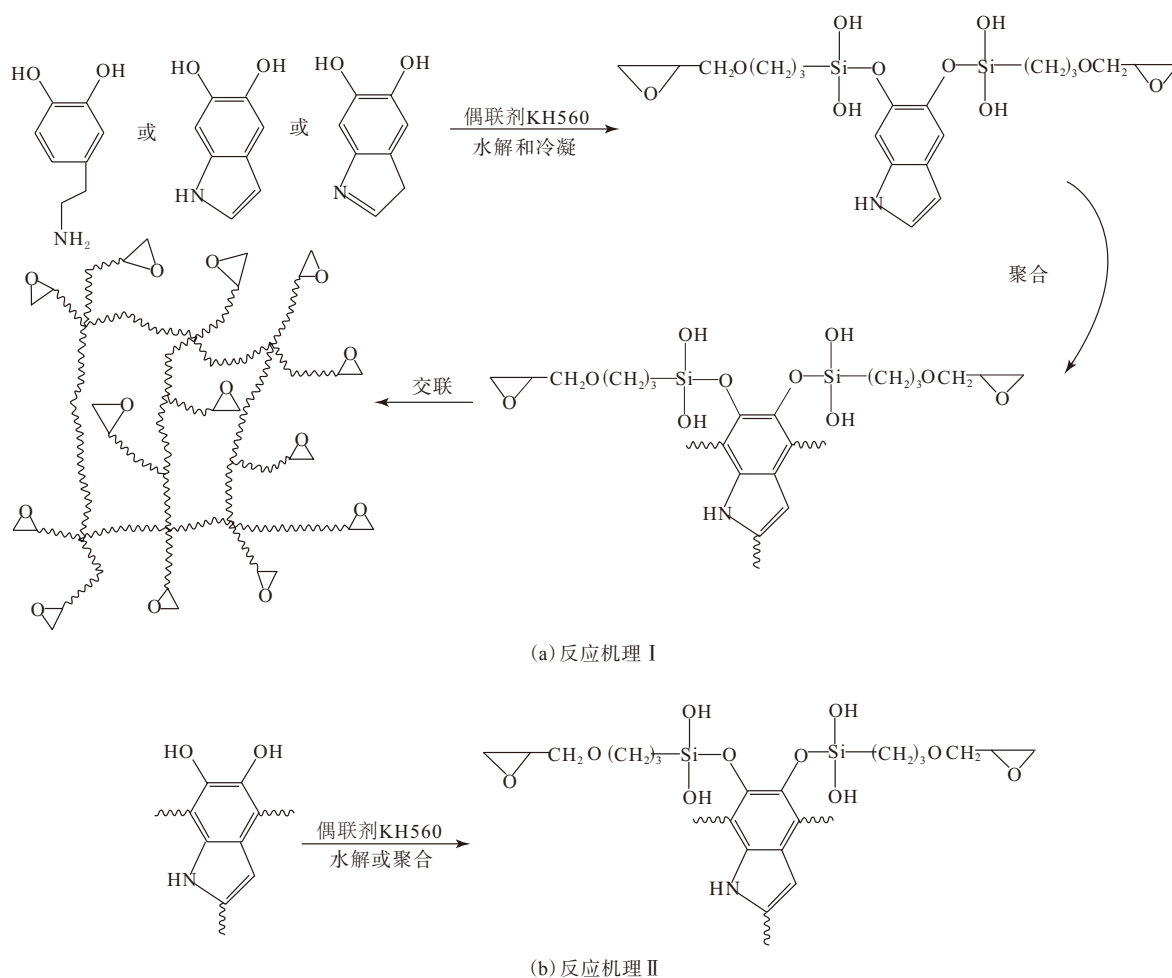


图4 多巴胺与偶联剂KH560可能的反应机理

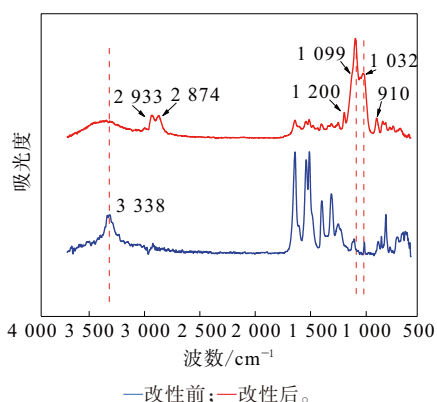
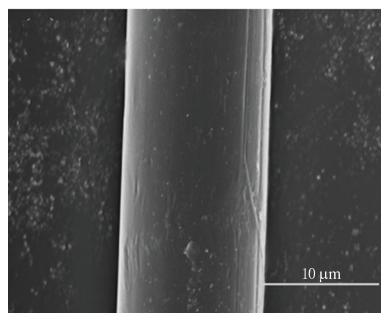
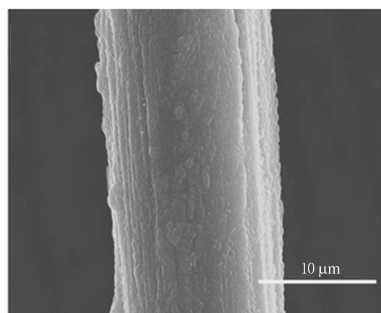


