

# 沥青基短切碳纤维的表面臭氧改性对碳纤维/天然橡胶复合材料结构与性能的影响

张 硕,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:**研究沥青基短切碳纤维表面臭氧改性时间及碳纤维用量对碳纤维/天然橡胶(NR)复合材料结构与性能的影响。结果表明:随着臭氧处理时间的延长,碳纤维表面涂覆层逐渐减少直至消失,表面粗糙度明显增大,与 NR 的界面粘合明显改善;与添加未处理碳纤维的 NR 硫化胶相比,臭氧改性碳纤维/NR 硫化胶的拉伸强度大幅提高;随着改性碳纤维(臭氧处理 3.5 h)用量的增大,碳纤维/NR 硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率在碳纤维用量为 5 份时出现最大值;添加 5 份改性碳纤维(臭氧处理 3.5 h)可使 NR 硫化胶的初始分解温度提高 10 ℃。

**关键词:**天然橡胶;沥青基短切碳纤维;臭氧表面改性;热导率;物理性能

**中图分类号:**TQ332.6;TQ330.38+3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)05-0288-06

由于具有高强度、高模量及低密度等优点,碳纤维无论是以编织、连续或短切形式应用在复合材料中都具有很大吸引力<sup>[1]</sup>。碳纤维补强复合材料已成为航空、汽车及体育用品等领域中高端材料的首选。在需要经受大幅变温、压力及化学介质的近海石油和天然气钻采业中,碳纤维复合材料也被考虑应用在管材、油箱、发动机的阻风门及压井管线中<sup>[2-3]</sup>。

日本三菱化学公司生产的 DIALEAD 沥青基碳纤维的最大特点是高模量(900 MPa)和高热导率[约  $800 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ ]<sup>[4]</sup>。但未经处理的碳纤维表面光滑且呈惰性,与橡胶间缺少物理、化学相互作用,严重限制了碳纤维优异性能的发挥。针对碳纤维表面光滑且活性基团较少而与基体材料界面结合差的缺点,多种碳纤维表面改性方法被用来增大碳纤维表面极性,在其表面引入更多活性点以提高界面粘合强度,以便于将外力由基体材料传递给碳纤维<sup>[5-6]</sup>。目前,有关碳纤维的表面处理方法大都存在环境污染或成本高、不易操作等缺点。臭氧氧化法具有设备和工艺简单、氧化缓和、易于控制及无污染等特点,是具有实用价

值的方法之一。

本研究以便捷无污染的臭氧氧化法对碳纤维进行不同程度的表面改性,考察臭氧处理时间及碳纤维用量对天然橡胶(NR)结构与性能的影响,以期拓展沥青基碳纤维在橡胶领域中的应用提供参考。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NR,SMR10,马来西亚产品;炭黑 N330,卡博特化工有限公司产品;沥青基短切碳纤维,长约 6 mm,直径约  $10 \mu\text{m}$ ,日本三菱化学公司产品。

### 1.2 试验配方

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

### 1.3 主要设备与仪器

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,深圳佳鑫电子设备科技有限公司产品;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),日本电子产品;242 型动态力学分析仪(DMA)和 TG209F1 型热重(TG)分析仪,德国耐驰公司产品;DTC-300 型导热测定仪,美国 TA 公司产品;3MR-

**作者简介:**张硕(1988—),男,山东临沂人,青岛科技大学硕士研究生,现就职于重庆商社化工有限公司,主要从事橡胶加工及改性工作。

\* 通信联系人

3RVB-140 型臭氧老化试验机,德国 Argentox 公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 臭氧改性

将一定量的碳纤维平铺在培养皿中,放入臭氧老化箱中预热约 15 min,理论臭氧体积分数为  $5\times10^{-6}$ ,温度为 40 ℃,湿度为 50%,处理时间分别为 0.5、1.5、2.5、3.5 和 4.5 h。

