

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20190253

数字出版日期: 2020-09-29; 数字出版网址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1355.N.20200928.1341.005.html>

热压对芳纶纤维纸性能的影响

杨兵, 惠岚峰, 刘倩, 韩旭

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津 300457)

摘要: 本研究目的是探究平板硫化机对芳纶纤维纸热压的最佳工艺条件。芳纶纤维纸采用湿法抄造, 后经平板硫化机进行热压, 通过正交实验, 采用紧度和抗张指数作为主要指标得出适宜的热压工艺条件。实验得到的最佳工艺条件为: 热压温度 260 °C, 热压压力 18 MPa, 热压次数 2 次, 每次热压时间 15 s。在此条件下制得的芳纶纤维纸紧度为 0.686 g/cm³, 抗张指数为 6.08 N·m/g。通过扫描电镜(SEM)分析热压前后的芳纶原纸, 结果表明热压后的芳纶纤维纸结构致密, 热压改善了芳纶浆粕纤维和芳纶短切纤维间的结合。

关键词: 芳纶纤维; 芳纶纤维纸; 热压工艺; 强度性能

中图分类号: TS758 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2021)01-0025-05

Effect of Hot Pressing on the Properties of Aramid Fiber Paper

YANG Bing, HUI Lanfeng, LIU Qian, HAN Xu

(Tianjin Key Laboratory of Pulp & Paper, College of Light Industry Science and Engineering,
Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The purpose of this study was to explore the optimum technological conditions for the hot pressing of aramid paper by using a plate vulcanizing machine. Aramid paper was made with the wet method and then hot pressed by a plate vulcanizing machine. Orthogonal experiments were conducted, in which tightness and tensile index were used as the main indexes to obtain suitable hot pressing conditions. The optimum hot pressing process conditions were as follows: 260 °C temperature, 18 MPa pressure, pressing twice, and each hot pressing time was 15 s. The aramid paper obtained under these conditions had a tightness of 0.686 g/cm³ and a tensile index of 6.08 N·m/g. The aramid base paper before and after hot pressing was analyzed by SEM. The result showed that the surface of the aramid paper after heat pressing was dense, the formation and smoothness were better, and the bond between the pulp fiber and the chopped fiber improved.

Key words: aramid fiber; aramid fiber paper; hot press process; strength property

芳纶纤维是一种强度高、模量大, 耐热性好的具有良好绝缘性能的新型合成纤维材料^[1]。依据化学结构的不同, 主要分为对位芳酰胺纤维和间位芳酰胺纤维。对位芳酰胺纤维的化学名称是聚对苯二甲酰对苯二胺纤维(PPTA), 其中酰胺基团连接位是 1 号位和 4 号位, 故将其也称作芳纶 1414。它是采用高分子液晶纺丝工艺生产的, 具有强度高、模量大、密度较小、耐高温的性能, 其主要的纤维形态是芳纶短切纤维和芳纶浆粕纤维。间位芳酰胺纤维的化学名称是聚间苯二甲酰间苯二胺纤维(PMIA), 其中酰胺基团

连接位是 1 号位和 3 号位, 故将其也称作芳纶 1313。它是间苯二甲酰氯和间苯二胺经缩聚后采用湿法纺丝而成的, 具有良好的耐热性能和难燃性能, 其主要的纤维形态是沉析纤维^[2-3]。

芳纶纤维纸是对位芳酰胺纤维通过湿法抄造成型工艺制备而成, 具有比强度大、比刚度大、密度轻、抗冲击、自熄性好、高温稳定性良好等特点, 广泛应用于高温绝缘材料领域、航空航天领域和高性能电子器材领域等^[4]。

随着科学技术的发展, 芳纶纤维纸的需求越来越

收稿日期: 2019-10-10; 修回日期: 2019-12-17

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2017YFB0308300)

