

改性芳纶纤维在高性能橡胶复合材料制备中的应用

赵志平 巩相君 吴耀琴 孙昌梅 张 盈

(鲁东大学 化学与材料科学学院 山东 烟台 264039)

摘要: 弹性高、耐磨性强、耐寒、气密性良好且价廉的橡胶是重要的战略性物资,在社会经济发展中不可替代。而单一的橡胶应用有限,受热易老化,实用价值低。芳纶纤维因出色的力学性能、质轻阻燃等优异特性成为橡胶制品的优良骨架填料。但芳纶纤维表面光滑、化学反应活性位点少,导致其与橡胶基体之间的界面粘结力较弱,从而影响了其应用于橡胶制品的综合性能。因此,对芳纶纤维进行良好地改性以增强与橡胶间的亲和性,成为制备芳纶-橡胶复合材料的关键。本文对增强芳纶和橡胶粘附性的研究以及改性芳纶纤维增强橡胶复合材料在密封橡胶、抗冲击橡胶、橡胶阻尼材料等的应用进行了综述,并对未来芳纶增强橡胶的发展作了简单的展望。

关键词: 改性芳纶; 橡胶; 复合材料; 粘附性

中图分类号: O631.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-8020(2023)03-0264-09

人类需求与科技发展相互促进,随着使用环境的日益复杂,人们对各种材料的要求也愈来愈高。其中,塑料、纤维和橡胶等高分子材料凭借质轻、易加工等特性在各行各业已被广泛应用^[1-2]。橡胶是具有可逆形变的一类高弹性高分子材料,分为天然橡胶与合成橡胶^[3]。利用橡胶制备多功能新材料是目前重要的研究方向。橡胶的内聚能和模量低^[4],需通过填充如二氧化硅^[5]、石墨烯^[6]、微晶纤维素^[7]、纤维素纳米晶^[8]等补强材料以提高其模量和综合性能,使之获得更高的实用价值^[9]。

20世纪60年代末,美国研发了一种新型高分子材料——芳纶。芳纶全称“芳香族聚酰胺”,最初作为航天材料和战略物资;直至20世纪90年代,才作为高新材料引入民用领域。按照分子结构的不同,芳纶可分为对位芳纶(PPTA)和间位芳纶两类。PPTA分子链呈直线状排列,间位芳纶分子链则呈锯齿状排列。PPTA分子链段高度规整,具有高强、高模、耐热、耐化学品腐蚀、低蠕变性等优异性能(如表1所示)^[10],其韧性、强度和模量分别是钢丝的2.5、5和3倍,而重量仅

为钢丝的1/5左右^[11]。另外,对位芳纶热稳定性优异,可在-196~204℃连续使用,高温下也能保持一定的强度,短暂暴露在300℃下强度几乎没有损失。

表1 PPTA的主要性能^[10]
Tab. 1 Main properties of PPTA fiber^[10]

性能	指标
密度/(g·cm ⁻³)	1.22
撕裂强度/(cN·dtex ⁻¹)	18~25
断裂伸长率/%	2.0~4.5
弹性模量/GPa	70~130
回潮率/%	4±2
分解温度/℃	>500
线性热膨胀系数(10 ⁻⁶ ·K ⁻¹)	-3.5
极限氧指数/%	≥29
热空气收缩率(190℃,15min)/%	≤0.02
蠕变性能(8.83cN·tex ⁻¹ ,24℃,0.5~30min长度变化)/%	<0.03

自20世纪70年代美国首次申请芳纶纤维增强橡胶复合材料的专利,研究的热潮就未曾间断。由芳纶纤维制成的帘布、纱线、胶带等被大量用于轮胎、输送带、胶管等橡胶制品中,占芳纶纤维总消耗量的20%左右^[12]。然而,表面的高结晶度

收稿日期:2022-11-23;修回日期:2023-04-10

基金项目:国家自然科学基金(51302127,51373074);山东省自然科学基金面上项目(ZR2020ME066)

通信作者简介:孙昌梅(1975—),女,教授,硕士研究生导师,博士,研究方向为功能高分子材料。E-mail: sunchangmei0535@

以及苯环的空间位阻效应使得芳纶与橡胶结合能力差,进而影响复合材料的综合性能。国内外多项研究致力于改善这一瓶颈,例如:通过多种改性方法使芳纶超细化,增大芳纶的比表面积;对其表面进行破坏,使之裸露更多的官能团;向芳纶表面涂覆薄膜涂层;利用化学试剂与芳纶反应,在纤维表面引入活性官能团以提高界面粘合性能等,从而获得更好的增强效果,满足抗冲击、高阻尼、耐热、密封等不同的使用环境。

1 增强芳纶与橡胶粘附力的研究

芳纶与橡胶间的粘附力影响着复合材料的整体性能,改性是降低纤维表面取向度、增强粘附力的一种有效方式。目前针对芳纶纤维改性的方法主要分为物理改性和化学改性。化学改性是从芳纶纤维的结构出发,利用化学试剂对表面进行刻蚀,破坏结晶物质,或者在基团上发生接枝反应等。例如,刘俊宁等^[13]采用磷酸溶液改性芳纶,发现:经质量分数为20%的磷酸改性后的纤维表面变粗糙,且含氧基团和活性羟基基团增加,从而使得纤

维与基体间的结合能力增强。Chantaratcharoen等^[14]采用金属化反应对芳纶表面进行N-烷基化取代,通过观察断面发现纤维表面包裹着基体材料,说明芳纶纤维与热塑性弹性体的界面粘附力得以提高。Benrashid等^[15]研究了两种不同的硝化试剂对芳纶的硝化还原反应效果,硫酸和硝酸两种试剂均在芳纶表面引入硝基和氨基,有效改善了芳纶与环氧树脂的相互作用,增强了二者的粘附性。