1.4.2 复合材料的制备

将臭氧改性碳纤维在开炼机上按常规加料顺序(碳纤维在炭黑和硫黄中间加入)进行混炼和取向下片。混炼胶试样在 145 ℃下测得  $t_{90}$ ,在电热平板硫化机上硫化成型,硫化条件为 145 ℃/10 MPa $\times t_{90}$ ,沿平行于压延方向(碳纤维取向方向)裁取物理性能测试试样。

1.5 测试分析

(1)物理性能。按照相应国家标准进行测试,拉伸性能测试速率为 500 mm $\cdot$ min<sup>-1</sup>。

(2)热导率。按照 ASTM E 1530—2006《用受保护热流计技术评定材料抗热传输性的试验方法》进行测试,将试样裁成厚度为 0.2 cm、直径为 6 cm 的圆形试片。

(3)SEM 分析。取试样拉伸断面切片并固定在样品台上,镀膜,选择合适的条件观察碳纤维在硫化胶中的分散及界面结合情况。

(4)TG 分析。测试条件:升温速率 10 ℃ $\cdot$ min<sup>-1</sup>,温度范围 0~180 ℃,空气气氛。

(5)DMA 分析。测试条件:温度范围 -82~+90 ℃,升温速率 3 ℃ $\cdot$ min<sup>-1</sup>,频率 10 Hz,双悬臂模式。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

臭氧氧化法的处理效果显著,已得到实际应用。其改性原理是不稳定的臭氧分解成一个氧分子和一个新生态活泼氧原子,后者是强氧化剂,能将碳纤维表面的不饱和碳原子氧化成含氧官能团<sup>[7]</sup>。碳纤维表面的物理形貌和化学性质均会随臭氧处理时间的延长发生一定程度的变化,从而直接影响碳纤维与 NR 的界面相互作用和硫化胶的性能。臭氧处理时间对碳纤维/NR 硫化胶物

理性能的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出:与未改性碳纤维/NR 硫化胶相比,改性碳纤维/NR 硫化胶的 100%定伸应力和拉伸强度明显提高,最高分别提高了 54.5%和 33.3%,但臭氧处理时间对拉伸强度的影响不大;改性碳纤维/NR 硫化胶的邵尔 A 型硬度略有增大,撕裂强度在臭氧处理时间为 2.5 h 时出现最大值,在其余处理时间下则略有降低;臭氧处理时间少于 1.5 h 时,硫化胶的拉断伸长率降低,长于 2.5 h 时则明显增大。这是由于未处理的碳纤维表面光滑,与 NR 界面结合较弱,受到外力时易成为应力集中点发生破坏,从而导致硫化胶强度的降低,而臭氧改性后则改善了两者的相互作用。

表 1 臭氧处理时间对碳纤维/NR 硫化胶物理性能的影响

| 项 目                                         | 臭氧处理时间/h |      |      |      |      |      |
|---------------------------------------------|----------|------|------|------|------|------|
|                                             | 0        | 0.5  | 1.5  | 2.5  | 3.5  | 4.5  |
| 邵尔 A 型硬度/度                                  | 67       | 69   | 70   | 68   | 70   | 69   |
| 100%定伸应力/<br>MPa                            | 3.3      | 4.0  | 5.1  | 3.7  | 4.1  | 3.7  |
| 拉伸强度/MPa                                    | 18.6     | 22.3 | 23.7 | 23.7 | 24.8 | 23.0 |
| 拉断伸长率/%                                     | 440      | 405  | 351  | 594  | 532  | 592  |
| 撕裂强度(直角形)/<br>(kN $\cdot$ m <sup>-1</sup> ) | 42       | 41   | 40   | 51   | 38   | 37   |

注:碳纤维用量为 5 份。

臭氧改性碳纤维用量对碳纤维/NR 硫化胶物理性能的影响如表 2 所示。

表 2 臭氧改性碳纤维用量对碳纤维/NR 硫化胶物理性能的影响

| 项 目                                         | 碳纤维用量/份 |      |      |      |      |
|---------------------------------------------|---------|------|------|------|------|
|                                             | 0       | 5    | 10   | 20   | 30   |
| 邵尔 A 型硬度/度                                  | 65      | 70   | 66   | 71   | 72   |
| 100%定伸应力/MPa                                | 4.0     | 4.1  | 3.9  | 4.1  | 4.0  |
| 拉伸强度/MPa                                    | 21.9    | 24.8 | 23.8 | 20.8 | 18.2 |
| 拉断伸长率/%                                     | 409     | 532  | 410  | 375  | 344  |
| 撕裂强度(直角形)/<br>(kN $\cdot$ m <sup>-1</sup> ) | 47      | 38   | 52   | 34   | 37   |