作者简介: 杨兵(1994—), 男, 甘肃人, 硕士研究生; 通信作者: 惠岚峰, 教授, huipeak@163.com

大,热压过程是制备芳纶纤维纸的重要工艺.在热压过程中,热压压力、热压温度以及热压时间都会对热压效果有影响.有研究^[5]发现,在一定的温度和压力下,聚合物纤维的结晶度和取向度会增加,其中对结晶度贡献最大的是温度,对取向度贡献最大的是压力.采用一定的温度和压力的热压条件,才能够使芳纶纤维纸成纸获得较为优异的性能.但热压条件并非越高越好,如果热压条件过高会导致成纸的紧度过高,外观也会受到影响,甚至出现芳纶纤维纸粘热压板,不易揭纸等现象.本实验先对芳纶短切纤维原料进行预处理,然后选取预处理效果适宜的芳纶短切纤维,采用平板硫化机探究最佳的热压工艺条件.

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

芳纶短切纤维(长度为 3~5 mm,直径约为 23 μm)和芳纶浆粕纤维(长度为 0.2~3 mm,直径约为 37 μm,打浆度为 15 °SR),深圳市特力新材料科技有限公司;十二烷基苯磺酸钠(SDBS),分析纯,上海笛柏生物科技有限公司.

RK-ZA-KWT 型标准纸页成型器,奥地利 PTI 公司;1304027 型 Valley 打浆机,日本 KRK 株式会社;17D-45473 型肖伯尔打浆度仪,德国 Estanit GmbH 公司;Fiber Tester912 型纤维测试分析仪、970154 型浆料疏解机、991739 型抗张强度测定仪、051970243 型标准厚度仪,瑞典 L&W 公司;HY-65 THL 型平板硫化机,上海恒驭仪器有限公司;JSM-6380 LV 型扫描电子显微镜,日本电子公司.

1.2 实验方法

1.2.1 芳纶短切纤维的预处理方法

本实验采用 4 种预处理方法.①热水浸渍处理:将芳纶短切纤维浸渍在 90 °C 的蒸馏水中,用搅拌棒搅拌 30 min,搅拌棒转速为 150 r/min.②乙醇浸渍处理:将芳纶短切纤维在体积分数为 20% 的乙醇溶液中充分浸渍 30 min.③SDBS 热溶液浸渍处理:将 SDBS 粉末溶于 60 °C 的热水当中配制成浓度为 1.2×10^{-3} mol/L(临界胶束浓度)的溶液,将芳纶短切纤维浸入其中,并用搅拌棒搅拌 30 min^[6],搅拌棒的转速为 150 r/min.④碱液浸渍处理:将芳纶短切纤维在质量分数为 10% 的 NaOH 溶液中浸渍 30 min.4 种预处理芳纶短切纤维的处理浓度皆为 0.4%,预处理后将原料用清水冲洗干净.通过分散性能表征,选择最优的预处理方法,将此方法处理后的芳纶短切

纤维作为抄纸原料.

1.2.2 分散性能表征

芳纶短切纤维的浸渍结果用扫描电镜图和分散度进行表征.扫描电镜图是指将浸渍处理前后的样品分别通过导电胶固定在观测台上,按国标要求制样后置于扫描式电子显微镜中观察;分散度表征是指将上述浸渍前后的芳纶短切纤维置于 500 mL 的量筒中,静置 24 h,计算其分散度.分散度的大小是和分散效果好坏成正比^[7].

$$f = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \times 100\%$$

式中: f 为分散度; V_1 为纤维开始沉降时悬浮液的体积, mL; V_2 为 24 h 后上清液的体积, mL.

1.2.3 芳纶浆粕纤维的打浆处理

芳纶浆粕纤维打浆的主要作用是在尽量不降低纤维平均长度的条件下,疏解纤维使纤维细纤维组织适当舒展和进一步把纤维沿纵向撕裂,使纤维产生更大的比表面积和更细长的纤维形态,并均匀分散,从而有利于与芳纶短切纤维更好地接触,最终有利于纸张的匀度、表面平滑度和物理强度的提高.本研究选用 Valley 打浆机处理的芳纶浆粕纤维,其打浆度为 47 °SR.

