

炭黑在沥青基短切碳纤维补强天然橡胶中的作用

程俊梅, 赵树高*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:研究炭黑及沥青基短切碳纤维表面臭氧改性对碳纤维填充天然橡胶(NR)硫化胶物理性能的影响。结果表明:臭氧改性后,碳纤维的涂覆层基本去除且表面粗糙度明显增加;碳纤维/NR复合材料拉伸断面中碳纤维表面光滑且与NR发生明显脱粘,复合材料物理性能较低;填充30份炭黑N330后,碳纤维/NR复合材料物理性能显著提高,炭黑/短碳纤维/NR复合材料和炭黑/臭氧改性碳纤维/NR复合材料的拉伸强度分别达到18.6和26.9 MPa,较碳纤维单独填充时分别提高了431%和627%;碳纤维与炭黑具有类似的微观结构,炭黑在碳纤维补强NR时起到桥梁作用,从而大大增强了两者间的界面强度。

关键词:天然橡胶;沥青基短切碳纤维;炭黑;臭氧改性;物理性能

中图分类号:TQ332;TQ330.38⁺¹ **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2016)09-0527-05

碳纤维作为一种高性能纤维,具有高比强度、高比模量、耐疲劳、抗蠕变、热膨胀系数几乎为零以及耐化学介质等优点,成为近年来最重要的增强材料之一,在航空、军事、建筑、医疗器械及运动用品领域中得到广泛应用^[1-2]。碳纤维主要以编制、连续或短切形式广泛应用于树脂基复合材料中^[3-5]。根据原材料的不同,碳纤维主要分为三大类,即聚丙烯腈基碳纤维、沥青基碳纤维和纤维素碳纤维。其中沥青基碳纤维由于原材料价格低廉且含碳丰富而发展起来。沥青作为煤炭或石油工业的副产物,与聚丙烯腈相比,由其生产得到的碳纤维具有高模量、高导热和导电特性,是一种军民两用的高技术纤维^[6-7]。由于沥青基碳纤维发展较晚,相比聚丙烯腈基碳纤维研究较少。

复合材料的性能主要取决于补强纤维与基体材料间的界面强度。界面强度是纤维与基体相间通过化学或物理作用结合的区域,该区域能将复合材料所受外力有效地传递给纤维^[8]。高界面强度需要纤维与基体间良好的键合,尤其对于短纤维更是如此。然而,碳纤维的表面由石墨基底面、边缘点及少量石墨化过程中剩余的绑定晶组成,使得碳纤维具有低活性比表面积、低表面能和表面两憎的特

点^[1]。因此,碳纤维难以被浸润且几乎不可能与多数聚合物基体包括极性和非极性聚合物产生化学键合。通过表面改性增大碳纤维的表面积及表面含氧基团数量,从而提高纤维对基体的浸润性和反应活性是碳纤维应用中不可或缺的一环^[9-11]。

相对于碳纤维在热固性树脂和热塑性塑料中的应用,碳纤维作为补强材料在弹性体基体材料中的应用研究相对很少,只有少量研究成果见诸报道^[12-18]。

臭氧氧化法对碳纤维表面改性是一种简单有效的方法^[19-20]。本工作利用臭氧氧化法对沥青基短切碳纤维进行表面改性,以改性前后的碳纤维单独及与炭黑并用补强天然橡胶(NR)制备复合材料,并对其结构和性能进行研究;同时对碳纤维改性前后的表面形貌特征及微观结构变化进行表征,以期对碳纤维表面改性及其在橡胶中的应用提供基础数据。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 10[#]标准胶,马来西亚产品;沥青基短切碳纤维,牌号DIALEAD K6372T,日本三菱塑料有限公司产品,其基本参数如下:直径 11 μm,长度 6 mm,拉伸模量 640 GPa,拉伸强度 2 600 MPa,断裂伸长率 0.4%,热导率 140 W·(m·K)⁻¹,改性剂质量分数 0.01~0.03,密