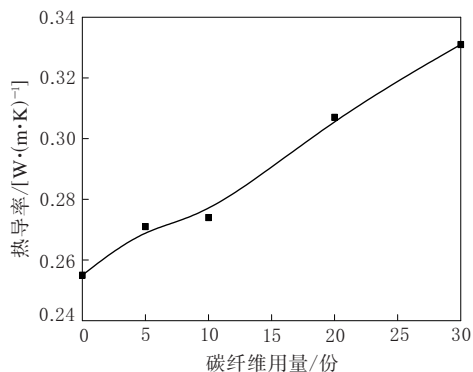
注:臭氧处理 3.5 h。

从表 2 可以看出:碳纤维/NR 硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率在碳纤维用量为 5 份时出现峰值,其中拉伸强度比未添加碳纤维时提高了 13.2%;碳纤维用量大于 10 份时,碳纤维的加入反而降低了 NR 的拉伸强度;撕裂强度则在碳纤

维用量为 10 份时出现最大值,100%定伸应力基本不随碳纤维用量的变化而改变,邵尔 A 型硬度略有升高。综合而言,碳纤维经臭氧表面处理 3.5 h 且用量为 10 份时,碳纤维/NR 硫化胶的综合物理性能最优。

## 2.2 热导率

橡胶制品的老化方式主要是热氧老化,尤其是动态环境中使用的橡胶制品,由于橡胶的热传导能力较差,制品内部易生热聚集使温度升高,在氧气的作用下橡胶制品老化加速,使用寿命缩短,使用成本增大。往橡胶中添加一定量的高导热材料是提高硫化胶导热能力从而延长使用寿命的重要手段,沥青基碳纤维卓越的热传导性能使其在高产出的电气设备中具有良好的散热效果,本研究考察臭氧改性沥青基碳纤维用量对碳纤维/NR 硫化胶热导率的影响,结果见图 1。



注同表 2。

图 1 臭氧改性碳纤维用量对碳纤维/NR 硫化胶热导率的影响

从图 1 可以看出,随着碳纤维用量的增大,碳纤维/NR 硫化胶的热导率基本呈线性增大,其中碳纤维用量为 30 份时,碳纤维/NR 硫化胶的热导率比未添加碳纤维时提高了近 30%。沥青基碳纤维具有优异的导热性能,当其用量增大时,碳纤维在 NR 中堆积更加紧密,逐渐形成连续的导热网链,使得碳纤维/NR 硫化胶的热流通路得到加强,网络越密集,热导率越大。

## 2.3 SEM 分析

王成忠等<sup>[8]</sup>研究了电化学改性碳纤维时其表面形貌的变化规律,发现碳纤维的氧化刻蚀首先

发生在表面不规则凸起处,作用的结果使碳纤维表面趋于更光滑,继续氧化使碳纤维表面出现规则排列的沟槽。本研究碳纤维臭氧表面处理前后的 SEM 照片如图 2 所示。

从图 2 可以看出:未经臭氧处理的碳纤维表面较为光滑,表面明显有涂覆层;经臭氧处理后,碳纤维表面形貌发生变化,随着处理时间的延长,碳纤维表面涂覆层逐渐减少直至消失,同时表面粗糙度增加,沟槽和刻痕数明显增多且深度增大,有利于碳纤维与橡胶间的物理嵌合作用。

复合材料两相间的物理嵌合是基于基体橡胶所填充的填料表面的孔隙和氧化刻蚀微斑的凹凸嵌合,具有锚锭效应,从而使复合材料两相间粘合强度增大。改性前后碳纤维/NR 硫化胶拉伸断面的 SEM 照片如图 3 所示。