物理改性则是在芳纶纤维表面产生凹槽或自由基反应活性中心,从而引入多种极性基团,改变纤维表面结构和形貌,从而提高芳纶纤维的粗糙度和浸润性^[16],处理方法主要包括表面涂层、络合改性、等离子体技术等方法。Palola等^[17]采用微波辅助表面处理创建纤维表面的分层结构,该方法既保留了纤维的力学性能,又适用于任何基体材料;多种表征显示,纤维和基体材料间形成机械互锁,附着力提高了259%。Wang等^[18]采用改进的贻贝法,将儿茶酚和多胺共沉积得到的聚(儿茶酚-多胺)(PCPA)涂覆在芳纶纤维表面。然后用硅烷偶联剂(GPTMS)接枝PCPA层(见图1),结果显示:芳纶纤维和橡胶基体之间的界面粘附力得以改善。

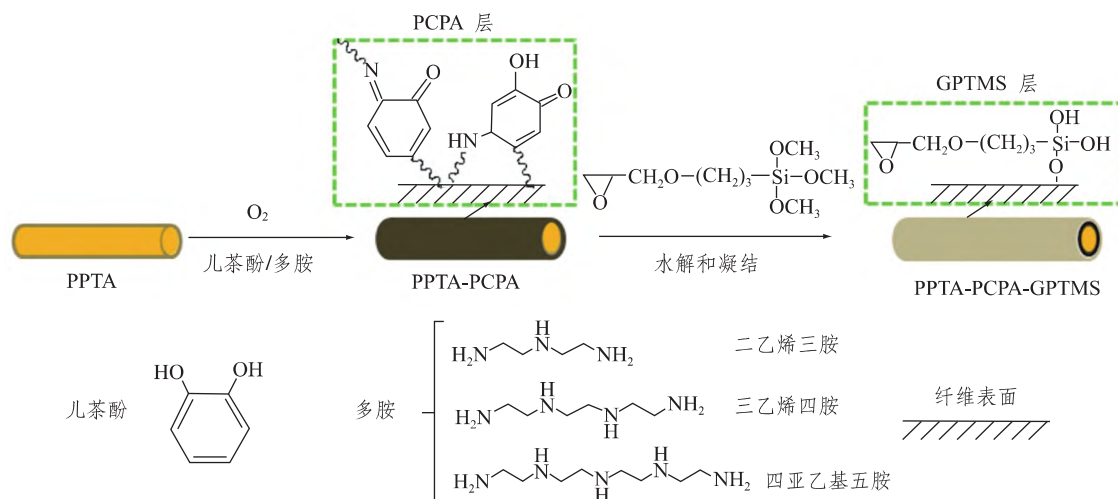


图1 PCPA涂覆与GPTMS接枝改性示意图^[18]

Fig. 1 Schematic diagram of PCPA coating and graft modification of GPTMS^[18]

Zhang等^[19]受仿生技术启发,利用单宁酸(TA)和聚乙烯亚胺(PEI)在芳纶纤维表面形成薄的TA/PEI(TP)层,引入官能团后再多次附着芳纶纳米纤维(ANF)层。利用TP层与ANF间的氢键和 $\pi-\pi$ 共轭,增强芳纶纤维与橡胶的界面附着力。当沉积层数达到7时,增强效果最好。同时,该团队还利用

TP层^[20]成功将氧化锌接枝到芳纶纤维上,进一步接枝聚硫功能化硅烷(NWs-Si69),如图2所示。测试表明:在保证纤维断裂强度时,其与橡胶的界面附着力提高了57.0%;当改用石墨烯(G)/ANF杂化材料涂层^[21]制得的AF-TP-G/ANF_{0.8}的界面附着力最高,比原始纤维提高了84.7%。

