

冷等离子体处理芳纶帘线的表面结构形态及其与橡胶粘合性能的研究

严志云, 刘安华, 贾德民
(华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要: 本文研究了芳纶帘线的冷等离子体处理对其表面结构形态和粘合性能的影响。芳纶纤维经空气等离子体处理后, SEM 分析显示纤维表面粗糙度增加, 可在一定程度上提高其与橡胶的粘合性能; 但结合浸胶处理后, 其与橡胶的粘合性能显著提高, 较未处理提高 227% 以上, 较空气等离子体处理与胶料直接粘合提高 95% 以上, 较工业二浴法制备的浸胶芳纶帘线提高 48% 以上。该法工艺简单, 对环境友好, 有良好的工业化应用前景。

关键词: 冷等离子体; 芳纶帘线; 表面形态; 粘合性能

芳纶纤维兼有无机纤维的机械性能和有机纤维的加工性能, 其密度与聚酯纤维接近, 拉伸强度是聚酯纤维的两倍、玻璃纤维的三倍、钢丝的 6 倍, 模量远大于玻璃纤维和钢丝, 另外还具有极好的耐热、耐化学药品性能、尺寸稳定性、耐疲劳性、耐腐蚀性。芳纶纤维是一种轻质的增强材料, 是橡胶基复合材料理想的骨架材料。但芳纶是一种由高度取向结晶微区组成的材料, 具有一些缺陷和空隙, 没有无定形区, 由于分子链段中庞大苯环的位阻作用, 酰胺基团较难与其他原子或基团发生作用, 具有化学惰性, 因而芳纶纤维同基体的粘合性很差, 必须进行一定的工艺处理使纤维表面取向度降低或使纤维表面增加一定数量的活性基团如 COOH 、 OH 、 C=O 、 NH_2 等, 这些基团可与基体间形成反应性共价键结合, 从而提高复合材料的结合强度。

芳纶纤维的表面改性主要有化学改性和物理改性两种方法, 其中物理改性中低温等离子体处理是一种常用的方法。利用低温等离子体中的活性粒子轰击高分子材料表面, 使材料表面分子的化学键被打开, 并与等离子体中的氧、氮等自由基结合, 在材料表面形成含氧、含氮的极性基团。由于表面增加了大量的极性基团, 从而能显著地提高材料表面的粘接性、印刷实验性、吸湿性、染色性。

低温等离子体技术是一种干式工艺, 具有省能源, 无公害等优点, 能够满足环境保护的需要; 与放射线处理、电子束处理等其他干式工艺相比, 其独特之处在于: 等离子体表面处理的作用深度仅涉及离表面几个到数十个纳米范围内, 改性的区域和程度具有易控性, 界面性能可以得到显著改善而材料本体不受影响。

1 实验

1.1 主要材料

芳纶帘线: Twaron 1670dtex /2, 神马实业股份有限公司提供; 天然橡胶(NR): 3[#]烟片胶, 泰国产; 丁苯橡胶(SBR): 牌号 1502, 吉林化工股份有限公司有机合成厂生产; 炭黑: N330, 江西景德镇黑猫炭黑厂生产; 其余原料均为工业纯。

1.2 芳纶帘线的等离子体处理

将芳纶帘线置于 HD 1B 冷等离子体改性设备的反应室中适当部位, 关闭反应室, 本底真空抽至 5Pa; 接入工作气体, 调节工作压力为 50Pa, 待气流稳定后, 开启射频电源, 将射频电源功率调至规定功率, 同时将反射功率调至最小, 秒表计时, 达规定处理时间, 将功率调至 0, 放气, 打开真空室, 用自制 RFL 浸渍一定时间, 二段法干燥将帘线置于干燥器中待用。

1.3 H 抽出试样制备

胶料基本配方为:NR 90;SBR1502 10;炭黑 45;其它助剂 20.5。

先将 NR 薄通数次再与 SBR 在 Φ160 开炼机上共混,混炼均匀后按常规顺序加入其它配合剂。混炼胶用台湾产 U-CAN 硫化仪测定正硫化时间(T_{90}),按 GB/T2942 91 用 25t 平板硫化机硫化试样,停放 16h 后进行试样的修剪、测试。

1.4 H 抽出测试

按 GB/T2942 91,在日本岛津 AG-I 型电子拉力机上进行测试,上下夹持器的速度为 $100 \pm 5/\text{min}$,10 个试样为一组,计算平均值。

1.5 扫描电子显微镜(SEM)分析

纤维试样经过表面真空喷射镀金处理后用日本日立 S 550 型扫描电镜观察表面形态并照相。

2 结果与讨论

2.1 空气等离子体处理芳纶帘线对粘合性的研究(直接粘合)

