

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(一)

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)

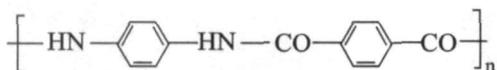
摘要: 从物理改性和化学改性两个方面综述了目前芳纶常规表面改性方法, 并分析了这些表面改性方法原理、现状和优缺点; 另外详细阐述了把改性后的芳纶用在胶管、胶带、输送带、传动带、轮胎以及其它常见橡胶制品中, 通过试验数据说明了改性后的芳纶能显著提高橡胶制品多方面的性能。并预示了随着对芳纶纤维应用研究的深入, 芳纶表面改性及其在橡胶制品中广阔的应用前景。

关键词: 芳纶; 表面改性; 橡胶制品

芳纶是一种轻质的增强材料, 具有无机纤维的物理性能和有机纤维的加工性能, 其密度与聚酯纤维接近, 强度是聚酯纤维的两倍, 玻璃纤维的3倍, 钢丝的6倍, 模量远大于玻璃纤维和钢丝, 还具有极好的耐热、耐腐蚀、耐疲劳性能和尺寸稳定性, 是橡胶基复合材料理想的骨架材料。几年前, 芳纶在国内纤维骨架材料行业就开始受到瞩目, 当之无愧地成为高性能纤维的代名词。人们曾经以为芳纶能够在一定范围内带来骨架材料的更新换代。时隔几年, 再次冷静地观察芳纶在骨架材料领域的应用, 并未取得很大的进展。究其根源, 价格及技术因素固然是重要原因, 但纵观国内外对芳纶的认识和应用方面存在的差距, 也不难发现其中的缘由。不妨让我们再次走进已经浮出水面的芳纶世界, 感受芳纶橡胶骨架材料卓越的技术魅力。

1 芳纶概述

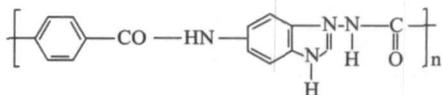
芳纶首先由美国杜邦公司(Dupont)1968年开始研制, 1972年开始正式生产, 商品名为Aramid, 牌号为Kevlar。Kevlar是全对位芳香聚酰胺, 即聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)。其结构式为:



聚合物大分子的主链由芳香环和酰胺键构成, 且其中至少85%的酰胺键直接键合在芳香环上, 每个重复单元的酰胺基中的氮原子和羰基均

直接与芳香环中的碳原子相连, 并且置换其中的一个氢原子的聚合物称为芳香聚酰胺树脂, 由它纺成的纤维总称为芳香聚酰胺纤维, 我国定名为芳纶。从上述结构中可知, Kevlar分子有很高的定向性, 在分子链方向结合很强, 刚性分子直链结构, 分子堆砌密度大, 因此Kevlar表现出很高的抗拉强度和抗拉模量, 是一种很理想的增强材料。

继美国杜邦公司开发Kevlar之后, 荷兰Akzo Nobel公司开发的Twaron、俄罗斯的Terlon等相继投入市场。我国于1980年代中期研制此纤维, 定名为芳纶1414。俄罗斯在开发了PPTA结构芳纶后, 又研制了带有含氮杂环结构的芳纶, 其杂环直接接在分子链上, 商品名为CVM和Armoc。一般认为, CVM是在原PPTA的基础上引入对亚苯基苯并咪唑类杂环二胺, 经过低温缩聚而成的三元共聚芳酰胺体系。其可能结构为:

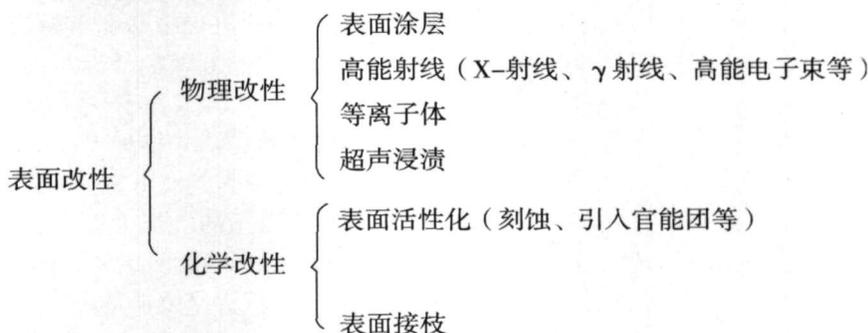


Armoc是目前报道的性能最好的芳纶, 是Terlon和CVM按一定比例混合纺丝而得到的一种有机纤维。芳纶F12是目前已实现工业化生产并得到工程应用的性能最好的有机纤维, 它的强度、模量和延伸率均优于美国杜邦公司生产的Kevlar 49。F12的化学结构与Kevlar 49的不同, 它不仅含有Kevlar的全芳香族聚酰胺结构, 且含有一定比例的非晶态氮杂环聚酰胺, 即F12

