

芳纶在橡胶制品中的应用概况

王维相¹, 翁亚栋²

(1. 中橡集团沈阳橡胶研究设计院, 辽宁 沈阳 110021; 2. 泰州长力树脂管有限公司, 江苏 泰州 225300)

摘要:综述芳纶纤维的性能、种类、与橡胶的粘合及其在各种橡胶制品中的应用情况。芳纶与橡胶粘合前常需进行预处理, 主要方法有纤维表面活化、两次浸渍、改性 RFL 体系一次浸渍, 或选用适宜胶料和粘合增进剂直接粘合。芳纶已广泛应用于轮胎、同步带、输送带、胶管、涂覆织物制品等许多橡胶制品中。

关键词:芳纶; 轮胎; 胶管; 胶带; 涂覆织物

中图分类号: TQ330.38⁺9 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2004)07-0436-04

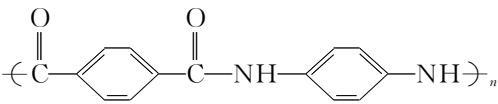
1972 年美国杜邦公司发布了制得 B 纤维(即芳纶)的消息, 并以 Kevlar 为商品名将其商品化。此种性能优异的纤维立刻引起增强聚合物基复合材料领域和橡胶工业的广泛关注。

芳纶的应用发展很快。1986 年, 美国芳纶需求量为 10 500 t; 1993 年, 美国的消耗量就达到 16 000 t, 欧洲的消耗量也达到 6 000 t; 1999 年, 美国的消耗量约为 35 000 t, 欧洲为 10 600 t, 日本为 500 t。目前, 商品化芳纶除美国杜邦公司生产的 Kevlar 外, 还有荷兰阿克苏公司生产的 Twaron、俄罗斯生产的 Terlon 和 CBM 以及日本帝人(Teijin)公司生产的 Tangu-nola。

在橡胶工业中, 芳纶已广泛用于轮胎、胶管、胶带和涂覆织物等橡胶制品。本文对芳纶的性能、与橡胶的粘合方法及其在橡胶制品方面的应用做一介绍。

1 芳纶的性能和种类

芳纶是一种芳香族聚酰胺纤维。它的化学名称为聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA), 化学结构式为



高强度纤维的基本条件是聚合物具有较高的

作者简介:王维相(1950-), 男, 辽宁沈阳人, 中橡集团沈阳橡胶研究设计院高级工程师, 主要从事橡胶软管的研究、开发及标准化工作。

相对分子质量, 结构单元稳定的高分子在纤维中取向度高, 纤维的宏观和微观结构具有最大程度的均一性。工业上广泛采用低温缩聚法合成芳香族聚酰胺, 并直接制得用于成型的纺丝, 然后在液晶状态经干喷湿纺得到纤维。由于聚合物分子在纺丝过程中被高度拉伸, 使其沿纤维轴向高度取向结晶, 因而芳纶具有许多优于其它纤维的独特性能。

芳纶兼具无机纤维的物理性能和有机纤维的加工性能, 是一种耐高温(最高使用温度为 240 ℃, 玻璃化温度高于 300 ℃, 分解温度为 500 ℃)、高模量和高强度的纤维。它的密度仅为钢丝的 1/4, 但其比强度却高于钢丝。芳纶还具有尺寸稳定性好、耐疲劳、耐腐蚀等特点, 并且与橡胶有良好的亲和性。

几种商品化芳纶纤维的性能示于表 1。芳纶与其它几种工业丝的性能对比示于表 2。

20 世纪 90 年代, 杜邦公司又开发了牌号为 Kevlar-Ha 的高粘性纤维。它具有高粘性、高化学药品稳定性和高热稳定性(可在 180 ℃ 下长

表 1 几种商品化芳纶纤维的性能

项 目	Kevlar 29	Kevlar 49	Kevlar 149	Twaron	Tangu- nola
密度/(Mg · m ⁻³)	1.43	1.45	1.47	1.44	1.39
断裂应力/GPa	2.9	2.9	2.3	2.8	3.1
纤维弹性率/%	550	880	1 100	630	570
实际结晶弹性率/%		156			91
断裂伸长率/%	4.0	2.4	1.5	3.3	4.4
吸水率/%	4.5	4.3	1.5		1.6

表 2 芳纶与其它几种工业丝性能对比

项 目	芳纶	钢丝	锦纶	聚酯	粘胶丝
断裂强度/(cN·tex ⁻¹)	190	30~35	86	82	40~55
断裂应力/GPa	2.76	2.80	1.00	1.15	0.68~0.85
弹性模量/(N·tex ⁻¹)	44	18~25	4.6	9.7	6~8
密度/(Mg·m ⁻³)	1.44	7.85	1.14	1.38	1.52
断裂伸长率/%	4.0	2.0	17.0	14.5	6~10

