

芳纶纤维表面处理及其增强天然橡胶复合材料的研究

宋位华¹ 孙云波¹ 鲁学峰¹ 盛翔¹ 郝智^{1,2*}

(1.贵州大学材料与冶金学院,贵阳 550025;2.贵州省橡胶复合材料工程实验室,贵阳 550025)

摘要 通过对芳纶纤维(AF)进行预处理达到改善纤维与橡胶的界面粘接状况。首先采用磷酸(H_3PO_4)对纤维进行刻蚀,然后再用多巴胺(DOPA)在纤维表面涂覆,并在此基础上对纤维进行接枝改性,制备芳纶纤维增强天然橡胶(NR)的复合材料(AF/NR 复合材料)。红外光谱、扫描电子显微镜检测表明不同的处理方法均改善了纤维和复合材料的界面粘接。力学性能测试显示经硅烷偶联剂双-[γ -(三乙氧基硅)丙基]四硫化物(Si69)二次改性后的 AF/NR 复合材料的综合性能最好,100%定伸应力和撕裂强度达到最大值,分别为 4.93MPa 和 95.94kN/m,与纯 AF 复合材料相比,分别提高了 26.4%和 13.9%。

关键词 芳纶纤维,表面处理,天然橡胶

Study on the surface treatment of aramid fiber and its reinforced natural rubber composite

Song Weihua¹ Sun Yunbo¹ Lu Xuefeng¹ Sheng Xiang¹ Hao Zhi^{1,2}

(1.College of Materials and Metallurgy,Guizhou University,Guiyang 550025;
2.Guizhou Province Engineering Laboratory for Rubber Composites,Guiyang 550025)

Abstract Through the pretreatment of aramid fiber (AF) to improve the interfacial adhesion of fiber and rubber. Firstly phosphoric acid was etched on the fiber, and then the dopamine (DOPA) was coated on the surface of fiber. On the basis of fiber graft modification, aramid fiber reinforced natural rubber composite materials was prepared. Infrared spectroscopy, scanning electron microscope showed that different processing methods improved the interface adhesion of fiber and composite materials. The mechanical properties test showed that the composites with Si69 secondary modification had the best comprehensive performance, the modulus at 100% and tear strength reached the maximum, the modulus at 100% was 4.93MPa, and the tear strength was 95.94kN/m. Compared with pure aramid fiber composites, they increased by 26.4% and 13.9%, respectively.

Key words aramid fiber, surface treatment, natural rubber

芳纶纤维(AF)是一种高结晶度的新型合成纤维,聚合物主链中相邻苯环之间主要通过酰胺键连接,分子间存在氢键作用。AF 具有优异的性能,如超疲劳、超高强度和模量、质轻以及良好的化学稳定性,使之成为众多行业中不可或缺的关键材料^[1-3]。增强复合材料是 AF 的主要应用领域之一^[4-6]。表面光滑的 AF,表面活性较低,在基体中分散性较差,与基体的界面结合能较低,粘结性能较差。因此,为获得理想性能的复合材料,一般需对 AF 进行

预处理,以提高 AF 的表面活性和与基体界面的粘合性能。

多巴胺(DOPA)是由海洋贻贝分泌的一种化合物,在水溶液中可氧化自聚合,能在固体材料表面形成较薄的聚多巴胺涂层(PDA)^[7-8]。该涂层具有较强黏性,在实现对材料改性的同时,还可以作为二次反应平台,使材料进一步功能化^[9-10]。通过 DOPA 改性纤维的研究已有很多^[11-12]。但改性后的纤维与橡胶之间主要通过物理粘结,而不是化学键作用。

基金项目:贵州省教育厅创新群体重大项目(黔科合 LH 字[2014]7608);贵州大学青年教师科研基金资助项目(贵大自青基合字([2013]13 号))