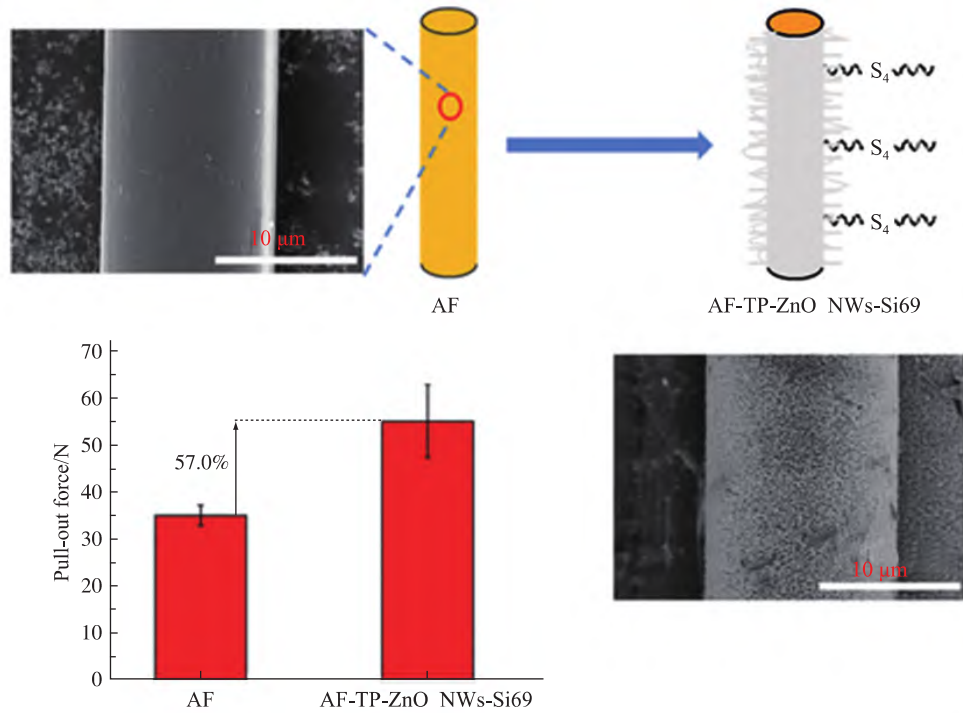


图 2 AF-TP-ZnO 接枝示意图及改性效果

Fig. 2 Graft diagram of AF-TP-ZnO and modification effect

Yin 等^[22]掺入了碳纳米管,结果显示:基体与纤维在界面形成了良好的机械联锁作用,与原芳纶纤维相比,涂层纤维的 H 拉拔力提高了 126.4%。夏忠林等^[23]采用络合改性,通过 CaCl_2 中 Ca^{2+} 与芳纶酰胺基团中的 N 络合,破坏分子间氢键,降低结晶度,增加粗糙度,从而提高纤维与基体的物理黏合。武昊岩等^[24]通过低温等离子体技术对芳纶表面进行了改性,实验结果显示:静摩擦因数上升了 15.7%,表面接触角缩小了 36.8%;处理后的芳纶纤维表面产生了明显的凹槽,提升了机械咬合能力,最终改善了芳纶与基体的粘结强度。

2 改性芳纶在高性能橡胶复合材料中的应用

2.1 密封橡胶

橡胶密封件在生产生活中广泛应用。橡胶具有优异的弹性,可以在较小的应力下发生变形,该变形又会产生接触压力,从而起到密封的效果。金辉^[25]采用氢氧化钠/乙醇对间位芳纶进行水解处理,再通过界面聚合进行表面接枝。改性后的

芳纶纤维经乳胶共混工艺与丁腈橡胶混合,制备出橡胶密封复合材料。测试结果表明:改性后的芳纶复合橡胶抗拉性和回弹性均达到行业标准,且优于原始芳纶增强橡胶复合材料,详见表 2。

吸水膨胀橡胶/吸油膨胀橡胶是一种内含亲水/亲油基团的新型特种橡胶,水/油的侵入使胶体受力膨胀,一定压力下具有弹性止水/保油和膨胀止水/保油功能。大型工程的变形缝、施工缝、石油开采等要求吸水膨胀橡胶/吸油膨胀橡胶膨胀后具有一定的强度。白琪俊等^[26]利用自制的吸油树脂改性芳纶纤维后与丁苯橡胶共混硫化,测试发现:改性后的芳纶纤维通过在丁苯胶中增加物理交联点,解决了橡胶膨胀后易碎的问题。此外,芳纶的均匀分散又可以促进橡胶中炭黑网络结构的稳定,在实际应用中既可满足所需的力学性能,又规避了体系引入大量炭黑所造成的吸油能力的折损,保油率基本保持在 92% 以上。徐恩松^[27]对比经磷酸刻蚀改性和未经处理的芳纶增强吸水膨胀橡胶发现:经磷酸刻蚀后的芳纶更易与吸水树脂粘合,在 55 °C 下用浓度为 30% 的磷酸刻蚀 2 h 得最佳刻蚀效果,刻蚀机理如图 3 所示。改性芳纶纤维的添加使密封橡胶力学性能更优、吸水速率快和吸水后质量损失低,显著延长了密封胶的寿命和提高了使用强度。

表 2 芳纶纤维增强橡胶密封复合材料各性能测试结果^[25]
 Tab. 2 Performance test results of aramid fiber reinforced rubber sealing composites^[25]

性能	检验项目	测试标准	指标	检验结果		
				芳纶 1313 原料	DDBA 改性芳纶	DDBA-BY 改性芳纶
抗拉性能	横向抗拉强度/MPa	GB/T 9129—2003	≥7.0	6.7	9.7	8.0
	断裂伸长率/%			78	580	564
回弹性能	回弹率/%	GB/T 9129—2003	≥45	40	53	47
耐油性能	3#标准油	GB/T 540—1999	无起泡, 无卷曲	无起泡, 无卷曲	无起泡, 无卷曲	无起泡, 无卷曲
	汽油		无起泡, 无卷曲	无起泡, 无卷曲	无起泡, 无卷曲	无起泡, 无卷曲
硬度	邵尔硬度/(°)	GB/T 531—1999	≥50	84	65	70

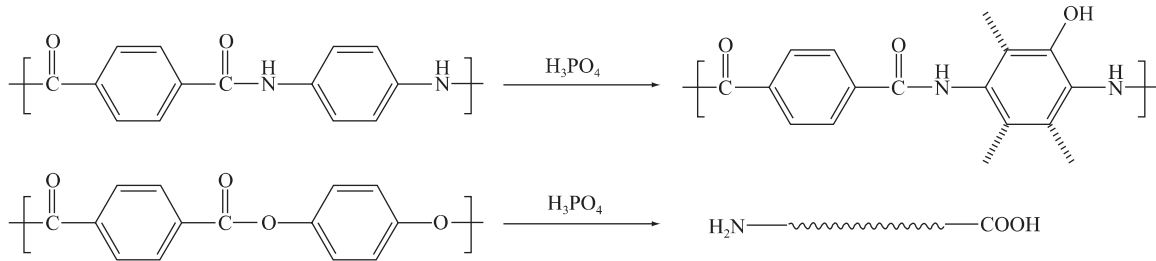


图 3 磷酸刻蚀芳纶改性机理^[27]

Fig. 3 Modification mechanism of aramid etched by phosphoric acid^[27]