1.2.4 芳纶纤维纸的抄造

芳纶纤维纸是以芳纶短切纤维和芳纶浆粕纤维为原料,通过造纸湿法成型的技术进行抄造,后经过热压成型制得的片状复合材料^[8].在芳纶纤维纸中,芳纶短切纤维是骨架,芳纶浆粕纤维填充其中;热压时,芳纶纤维软化变形,从而芳纶短切纤维与芳纶浆粕纤维形成一种“钢筋混凝土结构”^[9-10].其抄造工艺流程图如图 1 所示.

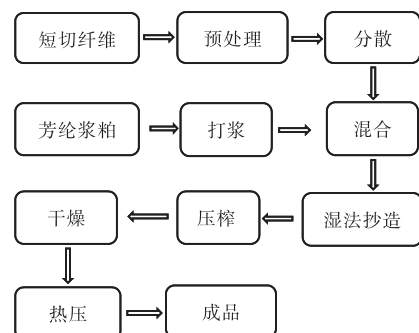


图 1 芳纶纤维纸的湿法抄造工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of wet process for special aramid paper

本实验按芳纶浆粕纤维和芳纶短切纤维 7:3 的质量比用标准纸页成型器进行配抄.配抄过程中先将芳纶短切纤维置于浆料疏解机中疏解 10 000 r,再

加入芳纶浆粕纤维,继续疏解 5 000 r 后抄造定量为 70 g/cm^2 的纸张。

1.2.5 芳纶纤维纸的热压工艺

将标准纸页成型器抄得的芳纶纤维纸,置于平板硫化机中进行热压处理。选取不同的热压温度(220、240、260、280 °C)、不同的热压压力(12、14、16、18 MPa)、不同的热压次数(1、2、3、4)以及不同的热压时间(15、30、45、60 s)进行正交实验设计,因素水平表见表 1。

表 1 芳纶纤维纸热压工艺的正交实验因素水平表

Tab. 1 Orthogonal experimental factors of aramid paper hot pressing process

水平	(A)温度/°C	(B)压力/MPa	(C)次数	(D)时间/s
1	220	12	1	15
2	240	14	2	30
3	260	16	3	45
4	280	18	4	60

1.2.6 纸页性能测定

将热压处理后的纸样置于相对温度(23 ± 1) °C和湿度(50 ± 2)%的条件下处理至少 4 h 后,按照 GB/T 451.3—2002《纸和纸板厚度的测定》测定芳纶纤维纸的紧度,按照 GB/T 12914—2018《纸和纸板抗张强度的测定·恒速拉伸法(20 mm/min)》测定芳纶纤维纸的抗张强度。

2 结果与讨论

2.1 芳纶短切纤维的预处理

芳纶短切纤维是纺丝制备而成的,在制备过程中需加入大量的凝固剂、溶剂及一些其他的有机试剂,导致在成品芳纶短切纤维的表面会存在少量的非纤维化学有机油剂。这些有机油剂大多都是憎水性的物质,它们使得纤维不易浸润在水介质中,增加了芳纶短切纤维的憎水性。水的密度比芳纶短切纤维的小,芳纶短切纤维在水中应该下沉,但由于表面有机油剂的存在,使得纤维在搅拌过程中,其表面极易吸附小气泡导致其上浮,使得纤维的分散相对不易,所以必须除去这些有机油剂^[1]。

不同方法预处理前后芳纶短切纤维的扫描电镜图如图 2 所示。从图 2 可以看出:不同的处理浸渍条件下处理过的芳纶短切纤维都较未处理的芳纶短切纤维表面的有机油剂少,其中 SDBS 热溶液浸渍处理后的纤维表面最为光滑;这说明不同的浸渍条件都使得芳纶短切纤维表面的有机油剂减少,用 SDBS 热溶