作者简介:程俊梅(1980—),女,河南商丘人,青岛科技大学实验师,在职博士,主要从事聚合物结构与性能研究。

*通信联系人

度 $2.12 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$; 炭黑N330, 卡博特化工有限公司产品。

1.2 试验配方

NR 100, 炭黑N330 30, 短切碳纤维 5, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 硫黄 2.5, 促进剂DM 1.5, 促进剂TMTD 0.5。

1.3 主要设备和仪器

BL-6175-BL型开炼机, 宝轮精密检测仪器有限公司产品; HS-100T-RTMO型平板硫化机, 佳鑫电子设备(深圳)科技有限公司产品; DXR型智能拉曼光谱仪, 美国赛默飞公司产品; Z005型橡胶电子拉力试验机, 德国Zwick公司产品; JSM 7500F型扫描电子显微镜(SEM), 日本电子公司产品; 3MR-3RVB-140型臭氧老化机, 德国Argentox公司产品。

1.4 试样制备

将一定量的短切碳纤维平铺在培养皿中, 于臭氧老化箱中预热约15 min, 理论臭氧体积分数为 500×10^{-6} , 温度为 $40 \text{ }^\circ\text{C}$, 相对湿度为50%, 处理时间为2.5 h。

将短切碳纤维在开炼机上按常规加料顺序加入到NR胶料中进行混炼和取向下片。取上述混炼胶样品在硫化温度下测得正硫化时间 t_{90} , 在电热平板硫化机上硫化。硫化条件为 $145 \text{ }^\circ\text{C}/10 \text{ MPa} \times t_{90}$ 。沿平行于压延方向(短切碳纤维取向方向)裁样测试硫化胶的物理性能。

不同填充种类的NR复合材料试样分别标记为: 1[#]—碳纤维/NR, 2[#]—臭氧改性碳纤维/NR, 3[#]—炭黑/碳纤维/NR, 4[#]—炭黑/臭氧改性碳纤维/NR, 5[#]—炭黑/NR。

1.5 分析测试

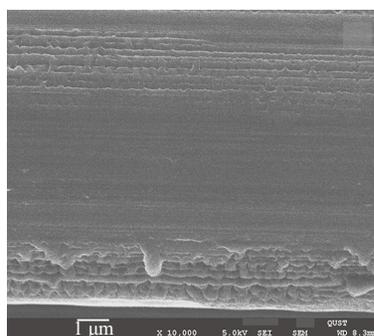
按GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变测量方法》和GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》测定硫化胶的性能, 拉伸速率为 $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, 采用直角形试样; 按GB/T 531—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法》测定硫化胶的邵尔A型硬度。臭氧改性前后碳纤维表面形貌的变化及碳纤维与NR的界面结合情况由SEM测试表征, 将碳纤维或硫化胶拉伸断面切片固定在样品台上, 镀膜以增加试样的导电性, 放入样品室在低加速电压下进行观察拍

照。用拉曼光谱仪对臭氧改性前后的碳纤维进行测试, 以表征其微观结构变化。

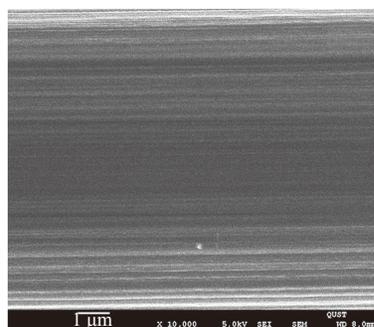
2 结果与讨论

2.1 碳纤维的表面臭氧改性

图1所示为臭氧处理前后碳纤维的SEM形貌照片。从图1可以看出: 未处理碳纤维表面的涂覆层在其表面分布不均, 涂覆层少或者没有的地方可观察到碳纤维表面含有沿轴向分布的沟槽, 这是碳纤维在生产过程中由带状微纤遗留下来的; 经过臭氧处理后, 碳纤维表面的涂覆层基本被去除干净, 且表面粗糙度明显增加。碳纤维比表面积的增加有利于与基体材料形成较强的机械啮合作用, 从而提高复合材料的界面强度。



