

产品应用

芳纶常用表面改性方法及其在橡胶制品中的应用 (二)

张卫昌¹, 李冲², 殷守华¹, 章于川¹

(1. 安徽大学化学化工学院, 安徽 合肥 230039 2. 北京理工大学珠海学院, 广东 珠海 519085)

(续上期)

3 芳纶在橡胶制品中的应用

3.1 芳纶与胶管

胶管是各种橡胶制品中耗用芳纶最多的产品, 全世界的胶管耗用的芳纶占有橡胶制品耗用芳纶的 80% 左右, 欧洲的这个数值则更高。胶管所采用的传统增强材料有钢丝和尼龙、聚酯、人造丝等各种纤维织物, 由于有些工作环境要求很高的压力、温度及耐化学腐蚀, 这就要求胶管的增强层有优异的综合性能。用芳纶增强的胶管, 在保证同等强度的条件下, 可以比使用人造丝减轻近 70% 的重量, 比使用维纶减轻 2.5 以上的重量, 另外使用芳纶作增强层, 可提高胶管强度, 增加柔软性, 这是由于芳纶纤维具有很高的抗拉强度、耐疲劳性能和微小的延伸率。据报道, 当芳纶纤维和钢丝的重量相等时, 前者的强度是后者的 5 倍。因此, 使用芳纶纤维制作直径为 160mm 的轻型胶管, 可使其质量每米降低 18kg 且能通过强度为 38.76MPa 的爆破压力试验。可见使用芳纶增强胶管和减轻胶管重量的贡献。此外, 由于芳纶耐高温性和耐化学品腐蚀性极佳, 对那些需要在高温下工作和传输化学品或油品的胶管来说, 使用芳纶为骨架材料是最为适宜的。

世界两大芳纶制造商之一的荷兰 Akzo 公司为推动橡胶行业使用芳纶做了大量的工作, 该公司继橡胶制品用标准的 T1000 型和 T1001 型芳纶之后, 又开发出胶管专用的 T2300 型芳纶, 这种芳纶的耐压缩性能、柔韧性和环扣强度都与胶管用的 1008 型芳纶相同。

美国 Chrysler (克里斯勒) 公司和 Gates (盖茨) 公司用芳纶作增强层制成了耐温可达 150℃ 左右的汽车冷却胶管。另外, 美国著名的 Gates 橡胶公司把芳纶用作汽车冷却装置软胶管、大口径采油胶管、大口径输泥浆软胶管、高压航空胶管

等产品的增强材料。Gates 公司将此纤维制成了用于核电站、化工厂和石油勘探方面的大口径胶管。这种胶管内径为 25.4mm, 每根长 12m, 设计工作压力为 5.6MPa, 弯曲半径为 1.5m。

美国固特异公司采用芳纶纤维作胶管的编织层, 内管用树脂, 外覆层用橡胶, 研制出一种用于飞机的新型高压胶管。在我国随着航空、航天技术的发展, 其燃油、液压、气动等系统对柔性联结的软管组件也向着高压、超高压、轻量化方向发展, 国内的一些厂家也着手芳纶在特种橡胶软管方面应用的研究。

美国还发明了用芳纶短纤维增强胶料, 不用胶管纱线增强制造中、低压胶管的技术。其诀窍在于胶管胶料的挤出头, 胶料通过该挤出头时掺用的芳纶短纤维被严格按周向定向排列, 芳纶短纤维起的增强作用完全能使胶管承受中、低压力的作用。无疑, 这是胶管制造工艺的一种新方法。

国内还未见在胶管中使用芳纶骨架材料的报道, 差距非常明显。我国应重视芳纶增强的胶管的研发工作, 提高我国胶管产品的技术水平和产品档次。国内有线绳企业为国外的骨架材料制造公司加工芳纶胶管纱线, 生产的产品完全由国外公司销往我国周边的一些国家。从国外公司提供的原材料看, 有些是目前国内合成纤维骨架材料浸胶加工尚未使用的, 应当引起我们的高度重视。

