

芳纶骨架材料的应用和进展

柳永杰, 马建伟

(青岛大学纺织服装学院, 山东 青岛 266071)

摘要: 简述芳纶骨架材料的性能特点、存在问题以及一些生产和应用进展。芳纶帘线具有耐高温、防火、耐化学腐蚀及高的力学性能和抗疲劳性, 同时还具有良好的抗辐射性能。芳纶的国产化才刚刚起步, 近年来国内加快了芳纶的生产和应用步伐。

关键词: 芳纶; 骨架材料; 轮胎

芳纶纤维 (英文为 Aramid fiber) 全称为聚对苯二甲酰对苯二胺纤维, 属芳香族聚酰胺纤维。与目前子午线轮胎常用的骨架材料钢丝、聚酯和锦纶帘线等相比, 芳纶帘线具有强度高、变形小、热收缩低、耐热和蠕变性小等优点, 优于其他各类帘线, 其抗张强度是钢丝帘线的 5~6 倍, 模量是钢丝帘线的 2 倍, 分解温度为 560 °C, 而密度仅为钢丝的 18%, 既具备合成纤维的弹性, 又具备钢丝的刚性, 已在航空、航天、国防、交通和通讯等领域获得广泛的应用。世界主要汽车轮胎生产商都在关注芳纶帘线在汽车轮胎中的应用, 特别是采用芳纶帘线取代钢丝等骨架材料生产超轻超薄的子午线轮胎, 对轮胎技术的进步和开发绿色环保轮胎具有重要意义。

20 世纪 60 年代, 美国杜邦公司成功开发出芳纶纤维并率先产业化, 目前荷兰阿克苏公司、日本帝人公司和俄罗斯相关企业等都有产品出售。由于性能优异且价格不断下降, 芳纶纤维在国外已由军用战略物资逐步过渡到民用一般物资, 产品也由最初的长丝发展到现在的短纤维、浆粕等, 牌号越来越多, 专用性越来越强, 应用领域主要是防弹衣、头盔、航空航天材料、高档体育用品、线缆护套、赛车轮胎、传动带等。

有关资料表明, 芳纶帘线用于轿车子午线轮胎带束层, 可使轮胎滚动阻力降低 5%~7%; 用于载重轮胎, 可使胎体质量减小 3~5 kg, 节油提高 1.25%; 用于航空轮胎带束层, 可获得优异的耐磨性能; 用于工程机械轮胎, 可获得良好的抗切

割性能。在胶管应用方面, 与钢丝、锦纶、聚酯和人造丝等材料相比, 用芳纶帘线作骨架材料的胶管在耐高压、高温和苛刻工作环境中表现更佳。

1 芳纶帘线性能优势及不足

1.1 优势

芳纶帘线凭借其优异的使用性能, 在某些领域大有取代锦纶、聚酯和钢丝的可能, 其消费量正以极其迅猛的速度增长。与锦纶、聚酯和钢丝等帘线相比, 芳纶帘线具有以下优异性能。

1. 力学性能: 芳纶纤维有很高的强力和模量, 其强度为钢丝的 3 倍, 为强度较高的聚酯工业丝的 4 倍, 其初始模量为聚酯工业丝的 4~10 倍, 聚酰胺纤维的 10 倍以上。相比于其他纤维帘线, 芳纶帘线的强度随着断裂伸长率增大而急剧增加。

2. 耐热性能: 芳纶纤维在温度高达 200 °C 的情况下能保持很高的强力和模量; 人造丝的强力和模量随温度升高变化不大; 而锦纶和聚酯帘线的强力和模量均随温度的升高而下降。聚酯在水分和配合剂中胺基的作用下会加速降解。在较高的温度 (如 170~180 °C) 和湿气作用下, 锦纶结构会产生取消定向现象。

3. 耐化学腐蚀性能: 钢丝帘线的耐化学腐蚀性能较差, 而芳纶帘线克服了此缺点, 具有优良的耐化学腐蚀性能。

4. 耐磨性能: 与人造丝帘线和玻璃纤维帘线相比, 芳纶帘线、锦纶帘线和聚酯帘线都具有较好的耐磨性能。

综上所述,芳纶帘线具有耐高温、防火、耐化学腐蚀以及力学性能高和抗疲劳性好的特点,同时还具有良好的抗辐射性能。表 1列出了几种芳纶帘线产品的性能指标。

表 1 几种芳纶帘线产品的性能指标

商品名	密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	抗拉强度 / GPa	抗拉模量 / GPa	断裂伸长 率 /%
Kevlar 29	1.44	2.90	72	3.6
Kevlar 49	1.45	2.80	130	2.4
Kevlar 149	1.47	2.30	144	1.5
Nomex	1.57	0.34	6	31
Twaron	1.44~1.45	2.80	80~125	2.0~3.3
Technom	1.39	3.40	72	4.6
芳纶 1414	1.43	2.98	103	2.7