(a) 未改性



(b) 臭氧处理2.5 h

图1 臭氧改性前后碳纤维的表面形貌

碳纤维属于多晶多相材料, 主要由沿纤维轴向高度取向的石墨微晶构成^[21]。拉曼光谱广泛用于研究碳材料(包括碳纤维在内)的表面碳结构的石墨化程度或有序化程度, 可以反映碳纤维表面状况和石墨微晶尺寸的变化、位错晶棱和孔隙数量以及与基体树脂粘结的晶棱的多少^[22]。碳纤维臭氧改性前后以及炭黑的拉曼光谱^[23]见图2。

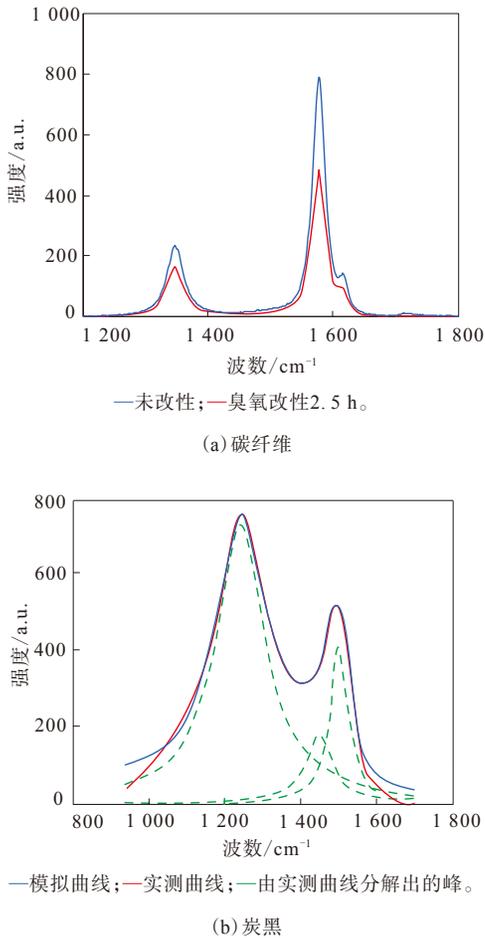


图2 碳纤维臭氧改性前后及炭黑的拉曼光谱

从图2可以看出,碳纤维表面改性前后均在 $1\ 345$ 和 $1\ 582\ \text{cm}^{-1}$ 处出现强共振峰,分别为D峰和G峰。其中D只存在于多晶碳纤维中,对应石墨片层的边缘碳和无序碳,代表了碳纤维表面取向度低、石墨微晶不完整、存在边缘不饱和碳原子等。而G峰则相反,代表了碳纤维中石墨结构的完整性。一般用两者积分强度的比值(R)来表征碳纤维表面结构的无序化程度, R 越大,结晶尺寸越小。经过计算得出,未处理碳纤维的 R 为 $0.339\ 1$,臭氧处理后碳纤维的 R 为 $0.398\ 2$,经过臭氧处理后 R 增大说明臭氧处理破坏了部分石墨微晶,使碳纤维的无序度增加,这与图1中SEM观察结果一致。图2(b)中, $1\ 227$, $1\ 543$ 和 $1\ 589\ \text{cm}^{-1}$ 处3个峰分别代表炭黑无定形区域、炭黑中无定形碳和炭黑结晶区域的信息。对比碳纤维和炭黑的拉曼光谱发现,两者结构中代表无定形和结晶区域的峰位基本相同,说明两者的结构类似。

2.2 NR硫化胶性能分析

炭黑与臭氧表面改性对NR硫化胶物理性能的影响见表1。由表1可见,单独填充5份碳纤维时,1[#]和2[#]硫化胶的物理性能基本相同且远低于纯NR硫化胶自身的强度,已基本失去使用价值。添加炭黑后,NR硫化胶的物理性能显著提高,其中4[#]硫化胶性能最好。碳纤维的直径较大,约 $10\ \mu\text{m}$,改性前后其表面均呈极性,与非极性NR无相互作用。改性后虽然碳纤维表面粗糙度增大,但由于碳纤维与NR化学性质的相互排斥作用使得两者的物理铆合也很弱。NR属于自补强性橡胶,其高强度来源于拉伸过程中橡胶大分子链的有序排列,而加入碳纤维后大大抑制了橡胶分子链的拉伸取向,从而使得NR胶料的物理性能显著下降。