3.2 芳纶与胶带

目前, 国际橡胶工业巨头根据市场的变化已经将市场战略重点向亚洲转移, 由劳动密集型向技术密集型转变。我国胶带市场必须朝着经济全球化大趋势发展, 胶带品种的发展向着多品种、高性能、轻量化、多功能、节能、安全、环保和长寿化方向发展。众所周知, 对胶带用橡胶骨架材料的基本要求是: 强度高、耐疲劳性好、粘合稳定、接头方便、重量轻、符合胶带的特定要求。就满足这些

要求而言,不仅与常用的聚酯、尼龙比较,即使与钢丝比,芳纶都具有明显的综合技术性能优势。下面将从输送胶带、传动胶带两个方面进行概述芳纶在胶带中的应用。

3 2 1 输送带

输送带骨架材料应具备如下特性:高强度、变形小(尺寸稳定)、耐高温。目前用作输送带的芳纶骨架材料主要有帆布、整体带芯、粗帘线(即绳索)、直径直纬织物,除绳索外的其他三种织物芳纶都是被用作经线材料。

选用高强度的纤维材料,芳纶无疑是最佳材料,同时开发新型结构的织物(整体带芯、直径直纬织物),其较帆布大幅度提高了强度(经线密度高,经纬线不像帆布那样紧密接触、相互磨损,提高了经线的强度效率),单层织物增强的输送胶带的强力等级已达每米 3150kN 以上,用芳纶绳索增强的输送带的强力等级已达 4000kN 以上。可见,采用新结构织物和芳纶是使输送带大幅度提高强力等级的必由之路。输送带越长对经向变形率的要求越高,虽然钢丝绳的变形很小,但以钢丝绳增强的输送带带体重(运转能耗高)、柔软性差,与芳纶比不具备优势,采用新结构织物和芳纶是降低输送带变形率的最佳选择。煤矿巷道、金属冶炼行业用输送带要求有良好的耐温性和阻燃性,除胶料外,骨架材料的作用也很重要,在这方面,芳纶是其他各种纤维材料望尘莫及的,与钢丝绳结构的输送带相比,芳纶输送带有不锈蚀,工作寿命长的优点;在同等强度等级下重量轻 80%,运转时节能、耐冲击性更好。

芳纶作为输送带骨架材料的优势是明显的,尤其是用在断裂强度大于 1800N,甚至高达 4000N 的超高强度织物芯输送带上。芳纶用作输送胶带的骨架材料可延长单机运距、减小带体厚度和输送带自身质量,这不仅可以减小输送机自身功率消耗,更主要的是可以增强输送带运行的稳定性,减小维护工作量,有利于输送带的搬运安装和拆卸。此外,带体厚度减小,输送机滚筒直径和外尺寸亦随之减小,给井下工作带来方便。然而,由于目前芳纶的价格居高不下,在一定程度上限制了其在输送带中的应用。我国台湾的大王胶带公司在使用芳纶骨架材料制造输送带方面做了大量的工作。1993年以来,该公司采用德国 Oble

公司的芳纶直径直纬织物制成重型输送带,最长的达 600m,最宽达 2m,最厚达 30mm。该公司的重型输送带主要出口到欧洲、澳大利亚、东南亚、日本、美国、南非等地。荷兰和英国的一些煤矿使用该公司的这种重型输送带最长的工作寿命达 3 年以上。

