

芳纶与橡胶界面粘合技术的研究进展

李 斌¹, 杜华太¹, 张洪民², 马卫东¹, 孙志勇¹, 孙国华¹

(1. 山东非金属材料研究所, 山东 济南 250031; 2. 山东省橡胶行业协会, 山东 济南 250013)

摘要:综述提高芳纶/橡胶界面粘合性能主要技术方法的基本原理和研究进展。芳纶表面活化处理包括物理改性和化学改性。物理改性是通过物理技术对芳纶表面进行刻蚀和清洗, 引入活性基团; 化学改性是利用化学试剂与芳纶表面发生化学反应, 通过化学键合或极性作用提高芳纶与基体之间的粘合强度。间苯二酚-甲醛-胶乳体系浸渍处理通过分别与芳纶表面和橡胶大分子作用, 改善两者的界面粘合状态。橡胶的增粘改性处理是通过粘合剂与纤维和橡胶的反应促进两者的粘合, 通常与表面活化和浸渍处理配合使用。

关键词:芳纶; 橡胶; 界面粘合; 改性

中图分类号: TQ342⁺.72; TQ330.6⁺8 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2012)12-0757-05

芳香族聚酰胺纤维通常简称为芳酰胺纤维, 我国定义为: 凡是由酰胺桥键互相连接的芳基所构成的合成线形大分子, 其中至少有 85% 的酰胺键与芳环直接结合, 而有 50% 以下的酰胺键可被酰亚胺键所取代者都称之为芳纶^[1]。

芳纶按化学结构主要分为间位芳纶和对位芳纶^[2-3], 前者主要牌号有 Nomex, Conex 和 Metamax 等, 以聚间苯二甲酰间苯二胺纤维为代表; 后者主要牌号有 Kevlar, Twaron, Technora 和 Armos 等, 以聚对苯二甲酰对苯二胺纤维应用最广。间位芳纶具有良好的阻燃、耐热以及耐化学试剂性能, 主要用于传动带基布、防火工作服、赛车运动服和宇航服等。对位芳纶的比强度和比模量高, 尺寸稳定性好, 耐高温^[4]、耐腐蚀性能优异, 兼有有机纤维的机械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, 已广泛应用于轮胎、输送带、胶管和贮运容器等橡胶制品^[5]。

由于芳纶表面不含有效的反应性官能团^[6], 且分子链上的苯环具有空间位阻作用^[7], 导致其具有化学惰性, 与橡胶间界面粘合性差。因此, 改善芳纶与橡胶间的界面结合状态一直是国内外的研究重点。

本文介绍提高芳纶/橡胶界面粘合强度技术

方法的原理和研究进展。

1 芳纶表面的活化处理

1.1 物理改性

物理改性是通过等离子体、超声波、 γ 射线和紫外线等技术对芳纶表面进行刻蚀和清洗, 并在芳纶表面引入羟基、羰基等活性基团, 还可以在其表面形成一些自由基活性中心, 进而引发接枝反应。通过改善芳纶表面的物理和化学状态, 提高芳纶/橡胶界面的粘合强度。

1.1.1 等离子体处理

等离子体由完全或部分电离的导电气体组成, 能够引发高聚物产生自由基, 随后自由基可以进行裂解、转移、氧化、歧化和耦合等反应。根据电子、离子温度的不同, 又可以分为高温等离子体和低温等离子体。低温等离子体改性作用深度仅涉及材料表面几到几十纳米范围^[8], 改性区域和程度具有可控性, 基本不影响材料本体强度, 是目前芳纶表面改性技术中研究较多的一种。等离子体直接处理方法虽然简单实用, 但是处理效果会随着时间的减弱。研究人员在此基础上, 进一步提出了等离子体表面接枝技术: 利用等离子体处理产生的自由基和官能团等活性中心引发单体进行接枝聚合反应。