耐溶剂性的优劣也决定着密封橡胶的应用价值。橡胶分子链间空间大 相互作用力弱 难以抵抗有机溶剂、燃油、矿物油等的溶胀作用。陈杨等^[28]利用环氧氯丙烷对 Kevlar 纳米纤维(m-KNFs)进行改性,通过乳液共凝法将其引入天然橡胶中。改性后的芳纶纳米纤维表面粗糙度增加,与橡胶分子链产生物理机械联锁和化学相互作用,使得复合橡胶的耐溶剂性得以改善。羧基丁腈橡胶耐热、耐老化、强度高,适用于飞机、汽车和重要机械设备的密封件及其配件。Zhang 等^[29]将 m-KNFs

通过乳液絮凝法掺入羧基丁腈橡胶/丁苯橡胶中,所制得的共混胶除满足低溶胀比之外,还解决了共混胶不相容的问题,增加了羧基丁腈橡胶的耐疲劳性;当 m-KNFs 用量为 7 phr 时,材料的综合性能最佳。Wu 等^[30]利用混酸对芳纶纳米纤维进行水热处理,制备出水分散性芳纶纳米纤维(hANFs),进一步与丁苯乳胶(SBR)共混并硫化,二者相互作用如图 4 所示。制备的 SBR/hANFs 复合材料交联密度增加 48%,可用于贮运箱的密封。

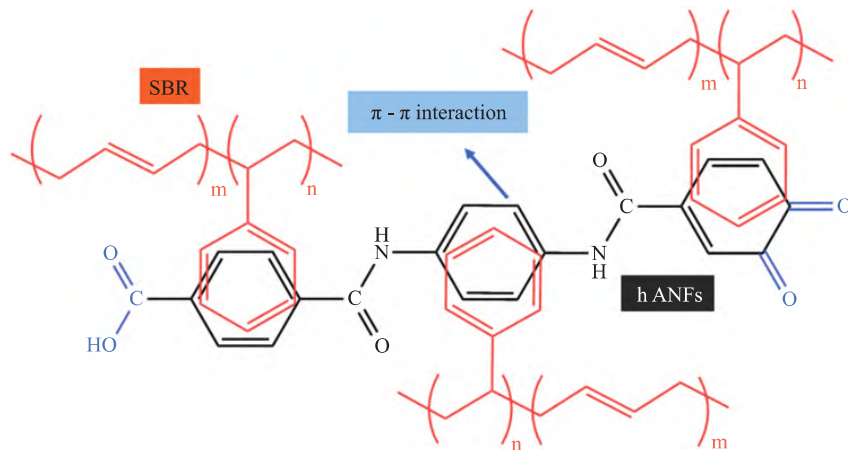


图 4 hANFs 与 SBR 相互作用示意图^[30]

Fig. 4 Interaction diagram of hANFs and SBR^[30]

2.2 抗冲击和缓冲橡胶

健身器材、航空发动机、车用减震器、橡胶防震支座、军用防雷靴等装备都离不开具有良好抗冲击性的柔性弹性体复合材料。相比常用的碳纤维复合材料,芳纶复合材料的抗穿透能力更有优势,是具备承担冲击载荷的理想材料。王玲等^[31]将氯化丁腈橡胶的胶浆双面涂刷到芳纶纤维上,形成ABA式的夹层结构,最终得到的三层橡胶两层芳纶的复合材料,其冲击载荷峰值可达到9800 N,为抗冲击领域的广泛应用奠定了基础。刘龙等^[32]在此基础上采用氯化锂溶液预处理芳纶纤维后接枝硅烷偶联剂,制得相同结构的复合材料,其冲击载荷峰值可达到12 000 N,可抵抗低速冲击。

程莉等^[33]设计了一种芳纶/锦纶复合帘线的空用轮胎,可以提供更好的承载能力,同时大大降低轮胎的质量,为载客、载油、装弹等提供了更多的空间。

在人体防护领域,将对位芳纶引入导电剪切变硬胶中,通过模拟高速弹道冲击测试,发现复合材料相比于纯Kevlar纤维具有更高的抗穿透能力;同时,材料稳定的电信号响应可实时反馈结构的受力情况与损伤等级。剪切变硬胶作为一种粘弹性智能材料,相比于传统的剪切增稠液体材料,具有更好的结构稳定性、储存便捷性以及力学性能可逆性。利用其独特的应变率相关特性,剪切变硬胶及其复合材料在振动控制、人体防护、可穿戴设备等领域具有广阔的应用前景。

2.3 热稳定橡胶

各种机床、纺织机械、制动系统中的橡胶零件、散热器中的密封件等都需要在高温环境下使用。硫化胶在高温或热氧长时间作用下,分子链被破坏或进一步交联发生脆化和软化,造成不可估量的损失。耐高温的芳纶纤维与橡胶相互作用,形成一个强大的填充网络,可以起到阻隔和延迟热传递的效果,从而延缓橡胶的分解,提高热降解温度。

目前已在拓宽橡胶使用温度的应用方面取得了一些进展。陈杨等^[34]利用环氧氯丙烷改性芳纶纳米纤维后,通过乳胶共混进一步与丁苯橡胶

复合制备成复合橡胶,测试结果表明:硫化胶的热稳定性随着m-ANFs含量的增加而增强。文献^[35]发现:m-ANFs可以增强羧基丁腈橡胶与丁苯橡胶的相容性,相容性提高所产生的强相互作用抑制热传递,从而提升热稳定性。用芳纶作增强层的发动机燃油胶管和散热胶管均可在150℃下长期使用,弥补了其他增强纤维所达不到的使用温度。