期稳定工作)等特点。随后开发的还有 Kevlar-Hx,其特点是韧性好、模量高。这些新品种进一步扩大了芳纶的应用范围。

2 芳纶与橡胶粘合的处理和加工

芳纶在与橡胶粘合前需要预处理。目前芳纶与橡胶粘合有 4 种预处理方法,即纤维表面粘合活化、两次浸渍、改性 RFL 体系一次浸渍、采用适宜胶料配方和粘合增进体系直接粘合。具体处理方法分述如下。

(1)纤维表面粘合活化

杜邦公司用缩合酚醛和环氧树脂的稀水乳液(质量分数 0.01~0.03)混合物[体积比(1~6):1]浸渍芳纶复丝,经热处理后在纤维表面形成不完全固化膜来改善纤维织物表面粘合性能。加捻后的帘线浸渍一次 RFL 液,与 NR 粘合。其硫化温度为 150~155℃,剥离强度可达到 7.3~9.4 kN·m⁻¹。将环氧树脂涂覆在芳纶表面,使纤维表面活化从而提高芳纶与橡胶的粘合强度。还可以将芳纶在反应器中连续用低浓度的含氟气体处理,再用 RFL 溶液浸渍,也可以提高与橡胶的粘合强度。

(2)两次浸渍工艺

先将芳纶浸入环氧化物乳液或环氧化物与封闭异氰酸酯混合乳液,再以异氰酸酯、聚乙烯亚胺、三羟甲基酚类化合物溶液作底涂,用 RFL 作表涂。日本帝人公司用相对分子质量为 500~10 000 的环氧基团终端的液态橡胶和含有相对分子质量为 500~10 000 的异氰酸酯终端的液态橡胶对芳纶进行浸渍处理。在 100~260℃下处理 20~210 s,再加捻,用含甲醛-间苯二酚共聚物的粘合剂处理,经加捻和处理后于 240℃下硫化 2 min。将其与 CR 胶片层加压硫化(150℃×30 min),制得的复合材料具有很高的剥离强度。

(3)改性 RFL 体系一次浸渍法

改性的 RFL 体系是在 RFL 里分别添加对氯苯酚-甲醛树脂或异氰酸酯分散体系等。

(4)采用适宜的胶料配方和粘合增进体系的直接粘合工艺

胶料的配方和硫化特性对粘合性能有明显的影响,从流变学角度看,胶料硫化前的流动性和与纤维包覆状态好有利于胶料与纤维的粘合。胶料用间甲白粘合体系时有改善粘合的效果,如果与浸过 RFL 体系的帘线结合使用,效果更好。

3 芳纶在橡胶制品中的应用

3.1 在轮胎中的应用

由于芳纶具有优异的力学性能和耐高低温性能,因此可以作为航空轮胎和汽车轮胎良好的帘线材料。用芳纶作骨架材料的轮胎具有质量小、负载能力强、抗刺穿性能好、耐屈挠和粘合性能良好等特点。用芳纶制作的航空轮胎能很好地满足现代超音速飞机对轮胎高速度、高载荷、耐高温、耐屈挠和耐着陆高冲击性的要求。美国固特异公司研制的芳纶子午线航空轮胎——Custom Flight III 就具有耐磨、耐刺穿等特点,其起落次数比原轮胎提高了 20%以上,可供 A340 等大型客机使用。英国登录普公司也研制了用锦纶/芳纶混纺帘线作骨架材料的航空轮胎,并在大型飞机上获得了应用。法国米其林公司为协和飞机生产的航空轮胎也采用了芳纶,其起落次数也提高了 20%,同时耐磨性和耐刺穿性能提高。有资料介绍,美国已将芳纶成功用于 C-130 军用运输机轮胎,其单胎负载能力超过 20 t。

在汽车轮胎中,芳纶主要用于替代钢丝,不仅能减小轮胎质量,而且可提高耐用性和改善乘坐舒适性。用芳纶替代钢丝,一条载重轮胎质量可减小 9 kg,一辆配置 18 条轮胎的载重汽车质量可减小 162 kg。

3.2 在胶带中的应用

用芳纶制作胶带可减小产品质量、提高耐冲击性和耐磨性。日本普利司通公司的芳纶骨架输送带已实现了工业化生产,产品具有伸长小、不生锈、质量小、阻燃性好等特点。由于输送带厚度减小,因此可以增大单卷输送带的卷取长度,从而减少实