严志云等^[5,9] 利用等离子体直接处理 Twaron 芳纶纤维, 以改善纤维/橡胶的界面粘合状

作者简介: 李斌(1987—), 男, 山东潍坊人, 山东非金属材料研究所读硕士研究生, 主要从事材料学方面的研究。

态。研究表明,等离子体处理的功率、时间等参数对纤维的表面粗糙度和结晶度有一定影响,进而影响纤维与橡胶间的界面粘合性能。此外,等离子体处理还可以使纤维的表面化学性质发生明显变化,表现为纤维表面碳元素含量下降,氧元素含量随着处理时间的延长大幅上升, $-C-OH$, $-C=O$, $-COO-$ 和 $-COOH$ 等活性基团含量明显增大,上述变化能够改善纤维/橡胶的界面粘合状态。等离子体处理功率为150 W、处理时间为6 min时,纤维与橡胶的粘合力最大,H抽出力为120 N。

Q. Wang等^[10]研究发现,用氧气等离子体对Kevlar芳纶纤维进行处理,使其表面产生活性基团,然后以Ziegler-Natta催化剂催化乙烯在纤维表面聚合。改性后,纤维增强复合材料的力学性能提高,纤维/橡胶的界面粘合性能有所改善。

J. L. Shi等^[11]将单体吡咯或乙炔在芳纶纤维表面进行等离子体聚合,可以产生100~200 nm的薄膜涂层,从而显著提高芳纶与橡胶之间的粘合强度;薄膜结构取决于聚合条件,低功率、高压条件下等离子体接枝聚合时,芳纶/橡胶的界面粘合状态最好。

1.1.2 超声波处理

超声波空化作用产生的微射流对芳纶有冲击和剪切作用,从而产生两种效果:①使纤维产生纵向分裂或表面出现裂纹,发生细纤维化,增大其比表面积;②在空化作用产生的高温、高压下,清洗介质对纤维的浸润性增强,促进纤维水解,增加其表面的活性基团。

魏家瑞等^[12]研究发现,超声波处理前后,国产对位芳纶的相对分子质量、结晶度以及晶粒尺寸变化不大,而形态结构和超微结构变化明显,细纤维化作用显著。随着超声波功率的增大和预处理时间的延长,细纤维化程度提高。

严志云等^[13]研究了不同清洗介质的超声波处理对Twaron芳纶纤维的表面形态及其与天然橡胶/丁苯橡胶并用胶粘合性能的影响。研究发现,在蒸馏水介质中,超声波的空化作用可对纤维表面进行清洗和刻蚀;而在碱性或酸性介质中,超声波处理可以加快纤维的水解,增加其表面的活性基团,提高纤维与橡胶间的静电吸附和化学键

合作用,从而改善纤维与胶料的粘合性能。清洗介质氢氧化钠溶液和硫酸溶液的最佳质量分数均为0.2,适宜处理时间分别为10和15 min,H抽出力分别达到85和106 N。

1.1.3 γ 射线处理

利用 γ 射线可对芳纶表面进行刻蚀,并使之产生能与表面涂覆物发生接枝反应的自由基^[14]。该方法不需要催化剂或引发剂,可在常温下进行,是一种很有前途的改性技术。

Y. H. Zhang等^[15-16]对环氧树脂/丙酮溶液浸泡的Armos芳纶纤维进行了 γ 射线辐照改性处理。研究发现,经 γ 射线辐照处理后,纤维表面粗糙度增大,导致比表面积增大,且纤维表面氧含量增大,说明处理后纤维表面含氧官能团(极性基团)增加。

1.1.4 紫外线处理

芳纶经紫外线照射后,会发生降解,导致力学性能下降^[17],因此使用时应采取避光处理。

张珊珊^[18]利用紫外光的刻蚀作用进行Kevlar芳纶纤维的改性,使纤维表面形成较宽的平沟痕,并产生隆起和碎片,从而增大了纤维的比表面积,提高了纤维与基体的物理吸附力以及基体向纤维内部的扩散能力,使两者间的界面粘合性能得到改善。

紫外线表面处理设备简单,操作方便,但可能影响芳纶的力学性能,目前国内外有关研究报道较少。

1.2 化学改性

化学改性是利用化学试剂与芳纶表面发生硝化/还原、氯磺化等化学反应,在纤维表面引入胺基、羟基和羧基等活性基团,通过化学键合或极性作用提高纤维与基体之间的粘合强度,主要包括表面化学刻蚀、表面接枝和偶联剂改性等。