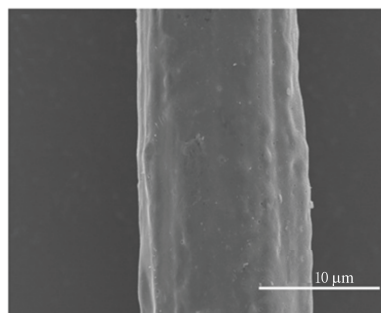
图5 PPTA经多巴胺/偶联剂KH560改性前后的红外光谱



(a) PPTA



(b) PPTA-PDA



(c) PPTA-PDA-KH560

图6 PPTA改性前后的SEM照片

表面光滑,没有任何粗糙的凹槽结构,第1步多巴胺处理后纤维表面凹凸起伏,出现一定厚度的聚多巴胺沉积层,再经过偶联剂KH560二次功能化后纤维直径明显增大,表面均匀、平整包覆一层硅烷偶联剂接枝层,芳纶纤维的直径也有所增大,表明偶联剂KH560接枝层具有一定厚度。

各类纤维的XPS C1s曲线见图7。图7(a)中,拟合出284.6 eV处的C—H峰、285.5 eV处的C—N峰和287.5 eV处的C=O峰,这是由于芳纶纤维中含有酰胺键和苯环结构,碳元素存在C—N, C=O和C—C三种结合状态。图7(b)中, PPTA-PDA纤维C1s分峰拟合曲线C—N峰降低,在286.4 eV处出现C—O峰,这与多巴胺的引入有关,聚多巴胺分子中C—N键含量少于芳纶纤维,并且含有C—O键。对比图7(a)可以看出,图7(c)中C—O键含量明显增大, C—N键含量明显减小,原因是偶联剂KH560分子中含有大量的C—O键,这证明纤维表面被一定厚度的偶联剂KH560包覆。

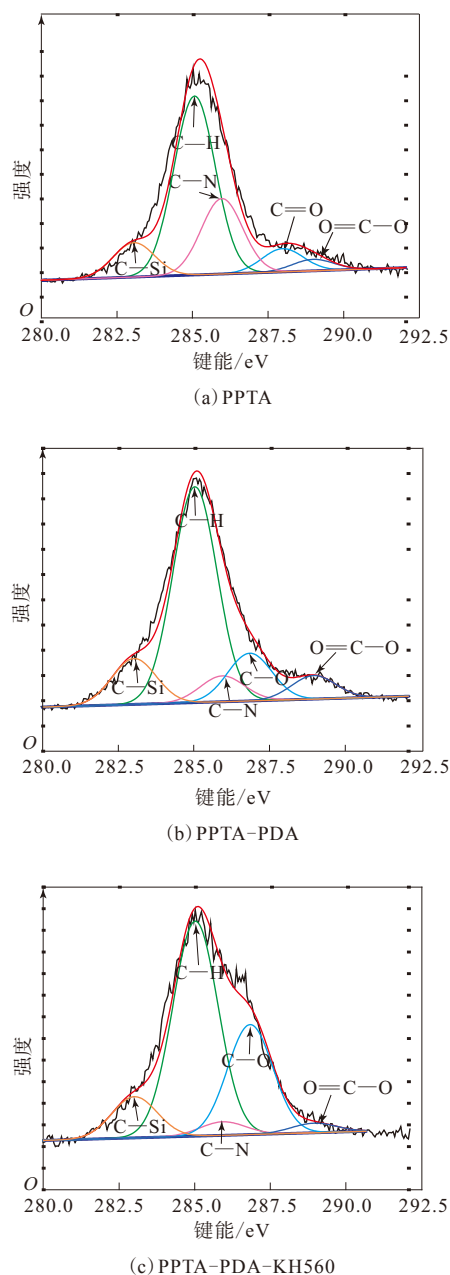
XPS测定的改性前后纤维表面元素种类与含量的变化见表1。由表1可见,纤维表面包覆多巴胺后表面氧元素含量有所增大,碳元素含量减小,这是由于多巴胺中氧含量高于PPTA,证明多巴胺可以沉积包覆在纤维表面。接枝偶联剂KH560后PPTA表面氧元素含量大幅增大,碳元素含量减小, O/C比例明显增大,并且出现了大量硅元素,这是由于偶联剂KH560含氧官能团的氧元素含量高于芳纶纤维,且偶联剂KH560分子中含有对位芳纶中没有的硅元素,证明偶联剂KH560引入纤维表面。