3 2 2 传动带

传动带分为:平型皮带、V 带(包括衍生出来的窄 V 带、联组 V 带、多楔带)和同步带。普通 V 带的质量水平不断提高,首先骨架材料已淘汰了棉帘线、人造丝帘线,取而代之的是聚酯帘线,近年聚酯线绳又以较快的速度逐渐代替聚酯帘线;目前因成本问题平型皮带中芳纶只用在那些除传动动力外还要求有精密传动比的场合,如纺织加捻机锭带、机器人、机器手等,这里主要利用芳纶受力后变形极小的特性;重型 V 带和同步带是胶带中的芳纶应用大户,芳纶适用于重型 V 带和同步带是由于芳纶耐温性好、工作寿命长、模量高、带子尺寸稳定性好、传动比精确、强度 线绳细度之比高。用芳纶制造大功率 V 带可在各种恶劣条件下使用,并具有最小材料与能源消耗之优势。

如今,人们对汽车提出需要有经济性、安全性、舒适性,要低维修保养频率甚至免维护,有利于环保,能长时间在高速下行驶且噪声低,这对胶料和骨架材料提出了更高的要求。要满足这些要求,离不开高性能动力传动胶带的支持,为此芳纶无疑是同步带的理想骨架材料。

由于成本的原因,芳纶目前只是用在工业用胶带、汽车用胶带和农机用胶带上,以及那些需要高强度、尺寸稳定、长时间连续运转且维护工作量应最小的领域,如需要高强度和长工作寿命 V 带的制造业、煤炭采掘业、建筑业、采油业、林业。

北京橡胶工业研究设计院承担国家“七五”科技攻关项目《芳纶在胶带中的应用》后,利用国产芳纶原丝、采用本院的浸渍技术,自行加工成线绳,试制了普通 V 带和同步带。山东莱西正元工业线绳有限公司和江苏吴江富达工业线绳有限公司有生产芳纶线绳的能力。国内在石油采油机组中有试验用芳纶线绳为骨架材料制造大型 V 带的,但属试验性质,远远没有达到产

业化的规模。

3.3 芳纶与轮胎

美国杜邦公司于 1969年年底以 B 纤维的商品名介绍了芳族聚酰胺(芳纶),之后经过反复改良,以 Kevlar 的商品名出售。目前芳纶已成为世界各工业发达国家推广应用的重点商品之一,其中美国杜邦公司和荷兰阿克苏公司(商品名为 Twaron)最为积极。从 1971~1972年开始,已有轮胎厂将芳纶作为轮胎骨架材料,到 70年代中期,西欧第一条由一层钢丝帘布和一层芳纶帘布制成带束层的 H 速度级轿车子午线轮胎投放市场。固特异公司也自 1974年开始生产芳纶带束层轿车子午线轮胎,1976年该公司已在大型生产线上生产鹰牌芳纶带束层子午线轮胎。80年代中期,米其林公司采用少量芳纶帘布生产 V 速度级轮胎,该公司 M 系列 MXX 轮胎的带束层采用 2 层芳纶帘布。80年代,芳纶开始被用于轻载子午线轮胎胎体。在西欧各国 H 和 V 速度级低断面子午线轮胎颇为畅销,这一趋势将促使芳纶在这一市场上的销售量大增。

从轮胎设计的角度看,芳纶纤维可以减小增强材料的体积和质量,而且最大限度地减少材料和能源消耗,并把一些极限指标提高到新的高度。此外,芳纶属有机材料,因此不存在生锈问题。对芳纶帘线进行往复拉伸-回缩试验,以模拟轮胎在行驶过程中受周期性拉伸-压缩变形的行为。循环往复拉伸试验测定的帘线滞后损失率中看出芳纶帘线的滞后损失率最小,而聚酯帘线最大。这说明采用芳纶帘线作骨架材料的轮胎行驶过程中生热小。而聚酯帘线轮胎生热大,因此目前制造高速和高性能子午线轮胎所采用的芳纶帘线是理想的骨架材料。选择芳纶-橡胶复合材料试样进行弯曲、拉伸、压缩及剪切的疲劳试验,测定帘线的强力保持率,其结果是锦纶 66 帘线强力保持率为 100%,芳纶帘线为 70%~78%,芳纶-锦纶复合帘线为 85%,这显然表明芳纶帘线存在耐疲劳性能差的缺点。为了考核芳纶帘线的耐疲劳性,对芳纶带束层轻载子午线轮胎进行室内耐久性试验及实际里程试验,结果表明:耐久性试验经 120h 后,帘线强力保持率为 98%;实际行驶里程达 7.6 万 km 后,帘线强力保持率为 90.17%。试