从图 3(a)可以看出,未经臭氧改性的碳纤维/NR 硫化胶的拉伸断面中存在很明显的孔洞,这是碳纤维从 NR 基体中被拔出后导致的,未被拔出的碳纤维与 NR 基体间也发生了明显的脱粘现象,说明两者的相互作用即界面粘合强度较小,在经受外力拉伸时,界面层首先成为应力集中点,碳纤维从橡胶中脱粘或拔出,从而导致硫化胶的拉伸破坏。从图 3(b)可以看出,臭氧改性碳纤维在 NR 中的分散较为均匀,基本没有碳纤维拔出现象,且与 NR 的浸润性良好,粘合强度增大,良好的界面作用有利于橡胶基体传递较大的力,这是由于改性碳纤维表面粗糙度增大,比表面积增大,有利于碳纤维与橡胶基体间产生物理嵌合。

## 2.4 TG 分析

碳纤维/NR 硫化胶的 TG 曲线如图 4 所示。

从图 4 可以看出:未填充碳纤维的 NR 胶料有 2 个热失重过程,起始分解温度为 336.6 °C;改性碳纤维/NR 硫化胶有 3 个热失重过程,起始分解温度为 346.9 °C,且在升温过程中的失重速率略有减小。由此可见,碳纤维能明显拓宽 NR 硫化胶的使用温度,使其热稳定性得到提高。