是一种兼具非晶态及晶态的混合过渡结构,这是导致 F 12 与 Kevlar 49 力学性能不同的本质原因。自从该纤维引入我国以后,许多研究人员对其进行了大量的研究,其中包括纤维组成分析、纤维本体性能分析、纤维表面处理及纤维复合材料基本力学性能研究等。

2 芳纶表面改性

芳纶表面缺少化学活性基团,表面浸润性也较差,纤维表面光滑,致使其复合材料界面粘结较弱。从芳纶的结构可知,它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,但没有无定形区,是刚性分子,分子对称性高,定向程度和结晶度高,因此横向分子间作用力变弱;分子结构中存在大量的芳香环,不易移动,分子链段自由旋转受到阻碍。因而分子间的氢键很弱,横向强度低使得在压缩及剪切力作用下容易产生断裂。



2.2.1 物理改性

2.2.1.1 表面涂层法

表面涂层法是在纤维表面涂上柔性树脂,然后与树脂基体复合。该涂层可以钝化裂纹的扩展,增大纤维的拔出长度,从而增加材料的抗破坏能,进而提高材料的力学性能。这类涂层主要是改善材料的韧性,同时提高材料的耐湿热老化性能。目前用于芳纶的涂层主要是饱和与不饱和脂肪族酯类,有 SVF 200 硅烷、Estapol 7008 聚氨酯等。对于提高芳纶/环氧复合材料韧性来说,Estapol 7008 涂层是很有效的,因为这种涂层在提高材料韧性的同时,不会使材料的抗拉强度降低。

2.2.1.2 γ 射线辐射

近年来,应用高能射线(X 射线、γ 射线和高能电子束)辐射来改性聚合物的研究越来越多。射线辐射接枝的反应机理是:辐射引发大分子链

又由于分子链段中庞大苯环的位阻作用,酰胺基团较难与其它原子或基团发生反应,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降低或增加一定数量的活性基团,如 -COOH、-OH、C=O 和 -NH₂ 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界面剪切强度和剥离强度。因此,为了充分发挥芳纶优异的力学性能,必须对其进行改性。

2.2 芳纶表面改性方法

目前,针对芳纶进行的表面改性技术,主要集中在利用化学反应改善纤维表面组成和结构,或是借助物理作用提高纤维与基体树脂之间的浸润性。芳纶的表面处理技术大体上可以分为物理改性和化学改性,其常用改性分类如下所示。

降解生成自由基,而参与接枝的单体同时受辐照引发,与大分子链上的自由基发生反应;或者是将已产生活性自由基的芳纶与单体接触,引起接枝反应,然后再进行去除表面降解残余物和单体、使多余的自由基钝化等后处理。

γ 射线辐射处理纤维主要发生两种作用:一种是辐射交联,利用 γ 射线辐射交联引发光化学自由基反应,使纤维的皮层和芯层之间发生交联反应,提高纤维的横向拉伸强度;另一种是辐射接枝,利用 γ 射线促进芳纶与表面涂覆物发生自由基反应,增加纤维表面极性基团的数量,从而提高芳纶和树脂的润湿性和粘附性,改善界面状况。

从目前的文献报道来看,仅前苏联采用了 γ 射线辐射技术对芳纶表面进行改性处理,国内哈尔滨工业大学对该技术也进行了跟踪研究。另外邱军等人针对芳纶纤维横向拉伸性能较差的特点,利用一定剂量的 γ 射线对芳纶 Apmoc 纤维的

表面及内部进行处理,发现 Apmoc 微纤之间发生了辐照交联反应,结构发生了变化,复丝拉伸强度随辐照剂量的增大,先逐渐增大后减小,较未辐照 Apmoc 增强复合材料的横向拉伸强度提高 16.1%,此方法具有常温处理、操作简便和可连续生产的特点。