际安装时输送带的接头。日本横滨公司也研制了芳纶骨架大型输送带,现已投入工业化生产。与传统钢丝输送带相比,芳纶输送带在保持带体强度不下降的情况下,质量减小 30%~60%;由于采用了有机纤维,带芯也不再受电磁干扰,同时还提高了耐磨性,因此非常适用于矿山和港口。

汽车同步带在高负荷、高温下进行高速传动,胶齿的耐磨性非常重要。近来有的生产商用氢化丁腈橡胶作齿胶再覆以抗拉材料,其中芳纶就是最好的抗拉材料之一。这样的同步带耐磨性很好,基本保证了在使用期内同步带外观完整无缺,现已成为中高档轿车的标准配置。

3.3 在胶管中的应用

传统胶管用骨架材料有钢丝、锦纶、聚酯和人造丝,但是随着胶管工作环境越来越苛刻,在使用这些材料时出现了一些问题。例如采用钢丝缠绕的液压胶管虽能满足压力要求,但质量过大的管体很难达到优异的综合性能。而芳纶可解决这一问题。许多著名胶管公司已将芳纶应用于汽车胶管、石油和化学工业用胶管以及航空和海洋等领域使用的液压胶管。

(1) 汽车胶管

新型汽车的发动机和排气系统温度越来越高(经常达到 150℃),一般的纤维增强胶管很难达到这样高的使用温度要求,而芳纶却可以。德国大陆公司用氟橡胶作内胶层、芳纶作增强层、EPDM 作外胶层生产了汽车发动机燃油胶管;美国盖茨公司和克莱斯勒公司也采用芳纶为增强层制作了汽车散热器胶管,这些胶管均可在 150℃下长期使用,逐渐成为中高档轿车的必配部件。

(2) 石油和化学工业用胶管

芳纶优异的耐化学品和耐腐蚀性能使其能够满足输送石油和化学品的需要。美国盖茨公司为巴西某近海采油工程特制了一种大口径高压输送胶管。该胶管内径为 25.4 cm,单根长度为 12 m,设计工作压力为 6 MPa,因为采用芳纶和钢丝作增强层,其弯曲半径仅为 1.5 m。盖茨公司还以芳纶为骨架材料制作了一种大口径的输泥浆胶管,该胶管的工作压力为 3.8 MPa。美国 Goodall 公司也以芳纶为骨架制作了用于输送石油类产品的大口径胶管。

(3) 航空工业用胶管

芳纶增强胶管具有耐压高、质量小的特点,因此受到航空工业的重视。固特异公司已采用芳纶制作了飞机上使用的液压胶管。

(4) 工业用液压胶管

芳纶替代钢丝生产液压胶管既保持了钢丝胶管的耐压强度,又实现了减小质量的目的,因此许多胶管公司都开发了芳纶液压胶管。美国 Parker 公司生产的高压胶管——520 系列和 580N 系列,以尼龙作内衬层,两层芳纶编织层为增强层,以牌号为 Hytrel 的 TPE 作外胶层。这种胶管符合 SAE J 517 中 100R8 系列要求,可在 -40~+93℃下使用,可耐大多数液压流体,质量小,易于装配且体积膨胀率很小。美国 Aeroquip 公司生产的 FC374 系列液压胶管用 Hytrel 作内衬层,用一层芳纶编织层作增强层,用聚氨酯作外覆层,可在 -54~+93℃下工作。英国登录普公司对其 500 系列和 501 系列胶管均采用了双层芳纶编织结构,其中 500 系列以热塑性聚氨酯为外覆层,501 系列以尼龙为防护层,可在 -40~+110℃下使用,其工作压力比单层芳纶增强层的胶管高了许多。

(5) 农业喷雾胶管

美国 Porter 公司采用芳纶制作了内径为 9.5 mm 的高压喷雾胶管。其工作压力为 6.5 MPa,爆破压力为 26 MPa,据介绍应用效果很好。

3.4 在涂覆织物制品中的应用

用芳纶制作的涂覆织物其强力和撕裂强度比锦纶和聚酯涂覆织物至少高出 2 倍,而且伸长率更小,因此使用芳纶涂覆织物可有效减小产品的质量和厚度。同时芳纶涂覆织物耐刺穿、耐紫外线和耐燃性能好,因此在充气橡胶制品、系留气球、贮运容器和防护服装上都有应用。