将芳纶帘线经空气等离子体处理后立即与胶料粘合,考察等离子体处理对芳纶纤维与橡胶的粘合性能的影响。H 抽出测试结果如表 1 和图 3 所示。

表 1 空气等离子体处理对芳纶/橡胶粘合性能的影响
H 抽出力/($\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$)

处理时间 / min	处理功率/W				
	50	75	100	125	150
0	71	71	71	71	71
0.5	95.5	103.0	102.0	91.0	112.2
1.0	96.4	102.8	102.0	97.0	113.5
2.0	96.8	103.0	101.0	107.0	113.6
3.0	97.2	103.1	99.4	107.7	114.5
4.0	102.1	105.5	103.6	108.0	114.2
5.0	109.0	113.0	119.0	110.0	114.4
6.0	104.0	104.8	113.0	108.7	120.1
7.0	103.0	104.2	106.1	108.0	119.1
8.0	102.8	105.1	104.8	104.0	114.0
9.0	101.9	105.1	102.4	99.0	110.8

由表 1 和图 1 可以看出,同一功率条件下,随着处理时间的增加,H 抽出力均呈上升趋势,达到最高 H 抽出力后又呈现下降趋势,均有一最佳处理时间。从图 1 还可以看出,随着处理功率的增加,H 抽出力有增加趋势,H 抽出力由未处理的 $71\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$,最高可达到 $120.1\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。H 抽出力随等离子体处理时间的变化是因为空气等离子体中大量的活性粒子作用于芳纶帘线表面,在

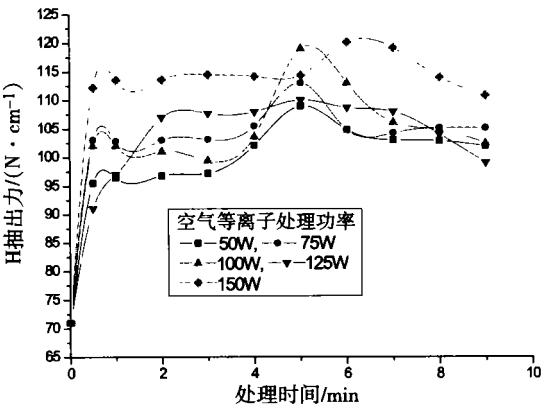


图 1 空气等离子体处理(直接粘合)对粘合性能的影响
纤维表面反应产生一些活性基团如 COOH 、 $-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}$ 等等,这些极性基团的引入有利于粘合性的提高。随着处理时间的增加,纤维表面由高度结晶态转变成了部分非晶态,刻蚀作用表现出主导作用,使部分反应产生的非晶部分以及含有活性基团的表面被刻蚀,显露芳纶纤维的本体结构,表现出粘合能力下降。扫描电镜显示,芳纶纤维表面由未处理的表面光滑均匀变成表面凹凸不平,出现许多的沟槽,这为与橡胶的粘合提供了机械联结点;空气等离子体处理还可以引入一些活性基团,也提高了帘线与橡胶的静电、化学键等合作用,故等离子体处理芳纶纤维可在一定程度上提高其与橡胶的粘合性。

2.2 空气等离子体处理结合浸胶工艺对芳纶帘线粘合性能的研究

将芳纶帘线经空气等离子体处理后立即用自制 RFL 浸渍液进行浸胶处理,二段法干燥,以考察两者结合对芳纶帘线与橡胶粘合性能的影响。

表 2 空气等离子体处理结合浸胶工艺对芳纶帘线粘合性能的影响
H 抽出力/($\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$)

处理时间 / min	处理功率/W				
	50	75	100	125	150
0	71	71	71	71	71
0.5	154.9	168.4	144.1	142.1	132.6
1	152.7	167.6	150	146.7	136.4
2	151.5	168.5	157	152.8	146.3
3	154.6	166.9	162.6	155	157.3
4	172.1	175.7	167.5	157.3	172.4
5	232.2	198.1	172.2	158.2	194.5
6	166.4	169.2	176	160	170.8
7	146	159.6	167	165	162.2
8	144.4	160	164	163.8	156.2
9	146.3	159	164	159.8	154.3

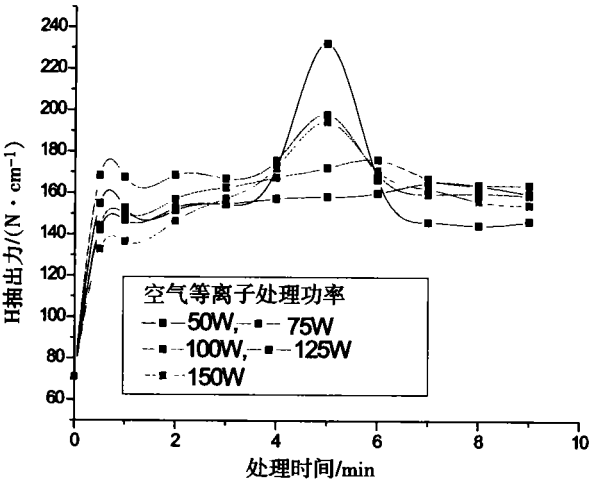


图 2 空气等离子体处理结合浸胶工艺对 H 抽出力的影响

由表 2 和图 2 可以看出, 芳纶帘线经等离子体处理结合浸胶工艺, 芳纶帘线与胶料的粘合性均有大幅度提高。同一功率条件下, H 抽出力的变化与等离子体处理直接粘合的情形相似, 亦有一最佳处理时间, 也是呈现先升高, 后下降的变化规律。这也是与等等离子体处理使纤维表面的