表1 炭黑与碳纤维臭氧表面改性对NR硫化胶物理性能的影响

项 目	试样编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
邵尔A型硬度/度	51	51	67	66	65
100%定伸应力/MPa	2.6	2.5	3.5	3.3	4.0
拉伸强度/MPa	3.5	3.7	18.6	26.9	21.9
拉断伸长率/%	148	187	440	499	409
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	41	37	43	45	47

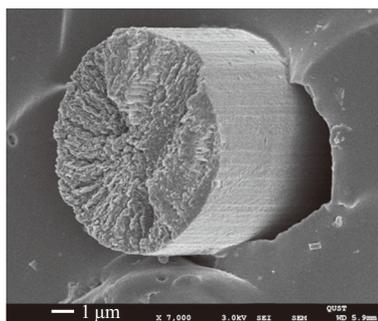
与单独填充碳纤维的硫化胶(1[#]和2[#])相比,碳纤维与炭黑并用填充NR硫化胶(3[#]和4[#])的物理性能显著提高,尤其是拉伸强度和拉断伸长率提高最为明显,5[#]硫化胶的物理性能介于3[#]与4[#]之间。

碳纤维未改性时,添加30份炭黑N330的3[#]硫化胶相对于1[#]硫化胶,拉伸强度和拉断伸长率分别提高了431%和197%;臭氧改性后,4[#]硫化胶相对于2[#]硫化胶则分别提高了627%和167%,这说明炭黑在碳纤维与NR间起到了某种促进作用。这可能是因为炭黑与碳纤维的微观结构类似,由纳米准石墨微晶和无定形炭组成^[24],两者具有天然的亲和力,同时炭黑表面也含有少量的极性官能团,从而使得炭黑一方面与碳纤维发生物理和/或化学作用,另一方面能吸附NR分子链,生成结合胶,使碳纤维与基体橡胶间的界面相互作用大大提高。

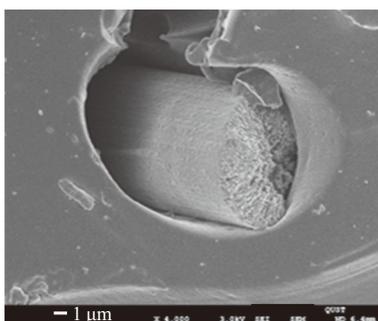
未改性碳纤维由于表面存在涂覆层,影响了炭黑与碳纤维的相互作用,因此3[#]硫化胶的物理性能较5[#]硫化胶低;碳纤维改性后,涂覆层被去除,相对于炭黑和橡胶的强度来说,碳纤维自身的高强度使

得4[#]硫化胶的物理性能得到一定程度的提高。

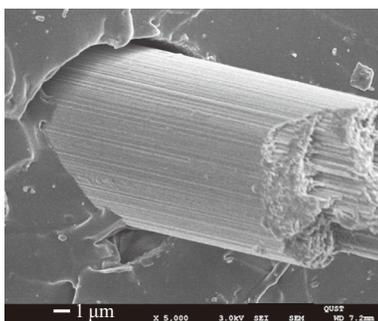
NR硫化胶拉伸断面的SEM照片见图3。当复合材料承受外力时,如果纤维-基体间的界面粘