作者简介:宋位华(1995-),女,硕士,主要从事聚合物结构与性能研究。

联系人:郝智(1978-),女,博士,副教授,主要从事聚合物结构与性能研究。

为了使纤维与橡胶间的界面粘结更为牢固,在有关研究的基础上,对 AF 进行二次处理,分别选用了硅烷偶联剂双-[γ -(三乙氧基硅)丙基]四硫化物(Si69)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、环氧天然橡胶(ENR)和丙烯酸(AAC),这 4 种试剂均能与 AF 表面的 PDA 和 DOPA 发生反应,在 AF 上引入双键或者多硫基团,从而与天然橡胶(NR)共硫化,以化学键的形式分别与橡胶和纤维结合,进一步提高两者的界面粘合性能,达到改善复合材料性能的目的。

1 实验部分

1.1 原料

AF(1000,1500D),韩国 ALKEX 公司;NR(1# 标准胶),西双版纳勐腊县关累制胶厂;多巴胺盐酸盐(E9838),西亚试剂有限公司;AAC、 H_3PO_4 (化学纯)、三羟甲基氨基甲烷(Tris 试剂,分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;丙酮(分析纯),重庆川东化工有限公司;GMA,广州市利厚贸易有限公司;Si69,东莞市常平昱信塑化经营部;ENR,中国热带农业科学院农产品加工研究所;磷酸(H_3PO_4 ,分析纯),天津市富宇精细化工有限公司;氧化锌(ZnO)、硬脂酸(SA)、促进剂 2-硫醇基苯并噻唑(M)、促进剂二苯胍(D)、促进剂 2,2'-二硫代二苯并噻唑(DM)、促进剂二硫化四甲基秋兰姆(TMTD)、防老剂苯乙炔化苯酚(SP-C)、硫磺(S),贵州轮胎厂。

1.2 仪器

超声仪(SB2200-T 型),上海奥特赛恩斯仪器公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;水浴锅(XMTE-7000 型),上海申顺生物科技有限公司;pH 测定仪(HI5521 型),意大利哈纳公司;电动搅拌器(RW 20 型),德国 IKA 公司;橡塑试验密炼机(XSM-500 型),上海科创橡塑机械设备有限公司;双辊开炼机($\Phi 160 \times 320$ 型),东莞市昶丰橡塑机械有限公司;无转子硫化仪(MD-3000A 型),中国台湾高铁检测仪器(东莞)有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS50 型),美国 Thermo 公司;万能材料试验机(Inspekt table 10KN 型),德国惠博材料测试公司;橡胶加工分析仪(RPA2000 型),美国阿尔法科技有限公司;扫描电子显微镜(SEM, JEOL-7500F 型),日本电子株式会社。

1.3 样品的制备

1.3.1 AF 的表面处理

(1)将 AF 采用超声仪(SB2200-T 型,上海奥特赛恩斯仪器公司)加入丙酮溶液中超声清洗 2h,洗净后采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)烘干,再采用水浴锅(XMTE-7000 型,上海申顺生物科技有限公司)用 20%(wt,质量分数,下同) H_3PO_4 溶液在 40℃水浴处理 4h,去离子水清洗 3~4 次,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)烘干后干燥保存。

(2)DOPA 涂覆:配置 2g/L 的多 DOPA 溶液,加入三羟甲基氨基甲烷调节溶液的 pH,使 DOPA 溶液的 pH=8.5[采用 pH 测定仪(HI5521 型,意大利哈纳公司)测定],将 AF 放入溶液中,采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)搅拌,溶液由无色很快变为橙色再缓慢变为黑色,即氧化自聚,室温自聚 24h 后取出用去离子水清洗 3~4 次,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)50℃烘干备用^[12]。

(3)AAC 处理:将(2)中处理后的纤维放在 20%的 AAC 溶液中,采用水浴锅(XMTE-7000 型,上海申顺生物科技有限公司)65℃水浴处理 90min,用去离子水多次洗涤,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)烘干后干燥保存。

(4)偶联剂处理:配置 5%的偶联剂(Si69、GMA)乙醇溶液,将(2)中处理好的纤维放入溶液中,室温处理 4h,将处理后的纤维取出,用去离子水和乙醇反复洗涤,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)50℃真空干燥,密封保存,备用。