活性基团的变化以及刻蚀的作用有关。但不同处理功率对 H 抽出力的影响却与前者变化有很多的不同。

具体地说, 空气等离子体的处理功率为 50W 时, 在 0.5~3min 内, 随着处理时间的增加, 芳纶帘线/橡胶粘合体系的 H 抽出力变化不太大, 表现出一个相对稳定的 H 抽出力, 但比未处理帘线以及空气等离子体处理帘线与胶料直接粘合具有大幅度的提高, 提高幅度分别达 67.8%, 22%; 在 3~5min 内, 随着处理时间的增加, 芳纶帘线/橡胶粘合体系的 H 抽出力急剧上升, 最高可达 232.2N · cm⁻¹。比未处理芳纶帘线与橡胶的粘合力提高 155%, 较空气等离子体处理与胶料直接粘合提高 86%。在空气等离子体处理时间从 5~9min 范围内, 芳纶帘线/橡胶粘合体系的 H 抽出力又呈现急剧下降趋势, 甚至比前面短时间处理的 H 抽出力还要低。

2.3 空气等离子体处理对芳纶纤维表面形态的影响

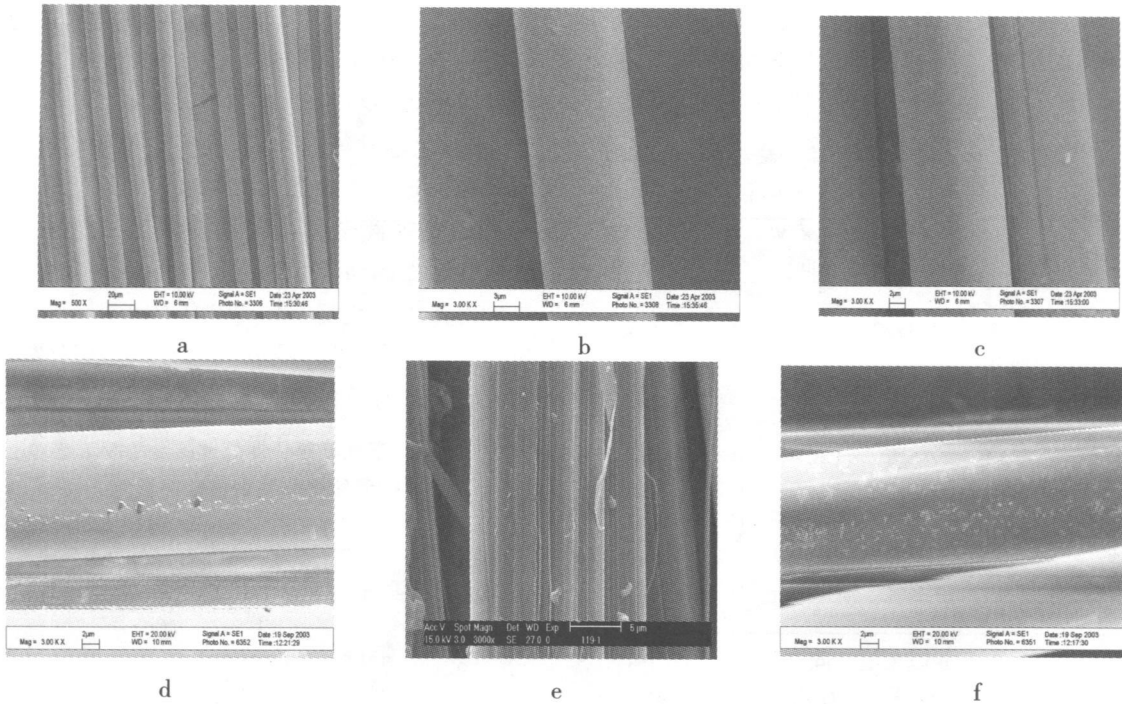


图 3 等离子体处理对芳纶纤维表面形态的影响

图 3 中 a、b、c、d、e、f 为空气等离子体在 50W, 处理时间分别为: 0、0.1、3、5、7min 的扫描电镜图。从图 a、b 可以看出, 未处理芳纶纤维表面光滑、平坦, 而 c、d、e、f 逐渐显现纤维表面被刻