麻远平^[36]使用芳纶纤维和玄武岩纤维制备实心轮胎,轮胎各部分紧密贴合,耐高温可达1000℃,可在高温路面和热带地区长时间使用。

2.4 阻尼吸声减震橡胶

机械运转所产生的震动会导致器械的疲劳损坏,加速器械的报废。橡胶的粘弹性使其成为一种理想的阻尼材料。在外力作用下,分子链的内摩擦将机械能转化成热能(即通过滞后现象增大能量损耗),起到消振和吸振作用。

段宇星等^[37]对芳纶增强硅橡胶阻尼材料进行研究,通过对比改性方法、芳纶用量以及纤维长度对阻尼材料损耗因子的影响发现:改性方法和纤维用量对损耗因子的提高有明显效果,从而解决了目前粘弹性材料损耗因子普遍较低的问题。周娴等^[38]研制了一种内含芳纶网作增强体的新型复合粘弹阻尼器,适当层数的芳纶网可以提升阻尼器的整体性能,相较于只含橡胶的阻尼器具有更好的抗震性能。鲁灿灿等^[39]将聚氯乙烯和橡胶利用压合机与芳纶毡体以辊涂的方式贴合,大部分声波会被芳纶毡体和弹性薄膜吸收和反射,但要满足材料整体的吸声性,还需采用吸声性好的表层材料,以保证透射的声波被二次吸收。

丁腈橡胶是一种有效功能区相当宽的阻尼材料,但遇高温阻尼性能差,此时具有耐高温性的芳纶产品是其理想的互补材料。芳纶浆粕补强的丁腈橡胶在降噪方面优于玻纤补强的丁腈橡胶^[40]。Zhong等^[41]用氯化锂水溶液对芳纶纤维进行预处理,并在其表面涂覆丁二烯-苯乙烯-乙烯基吡啶胶乳(VPL)或马来酸聚丁二烯液体橡胶(MLPB),可以满足阻尼材料力学性能和疲劳性能的多重需求,在高压软管和传送带方面具有广泛应用,改性流程如图5所示。

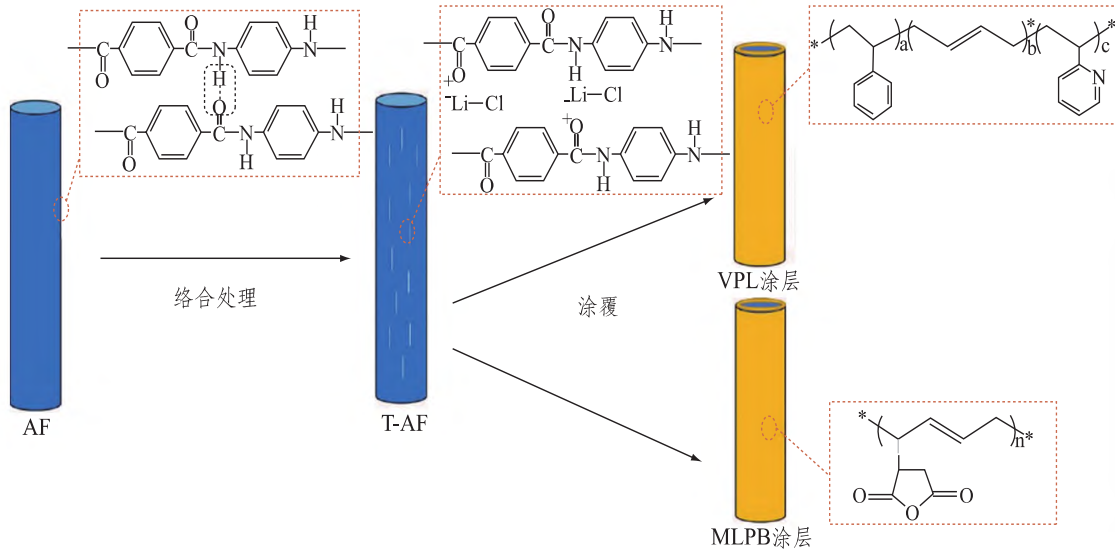


图5 VPL 或 MLPB 涂覆 AF 示意图^[41]

Fig. 5 Illustration of procedures for coating AF with VPL or MLPB^[41]

2.5 耐磨橡胶

输送带、轮胎、体育用品、海洋耗材等橡胶制品在使用过程中因磨损产生的 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 等微小颗粒会对环境造成严重的污染^[42]，磨损产生的裂痕对经济效益和人体安全造成极大威胁。此外，交通能源消耗占能源总消耗的 20% 以上，其中轮胎占据约 6.6% 的汽车总能损耗。Jung

等^[43] 利用硅烷偶联剂对 ANFs 进行功能化处理得到功能化芳纶纳米纤维 (fANFs)。相同填充系数下，使用少量的 fANFs 代替炭黑便可得到较好的补强效果。虽然 fANFs 含量越多部分性能提升越好，但是决定轮胎整体性能的“魔术三角”（见图 6）相互制约，不可能同时改善，在实际应用中，添加 1 phr fANFs 所制备的轮胎滚动阻力最小，综合性能最佳。