芳纶轻型载重子午线轮胎在超负荷 50%状态下行驶 120 h未损坏(部优产品为 77 h),按 8 层级条件进行强度试验,达到规定破坏能的 126%;行驶里程 7.6 万 km,花纹尚余 5~6 mm,且轮胎完整无损;由于实现轻量化,节油明显,100 km油耗比斜交轮胎节约 11.26%;耐久性试验达 120 h轮胎未损坏(国标为 34 h),高速性能达每小时 220~240 km(国标为每小时 170 km),用芳纶骨架材料制造的大型工程机械轮胎,抗刺扎性提高,平均里程提高 0.2~0.7 万 km。

1.2 不足之处

虽然芳纶纤维及其骨架材料性能优异,但在应用中仍存在问题,主要有以下几个方面。

1. 价格较高。尽管目前芳纶价格已比最初降低了 50%,但进口芳纶价格仍在每千克 30 美元左右,相对于其它材料价格较高。

2. 粘合性能较差。芳纶骨架材料应用在橡胶制品中,粘合是一个比较突出的问题,配方、工艺和设备都要进行必要的调整。芳纶是由高度取向结晶微区组成的材料,没有无定形区,并且分子链段中庞大苯环的位阻作用使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较差,必须进行处理,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。

3. 与钢丝帘线相比,芳纶帘线的可压缩性较高,导热性能差,从而导致复合材料生热高。尽管芳纶帘线强度比钢丝帘线高,但其弯曲刚性却比

钢丝帘线低得多,如用于轮胎会造成径向刚性和弯曲刚性低,影响轮胎整体性能。

2 芳纶骨架材料的进展

2.1 我国芳纶产业的生产进展

在我国,芳纶骨架材料的使用尚处于起步阶段,特别是在民用方面,如轮胎,传动带,高温、高压、耐腐蚀胶管和高强度折叠油箱等使用的对位芳香族聚酰胺骨架材料年用量估计超过 50 t。近年来,我国的芳纶需求量急剧增加,导致进口量大幅上升,2000年以来进口的芳纶已超过 200 t。由于芳纶纤维在我国的发展起步较晚以及国外公司对核心技术的封锁垄断等原因,目前我国芳纶纤维的技术水平、产品档次及生产能力都与国外发达国家存在着一定的差距。如由于资源和产品品质等方面的原因,目前我国每年仍需进口一定数量的同步带用芳纶浸胶线绳。

进入 21 世纪以来,国内开始重视发展芳纶骨架材料,加快了芳纶的生产步伐。其实早在 20 世纪 90 年代,晨光化工研究院就建成了年产 50 t 对位芳纶长丝的小试装置并掌握了该规模芳纶纺丝技术,2001 年,该院借助金路集团的民间资本,组建了晨光金路科技有限公司,分三期累计投资近 4 亿元在四川兴建年产 1 000 t 芳纶长丝的生产线,并最终完成芳纶尖端系列产品的开发,目前工程进展顺利。上海合成纤维研究所、东华大学化学纤维研究所和沈阳市红星密封材料厂等单位研制和生产的对位芳纶性能已接近国际水平。广东新会新艳股份有限公司年产 200 t 间位芳纶 1313 的生产线已建成投产,目前年生产能力已扩大到 800 t,产品以常规本白短纤维为主。2003 年 3 月,山东烟台氨纶股份有限公司从哈萨克斯坦引进技术软件,建设了具有自主知识产权的年产 500 t 芳纶 1313 中试生产线,目前年生产能力已扩大到 2 800 t,最近,该公司的芳纶 1313 长丝中试生产线也已投产,正在研发的芳纶 1414 也已建设了中试生产线。该公司计划到 2008 年使芳纶的生产能力达到年产 6 000 t 芳纶 1313 和 3 000 t 芳纶 1414 的规模。福建惠安计划建设年产 500 t 芳纶 1313 装置,连云港奥神集团计划建设芳纶纤维项目。河北硅谷化工公司年产 1 000 t 芳纶 II、