2.3 粘合性能

2.3.1 改性PPTA与橡胶粘合

PPTA经过多巴胺沉积和二次功能化性后,引入了大量可以与橡胶进行硫化反应的活性基团,显著增强了纤维/橡胶复合界面的粘合性能。

采用H抽出法测试PPTA与橡胶之间的粘合性能。PPTA/橡胶、PPTA-PDA/橡胶和PPTA-PDA-KH560/橡胶的H抽出力分别为22.6、25.8和38.2 N。可见未经改性的PPTA表面缺少活性基团,与橡胶粘合力低;通过聚多巴胺沉积包覆后粘合力有小幅提升,对界面粘合的改善作用有限,这是由于聚多巴胺层中的活性基团并不参与橡胶硫化交联反应,难以提高化学键合作用;再经过偶联剂



黑线为实测曲线,红线为拟合曲线,其他颜色线为拟合曲线分解出来的峰线。

图7 PPTA改性前后的XPS C1s曲线

表1 PPTA表面元素分析

样品	成分质量分数				原子比	
	C	O	N	Si	O/C	N/C
PPTA	0.720 6	0.175 9	0.028 3	—	0.244	0.039
PPTA-PDA	0.711 1	0.192 4	0.020 3	0.029 5	0.271	0.028
PPTA-PDA-KH560	0.651 2	0.226 6	0.022 9	0.099 4	0.348	0.035

KH560接枝后,H抽出力提高了69%,粘合界面强

度大幅提高。原因是接枝改性后表面引入的大量环氧和羟基基团与橡胶间结合产生化学键,进而形成稳定的复合界面。

2.3.2 改性PPTA/RFL体系与橡胶粘合

对改性后PPTA再进行传统RFL体系浸渍处理,芳纶与橡胶粘合力变化以及高温老化对粘合力的影响见表2。

表2 改性PPTA热空气老化前后的粘合力变化

样品	老化前 粘合力/N	90 ℃老化后		120 ℃老化后	
		粘合力/N	保持率/%	粘合力/N	保持率/%
PPTA	22.6	20.2	—	20.2	—
PPTA/RFL	58.9	42.7	72.6	29.7	50.4
PPTA-PDA-KH560/RFL	77.2	64.4	83.5	51.3	66.4

由表2可见:未经改性处理的对位芳纶纤维与橡胶H抽出力为22.6 N,经RFL乳液浸渍后,粘合力有所提高,表明RFL浸渍液可提高纤维与橡胶界面粘合力,但提高幅度有限;不同温度下高温老化粘合力下降明显,表明粘合界面不稳定。经过多巴胺改性后接枝偶联剂KH560,再用RFL胶乳浸渍,粘合力为77.2 N,提高2倍以上。可见纤维改性和RFL胶乳结合能更加有效地提高其与橡胶的粘合力。高温老化72 h以后,一方面界面因老化降解,降低了界面相互缠结渗透和化学键结合,另一方面,高温老化增加了橡胶基体的交联密度,使界面基质硬化,从而失去了帘线抽出时的剪切变形能力,使抽出力下降。直接浸渍RFL乳液的纤维粘合力下降较多,而改性后再浸渍RFL的纤维粘合力保持率较高,原因可能是接枝物与RFL产生的化学键和氢键作用力较强,在高温环境下能够保持粘合强度。

3 结论

(1) 采用多巴胺沉积和二次功能化方法对PPTA进行表面预处理,在纤维表面成功引入活性较高的基团,从而提高PPTA表面化学活性和浸润性,再用传统的RFL浸渍体系对PPTA进行表面改性,是一种有效的PPTA改性方法。