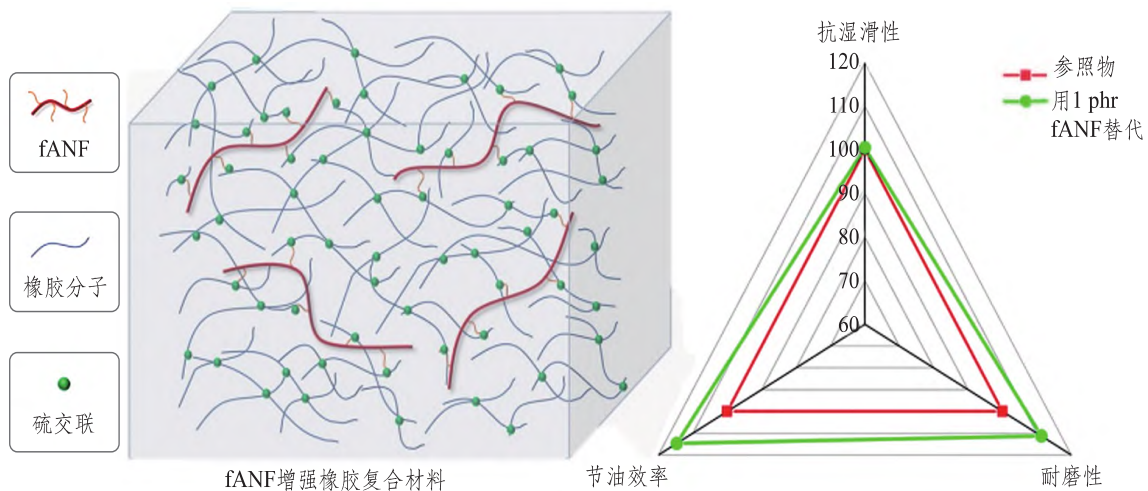


图6 fANF 增强橡胶复合材料合成示意图及性能测试结果^[43]

Fig. 6 Schematic diagram of fANF reinforced rubber composite and test results of properties^[43]

Lin 等^[44] 用 $CaCl_2/NaOH$ 和硅烷偶联剂 γ -甲基丙烯氧基三甲氧基硅烷 (KH570) 两次改性芳纶纤维后再原位生成二氧化硅，与天然橡胶/顺丁

橡胶机械共混，改性流程如图 7 所示。使用芳纶代替钢丝的轮胎舒适度和耐磨性都得到了改进，且轮胎质量减轻。

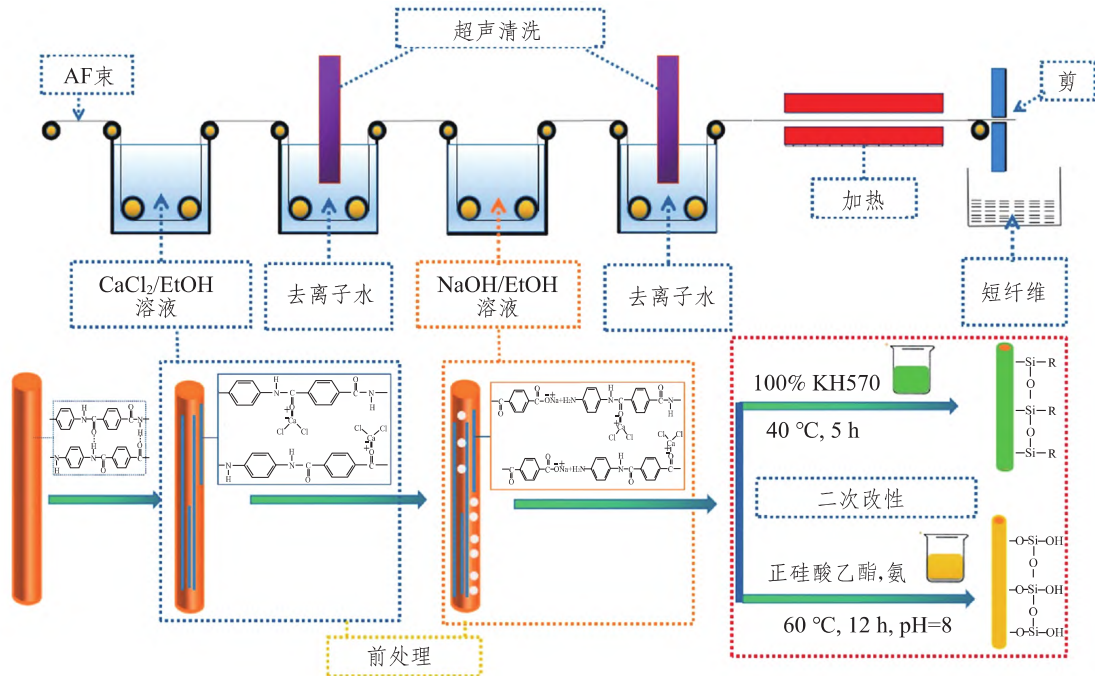


图7 $\text{CaCl}_2/\text{NaOH}$ 改性及偶联剂二次改性示意图^[44]

Fig. 7 Schematic diagram of modification of $\text{CaCl}_2/\text{NaOH}$ and secondary modification of coupling agent^[44]

3 结语与展望

橡胶是生产生活中不可或缺的材料。随着高新技术的迅猛发展,制造业对材料综合性能的要求也日益严苛。在21世纪,芳纶橡胶复合材料牵动着二十余个工业领域,无疑占有重要的应用市场。芳纶与橡胶基体间出色的粘附力是获得优异性能的前提。各种抗冲击橡胶、密封橡胶以及橡胶阻尼材料等的力学性能、减震性能、安全环保性能的提升是人们长久追求的目标。山东泰和新材、中芳特纤等虽然是我国芳纶行业的龙头企业,但面对强大的消费市场,我国仍主要依赖进口,自给率仅为23%。目前,海上特种输油胶管、航空航天航天的减震器等在我国有大量的应用需求,国产化代替空间广阔。对于这些新型高科技特种橡胶,制备中所用到的关键技术尚待我国科研人员突破。此外,国外高端的绝缘与蜂窝芯材的市场是我国的4倍,低端领域仅为我国的1/3,迫切需要我国大力研发芳纶橡胶的高端市场。为了实现国产新型材料的全面替代,需要不断提升芳纶生产力,并且大力开发和研究抗爆破、耐海水、耐疲劳阻尼等的橡胶材料,设计性能更加优异、适用范围更广的智能橡胶器件。