成都市金蚂蚁特种纸公司年产 200 万条的生产线等都已经完成设备安装。浙江省普瑞科技公司承担的芳纶纸研究项目已通过验收,杭州富阳特种纸业公司也在开发芳纶纸。

我国对芳纶聚合体制备技术的研究也获得了重大突破。2007年3月,中国纺织工业协会在江苏省常熟市召开了年产 100 万对位芳纶聚合体制备中试研究项目鉴定会。鉴定组认为,聚合和溶剂回收工艺技术及装备具有独创性、先进性,总体技术达到了国际先进水平。该技术具有完整的自主知识产权,共申请国家发明专利 10 项,其中已授权 5 项。还将进一步优化工艺和装备,稳定产品质量,争取早日实现年产 1 000 ~ 2 000 万条的产业化规模生产。

在应用方面,芳纶骨架材料在工程机械轮胎和同步带中应用技术的开发已被列为我国“十五”计划橡胶工业重大研究和产业化课题。

2.2 芳纶骨架材料的新应用

华南理工大学、万汇一方科技发展有限公司和海南橡胶轮胎有限公司、桦林佳通轮胎股份有限公司等联合攻关,在前期芳纶帘线基本性能研究的基础上,对芳纶帘线结构的选择、芳纶与橡胶复合材料力学性能和粘合体系、芳纶材料浸渍工艺、压延工艺、成型工艺进行了研究,开发出质量小、耗油少、滚动阻力低、耐磨性能好、使用寿命长的新型绿色环保轮胎。并已实现就地产业化,形成了年产 100 万条和 150 万条两条绿色环保轮胎生产线。研究中创造性地采用了几项技术,使生产出的轮胎具有卓越的性能:(1)通过对芳纶帘线的超声波处理和等离子体处理,粘合强度达到 $232 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-1}$,比未处理浸胶帘线的粘合强度 $114 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-1}$ 提高了 1 倍,比目前市场上浸胶帘线的粘合强度 $151 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-1}$ 提高了 54%,效果显著;(2)开发了低滚动阻力胎面胶配方,生胶以充油 SBR 为主,并用少量 BR 补强体系采用炭黑与白炭黑并用体系;(3)对补强体系、粘合体系、硫化体系和防老化体系进行了调整。经实际轮胎试制,工艺顺利通过,性能达到相关要求,轮胎滚动阻力达到了国际先进轮胎公司同规格轮胎的水平。试制轮胎的质量减少 10%,滚动阻力降低 20% 以上。油耗降低,有助于减少废气排放量,改

善环境。在能源制约国民经济发展的严峻形势下,此项结果显得尤为重要。

“芳纶化+子午化”成为航空轮胎的发展方向。近年来,在世界航空产品领域,投资已战略性转移到航空子午线轮胎的研发项目或制造项目。在 2005 年交付使用的新飞机中,有 60% 配套使用子午线轮胎,而 2003 年仅有 49%。越来越多的航空轮胎选用米其林研发的 NGZ 轮胎。NGZ 轮胎具有如下特点:(1)采用芳纶纤维作骨架材料,辅以改进骨架层结构,使轮胎膨胀率只有 3%,故称“近零膨胀”,而且质量比同规格斜交轮胎减少 20%;(2)轮胎爆破后形成的碎块体积较小,平均质量不到 0.067 kg;(3)抗外物致损性能非常好。在承受协和飞机工作负荷(约 23 吨)的条件下,NGZ 轮胎和用作对比的斜交轮胎分别以低速(时速 20 km/h)和高速(时速 324 km/h 和 382 km/h)碾过 30 mm 长锐利钢刃。NGZ 轮胎无漏气和掉屑;而斜交轮胎爆破,无法继续试验。

3 结语

芳纶骨架材料在橡胶中的应用是“十五”橡胶行业发展规划的重大研究和产业化成果。由于芳纶材料强度高,综合性能优良,同时以芳纶材料作为骨架材料的绿色环保轮胎具有保护环境、节约油耗等重大意义,其社会、经济效益十分显著。目前芳纶已被列入国家鼓励发展的高新技术产品目录之中。作为新一代橡胶用骨架材料,芳纶材料具有美好光明的发展前景。

参考文献:略

益阳橡胶机夺得开门红

2008 年 1 月中旬以来,湖南遭受 50 年来最为严重的冰冻灾害,面对交通受阻、电力受限等种种困难,益阳橡胶塑料机械集团有限公司全体员工众志成城与天灾抗争的同时,确保生产任务的完成,特别是出口产品的按时发货,夺得 1 月开门红。全月销售密炼机、硫化机等主导产品 37 台,完成销售产值 6 895 万元,比去年同期上升 63.78%;出口交货值 1 359 万元,同比上升 202.67%。李中宏