蚀的痕迹, 且随着等离子体处理时间的增加, 芳纶纤维表面刻蚀程度加深, 出现较多的被刻蚀条纹或沟槽, 且刻蚀条纹加深, 表面变得粗糙, 尤其是空气等离子体处理 5min 时, 表面变得最为粗糙,

当过了此最佳点后,但随着处理时间的增加,芳纶纤维表面反而变得平滑。

芳纶帘线表面经等离子体处理后,表面的粗糙度变化与 H 抽出力变化结果相符合。芳纶纤维表面粗糙度的增加为胶乳或胶料向芳纶纤维内部渗透、扩散提供了一定的物理条件,故经等离子体处理后,芳纶帘线与胶料粘合的 H 抽出力有较大的提高。仅从帘线表面形貌状态来说,等离子体处理可增加芳纶纤维表面的粗糙度,纤维表面积加大,增加了纤维表面对 RFL 或胶料的物理吸附量,增加纤维与 RFL 或胶料间的钩锚效应,进而使芳纶纤维与胶料基体的粘合性能得到显著改善。更为重要的是,空气等离子体处理可在芳纶纤维表面引入一些活性基团如 C=O、COOH、-OH、NH₂、NH 等,这些基团在高温下与 RFL 胶乳反应,形成了强有力的化学键,特别是 RFL 胶乳层中的丁苯吡链段在硫化时与胶料反应以及共硫化的作用,极大地提升了芳纶帘线与橡胶的粘合性能。但如前所述,处理时间或处理功率过大,等离子体的刻蚀会由非晶区向结晶区发展,进而对结晶区进行刻蚀,甚至先前产生的沟槽或引入的极性基团也被刻蚀掉,使纤维表面显露出其本体的结构而表现出其表面惰性的特点,由于晶区晶格的作用晶区的大分子与胶料或胶乳层的相互扩散能力较非晶区的大分子差,粘合性有所下降。

在空气等离子体气氛中含有大量的活性粒子如 O₂、O、O⁻、O⁺、N⁺、N⁻、N 以及电子、光子等活性粒子,在这些粒子的作用下,芳纶纤维表面发生了复杂的化学和物理变化。其中较为突出的现象为对纤维表面的刻蚀作用,反应产生的活性基团表现出粘合性增加,而表面刻蚀使本体结构暴露而呈现芳纶纤维粘合惰性,两者是一个竞争的过程。当表面反应产生活性基团为主要作用时,粘合性增加,当表面刻蚀为主导作用时,粘合性能下降,有一个动态平衡的问题。综合考察空气等离子体处理的功率、时间对粘合性影响以处理为功率 50W、处理时间为 5min 为最佳处理条件, H 抽出力可从未处理的 71N·cm⁻¹ 提高到 232 N·cm⁻¹,提高了 227%,比工业二浴法或多浴法制备的芳纶帘线的 H 抽出力 156N·cm⁻¹ 提高 48%以上。该法工艺简单、操作方便、处理速度快、效果好,具有很好的工业应用前景。

3 结论

由上述空气等离子体对芳纶帘线表面的处理结合浸胶工艺对其粘合性能的研究说明:在浸胶工艺条件一定的条件下,空气等离子体等离子体处理在功率为 50W,工作气压 50Pa,处理时间为 5min 时,可获得最好的粘合性能, H 抽出力可达 232. 2N·cm⁻¹。

参考文献:略

橡胶用新型 Vanox I 抗氧化剂问世

据 R. T. Vanderbilt 公司报道, Vanox I (一种聚合受阻苯酚)是一种活性非常高,持续时间长的抗氧化剂,具有非污染性和不褪色特点,特别适用于顺丁橡胶和 IR 橡胶胶料的防护。据说, Vanox I 能有效地改善不同类型弹性体轮胎胶料的耐热性。

在 100℃和 121℃下热老化后的物理性能保持率高。与用于无污染的黑色 SBR 丁苯橡胶胶料中的 Vanox MBPC[2, 2 亚甲基双(6 叔丁基对甲苯酚)] 相比, Vanox I 提高了初始性能保持率。

刘 兰

新的分散度测试法

哥伦比亚化学品公司正在研究一种新方法——干涉显微技术,使用一台 Zygo 仪来表征填料在橡胶中的分散效应。

该方法的优点是采用了现代化的技术,可以提供快速、精确的测试结果,且为非接触式测试法。

测试分散度是很有价值的,因为改善聚合物中配合剂的分散性可以带来更好的物理性能。如果能够做出快速精确的分散度测试,则可有效地改善胶料的加工性能,且可以节能。

该方法采用刀片在橡胶上切出切口,利用光学原理检查橡胶切口,并测定其三维表面粗糙度,而该粗糙度与炭黑分散度是有相关性的,从而可以测得分散度值。

谢 立