2.2.1.3 等离子体处理

国际上许多研究人员对等离子体技术进行了深入的研究,发现等离子体在适当条件(处理时间、功率和处理气氛)下能够在芳纶表面上引入极性官能团,增大纤维比表面积,增加表面能,提高润湿能力,从而改善芳纶增强复合材料的粘附强度,改善界面。

等离子体是物质在外电场作用下,由电化学放电、高频电磁振荡、高能辐射等方法产生的电中性电离气体。从化学角度来看,等离子体空间含有大量的反应活性中心,可以对所有的聚合物表面进行改性。通过 Plasma 化学反应,可产生以下作用:

1. 对高聚物表面进行刻蚀,去除弱边界层;
2. 粗化高聚物表面;
3. 在 Plasma 中通过表面反应在高聚物表面引入特定的官能团,改善其表面的极性;
4. 在高聚物的表面形成交联层,使弱表面增强;
5. 在 Plasma 处理气氛中加入可聚合性有机单体,利用 Plasma 聚合法在材料表面被覆聚合膜。

Brown J R 等人在研究等离子体对芳纶的处理及其复合材料性能影响的过程中,发现在氧气、氮气气氛中的等离子体改性,主要是通过增加纤维表面的表面极性,改善纤维的润湿性,使芳纶复合材料的力学强度能得到较大幅度的提高。

JancaJ 等人用氮气和干燥空气对聚酯和芳纶纤维进行等离子体处理分两步进行:第一步是用等离子体除去纤维表面的防护油层;第二步是用氮气和干燥空气对聚酯或芳纶纤维进行等离子体处理,这才是真正意义上的纤维表面改性。该方法有效地提高了复合帘线与橡胶的粘合强度。

ShijianL 等人用等离子体聚合工艺将单体吡咯或乙炔在芳纶帘线或纤维的表面进行等离子体聚合,产生 100~200nm 的薄膜,橡胶与等离子体聚合膜之间的互穿网络作用显著提高了芳纶纤维

与橡胶之间的剥离强度。

Wang X 等人在研究芳纶/环氧微复合材料的破坏行为时,采用等离子体处理芳纶表面后,与丙烯酸单体反应进行液相接枝聚合反应,并且通过单丝拔出实验发现,芳纶表面接枝的聚丙烯酸乙基丙烯酸酯共聚物不但可以提高界面的粘接性能,而且还能起到保护芳纶防止断裂的作用。作者在随后的研究中发现,等离子体接枝后的芳纶的 G_i 得到提高,从未处理的 $36 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ 提高到 $55 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。Zhang C X 等人的研究也证明了上述结论。

Shaker M 等人采用等离子体在芳纶表面接枝烯丙基时发现,在最佳等离子体作用参数处理下,可以在不损伤纤维力学性能的前提下,在芳纶增强复合材料的界面引入能量吸收层,提高了界面的粘附强度。一些研究人员将经等离子体处理的芳纶立即涂上聚碳酸酯熔融液,在纤维表面形成一层涂层,起到保护纤维及提高界面强度的作用。WangQ 等人采用了一种新型技术处理 Kevlar,先用氧气等离子体处理纤维,然后与 TiCl_4 反应,以 Ziegler Natta 引发剂,以 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 为助催化剂,在乙烯的己烷溶液中引发乙烯在纤维表面的催化聚合,改性后的 Kevlar 增强复合材料的力学性能得到大幅度提高。

2.2.1.4 超声浸渍

超声浸渍技术是处理芳纶增强复合材料界面的一种改性技术。俄罗斯首先对超声浸渍改性技术进行了研究,指出超声浸渍技术主要是利用超声在液体中引起气泡破裂时产生的高温、高压及局部激波作用引起纤维的变化。超声对胶液及复合材料主要产生两方面的作用,一是作用于胶液,有利于提高胶的活性,改善加工特性;二是作用于经过胶液润湿的纤维上,利用超声的空化作用可以对纤维表面的污物进行破坏和清洗,并使纤维表面浸胶均匀,进而改善树脂沿界面分布不均匀的状况以降低界面缺陷程度,提高复合材料的性能。

在芳纶增强复合材料制备过程中,超声主要是通过降低树脂体系的粘度和表面张力,增加其对芳纶的浸润性,并且利用超声空化作用产生的高压强迫树脂浸渍芳纶,可以显著的改善两者的浸润性,使其初始浸润速度提高 90% 以上,同时