液浸渍处理后,芳纶短切纤维表面有机油剂减少的最多。

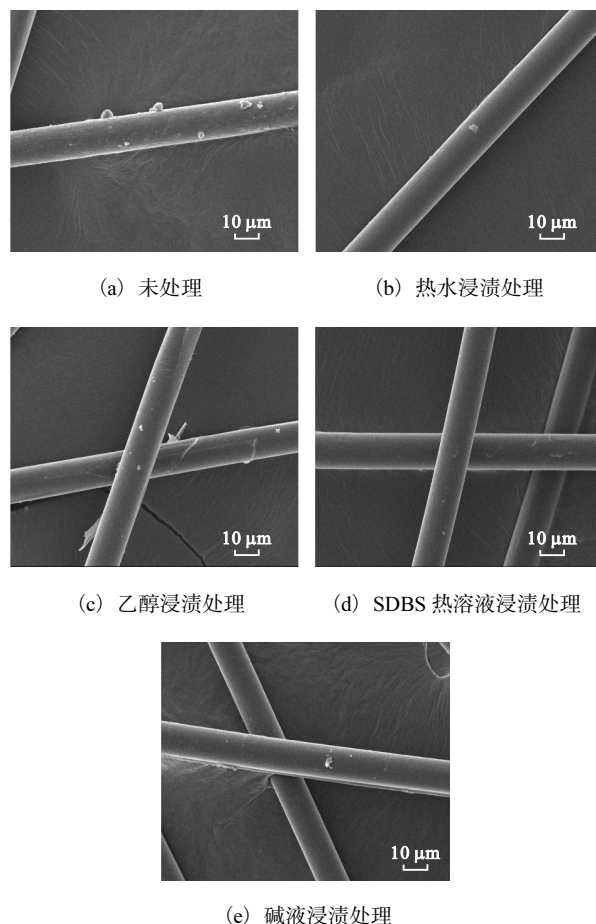


图 2 预处理前后芳纶短切纤维的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of aramid fiber before and after pretreatment

不同方法预处理前后芳纶短切纤维的分散度如图 3 所示。

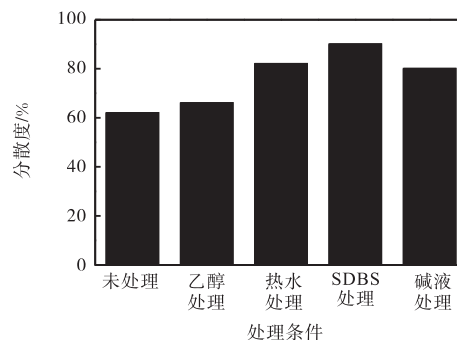


图 3 预处理前后芳纶短切纤维的分散度

Fig. 3 Dispersion of chopped aramid fiber before and after pretreatment

由图 3 可知:浸渍处理的分散度较未处理的都有所提高,其中乙醇浸渍处理的分散度增幅为 6.5%;热

水浸渍处理的分散度增幅为 32.3%；SDBS 热溶液浸渍处理的分散度增幅为 45.2%；碱液浸渍处理的分散度增幅为 29.0%。分散度提高最大的是用 SDBS 热溶液条件处理的样品，说明用 SDBS 热溶液预处理芳纶短切纤维可较多地洗去其表面的有机油剂。

2.2 热压工艺正交实验结果

为了寻求芳纶纤维纸的最佳热压工艺，进行 4 因素 4 水平正交实验，结果见表 2。

表 2 芳纶纤维纸热压工艺的正交实验检测结果

Tab. 2 Orthogonal experimental test results of aramid paper hot pressing process

实验号	A	B	C	D	紧度/ (g·cm ⁻³)	抗张指数/ (N·m·g ⁻¹)
1	1	1	1	1	0.563	3.63
2	1	2	2	2	0.494	3.61
3	1	3	3	3	0.591	3.80
4	1	4	4	4	0.655	3.72
5	2	1	2	3	0.644	3.51
6	2	2	1	4	0.603	3.15
7	2	3	4	1	0.592	3.98
8	2	4	3	2	0.653	4.44
9	3	1	3	4	0.655	4.33
10	3	2	4	3	0.665	5.27
11	3	3	1	2	0.650	3.57
12	3	4	2	1	0.686	6.08
13	4	1	4	2	0.643	3.77
14	4	2	3	1	0.687	5.03
15	4	3	2	4	0.625	4.68
16	4	4	1	3	0.650	3.79