## 2.5 DMA 分析

碳纤维/NR 硫化胶在固定频率下的动态力学性能可以在一定程度上反映碳纤维与 NR 基体间的界面相互作用。碳纤维/NR 复合材料的储

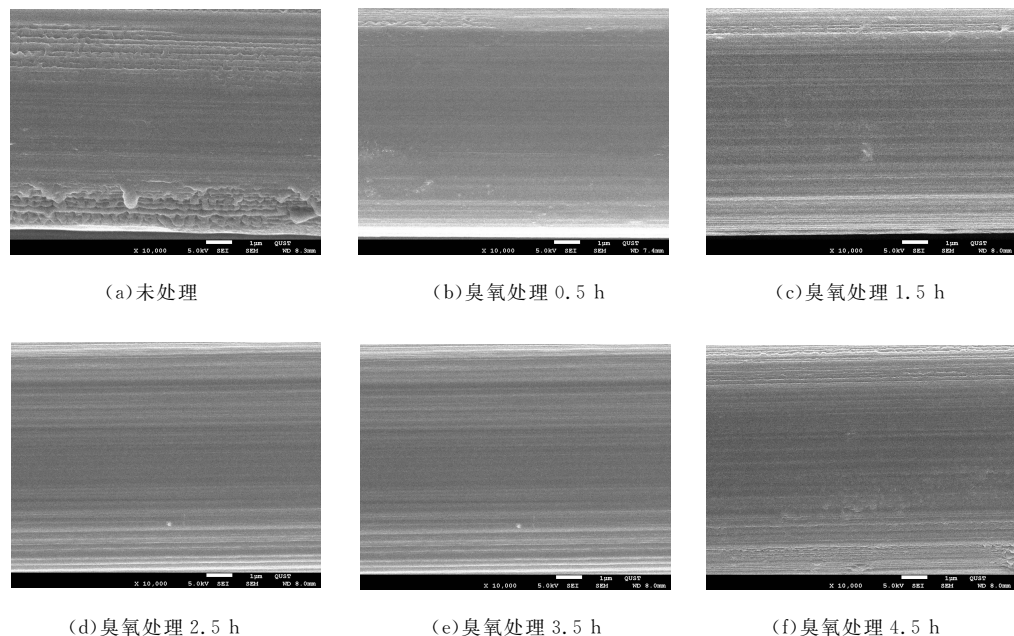


图 2 臭氧处理时间对碳纤维表面形貌的影响

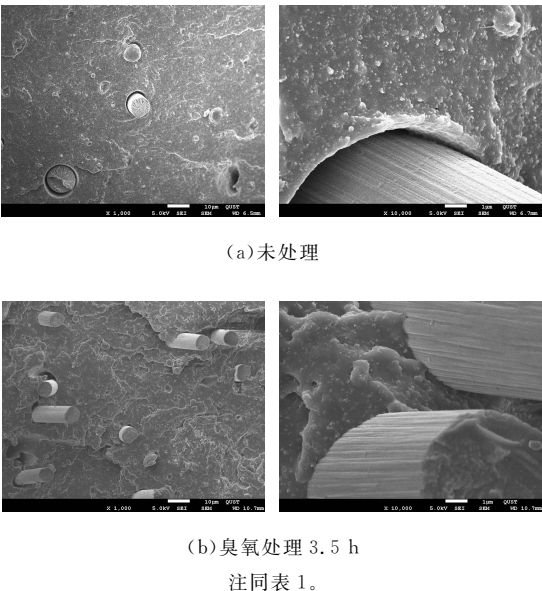
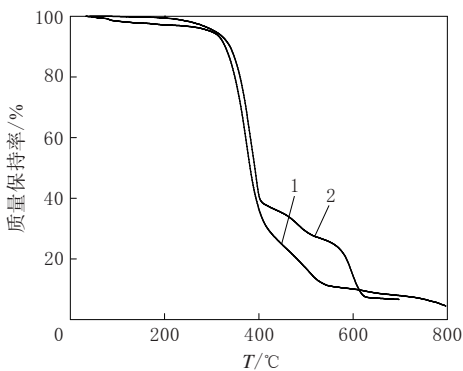


图 3 碳纤维/NR 硫化胶拉伸断面的 SEM 照片

能模量 ( $E'$ )-温度 ( $T$ ) 曲线和损耗因子 ( $\tan\delta$ )- $T$  曲线分别如图 5 和 6 所示, 臭氧改性碳纤维用量对 NR 硫化胶最大损耗因子 ( $\tan\delta_{\max}$ ) 和玻璃化温度 ( $T_g$ ) 的影响如表 3 所示。

从图 5 可以看出, 相对于未添加碳纤维的硫化胶, 碳纤维/NR 硫化胶的  $E'$  明显增大, 且随碳纤维用量的增大而增大。这是由于温度较低, 碳纤维/NR 硫化胶处于玻璃态时, NR 的分子链段被冻结, 刚性的碳纤维与 NR 被束缚在一起, 表现

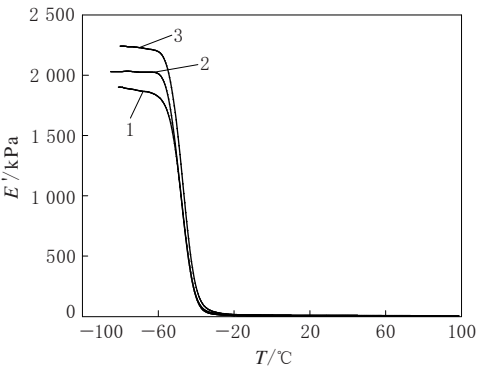


1—未填充碳纤维; 2—填充 5 份臭氧处理 3.5 h 的碳纤维。

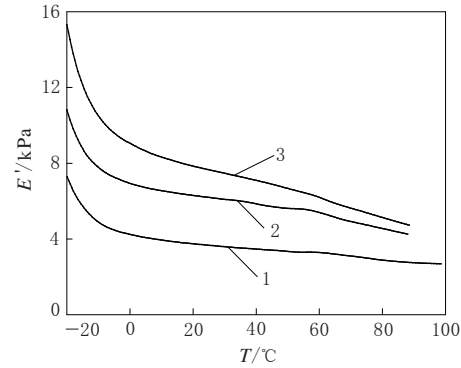
图 4 碳纤维/NR 硫化胶的 TG 曲线

出较高的  $E'$ , 当温度高于  $T_g$  时, 链段开始自由运动, 碳纤维/NR 硫化胶的  $E'$  显著降低, 且在高弹态时, 随着温度的升高, 碳纤维用量不同的硫化胶  $E'$  差距变小, 说明碳纤维和 NR 间界面相互作用变弱, 对 NR 分子链段的束缚减小。