芳纶复合材料的力学性能得到了较大的提高。

刘丽等采用超声波强迫浸润技术处理环氧树脂体系,使基质内产生空化效应,释放出巨大的空化能,降低了树脂体系的粘度和表面张力,也促进了树脂对芳纶纤维的浸润性和粘性。哈尔滨工业大学在应用超声进行芳纶表面处理方面进行了多年的研究,从纤维表面化学组成、树脂体系物理化学变化和界面特征,多角度的研究了超声对芳纶的在线处理,并在航天四院得到了实际应用。

2.2.2 化学改性

芳纶的化学改性方法是利用芳纶表面的苯环和酰胺键进行取代、加成、水解等化学反应。

2.2.2.1 苯环的取代反应

Penn 等人采用硝酸或硝酸铵对 Kevlar 29 进行硝化处理,引入硝基再将硝基还原成胺基。改性后的表面形貌和表面能并未发生变化,虽然纤维的抗拉强度略有降低,但硝化后 Kevlar 29 环氧复合材料的界面抗剪切强度则有了很大的提高。Penn 对硝化/还原后纤维表面的胺基进行了化学滴定分析,结果每 100 nm^2 纤维表面可引入 0.45 个胺基。R. Ben rashid 等人同时采用氯磺酸处理 Kevlar,通过纤维表面引入氯磺基,进一步转化为引入羟基、羧基、胺基等活性基团。

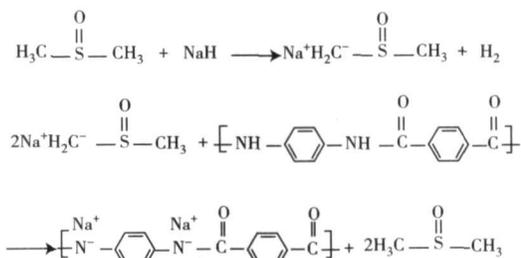
2.2.2.2 酰胺键的反应

酰胺键在酸碱的作用下可以发生水解反应,Chazi EG 发现室温下用 10% 的 NaOH 浸泡 Kevlar 或水煮 50 min,就可使纤维表面的酰胺键水

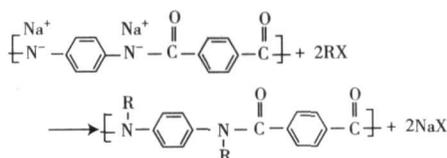
解,所生成的羟基和胺基的化学活性比苯环和酰胺键高,可进一步发生新的化学反应。Sviridenko I 等人采用聚乙烯醇水溶液中的生物酶使聚对苯并咪唑(PABI)纤维表面的酰胺键水解成羧基和胺基,其中胺基被生物酶所消耗,而溶液中含有大量羟基的聚乙烯醇则与羟基发生反应接枝到纤维表面。改性后的 PABI 纤维增强聚碳复合材料的界面抗剪切强度从 43.4 MPa 提高到 73.2 MPa。PABI 纤维增强聚碳酸复合材料的界面抗剪切强度从 45.2 MPa 提高到 73.9 MPa。

另一种基于酰胺键的反应是采用异氰酸酯与酰胺键上活泼氢发生接枝反应,在纤维表面引入高活性的异氰酸酯基团,再与水反应生成胺基。Penn 通过这条反应路线对 Kevlar/环氧复合材料的界面进行设计,利用改性后纤维表面的胺基与树脂的环氧基团发生化学反应,进而提高复合材料的界面性能。

在基于酰胺键的 Kevlar 纤维化学改性中,研究最为广泛的是 Na 金属反应。即采用二甲基亚砷的 Na 盐与酰胺键上的活泼氢反应阴阳离子时,这种阴阳离子既可与卤代烃发生反应,将具有特定结构的官能团接枝到纤维表面,又可作为阴离子引发剂引发阴离子聚合。雷渭媛等人就是采用该方法对 Kevlar 49 进行表面处理,发现经过这种方法处理后纤维/树脂的界面粘结强度有了较大程度的提高。该过程可用下列方程式表示:



反应方程式1 纤维表面活化反应



反应方程式2 纤维表面接枝反应

Ravichandran 对接枝改性前后 Kevlar 49 的表面张力进行了分析,发现丁烷和硅烷接枝后,纤维表面具有明显的憎水性;而二醇和环氧接枝后,纤维表面则具有亲水性。