1.3.2 AF/NR 复合材料的制备

(1)母炼胶的制备:将 NR:改性后的纤维的质量配合比为 100:8,依次放入橡塑试验密炼机(XSM-500 型,上海科创橡塑机械设备有限公司)中,将温度设置为 140℃,转速 80r/min,时间 7min,进行密炼,即制得母炼胶。将 NR:AF:ENR 的质量配合比为 90:10:8,依次放入橡塑试验密炼机(XSM-500 型,上海科创橡塑机械设备有限公司)中进行密炼,重复上述操作,即制得母炼胶。

(2)混炼胶的制备:按照 200 份(phr,质量分数,下同)NR、8 份 SA、10 份 ZnO、100 份母炼胶、3 份 SP-C、4.42 份 M、3.92 份 DM、1 份 D、0.64 份 TMTD 的顺序,依次加入双辊开炼机($\Phi 160 \times 320$ 型,东莞市昶丰橡塑机械有限公司)中混炼,时间为 7min,最后加入 3.42 份 S 继续混炼 3min,出片,放

置 24h,以消除内应力。

(3)硫化胶的制备:将混炼胶片裁剪成与模具相匹配的片条,试样总长度 115mm,端部宽度 25.0 ± 1.0 mm,狭窄部分为 6.0mm,厚 2.0mm,采用平板硫化机(XLB 型,25t,江都市明珠实验机械厂)进行硫化,即制得 AF/NR 复合材料。

1.4 样品的测试

采用电子扫描显微镜(SEM,JEOL-7500F 型,日本电子株式会社)观察样品短纤维的分散及断面形貌特征,材料断裂面经喷金处理。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Nicolet iS50 型,美国 Thermo 公司)对样品进行红外光谱表征,KBr 压片。根据 GB/T 528—1998 标准和 GB/T 529—1999(直角)标准,采用万能材料试验机(Inspekt table 10kN 型,德国惠博材料测试公司)测定样品的拉伸性能和撕裂强度,拉伸速率为 500mm/min。采用橡胶加工分析仪(RPA2000 型),美国阿尔法科技有限公司)对混炼胶进行应变扫描和频率扫描,应变扫描:温度为 60°C ,频率为 1Hz,应变区间 $0.01\% \sim 400\%$;频率扫描:温度为 60°C ,应变 7%,频率范围 $0.1\text{Hz} \sim 30\text{Hz}$ 。采用无转子硫化仪[MD-3000A 型,中国台湾高铁检测仪器(东莞)有限公司]测定胶片的正硫化时间。

2 结果与讨论

2.1 AF/NR 界面的形成与机理分析

经 DOPA 处理后的 AF 表面含有丰富的活性基团,能与较多基团发生反应。GMA 和 ENR 结构中都有环氧基团,以及 $\text{C}=\text{C}$ 双键,因此不仅能与 PDA 上的氨基、亚胺基发生反应,形成化学键;而且还可以参与共硫化,与 NR 有良好结合。具有双重官能团的硅烷偶联剂 Si69 可分别与两相反应,通过“桥梁作用”有效地将 AF 和 NR 偶联;此外,其结构中的多硫基团,能与 NR 很好的结合。而 AAC 除了能与 DOPA 和 PDA 上的胺基、亚胺基团反应,同时还能与 NR 同步参与硫化反应从而增强 AF 与 NR 的界面结合^[13]。

2.2 AF 的 FT-IR 分析

不同改性处理 AF 的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,AF 在 H_3PO_4 处理前后纤维表面的官能团没有发生变化,说明 H_3PO_4 刻蚀 AF 是一种物理改性;DOPA 处理的 AF 在 3307cm^{-1} 出现 O—H 不对称振动峰,以及 N—H 的振动峰,在 2961cm^{-1} 处的双峰为脂肪族 C—H 不对称振动峰,根据这些特