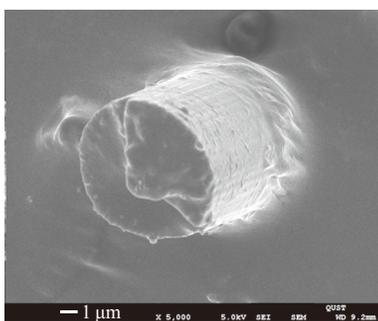
(a) 1[#]硫化胶



(b) 2[#]硫化胶



(c) 3[#]硫化胶



(d) 4[#]硫化胶

图3 NR复合材料拉伸断面的SEM照片

强度较高,断裂会发生在界面附近的基体材料中,同时纤维表面会粘附大量基体材料。而如果界面粘附强度较弱,则纤维会从基体材料中被剥离,表面光滑无基体粘附^[25]。

由图3(a)和(b)可以看出,未添加炭黑时,硫化胶拉伸断面中碳纤维表面光滑无附着物,且与基体橡胶发生明显脱粘,说明两者间的界面结合强度很弱,纤维作为应力集中点存在于基体中,受外力作用时首先发生破坏从而引发硫化胶断裂。添加30份炭黑后,界面脱粘现象得到明显改善,如图3(c)和(d)所示,但是未改性的碳纤维表面依然光滑,而经过臭氧改性后,碳纤维与橡胶结合紧密且其表面有大量橡胶附着物。这与1[#]—4[#]硫化胶的物理性能变化规律相吻合,同时也说明炭黑在碳纤维补强NR中能显著提高纤维-橡胶间的界面相互作用。

3 结论

(1) 臭氧改性能有效去除碳纤维表面的涂覆层并增加其表面粗糙度;碳纤维单独填充NR时,碳纤维表面光滑且与NR基体明显发生了脱粘现象;炭黑的添加显著提高了NR与碳纤维的相互作用,界面粘附强度明显提高。

(2) 单独填充臭氧改性前后的碳纤维对NR起不到补强效果,拉伸强度均低于4 MPa;添加30份炭黑N330后,3[#]和4[#]硫化胶的拉伸强度达到18.6和26.9 MPa,分别提高了431%和627%。

(3) 碳纤维与炭黑具有类似的微观结构,炭黑在碳纤维与橡胶大分子间起到桥梁作用,大大增强了NR与碳纤维的界面相互作用。

参考文献:

- [1] Erik Frank, Frank Hermanutz, Michael R Buchmeiser. Carbon Fibers: Precursors, Manufacturing, and Properties[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2012, 297(6): 493-501.
- [2] Kimiyoshi Naito, W Z Yoshihisa Tanaka, Z Jenn-Ming Yang Y, et al. Flexural Properties of PAN- and Pitch-Based Carbon Fibers[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92(1): 186-192.
- [3] Jayashree Bijwe, Rekha Rattan. Carbon Fabric Reinforced Polyetherimide Composites: Optimization of Fabric Content for Best Combination of Strength and Adhesive Wear Performance[J]. *Wear*, 2007, 262(5-6): 749-758.
- [4] Jayashree Bijwe, Indumathi J, Ghosh A K. Role of Fabric