芳纶纤维纸的紧度大小可以反映热压的效果，间接反映芳纶短切纤维和芳纶浆粕纤维间的结合情况。实验过程中选择了紧度和抗张指数两个因素指标，从表 2 可以看出：在 16 组实验中，紧度的差别很小，不能仅仅将紧度作为对比各组实验热压效果好坏的重要因素，因此需要结合抗张指数分析各组实验的热压效果。在 16 组实验中，第 12 组实验的紧度是 0.686 g/cm³，抗张指数达到 6.08 N·m/g，效果相较于其他是最好的。为进一步确定最优的实验条件，针对紧度和抗张指数这两个因素进行极差分析，结果见表 3、表 4。

从表 3 可以看出：对紧度的影响主次是 A>B>C>D，即热压温度>热压压力>热压次数>每次热压的时间，最优方案是 A₃B₄C₃D₃；从表 4 可以看出：对抗张指数的影响主次是 A>C>D>B，即热压温度>热压次数>每次热压时间>热压压力，最优方案是 A₃C₂D₁B₄。分析影响紧度和抗张指数的主次因素，可以看出热压温度既是影响紧度的主要因素又是

影响抗张指数的主要因素，所以选择 A₃；热压压力对紧度的影响排第二位，热压压力对抗张指数的影响排在第四位，但均为 B₄ 最优，所以选择 B₄；热压次数对抗张指数的影响排第二位，对紧度的影响排在第三位，显然 C₂ 对抗张指数的影响大于 C₃ 对紧度的影响，所以选择 C₂；热压时间对抗张指数的影响排第三位，对紧度的影响排第四位，显然 D₁ 对抗张指数的影响大于 D₃ 对紧度的影响，所以选择 D₁。故选择最适宜的实验条件是 A₃B₄C₂D₁。即最佳热压温度为 260 °C，最佳热压压力是 18 MPa，最佳热压次数是 2 次，每次热压时间是 15 s。此结果与实验 12 的条件吻合。

表 3 紧度的正交实验结果分析

Tab. 3 Analysis of orthogonal experiment results of compactness

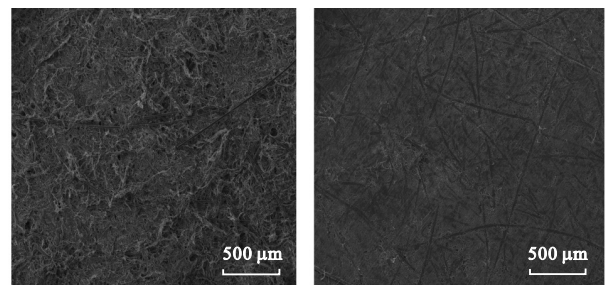
因素	A	B	C	D
k ₁	0.576	0.626	0.616	0.632
k ₂	0.623	0.612	0.612	0.610
k ₃	0.664	0.614	0.647	0.637
k ₄	0.651	0.661	0.639	0.635
极差 R	0.088	0.049	0.035	0.027

表 4 抗张指数的正交实验结果分析

Tab. 4 Analysis of orthogonal experimental results of tensile exponent

因素	A	B	C	D
k ₁	3.690	3.810	3.535	4.680
k ₂	3.770	4.265	4.470	3.848
k ₃	4.813	4.008	4.400	4.092
k ₄	4.317	4.508	4.185	3.970
极差 R	1.123	0.698	0.935	0.832

将热压前后的纸张用电子显微镜观察，其结果如图 4 所示。



(a) 热压前 (b) 热压后

图 4 热压前后芳纶纤维纸的 SEM 图

Fig. 4 SEM image of aramid paper before and after hot pressing

从图 4 可以看出：芳纶纤维纸的表面结构在热压前是非常松散的，芳纶纤维纸中钢直状的为芳纶短切

纤维,芳纶短切纤维相互交织,芳纶浆粕纤维填充其中;热压后的芳纶纤维纸结构致密,紧度明显有所增加,匀度及光滑度得到改善。这主要是因为热压可以使芳纶短切纤维和芳纶浆粕纤维软化,从而改善芳纶浆粕纤维与芳纶短切纤维间的结合。