(2) 对位芳纶纤维表面成功地沉积了聚多巴胺层,多巴胺层活泼的酚羟基与偶联剂KH560发生化学反应,从而在纤维表面引入环氧、羟基等活

性官能团,其可参与橡胶的硫化交联反应,有助于提高橡胶与对位芳纶纤维的粘合性能。

(3) 经过多巴胺修饰和偶联剂KH560接枝改性后纤维与橡胶直接粘合,粘合力提高69%。结合传统RFL体系浸渍处理,粘合力进一步提高,说明纤维表面改性后引入的活性基团能与RFL浸渍液之间产生较强的界面作用力。所制备的PPTA/橡胶复合材料具有一定的高温老化性能。此方法突破了PPTA表面活性差、无法共交联等关键性问题,拓展了PPTA在橡胶复合材料领域中的应用范围。

参考文献:

- [1] Zhang J M, Mousavi Z, Soykeabkaew N, et al. All-aramid Composites by Partial Fiber Dissolution[J]. Applied Materials & Interfaces, 2010, 2(3): 919-926.
- [2] Yue C Y, Padmanabhan K. Interfacial Studies on Surface Modified Kevlar Fiber/Epoxy Matrix Composites[J]. Composites. Part B, 1999, 30(2): 205-217.
- [3] 王杨,李鹏,于运花,等. 芳纶纤维的磷酸表面处理及其树脂基复合材料界面性能[J]. 复合材料学报, 2007, 24(3): 7-12.
- [4] Gao J, Dai Y Y, Wang X, et al. Effects of Different Fluorination Routes on Aramid Fiber Surface Structures and Interlaminar Shear Strength of Its Composites[J]. Applied Surface Science, 2013, 270(14): 627-633.
- [5] Kim J G, Choi I, Lee D G, et al. Flame and Silane Treatments for Improving the Adhesive Bonding Characteristics of Aramid/Epoxy Composites[J]. Composite Structures, 2011, 93(11): 2696-2705.
- [6] Liu T M, Zheng Y S, Hu J. Surface Modification of Aramid Fibers with New Chemical Method for Improving Interfacial Bonding Strength with Epoxy Resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(5): 2541-2552.
- [7] Ai T, Wang R, Zhou W. Effect of Grafting Alkoxysilane on the Surface Properties of Kevlar Fiber[J]. Polymer Composites, 2007, 28(3): 412-416.
- [8] Su M, Gu A, Liang G, et al. The Effect of Oxygen-Plasma Treatment on Kevlar Fibers and the Properties of Kevlar Fibers/Bismaleimide Composites[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(8): 3158-3167.
- [9] 严志云, 刘安华, 贾德民. 氮气等离子体处理对芳纶与橡胶粘合性能的影响[J]. 橡胶工业, 2007, 54(8): 467-470.
- [10] Xi M, Li Y L, Shang S, et al. Surface Modification of Aramid Fiber by Air DBD Plasma at Atmospheric Pressure with Continuous On-line Processing[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(24): 6029-6033.
- [11] Liu L, Huang Y D, Zhang Z Q, et al. Ultrasonic Treatment of Aramid Fiber Surface and Its Effect on the Interface of Aramid/Epoxy Composites[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(9): 2594-2599.
- [12] Zhang Y, Huang Y, Liu L, et al. Surface Modification of Aramid Fibers with γ -ray Radiation for Improving Interfacial Bonding Strength with Epoxy Resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(4): 2251-2262.
- [13] Yu M H, Wang J, Deming T J. Role of L-3,4-dihydroxyphenylalanine in Mussel Adhesive Proteins[J]. Journal of the American Chemical Society, 1999, 121(24): 5825-5826.
- [14] Lee H, Dellatore S M, Miller W M, et al. Mussel-inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings[J]. Science, 2007, 318(10): 426-430.
- [15] Ryu B J, Ku S H, Lee H. Mussel-Inspired Polydopamine Coating as a Universal Route to Hydroxyapatite Crystallization[J]. Advanced Functional Materials, 2010, 20(13): 2132-2139.
- [16] Ku S H, Ryu J, Hong S K, et al. General Functionalization Route for Cell Adhesion on Non-wetting Surfaces[J]. Biomaterials, 2010, 31(9): 2535-2541.
- [17] Faure E, Falentin-Daudré C, Jérôme C, et al. Catechols as Versatile Platforms in Polymer Chemistry[J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38(1): 236-270.
- [18] Xie Y, Hill C A S, Xiao Z, et al. Silane Coupling Agents Used for Natural Fiber/Polymer Composites. A Review[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010, 41(7): 806-819.