参考文献:

- [1] YANG G J, PARK M, PARK S J. Recent progresses of fabrication and characterization of fibers-reinforced composites: a review [J]. *Composites Communications* 2019, 14: 34-42.
- [2] CHEN Y, YIN Q, ZHANG X M, et al. Rational design of multifunctional properties for styrene-butadiene rubber reinforced by modified Kevlar nanofibers [J]. *Composites Part B: Engineering* 2019, 166: 196-203.
- [3] LI X X, LIU Y, WANG S, et al. Mechanism and characterization of polydopamine modified multi-walled carbon nanotubes reinforcement of natural rubber latex composites [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 631: 127721-127728.
- [4] 丁佳伟, 杜华太, 孙志勇, 等. 芳纶浆粕在天然橡胶胶料中的应用研究 [J]. *橡胶工业*, 2020, 67(5): 356-361.
- [5] SUN C Z, WEN S P, MA H W, et al. Improvement of silica dispersion in solution polymerized styrene-butadiene rubber via introducing amino functional groups [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(3): 1454-1461.
- [6] LUO Y L, WANG R G, WANG W, et al. Molecular dynamics simulation insight into two-component

- solubility parameters of graphene and thermodynamic compatibility of graphene and styrene butadiene rubber [J]. *The Journal of Physical Chemistry C* ,2017 ,121 (18) : 10163–10173.
- [7] BHATTACHARYYA S K ,PARMAR B S ,CHAKRABORTY A ,et al. Exploring microcrystalline cellulose (MCC) as a green multifunctional additive (MFA) in a typical solution-grade styrene butadiene rubber (S-SBR) -based tread compound [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2012 51(32) : 10649–10658.
- [8] ANNAMALAI P K ,DAGNON K L ,MONEMIAN S ,et al. Water-responsive mechanically adaptive nanocomposites based on styrene-butadiene rubber and cellulose nanocrystals-processing matters [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces* , 2014 6(2) : 967–976.
- [9] PITTAYAVINAI P ,THANAWAN S ,AMORNSAKCHAI T. Comparative study of natural rubber and acrylonitrile rubber reinforced with aligned short aramid fiber [J]. *Polymer Testing* 2017 64: 109–116.
- [10] 刘震,孙宇,林威宏,等. 国产对位芳纶研发进展 [J]. *合成纤维* 2019 48(1) : 21–24.
- [11] 李斌,杜华太,张洪民,等. 芳纶与橡胶界面粘合技术的研究进展 [J]. *橡胶工业* ,2012 ,59(12) : 757–761.
- [12] 高称意. 国内外橡胶行业应用芳纶的现状 [J]. *橡胶工业* 2002(11) : 691–697.
- [13] 刘俊宁,夏晓红. 磷酸表面改性 Kevlar 纤维及其复合材料性能的研究 [J]. *工程塑料应用* ,2011 ,39(9) : 30–33.
- [14] CHANTARATCHAROEN A ,SIRISINHA C ,AMORNSAKCHAI T ,et al. Improvement of interfacial adhesion of poly(*m*-phenylene isophthalamide) short fiber-thermoplastic elastomer (SEBS) composites by N-alkylation on fiber surface [J]. *Journal of Applied Polymer Science* ,1999 74(10) : 2414–2422.
- [15] BENRASHID R ,TESORO G C. Effect of surface-limited reactions on the properties of Kevlar® fibers [J]. *Textile Research Journal* ,1990 ,60 (6) : 334–344.
- [16] 袁悦,董建华,赵新迪,等. 芳纶纤维的改性应用 [J]. *鲁东大学学报(自然科学版)* 2021 37(1) : 62–72.
- [17] PALOLA S ,SARLIN E ,KOLAHGAR A S ,et al. Microwave induced hierarchical nanostructures on aramid fibers and their influence on adhesion properties in a rubber matrix [J]. *Applied Surface Science* ,2017 , 410: 145–153.
- [18] WANG L ,SHI Y X ,SA R N ,et al. Surface modification of aramid fibers by catechol/polyamine codeposition followed by silane grafting for enhanced interfacial adhesion to rubber matrix [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2016 55(49) : 12547–12556.
- [19] ZHANG B ,SHAO X M ,LIANG T Z ,et al. Enhanced interfacial adhesion of aramid fiber reinforced rubber composites through bio-inspired surface modification and aramid nanofiber coating [J]. *Journal of Applied Polymer Science* 2021 138(39) : 51011–51020.
- [20] ZHANG B ,LIANG T Z ,SHAO X M ,et al. Nondestructive grafting of ZnO on the surface of aramid fibers followed by silane grafting to improve its interfacial adhesion property with rubber [J]. *ACS Applied Polymer Materials* 2021 3(9) : 4587–4594.
- [21] ZHANG B ,LIAN T Z ,SHAO X M ,et al. Surface coating of aramid fiber by a graphene/aramid nanofiber hybrid material to enhance interfacial adhesion with rubber matrix [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research* ,2021 ,60 (6) : 2472–2480.
- [22] YIN L J ,ZHANG B ,TIAN M ,et al. Surface construction of ANF/CNT onto aramid fibers to enhance interfacial adhesion and provide real-time monitoring of deformation [J]. *Composites Science and Technology* 2022 223: 109336–109344.
- [23] 夏忠林,罗筑,娄金分,等. 芳纶纤维表面的络合改性及其天然橡胶复合材料性能的研究 [J]. *现代化工* 2013 33(10) : 86–90.
- [24] 武昊岩,谢光银. 低温等离子体改性芳纶 1414 的研究 [J]. *合成纤维* 2020 49(3) : 18–22.
- [25] 金辉. 芳纶增强橡胶密封复合材料的研究 [D]. 沈阳: 沈阳工业大学 2007.
- [26] 白琪俊,段攀峰,李扬,等. 芳纶纤维补强吸油膨胀丁苯橡胶的研究 [J]. *化工新型材料* 2018 46(8) : 112–114.
- [27] 徐恩松. 芳纶增强型吸水膨胀橡胶的研究 [D]. 武汉: 武汉工程大学 2019.
- [28] 陈杨,温艳蓉,钱刘意,等. 改性 Kevlar 纳米纤维对天然橡胶耐溶剂性能和交联密度的影响(英文) [J]. *合成橡胶工业* 2020 43(2) : 162.
- [29] ZHANG X M ,CHEN Y ,YIN Q ,et al. Highly improved compatibility and mechanical properties of carboxylated nitrile rubber/styrene butadiene rubber by incorporating modified Kevlar nanofibers [J]. *Materials Chemistry and Physics* 2019 238: 121926.
- [30] WU J P ,ZHANG X M ,JIANG K ,et al. Water-dispersible hydrothermal aramid nanofibers reinforced styrene-butadiene rubber with enhanced mechanical