从图 6 和表 3 可以看出: 与 NR 硫化胶相比, 碳纤维/NR 硫化胶的  $T_g$  向低温方向略有偏移, 但碳纤维用量对  $T_g$  的影响甚微; NR 硫化胶的  $\tan\delta_{\max}$  随碳纤维用量的增大而减小, 这是由于玻璃化转变区域的损耗主要来自于橡胶分子链段的运动, 填料的加入减小了橡胶在复合材料中的比例, 因此一般  $\tan\delta_{\max}$  随着填料用量的增大而降低。此外, 填料-橡胶间的相互作用越强, 橡胶分



(a) 全图



(b) 局部图

碳纤维用量/份:1—0;2—10;3—30。臭氧处理 3.5 h。

图 5 碳纤维/NR 硫化胶的  $E'-T$  曲线

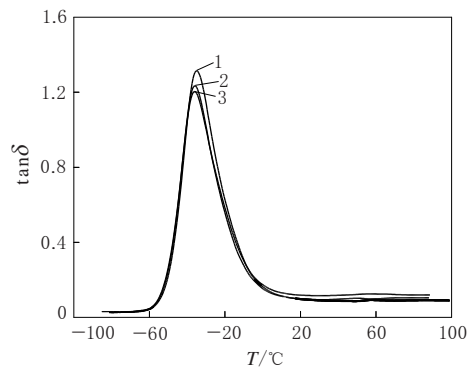
子链段的活动越受限制,从而导致硫化胶的损耗更低。

3 结论

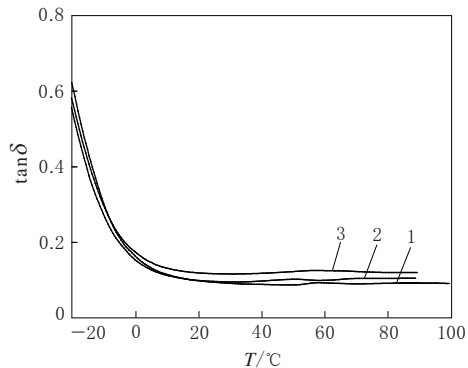
(1)随着臭氧处理时间的延长,碳纤维表面涂层逐渐减少直至消失,表面粗糙度明显增大,与 NR 的界面粘合明显改善。

(2)与添加未处理碳纤维的 NR 硫化胶相比,臭氧改性碳纤维/NR 硫化胶的 100%定伸应力和拉伸强度大幅提高,邵尔 A 型硬度略有提高;臭氧处理时间对拉伸强度影响不大。

(3)臭氧处理时间为 3.5 h 时,随着改性碳纤维用量的增大,碳纤维/NR 硫化胶的拉伸强度和拉伸伸长率在碳纤维用量为 5 份、撕裂强度在碳纤维用量为 10 份时出现最大值;热导率大致呈线性增大; $E'$  明显增大, $\tan\delta_{\max}$  减小;添加 5 份改性碳纤维可使 NR 硫化胶的初始分解温度提高 10 ℃。



(a) 全图



(b) 局部图

注同图 5。

图 6 碳纤维/NR 硫化胶的  $\tan\delta-T$  曲线

表 3 臭氧改性碳纤维用量对 NR 硫化胶  $\tan\delta_{\max}$  和  $T_g$  的影响

| 项 目                  | 碳纤维用量/份 |       |       |
|----------------------|---------|-------|-------|
|                      | 0       | 10    | 30    |
| $\tan\delta_{\max}$  | 1.315   | 1.234 | 1.204 |
| $T_g/^\circ\text{C}$ | -34.9   | -36.0 | -36.1 |

注:同表 2。

参考文献:

[1] Erik Frank, Frank Hermanutz, Michael R Buchmeiser, et al. Carbon Fibers: Precursors, Manufacturing, and Properties [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2012, 297 (6): 493-501.