验数据说明,芳纶帘线的耐疲劳性能虽然比其它合成纤维帘线差,但仍能满足子午线轮胎的使用要求。根据芳纶的综合性能,轮胎设计者可使材料的体积降低到最小,并用芳纶替代轮胎中所有的金属(包括胎圈钢丝),同时还可节省胶料,从而使轮胎性能达到质量减小,滚动阻力降低和节省燃料,尺寸稳定性好,均匀性好,无平点现象,高速性能好,牵引和制动性能最佳,耐磨性和耐刺扎性能好,废胎容易处理等优质水平。

3.4 芳纶与其它橡胶制品

除胶管、胶带、轮胎三大类橡胶制品之外的其他橡胶制品中,芳纶也还有广泛的应用。制作有橡胶护套的绳缆是芳纶的又一用途。由于芳纶的强度质量比远远高于钢丝,有优良的耐化学品腐蚀性,发达国家已大量用包有橡胶护套的芳纶绳缆代替钢丝绳用在诸如船舶锚绳及船缆、电杆或电缆塔台的拉固绳缆等方面。橡胶外皮电缆的芯线使用芳纶已有多年历史。

英国的协和飞机公司试验用芳纶增强的氟橡胶制造飞机的燃油油箱。该公司宣称这是改进协和飞机安全性的一条措施。芳纶在涂覆织物制品中也有广泛应用,用芳纶织成的涂覆织物的拉伸强度和撕裂强度比尼龙、涤纶织物高且单位面积重量轻,伸长率很小,又有耐化学品腐蚀、阻燃等优异性能。芳纶涂覆织物在充气制品、贮油容器等领域都被大量应用。美国、荷兰等都是芳纶涂覆制品生产大国。

4 结论与展望

芳纶正在成为高性能橡胶制品的骨架材料,在很多种类的橡胶制品中都能找到这种纤维的增强材料。芳纶纤维的应用研究主要集中在对芳纶纤维的表面处理,表面处理提高了芳纶与橡胶的粘合性,扩大了芳纶的应用范围;为了增强芳纶纤维与橡胶的粘合,对其进行表面处理固然重要,但也可对橡胶等基体表面的改性,如橡胶基体增粘方面的研究也应引起人们的重视。

我国的芳纶研究始于 20 世纪 70 年代,但由于力量分散,始终没有形成全国的合力,各自为政现象严重,至今没能形成工业化生产芳纶的能力。

(下转第 16 页)