征峰可以推测 DOPA 成功涂覆在 AF 的表面;而经过 Si69 两次功能化的 AF,在 780cm^{-1} 处出现 C—S 的弯曲振动吸收峰, 962cm^{-1} 处出现 Si—OH 的弯曲振动吸收峰, 1078cm^{-1} 和 1167cm^{-1} 处出现 Si—O—C 的伸缩振动吸收峰, 2884cm^{-1} 、 2927cm^{-1} 、 2976cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2-$ 的吸收峰,由此可以推断 Si69 与 PDA 之间发生了化学反应,处理后的 AF 表面活性基团增加。

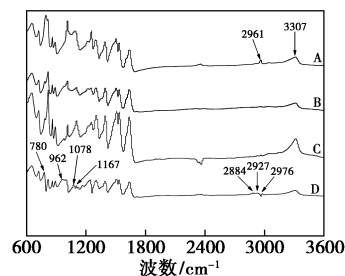


图 1 不同改性处理 AF 的 FT-IR 谱图
(A: AF+DOPA; B: AF+ H_3PO_4 ; C: AF;
D: AF+ H_3PO_4 +DOPA+Si69)

2.3 AF/NR 复合材料的 SEM 分析

AF/NR 复合材料改性前(a)和改性后(b)的 SEM 图见 2。从图 2(a)可以看出,纯纤维增强橡胶复合材料的断面中,纤维分散不均匀,拉伸断面较平整,纤维经受力拔出而留下较多光滑且完整的孔洞,被拔出的纤维光滑且较长,表面未见粘附橡胶基体的痕迹,说明未处理的纤维与橡胶的界面粘合效果较差。从图 2(b)可以看出,AF 纤维经 H_3PO_4 +DOPA+Si69 处理后的 AF/NR 复合材料的断面中,纤维分散均匀,与橡胶的界面空隙较小,纤维拔出后产生的孔洞较粗糙,被拔出的纤维表面凹凸不平,纤维与橡胶基体的界面粘合性很好,即 AF 纤维经 H_3PO_4 +DOPA+Si69 处理,改善了 AF 与橡胶界面的相容性。

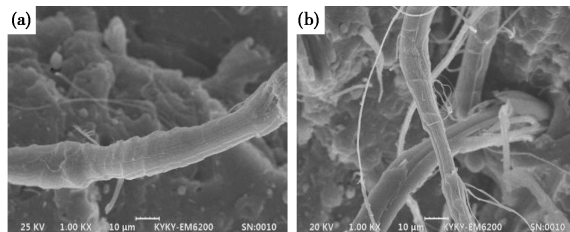


图 2 AF/NR 复合材料改性前(a)和改性后(b)的 SEM 图

[(a)未处理;(b) H_3PO_4 +DOPA+Si69 处理]

2.4 AF/NR 复合材料的力学性能分析

AF/NR 复合材料的力学性能测试数据见表 1。

从表 1 可知,AF 经不同的表面改性后,AF/NR 复合材料的拉伸强度、断裂伸长率均有所提升,1[#] 样品与 0[#] 样品相比,其拉伸强度和撕裂强度分别提高了 9%、12.4%,这是因为 H₃PO₄ 刻蚀会使 AF 表面变得粗糙,DOPA 的涂覆也有利于改善纤维与基体橡胶的界面粘结性能,提高复合材料的强度,此外不同接枝试剂对复合材料撕裂强度的影响较大;从整体上来看,5[#] 样品的综合性能最好,虽然断裂伸长率只略微增长,但 100%定伸应力、撕裂强度均为最佳,分别达到 4.93MPa 和 95.94kN/m,相比 0[#] 样品分别提高了 26.4%和 13.9%。研究结果表明:加入 Si69 能够与 DOPA 发生接枝反应,较好改善了 AF 与 NR 之间的界面结合性,从而提高了 AF/NR 复合材料的力学性能。