- behaviour and solvent resistance[J]. *Fibers and Polymers* 2020, 21(8): 1808–1815.
- [31] 王玲, 梁森, 闫盛宇, 等. 橡胶基芳纶纤维复合材料抗冲击性能的研究[J]. *复合材料科学与工程*, 2020, 313(2): 69–75.
- [32] 刘龙, 梁森, 周越松, 等. 改性芳纶纤维橡胶基复合材料抗冲击性能研究[J]. *化工新型材料* 2022, 50(7): 73–77.
- [33] 程莉, 卢秀萍. 芳纶/锦纶复合帘线在航空轮胎中的应用[J]. *轮胎工业* 2013, 33: 746–747.
- [34] 陈杨, 温艳蓉, 钱刘意, 等. 改性芳纶纳米纤维对丁苯橡胶硫化特性和热稳定性的影响(英文)[J]. *合成橡胶工业* 2019, 42(3): 235.
- [35] 陈杨, 乔旭, 钱刘意, 等. 水溶性 Kevlar 纳米纤维对丁苯橡胶/羧基丁腈橡胶共混物的增容及补强效果(英文)[J]. *合成橡胶工业* 2019, 42(6): 485.
- [36] 麻远平. 一种芳纶纤维复合材料实心轮胎: 2015204484206 [P]. 2015–10–28.
- [37] 段宇星, 赵苗苗, 苏渤. 芳纶短纤维增强硅橡胶阻尼材料的制备及性能研究[J]. *有机硅材料* 2020, 34(2): 22–27.
- [38] 周娴, 潘文, 王道航, 等. 芳纶网橡胶复合粘弹阻尼器性能研究[J]. *防灾减灾工程学报* 2021, 41(1): 118–124.
- [39] 鲁灿灿, 李华, 康红梅, 等. 芳纶毡体/阻尼弹性薄膜复合材料的吸声隔声性能[J]. *机械工程材料*, 2012, 36(12): 80–83.
- [40] 张娟. 丁腈橡胶复合材料吸声降噪性能的研究[D]. 上海: 东华大学 2009.
- [41] ZHONG J C, LUO Z, HAO Z, et al. Enhancing fatigue properties of styrene butadiene rubber composites by improving interface adhesion between coated aramid fibers and matrix [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 172: 485–495.
- [42] 阚明珠. 高耐磨橡胶复合材料的制备、结构及性能研究[D]. 北京: 北京化工大学 2021.
- [43] JUNG J, SODANO H A. Aramid nanofiber reinforced rubber compounds for the application of tire tread with high abrasion resistance and fuel saving efficiency [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020, 2(11): 4874–4884.
- [44] LIN G Y, WANG H, BOQUAN Y U, et al. Combined treatments of fiber surface etching/silane-coupling for enhanced mechanical strength of aramid fiber-reinforced rubber blends [J]. *Materials Chemistry and Physics* 2020, 255: 123486–123494.

Application of Modified Aramid Fibers in Preparation of High Performance Rubber Composites

ZHAO Zhiping, GONG Xiangjun, WU Yaoqin, SUN Changmei, ZHANG Ying

(School of Chemistry and Materials Science, Ludong University, Yantai 264039, China)

Abstract: Rubber with high elasticity, strong wear resistance, cold resistance, good air tightness and low price is an important strategic material, and can't be replaced in the social and economic development. However, the application of single rubber is limited, prone to aging when heated, and the practical value is low. Aramid fibers have become excellent skeleton fillers for rubber products due to its outstanding properties such as excellent mechanical properties, light weight and flame retardant. The bonding ability between aramid fibers and rubber matrix is weak due to the smooth surfaces and few active sites of chemical reaction, which affects the comprehensive properties of aramid fibers applied in rubber products. Therefore, to enhance the affinity between aramid fibers and rubber through good modification is becoming the key to prepare aramid-rubber composites. In this paper, the research about the adhesion reinforcement of aramid fibers and rubber, and the application of composite of modified aramid fibers reinforced rubber in sealing rubber, impact resistant rubber and rubber damping materials were reviewed, and the future development of aramid fibers reinforced rubber was briefly prospected.

Keywords: aramid fibers; rubber; composite material; adhesion

(责任编辑 李秀芳)