SunanS 等人将 Kevlar pulp 用聚丙烯接枝马来酸酐 (PP g MA) 反应性相容剂处理,提高了 Kevlar 浆粕与聚合物基质的粘合强度,显著提高了复合材料的模量、拉伸强度和拉断伸长率。

雷渭媛等人将芳纶 Kevlar 49 表面接枝环氧化合物,发现其表面较未处理纤维粗糙,表面结构由 PPTA 变为 PPTA g Epoxide,失去了分子链的规整性和刚性,表层聚集态结构由结晶结构变为非晶结构,与聚合物基质的粘合性能显著提高。

宋月贤等人用不含有机溶剂的水溶性高活性改性环氧树脂 (SJR 2) 活化液和由预缩合间苯二酚 甲醛树脂 (SJR 1) 配制的 RFL 浸渍液处理芳纶帘线,获得了令人满意的粘合活化效果。

化学处理芳纶的效果比较显著,可以改善复合材料的韧性,提高材料的界面抗剪切强度。但是这种方法只能处理少量的纤维,且反应时间较长,不适合连续制备的复合材料使用;利用硝化还原、氯磺化反应等化学改性技术的反应速度太快,不易控制,难以保证化学反应仅在纤维表面发生,极易损伤纤维,使复合材料的抗拉强度降低。因此,化学改性芳纶只适用于复合材料的理论研究,很难在工业上实现连续化处理。(未完待续)

山东省单县化工有限公司 在新加坡成功上市

经过近 10 个月的紧张忙碌,山东省单县化工有限公司于近日在新加坡证券交易所主板成功上市,成为菏泽市第一家境外上市企业。上市企业名称为中国尚舜化工控股有限公司,此次上市共发行 1.2 亿股新股,共筹资 2.8 亿元人民币。

山东省单县化工有限公司是目前国内主要的橡胶助剂生产商之一,年产量 3.2 万 t,主要产品为橡胶促进剂、防老剂、防焦剂,主要用于生产橡胶制品如轮胎、胶带、胶管、胶鞋及电缆等,部分产品用于医药中间体。客户达 400 家,分布在世界各地,其中包括法国米其林、美国固特异及日本普利司通等全球知名轮胎企业。

在实现了资本运作的大手笔之后,公司计划进一步扩大生产规模,增加品种,力求在橡胶促进剂行业做大做强,同时公司会考虑与生产同类产品的公司采取某种形式的合作,并计划自行生产占生产成本比例较大的原材料,将产品链向前延伸,以达到降低成本的目的。 熬卫东

中国和印度 OTR 轮胎企业 下一个目标

南非 2008 轮胎展拟于 2008 年 3 月 4~6 日在南非桑顿会展中心举行。中国和印度多家

OTR 轮胎主要供应商或其展会代理商,如印度的阿波罗国际公司、Balkrishna 轮胎公司,中国的上海亚东展览服务公司、时风双星轮胎责任有限公司、青岛怡特国际贸易有限公司已经确认参展。

目前已经将中国和印度生产的 OTR 轮胎卖到南非的其他一些公司,如三角牌轮胎的出口代理商 CFP 轮胎公司、经销优质及银河牌轮胎的美国银河轮胎公司也将参加南非 2008 轮胎展。CFP 轮胎公司同时还是 Caterpillar 和 Bell 的 OE 轮胎供应商。

南非 2008 轮胎展主办方—ECI 国际公司认为,这是中印 OTR 轮胎有意扩大南非市场份额的信号。据南非 2008 轮胎展主办方介绍,中国、印度 OTR 轮胎企业对南非市场的影响日益增大。

邓海燕摘译

卡博特扩建天津炭黑工厂

美国卡博特公司近日宣布将扩建其在天津经济技术开发区的炭黑工厂。卡博特化学(天津)公司将投资约 6500 万美元,再建两条橡胶用炭黑生产线,使天津工厂的总装置能力达到 25 万 t。这项扩建工程将使该公司能满足中国市场日益增长的炭黑需求。该工程已经破土动工,预计在 2008 年底竣工投产,工艺流程中采用最先进的能源回收和环境保护技术。

目前,天津工厂现有的两条橡胶用炭黑线年生产能力为 11.5 万 t,已满负荷运转。 郭隽奎