第8届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文

Functionalization on Poly-*p*-phenylene terephthamide Fiber Using Bio-inspired Dopamine Deposition and Silane Coupling Agent

LI Yuan, SA Rina, YAN Yan, WANG Wencai, NING Nanying, TIAN Ming

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

Abstract: In this study, poly-*p*-phenyleneterephthamide (PPTA) fibers were modified by bio-inspired dopamine deposition and silane coupling agent functionalization. Poly (dopamine) (PDA), formed through the oxidative self-polymerization of dopamine, was deposited on the surface of PPTA fibers and

acted as a secondary functionalization plate. The silane coupling agent was then grafted to the surface of PDA coated PPTA fibers, introducing adhesion active groups onto the surface of the fibers. The whole surface modification process was facile, non-toxic and controllable. The modified PPTA fibers achieved an increase of 69% in the pull out force with rubber matrix. The adhesion property after high temperature aging was also improved markedly.

Key words: aramid fiber; surface modification; dopamine; silane coupling agent

江苏兴达2016年商务年会暨汽车轮胎与骨架材料新技术中外论坛在杭州召开

中图分类号: TQ330.38⁺9; U463.341⁺.6 文献标志码: D

2015年12月4—6日,江苏兴达钢帘线股份有限公司(以下简称兴达公司)主办、北京橡胶工业研究设计院协办的“江苏兴达2016年商务年会暨汽车轮胎与骨架材料新技术中外论坛”在杭州隆重举行。

会议主题为“探索创新之路 彰显合作价值”。

兴达公司刘锦兰董事长在致辞中表示,2015年我国汽车和轮胎工业发展步履维艰,贸易摩擦频现,产能结构性过剩,技术壁垒强化。为了探索行业发展之路,兴达公司特别邀请经济专家、技术精英以及合作伙伴相聚一堂,互通交流,共同寻求创新之路。

中国石油和化学工业联合会原会长李勇武在讲话中指出,2015年是我国“十二五”的收官之年,石油和化学工业面对错综复杂的国际形势和国内经济下行压力加大的困难局面,经济运行总体稳中偏弱。兴达公司经过20多年的不懈努力,成为世界轮胎骨架材料领域的行业领导者,拥有世界最大的钢丝帘线生产制造基地,国际市场占有率达到17%,为我国轮胎工业的发展做出了重要贡献。在经济发展新时期,希望兴达公司抓住机遇,大力推进科技创新,狠抓节能减排,打造智慧型管理团队,牢固树立“创新、协调、绿色、开放、共享”的发展理念,为行业发展做出更大的贡献。

会议邀请的经济学家分析,中国经济增长已进入“箱型区域”,转型升级与去杠杆、去产能成为主要任务。全球经济延续过往几年缓慢复苏定式。构建产业新体系主要包括构建新型制造业体系、加快发展现代服务业、培育壮大战略性新兴产业、优化升级传统产业以及提高产业发展国际化

水平。

米其林(中国)公司许叔亮先生在题为“轮胎与钢帘线的旷世纪姻缘”的报告中生动形象地介绍了钢丝帘线以其特有的性能在陪伴轮胎发展过程中所起到的不可替代的作用,尤其是子午线轮胎的发明,使钢丝帘线在轮胎性能中起到举足轻重的作用,其生产技术和应用突飞猛进。虽然近年来免充气轮胎开始成为新的研究热点,但还需要长期大量的研究来解决其实际应用中存在的问题,不会撼动钢丝帘线在轮胎骨架材料中的霸主地位。

兴达公司苗为刚副总经理的报告题目为“绿色轮胎中骨架材料的发展趋势”。为了达到节能减排的要求,轮胎行业提出了绿色轮胎的概念,涉及内容包括环保、节能、安全、新工艺、新材料。遵循着绿色轮胎低滚动阻力、低燃油消耗的理念,钢丝帘线生产企业相应开发出直径小、强度高的钢丝帘线,以减小橡胶用量和轮胎质量;为提高轮胎使用寿命和翻新次数,开发出胎体用紧密型钢丝帘线和高渗胶性能带束层钢丝帘线。除此以外,还推广了钢丝直接拉拔技术的应用并安装了高效环保的热处理-电镀作业线。

全国工商联合会汽车经销商商会王冀副秘书长和中国橡胶工业协会轮胎分会史一锋秘书长分别分析了我国汽车工业和轮胎行业的现状和发展趋势。

2016年是我国“十三五”的开局之年,新一轮科技革命和产业变革蓄势待发,面临矛盾叠加、风险隐患增多的严峻挑战,橡胶工业、轮胎工业和骨架材料工业的企业只有准确把握战略机遇期内涵的深刻变化,更加有效地应对风险和挑战,突破粗放式发展和创新能力不强的瓶颈,精诚合作,同舟共济,才能走上共同发展之路。

(本刊编辑部 吴淑华 冯涛)