3 结 论

(1)SDBS 热溶液可有效提高芳纶短切纤维的分散度,有效的去除芳纶短切纤维表面的有机油剂。

(2)热压可以提高芳纶纤维纸的紧度和抗张指数,其最优热压工艺为:热压温度 260 °C,热压压力 18 MPa,热压次数 2 次,每次热压时间 15 s。

参考文献:

- [1] 陆赵情,张美云,吴养育,等. 聚芳酰胺纤维纸的研制开发[J]. 中华纸业,2004,25(12):34-37.
- [2] 李建利,张新元,张元,等. 大型天线罩用对位芳纶织物的研制[J]. 合成纤维,2014,43(9):24-27.
- [3] 张清华,陈大俊,丁孟贤. 聚酰亚胺纤维[J]. 高分子通报,2001(5):66-72.

- [4] 李金宝,张美云,吴养育. 对位芳纶纤维结构形态及造纸性能[J]. 中国造纸,2004,23(10):54-57.
- [5] 何方,张美云,张素凤. 热压光对纸基芳纶纤维结构的影响[J]. 陕西科技大学学报:自然科学版,2008,26(1):34-37.
- [6] Zhang M Y, Huang R, Lu Z Q, et al. Effect of PPTA fiber morphology on the performance of paper-based functional materials[J]. Advanced Materials Research, 2011,236/237/238:1453-1456.
- [7] 王春晓,刘文忠,李杰,等. 聚合物分散剂的性能评价和分散机理的研究方法[J]. 河北化工,2004(4):12-16.
- [8] 刘杰,郝巍,罗玉清,等. 航空用芳纶纸蜂窝性能差异性研究[J]. 失效分析与预防,2014,9(2):80-83.
- [9] 赵会芳,张美云,路金杯. 芳纶 1313 浆粕结构形态及其对成纸性能的影响[J]. 中国造纸,2010,29(2):1-5.
- [10] 朱正锋,齐大鹏,韩倩,等. 对位芳纶纤维热降解性能研究[J]. 上海纺织科技,2011,39(10):18-20.
- [11] 李金宝. 高性能芳纶纤维纸基材料的研究[D]. 西安:陕西科技大学,2005.

责任编辑:周建军

(上接第 8 页)

- [63] Dinca V, Liu Q, Brajnicov S, et al. Composites formed from tungsten trioxide and graphene oxide for the next generation of electrochromic interfaces[J]. Composites Communications, 2019, 17: 115-122.
- [64] Zhi M Y, Huang W X, Shi Q W, et al. Sol-gel fabrication of WO₃/RGO nanocomposite film with enhanced electrochromic performance[J]. RSC Advances, 2016, 6: 67488-67494.
- [65] Zhao B W, Lu S J, Zhang X, et al. Porous WO₃/reduced graphene oxide composite film with enhanced electrochromic properties[J]. Ionics, 2016, 22: 261-267.
- [66] Stoenescu S, Badilescu S, Sharma T, et al. Tungsten oxide-cellulose nanocrystal composite films for electrochromic applications[J]. Optical Engineering, 2016, 55(12):127102.
- [67] Mohammad H A, Jatuphorn W. In situ sol-gel synthesis of tungsten trioxide networks in polymer electrolyte: Dual-functional solid state chromogenic smart film[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 138(7): 49863.
- [68] Huo X T, Shen W G, Li R, et al. A novel heterostructure of oriented core/shell tungsten oxide nanorod arrays for electrochromo-pseudocapacitor[J]. Scripta Materialia, 2020, 174: 1-5.
- [69] Idris S, Rojas-González E A, Pehlivan I B, et al. Electrochromism of W-Ti oxide thin films: Cycling durability, potentiostatic rejuvenation, and modelling of electrochemical degradation[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(15): H795-H801.
- [70] Zhou K L, Wang H, Zhang Y Z, et al. Understand the degradation mechanism of electrochromic WO₃ films by double step chronoamperometry and chronocoulometry techniques combined with in situ spectroelectrochemical study[J]. Electroanalysis, 2017, 29(6): 1573-1585.

责任编辑:周建军