1.2.1 表面化学刻蚀

表面化学刻蚀是通过化学试剂处理芳纶表面,引起芳纶的酰胺键水解,破坏芳纶表面的结晶状态和弱边界层,使纤维表面粗糙化。

唐爱民等^[19]研究了磷酸溶液对国产对位芳纶结构的影响,发现经质量分数为0.50的磷酸溶液处理4 h后,芳纶聚集态结构未发生明显变化,但相对分子质量和聚合度下降,芳纶表面出现毛

绒状的微细纤维、裂缝和沟槽,比表面积增大。

王杨等^[20]研究发现,经磷酸处理后的 Kevlar 芳纶纤维表面的氧和羟基含量增大,表面极性上升,纤维与基体之间表现出更好的相容性。

1.2.2 表面接枝

根据接枝官能团位置的不同,可将表面接枝技术分为两类:一是发生在芳纶分子苯环上的接枝反应;二是酰胺基团上活泼氢的取代接枝反应。表面接枝改性方法反应时间较长,很难在工业上实现连续化处理。

(1)苯环上的接枝反应。芳纶中苯环的邻对位具有反应活性,可与某些活性基团进行化学反应,从而在芳纶表面引入一些极性基团,以此增加芳纶与基体间的反应。

利用芳纶分子链中大量存在的苯环与环氧氯丙烷发生付瑞德-克拉夫茨反应,将环氧氯丙烷接枝到芳纶表面形成邻氯代醇侧链,然后利用碱性溶液使其环氧化形成活化侧链^[21]。这种方法可以在不破坏芳纶本体结构的前提下提高其表面活性,而且不存在活化效果退化效应,但操作工艺复杂,反应条件要求高。

此外,发生在苯环上的硝化/还原反应^[22]和氯磺化反应^[23],通过改变芳纶表面结构、降低表面自由能并增加纤维润湿的表面积,也能提高芳纶与基体的界面粘合强度。但这两种方法存在需要控制反应程度、纤维表面引入的官能团不得超过 0.1 nm 极限的问题,否则反应也会在纤维内部发生,致使纤维本体强度降低。

(2)酰胺上氢的取代反应。芳纶表面酰胺基团的氢可以与活性基团反应或被其他亲电基团所取代,从而在纤维表面引入极性基团。

R. J. Day 等^[24]在催化剂 DABCO 存在的条件下,利用六甲基二异氰酸酯与 Kevlar 芳纶纤维表面酰胺基团的氢发生反应,在纤维表面接入异氰酸酯基团,然后与水反应,在其表面引入氨基。

尤玉强等^[25]对浸泡于质量分数为 0.01~0.04 的 2,4-甲苯二异氰酸酯溶液的 Technora 芳纶纤维进行超声波处理,处理后纤维表面粗糙程度增大,且引入了大量极性基团。由于接枝反应只发生在纤维表面,因此纤维的本体结构未受到损害。

郑玉婴等^[26-27]将 Kevlar 芳纶纤维置于氢氧化钠-乙醇溶液中水解,再与己二酰氯或甲苯二异氰酸酯进行接枝反应,然后用己内酰胺或聚乙二醇进行封端稳定化处理,得到改性芳纶。

1.2.3 偶联剂

偶联剂为双官能分子,一部分官能团与纤维表面反应形成化学键,另一部分官能团与基体反应生成化学键,从而在纤维与基体之间起化学媒介作用,改善其粘合性能^[28]。偶联剂改性方法较为简便。

严志云等^[29]研究了偶联剂 Si69 用量对 Twaron 芳纶浸胶帘线与天然橡胶/丁腈橡胶并用胶粘合性能的影响。研究发现,当偶联剂 Si69 用量为 3 份时,芳纶纤维与橡胶间的界面粘合强度最大,H 抽出力为 145.5 N。