- Reinforcement on the Low Amplitude Oscillating Wear of Polyetherimide Composites[J]. *Wear*, 2004, 256(1-2): 27-37.
- [5] Deng S H, Zhao J J, Lin Q F, et al. Formation of Interfacial Network Structure via Photo-crosslinking in Carbon Fiber/Epoxy Composites[J]. *EXPRESS Polymer Letters*, 2014, 8(7): 505-516.
- [6] Yutaka Arai. Structure and Properties of Pitch-Based Carbon Fibers[J]. *Nippon Steel Technical Report*, 1993, 59(10): 65-70.
- [7] 马运志. 沥青基碳纤维的发展和应[用]. *山东纺织经济*, 2006, 23(3): 74-76.
- [8] Long-Gui Tang, John L Kardos. A Review of Methods for Improving the Interfacial Adhesion between Carbon Fiber and Polymer Matrix[J]. *Polymer Composites*, 1997, 18(1): 100-113.
- [9] Zhang X R, Pei X Q, Wang Q H. The Effect of Fiber Oxidation on the Friction and Wear Behaviors of Short-Cut Carbon Fiber/Polyimide Composites[J]. *EXPRESS Polymer Letters*, 2007, 1(5): 318-325.
- [10] 傅雅琴, 俞来明, 韩春韶, 等. 表面改性处理对气相生长碳纤维的微观结构影响[J]. *复合材料学报*, 2009, 26(5): 100-104.
- [11] 王成忠, 杨小平, 于运花, 等. XPS-AFM研究沥青基碳纤维电化学表面处理过程的机制[J]. *复合材料学报*, 2002, 19(5): 29-32.
- [12] Gamstedt E K. Effects of Debonding and Fiber Strength Distribution on Fatigue-Damage Propagation in Carbon Fiber-reinforced Epoxy [J]. *Journal of Applied of Polymer Science*, 2000, 76(4): 457-474.
- [13] Baurova N I, Wei Hao, Ouyang Xiao. Microstructure of Carbon Fiber and Carbon Reinforced Plastics[J]. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 2013, 1(5): 28-32.
- [14] Franco Cataldo. Study on the Reinforcing Effect of Milled Carbon Fibers in a Natural Rubber based Composites[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 2008, 47(4): 818-828.
- [15] Eung Soo Kin, Tae Hwa Lee, Eun Jeong Kim, et al. Surface Modification of Carbon Fiber and the Mechanical Properties of the Silicone Rubber/Carbon Fiber Composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 126(S2): 410-418.
- [16] Roy D, Bhowmick A K, De S K. Dynamic Mechanical Properties of Short Carbon Fiber-filled Styrene-Isoprene-Styrene Block Copolymer[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 49(2): 263-273.
- [17] 陶慧, 陈双俊, 张军. 碳纤维对顺丁橡胶导热性能的影响[J]. *橡胶工业*, 2012, 59(5): 265-269.
- [18] 高峰, 姚穆, 霍群力. 短碳纤维增强丁腈橡胶复合材料的电性能研究[J]. *西北纺织工学院学报*, 2001, 15(2): 266-268.
- [19] Li J, Xia Y C. Interfacial Studies of Polyamide 6 Composites Filled with Oxidation Carbon Fiber[J]. *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*, 2009, 16(10): 319-325.
- [20] Fu X L, Lu W M, Chung D D L. Improving the Tensile Properties of Carbon Fiber Reinforced Cement by Ozone Treatment of the Fiber [J]. *Cement and Concrete Research*, 1996, 26(10): 1485-1488.
- [21] 贺福. 用拉曼光谱研究碳纤维的结构[J]. *高科技纤维与应用*, 2005, 30(6): 20-25.
- [22] 贾铃, 周丽绘, 薛志云, 等. 碳纤维表面等离子接枝及对碳纤维/PAA复合材料ILSS的影响[J]. *复合材料学报*, 2004, 21(4): 45-49.
- [23] 张尚勇, 魏良明, 古宏晨, 等. 炭黑表面的纳米结构与色散自由能之间的关系研究[J]. *材料科学与工程学报*, 2006, 24(3): 337-340.
- [24] Zeta T W, Wu Wei. High Pressure Raman and Neutron Scattering Study on Structure of Carbon Black Particles[J]. *Carbon*, 2000, 38(3): 355-361.
- [25] Chen P, LU C, Yu Q, et al. Influence of Fiber Wettability on the Interfacial Adhesion of Continuous Fiber-reinforced PPESK Composite[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102(3): 2544-2551.

第8届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文

Role of Carbon Black in Pitch-Based Short Carbon Fiber Reinforced NR

CHENG Junmei, ZHAO Shugao

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effect of carbon black (CB) and ozone modified pitch-based short carbon fiber (CF) on the physical properties of NR/CF composites was studied. The results showed that, the coating layer of CF was almost cleaned by ozone modification, and the surface of CF became rougher. CF was pulled out smoothly from NR matrix, which indicated poor physical properties of NR/CF vulcanizate. By adding 30 phr CB N330, the physical properties of NR/CF vulcanizate were improved significantly, and the tensile strength of NR/CB/CF and NR/CB/modified CF vulcanizates were 18.6 and 26.9 MPa respectively, which were 431% and 627% increase compared with NR/CF and NR/modified CF vulcanizates respectively. CF and CB had similar microstructure, and thus CB acted as bridge between CF and NR, leading to better interface strength of NR and CF.

Key words: NR; pitch-based short carbon fiber; carbon black; ozone modification; mechanical property