(1) 充气橡胶制品

用芳纶替代锦纶、聚酯,用 PU 涂层替代乙烯基高聚物涂层制成的充气舟表现出优异的性能,美国 Marava 公司制作的这种充气舟不仅质量小,而且强度高,在峡谷河流中试用时性能很理想。美国 Keeves Brothes 公司制作的高品质飞机用救生滑梯采用涂覆 PU 的芳纶基材织物,其质量比锦纶/PU 救生滑梯减小 10%,厚度减小了

30%。法国 Zodiac 公司生产了一种防弹充气攻击艇,其中的浮筒采用了芳纶涂覆织物,能在 40 s 内充气胀大至规定尺寸,具有强度高和耐穿刺性能好的优点。

(2) 系留气球

美国国家宇航局研究中心与 Sheldahl 公司共同开发了芳纶基材系留气球。该产品的增强层采用两层结构,一层为以芳纶为基本结构的织物,另一层为 Dacron 聚酯织物,这两层织物交叉呈 45°,其中芳纶织物用于承载横向负荷,Dacron 聚酯织物承载斜向负荷。这种织物具有质量小、强度高的优点,是制造气象气球和系留气球的理想材料。

(3) 贮运容器

美国 Aero Tec Laboratories(ATL)公司采用芳纶基材织物生产了可折叠的高强度军用油箱。它的强度/质量比是钢丝骨架油箱的 3 倍,而且具有很好的耐燃性,可用于输送烃类燃油。该油箱与同尺寸的标准 Petro-Flees 油箱相比,可多充 25% 的液体,同时折叠后尺寸和质量都减小。

采用低渗透性 NBR 并用胶料涂覆芳纶织物、CR 内衬层和氯磺化聚乙烯 Hypolon 外覆层生产的油箱可适用贮运的燃油有 JP 燃油、航空汽油、柴油和酒精。其可在 $-40 \sim +70$ °C 下使用。

ATL 公司还研制了一种可供军用或工业用的可折叠油箱——Drop-Drum。它可以采用卡车装运,也可在水上拖行或进行空投。该油罐以杜

邦公司的锦纶和芳纶为增强材料,如果用于装运燃油则涂覆 PU/NBR;如果用于装运饮用水则涂覆 CR/氯磺化聚乙烯。ATL 公司还使用锦纶和芳纶织物,用 PU/NBR 及其它共聚物并用胶进行涂覆制成了多层结构的抗坠毁油箱。

(4) 防护服

以往国外防护服的胶布主体材料为锦纶,有的也采用 Nomex(杜邦公司生产的一种间位芳酰胺)或强力人造丝。近来,美国宇航局研制了一种空间飞船加压服,在臂部和膝部的连接部位采用了芳纶,再在基材上罩一层由 Teflon, Nomex 和 Kevlar 混合织物构成的防热覆盖层、4 层由聚酯构成的防射线层、一层由 CR/锦纶覆胶胶布和一层 PU 气囊层,共计 8 层。这种防护服不但达到在空间飞船使用的要求,而且质量小、强度高。

4 芳纶在我国的应用

我国对芳纶的研究始于 20 世纪 70 年代中期,现已制成聚对苯酰胺纤维,也称芳纶 14。它具有不熔、耐燃、高比强度、高比模量和耐化学品性能,其性能指标与杜邦公司的 Kevlar 49 相当。1993 年在江苏南通一次开车成功完成了年产 30 t 芳纶 II 型树脂的连聚中试。目前限制其应用的主要因素还是价格,另外芳纶与橡胶的粘合也还需进一步研究解决。

第二届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文

高校软控公司与玛达道尔公司举行 轮胎设备技术合作签约仪式

中图分类号:TQ330.4 文献标识码:D

2004 年 5 月 11 日,青岛高校软控股份有限公司与斯洛伐克玛达道尔公司在青岛举行“轮胎设备技术合作签约仪式”。斯洛伐克副总理帕沃尔·罗斯克先生,青岛市人大常委会副主任马论业,青岛市委副书记、常务副市长崔锡柱以及中国橡胶工业协会理事长鞠洪振等有关领导出席了签约仪式。

玛达道尔公司是一家集橡胶机械制造、轮胎

生产于一体的大型企业集团,其技术居国际先进水平;青岛高校软控股份有限公司是国家级重点高新技术企业和青岛市目前唯一的国家规划布局内重点软件企业,此次合作是双方继 2003 年 3 月签订“子午线轮胎多鼓自动成型机技术合作”项目以来的又一次高水平、深层次的国际技术合作。两家公司将通过强强联合、优势互补,进一步推动青岛市在工业自动化设备技术方面的国际技术合作,从而促进斯洛伐克与青岛市的技术、经贸合作向更广、更深的领域发展。

(青岛高校软控股份有限公司 吴海燕供稿)