路向辉等^[30]采用硅烷偶联剂 KH-550 对国产芳纶进行表面改性处理,改性后纤维表面的碳含量减小,而氮和氧的含量增大,纤维活性提高,有利于芳纶与橡胶复合时的浸润,从而改善了芳纶/橡胶间的界面粘合状态,表现为复合材料拉伸性能提高。经质量分数为 0.05 的 KH-550 处理 5 h 后,芳纶对丁腈橡胶的补强效果最佳,拉伸强度较改性前提高了 24.8%。

2 间苯二酚-甲醛-胶乳体系浸渍处理

间苯二酚-甲醛-胶乳浸渍粘合体系广泛应用于橡胶与纤维的粘合。它是由间苯二酚(R)与甲醛(F)预先制成缩合物(RF),然后加入橡胶或树脂胶乳(L),经熟化而制成的一种水溶性粘合剂,缩写为 RFL^[31]。其中 RF 主要与活化芳纶表面相互作用,而 L 则与橡胶大分子相互缠结或反应^[32]。

如果简单地对芳纶进行浸渍处理,不能获得很好的粘合力,需要对 RFL 浸渍液配方或浸渍工艺进行改进^[33]。

刘继涛等^[34]用封闭异氰酸酯对 RFL 体系进行改性,认为含封闭异氰酸酯的 RFL 体系对芳纶表面处理主要有两方面作用:一是异氰酸基与芳纶发生化学反应,从而使 RFL 胶膜在帘线与橡胶之间起到更好的界面架桥作用;二是异氰酸基是强极性基团,对 RFL 体系起一定破坏作用。结果

表明,采用质量分数为 0.03 的封闭异氰酸酯改性 RFL 体系效果明显,帘线 H 抽出力为 160 N,较改性前提高 17.3%。

申明霞等^[35]研究了活化液组成、RFL 改性剂品种及浸渍工艺对芳纶/橡胶粘合性能的影响,发现以环氧树脂-封闭异氰酸酯混合溶液作为一浴活化液的二次浸渍工艺处理芳纶时,H 抽出力为 85.8 N,而采用封闭异氰酸酯改性 RFL 的一次浸渍工艺处理时,H 抽出力为 85.5 N。

RFL 浸渍液因为储存条件限制,使用时需临时配制,配制过程中用到的间苯二酚和甲醛对环境危害大,使用工艺繁琐。

3 橡胶的增粘改性处理

在橡胶中加入适量粘合剂,可以提高芳纶/橡胶间的界面粘合强度。目前应用最多的粘合剂为间-甲-白粘合体系,它是由间苯二酚给予体、亚甲基给予体以及白炭黑(水合二氧化硅)组成,其改性机理为^[36]:间苯二酚给予体和亚甲基给予体在硫化温度下反应生成具有反应能力的粘合树脂,这种树脂几乎同时再进行与纤维的粘合反应以及与橡胶的硫化反应,其中粘合反应以化学键合和分子间作用为特征,硫化反应以生成亚甲基桥和氧杂萘结构为特征;作为反应的调节剂,白炭黑的粒子表面具有酸性硅烷醇结构,对间-甲粘合树脂的生成起催化作用,并且延迟了硫黄的硫化反应,使硫化温度下进行的硫化反应与粘合反应同步。

该方法通常与表面活化和浸渍处理配合使用。曲成东等^[37]在橡胶配方中加入了由橡胶粘合剂 RS(间苯二酚给予体)、橡胶粘合剂 A(亚甲基给予体)和白炭黑形成的间-甲-白体系,研究了各组分量对芳纶帆布与橡胶间粘合强度的影响,其中芳纶帆布经改性 RFL 预浸渍处理。研究发现,粘合剂 RS 和 A 的最佳用量分别为 3 和 2.5 份,此时预处理芳纶帆布与橡胶间的粘合强度为 $11.48 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-1}$ 。

4 结语

芳纶具有优异的物理化学性能,成为橡胶基复合材料最有发展潜力的骨架材料之一。虽然目前围绕芳纶与橡胶粘合性能改善进行了大量研

究,两者间粘合强度已达到较高水平,但是所用方法或因试验条件苛刻仅停留在试验阶段,或对环境和人体有不利影响,或需要较高的成本,因此寻找易工业化、环境危害小、成本低、粘合强度更高的粘合方法是今后的主要研究方向。