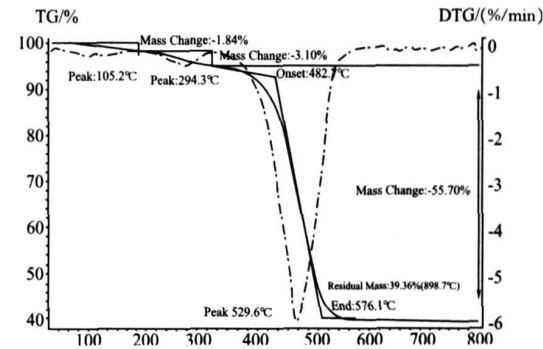
表 2 氧化铈用量对硅橡胶耐热和耐油性能的影响

氧化铈用量	0份	2份	5份	10份
耐油性 ASTM1 [#] (150℃×70h)				
硬度变化	-10	-9	-7	-7
拉伸强度变化率 %	-23.7	-22.6	-21.3	-21.1
拉断伸长率变化率 %	-31.5	-28.8	-27.2	-24.6
体积变化率 %	24.2	23.3	22.9	22.8
耐油性 ASTM3 [#] (150℃×70h)				
硬度变化	-20	-20	-19	-18
拉伸强度变化率 %	-43.2	-38.6	-32.5	-28.6
拉断伸长率变化率 %	-27.4	-27.3	-26.5	-24
体积变化率 %	63.5	62.3	59.4	58.1
热老化后(200℃×70h)				
硬度变化	+3	+3	+2	+2
拉伸强度变化率 %	-6.5	-4.8	-5.2	-4.1
拉断伸长率变化率 %	-15.6	-16.2	-14.8	-12.3
热老化后(250℃×70h)				
硬度变化	+6	+6	+5	+5
拉伸强度变化率 %	-26.3	-25.2	-24.7	-23.1
拉断伸长率变化率 %	-35.6	-34.2	-32.8	-31.4

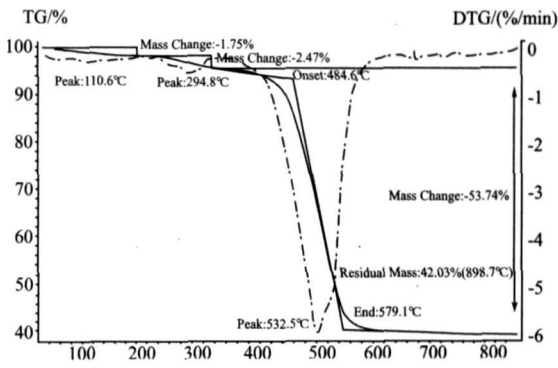
由表 2 可以看出,随着氧化铈用量的增加,在高温老化条件下胶料硬度变化、拉伸强度和拉断伸长率变化率都呈现减小的趋势,说明氧化铈能提高硅橡胶的耐热稳定性;在 ASTM1[#]和 ASTM3[#]油中随着氧化铈用量的增加,胶料的力学性能变化率和体积变化率也呈现下降趋势,说明氧化铈在提高硅橡胶耐热性的同时,也能明显改善硅橡胶的耐油性。

硅橡胶不同降解阶段的温度范围及其相应的硫化胶质量损失如图 1 所示。硅橡胶结构的基础是乙烯基甲基硅氧烷。硅橡胶有两个降解阶段,起始在低温区 300℃有一个较小的降解阶段,质量损失为 3%左右,这可能是乙烯基团降解了;第二阶段的降解温度区在 480~580℃,是二甲基硅氧烷的降解,质量损失约 55%左右。通过对比两个热分析图可知,硅橡胶中加入氧化铈提高第二

阶段的降解温度,质量变化较小,同时在 898.7℃时的固体残余物量较多,说明氧化铈对硅橡胶具有热稳定防护的作用。



(a) 氧化铈用量 0 份



(b) 氧化铈用量 2 份

图 1 硅橡胶 TG 和 DTG 热分析图

3 结论

1 硅橡胶中加入氧化铈对胶料的力学性能影响较小,但在提高硅橡胶耐热性的同时,也能明显改善硅橡胶的耐油性。

2 通过热失重分析可知,硅橡胶中加入氧化铈提高了硅橡胶的降解温度,说明氧化铈对硅橡胶具有热稳定防护的作用。

(上接第 11 页)

实际上,国内对芳纶的需求量在逐年扩大。笔者认为,要实现芳纶的国产化,应当实行在国家统一调度下的各行业合力攻关。形成芳纶的工业化生产能力,在产品品质上,解决原来存在的线密度低、强度偏低且稳定性不好及筒装重量小等问

题,改变目前芳纶完全依赖进口的局面,推进芳纶在橡胶行业的应用进程。

芳纶作为一种优异的增强材料已经越来越受到人们的关注和重视,相信随着对芳纶纤维应用研究的深入,芳纶纤维在橡胶制品方面将会有更加广泛的应用前景。(完)