[2] Kingsley K C Ho, Gerhard Kalinka, Michael Q Tran, et al. Fluorinated Carbon Fibres and Their Suitability as Reinforcement for Fluoropolymers[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(13): 2699-2706.

[3] Pei Xianqiang, Klaus Friedrich. Erosive Wear Properties of Unidirectional Carbon Fiber Reinforced PEEK Composites[J].

Tribology International,2012,55(11):135-140.

[4] 赵稼祥. 碳纤维的发展与应用[J]. 先进制造与材料应用技术,1996,45(5):10-14.

[5] Zielke U,Huttinger K J,Hoffman W P. Surface-oxidized Carbon Fibers(Ⅳ):Interaction with High-temperature Thermoplastics[J]. Carbon,1996,34(8):1015-1026.

[6] Paiva M C,Bernardo C A,Edie D D. A Comparative Analysis of Alternative Models to Predict the Tensile Strength of Untreated and Surface Oxidized Carbon Fibers [J]. Carbon,2001,39(7):1091-1101.

[7] 王云英,孟姜燕,陈学彬,等. 复合材料用碳纤维的表面处理[J]. 表面技术,2007,36(3):53-60.

[8] 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):28-32.

收稿日期:2014-11-22

Effect of Ozone Surface Modification of Chopped Pitch-based Carbon Fibers on Structure and Properties of Carbon Fiber/NR Composites

ZHANG Shuo,CHENG Jun-mei,ZHAO Shu-gao

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

**Abstract:** The effects of the ozone treating time for the surface of the chopped pitch-based carbon fiber (CF) and the addition level of CF on the structure and properties of NR composites were studied. The results showed that as the ozone treating time extended,the coating layer on the CF surface gradually became thinner until disappeared,the surface roughness increased,and the interfacial adhesion of NR and CF was significantly improved. The tensile strength of ozone treated CF/NR vulcanizates significantly increased compared with that of untreated CF/NR vulcanizates. With ozone treatment for 3.5 hours,the maximum tensile strength and elongation at break of CF/NR vulcanizates were obtained when 5 phr CF was added,and the initial decomposition temperature of the vulcanizates increased by 10 ℃.

**Key words:** NR;chopped pitch-based carbon fiber;ozone surface modification;thermal conductivity;physical property

负载型橡胶防老剂及其制备方法与应用

中图分类号 TQ330.38<sup>+</sup>2 文献标志码 D

由华南理工大学申请的专利(公开号 CN 103396592A,公开日期 2013-11-20)“负载型橡胶防老剂及其制备方法与应用”,提供了一种负载型橡胶防老剂的制备方法及其应用。首先将硅烷偶联剂与有机溶剂配成质量分数为 0.005~0.30 的溶液,并与无机载体混合形成固形物质量分数为 0.02~0.80 的混合物,在 40~100 ℃下搅拌反应 6~24 h;然后向反应产物中加入物质的量相当于偶联剂 0.6~1.5 倍的橡胶防老剂,在氮气保护及 50~80 ℃下反应 10~20 h;最后将反应产物过滤、洗涤、干燥,制得负载型橡胶防老剂。该负载型橡胶防老剂对橡胶的老化防护效果显著提高,并兼有补强剂和界面改性剂等功能,还能减少橡胶防老剂的环境污染和迁移,是一种高效、多功能、环境友好的新型橡胶助剂,在橡胶工业中具有广泛的应用前景。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种耐溶剂型橡胶的配方

中图分类号:TQ336.4<sup>+</sup>3;TQ333.93 文献标志码:D

由无为县大江橡胶制品有限公司申请的专利(公开号 CN 103483831A,公开日期 2014-01-01)“一种耐溶剂型橡胶的配方”,涉及的耐溶剂型橡胶配方为:氨硅橡胶 45~55,2,4-二氯过氧化苯甲酰 4~6,二氧化硅 16~35,二氧化钛 6~12,硅氮烷 7~14。该产品具有耐溶剂性能优良、成型率高、成本低和使用方便等优点。

(本刊编辑部 赵 敏)