表 1 AF/NR 复合材料的力学性能测试数据

样品 ^①	拉伸强度/ MPa	断裂伸长 率/%	100%定伸 应力/MPa	300%定伸 应力/MPa	撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)
0 [#]	20.80	831.93	3.90	7.78	84.25
1 [#]	22.70	929.98	3.78	7.51	94.73
2 [#]	21.46	841.04	3.98	7.81	85.81
3 [#]	20.77	808.91	4.12	8.35	89.17
4 [#]	24.34	940.00	4.54	8.08	88.13
5 [#]	23.49	859.60	4.93	8.58	95.94

注:①样品的材料组成:0[#] 为纯 AF,1[#] 为 AF+H₃PO₄+DOPA,2[#] 为 AF+H₃PO₄+DOPA+AA,3[#] 为 AF+H₃PO₄+DOPA+ENR,4[#] 为 AF+H₃PO₄+DOPA+GMA,5[#] 为 AF+H₃PO₄+DOPA+Si69。

3 结论

AF 经 H₃PO₄ 刻蚀,DOPA 涂覆后进行接枝改性,增强了 AF 与橡胶基体的界面结合力。不同接枝物 2 次改性 AF 有利于进一步提高纤维与基体的界面相容性,其中 Si69 接枝改性效果最佳。与纯 AF 复合材料相比,制得的 AF/NR 复合材料的定伸应力、撕裂强度均达到最大值,100%定伸应力和撕裂强度分别为 4.93MPa 和 95.94kN/m,AF 经 Si69 改性后,分散性提高,纤维与橡胶基体的网络结构更稳固,纤维表面粗糙度增加,有利于橡胶粘附,纤维与橡胶的界面粘合得到改善,Si69 的加入提高了 AF/NR 复合材料的界面性能。

参考文献

- [1] Chen X, Wang W, Jiao C. A recycled environmental riendly flame retardant by modifying para-aramid fiber with phosphorus acid for thermoplastic polyurethane elastomer[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 331(5): 257-264.
- [2] Li Z, Cheng X, He S, et al. Aramid fibers reinforced silica aerogel composites with low thermal conductivity and improved mechanical performance[J]. Composites Part A, Applied Science and Manufacturing, 2016, 84(3): 316-325.
- [3] Leal A, Deitzel J, Mcknight S, et al. Interfacial behavior of high performance organic fibers[J]. Polymer, 2009, 50(5): 1228-1235.
- [4] Jancar J, Hynstova K, Pavelka V. Toughening of denture base resin with short deformable fibers[J]. Composites Science & Technology, 2009, 69(3): 457-462.
- [5] Cai R Q, Peng T, Wang F D, et al. Improvement of surface wettability and interfacial adhesion of poly-(*p*-phenylene terephthalamide) by incorporation of the polyamide benzimidazole segment[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(22): 9562-9567.
- [6] Liu T M, Zheng Y S, Hu J. Surface modification of aramid fibers with new chemical method for improving interfacial bonding strength with epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(5): 2541-2552.
- [7] Lee H, Dellatore S, Miller W, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings[J]. Science, 2007, 318(5849): 426-430.
- [8] 董庆亮.多巴胺改性芳纶纤维及其复合材料界面性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2014.
- [9] Liebscher J, Mrówczyński R, Scheidt H, et al. Structure of polydopamine: a never-ending story? [J]. Langmuir, 2013, 29(33): 10539-10548.
- [10] 鲁学峰,郝智,罗筑,等.多巴胺处理芳纶对增强天然橡胶复合材料性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2016,32(11): 75-80.
- [11] Li Y, Chen Q, Yi M, et al. Effect of surface modification of fiber post using dopamine polymerization on interfacial adhesion with core resin[J]. Applied Surface Science, 2013, 274(1): 248-254.
- [12] 萨日娜.高性能纤维的表面修饰新方法及其橡胶复合材料的界面设计与粘合性能研究[D].北京:北京化工大学,2015.
- [13] 程文建.聚酯纤维的多巴胺仿生修饰及其复合材料的研究[D].北京:北京化工大学,2012.

收稿日期:2017-06-25

修稿日期:2018-08-08