参考文献:

- [1] Bela von Falkai. 合成纤维[M]. 北京:纺织工业出版社,1987:447-453.
- [2] 肖长发. 高性能纤维发展概况[J]. 纺织导报,2005(9):50-54.
- [3] 张蓓. 我国芳纶纤维的发展概况[J]. 精细与专用化学品,2010,18(10):6-9.
- [4] 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.
- [5] 严志云. 芳纶表面改性及其与橡胶复合体系的结构和性能研究[D]. 广州:华南理工大学,2004.
- [6] 向红兵,胡祖明,陈蕾. 芳香族聚酰胺纤维改性技术进展[J]. 高分子通报,2008(9):47-54.
- [7] 严志云,刘安华,贾德民. 芳纶纤维的表面处理及其在橡胶工业中的应用[J]. 橡胶工业,2004,51(1):56-60.
- [8] Park S H, Kim S D. Plasma Surface Treatment of HDPE Powders by CF_4 Plasma in a Fluidized Bed Reactor[J]. Polymer Bulletin,1998,41(4):479-486.
- [9] 严志云,石虹桥,刘安华,等. 空气等离子体处理芳纶纤维及其与天然橡胶/乳聚丁苯橡胶的黏合性能[J]. 合成橡胶工业,2007,30(3):200-204.
- [10] Wang Q, Kaliaguine S. Catalytic Grafting: A New Technique for Polymer-Fiber Composites. III. Polyethylene-Plasma-treated Kevlar Fibers Composites: Analysis of the Fiber Surface[J]. Journal of Applied Polymer Science,1993,48(1):121-136.
- [11] Shi J L, Wim J, Van O. Surface Modification of Textile Tire Cords by Plasma Polymerization for Improvement of Rubber Adhesion[J]. Rubber Chemistry and Technology,2000,73(1):121-137.
- [12] 魏家瑞,唐爱民,孙智华. 超声波预处理对对位芳纶结构的影响[J]. 材料工程,2009(4):61-66.
- [13] 严志云,刘安华,贾德民. 超声波处理对芳纶帘线表面形态及与胶料粘合性能的影响[J]. 橡胶工业,2004,51(6):325-329.
- [14] 张淑慧,梁国正,惠相文,等. 提高 F-12/环氧复合材料界面性能的方法研究[J]. 材料导报,2006,20(10):111-115.
- [15] Zhang Y H, Huang Y D, 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.

- [16] Zhang Y H, Huang Y D, Liu L, et al. Effects of γ -ray Radiation Grafting on Aramid Fibers and its Composites[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(10): 3153-3161.
- [17] Zhang H P, Zhang J C, Chen J Y, et al. Effects of Solar UV Irradiation on the Tensile Properties and Structure of PPTA Fiber[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(11): 2761.
- [18] 张珊珊. Kevlar 纤维的表面处理及其复合材料界面研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2009.
- [19] 唐爱民, 周彤, 孙智华. 磷酸溶液处理对对位芳纶纤维结构的影响[J]. 造纸科学与技术, 2009, 28(5): 33-36.
- [20] 王杨, 李鹏, 于运花, 等. 磷酸处理芳纶纤维的缠绕环氧树脂基体[J]. 复合材料学报, 2007, 24(5): 33-37.
- [21] 郑元锁. 一种芳纶纤维表面活化的化学方法[P]. 中国: CN 101798752B, 2012-01-11.
- [22] Ramazan B, Tesoro C G. Effect of Surface-limited Reaction on the Properties of Kevlar Fibers[J]. Textile Research Journal, 1990, 10(7): 334-344.
- [23] Benrashid R, Babich M W, Nelson G L. Flammability Study of Wallboard Containing Thermal Storage Materials—Methods to Improve Flame Retardancy of Treated Wallboard[J]. Journal of Fire Sciences, 1996, 14(2): 128-143.
- [24] Day R J, Hewson K D, Lovell P A. Surface Modification and Its Effect on the Interfacial Properties of Model Aramid-fibre/Epoxy Composites[J]. Composites Science and Technology, 2002, 62(2): 153-166.
- [25] 尤玉强, 胡祖明, 陈蕾, 等. Technora 纤维的表面改性研究[J]. 高科技纤维与应用, 2009, 34(1): 30-33.
- [26] 郑玉婴, 傅明连, 王灿耀, 等. Kevlar 纤维表面接枝改性及其稳定化[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(11): 1810-1812.
- [27] 郑玉婴, 王灿耀, 傅明连, 等. Kevlar 纤维的聚丙二醇及丁烯二醇改性研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(3): 402-404.
- [28] Oh T S, Lee Y J. Manufacture of Kevlar Containing Nitrile Butadiene Rubber Using Silane Coupling Agent[J]. Synthetic Elastomers and Natural Rubber, 2000, 15(1): 115-126.
- [29] 严志云, 刘安华, 贾德民. 偶联剂对芳纶帘线与 NR/BR 并用胶粘合性能的影响[J]. 橡胶工业, 2006, 53(5): 287-289.
- [30] 路向辉, 曹继平, 史爱娟, 等. 表面处理芳纶纤维在丁羟橡胶中的应用[J]. 火炸药学报, 2007, 30(1): 21-23.
- [31] 李璐, 熊联明, 覃毅, 等. 浅谈橡胶与纤维骨架材料的粘合[J]. 中国胶粘剂, 2007, 6(8): 36-40.
- [32] Peter J D L, Peter G A, Stef W, et al. The Effect of Oily Finish Components on the Adhesion between Aramid Fibers and Rubber[J]. Adhesion Science and Technology, 2009, 23(1): 139-149.
- [33] 张艳华, 黄玉东, 浦丽莉, 等. 芳纶-RFL-轮胎橡胶体系性能增强研究[J]. 高科技纤维与应用, 2006, 31(2): 13-19.
- [34] 刘继涛, 高亚英, 张庆, 等. RFL 体系中加入 TDI 对芳纶帘线粘合效果的影响[J]. 中国纺织大学学报, 2000, 26(4): 82-84.
- [35] 申明霞, 刘桂. 表面处理对芳纶纤维粘合性能的影响[J]. 橡胶工业, 2008, 55(7): 423-425.
- [36] 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.
- [37] 曲成东, 安关福, 宋静芳, 等. 芳纶输送带贴胶的研制[J]. 橡塑技术与装备, 2006, 32(5): 34-37.

收稿日期: 2012-06-23

“赛象”杯 2012 年橡胶机械年会在井冈山召开

中图分类号: TQ330.4 文献标志码: D

2012 年 10 月 21—23 日, “赛象”杯 2012 年橡胶机械年会暨节能·安全·环保经验交流会在江西省井冈山市召开。来自 140 余家单位的 172 名代表出席了会议。

会议由中国化工装备协会橡胶机械专业委员会主办, 天津赛象科技股份有限公司承办。中国橡胶工业协会名誉会长鞠洪振、中国化工装备协会领导于燕丽、中国化工装备协会橡胶机械专业委员会主任周保弟到会并发表讲话。橡胶机械专业委员会名誉主任李东平作了“中国橡机十年, 我们还能做些什么”的报告; 软控股份有限公司等单位作了“发展装备新技术, 实现轮胎绿色生产”的

经验交流; 吕柏源教授等专家作了内容丰富的学术报告, 受到了与会代表的热烈欢迎。

会议就橡胶机械行业节能、安全、环保进行了广泛的经验交流, 认为应将安全、环保和节能减排引入橡胶机械设计和制造中, 保证我国橡胶机械行业健康、稳定、持续地发展, 实现我国由世界橡胶机械“大国”向“强国”转变。会议对我国橡胶机械行业形势进行了研讨和分析, 认为当前经济形势正向好的方向转变, 尤其是国外大轮胎公司项目未停, 橡胶机械企业必须坚定信心, 积极开拓海外市场。

会议决定 2013 年重点推荐裁断设备申报石油和化工行业知名品牌, 下届橡胶机械年会将由大连橡胶塑料机械股份有限公司承办。

(中国化工装备协会
橡胶机械专业委员会 邓海燕)