

• 研究论文 •

官能团改性碳纳米管增强四丙氟橡胶复合材料的 结构表征与性能

齐柏为 吕方阁 洪敏博 王世杰 刘 伟*

(青岛科技大学高分子科学与工程学院 橡塑材料与工程教育部重点实验室 青岛 266042)

摘要: 为提升四丙氟橡胶 (FEPM) 的力学性能与热稳定性能, 拓展其在苛刻工况下的工程应用范围, 本研究以 FEPM 为基体相, 分别引入未改性碳纳米管 (CNTs) 及氨基 (CNTs-NH₂)、羟基 (CNTs-OH)、羧基 (CNTs-COOH) 官能团改性碳纳米管为功能增强相, 设计并制备了 5 组不同配方的 FEPM 基复合材料, 采用开炼混炼—一次硫化—二次硫化的工艺路线完成样品成型。采用橡胶加工分析仪 (RPA) 进行应变扫描测试、扫描电子显微镜 (SEM) 观测微观形貌; 采用示差扫描量热仪 (DSC)、动态热机械分析仪 (DMA) 和热重分析仪 (TGA) 测试材料热性能, 辅以物理机械性能测试与平衡溶胀法多种表征手段, 系统探究了不同官能团改性 CNTs 对 FEPM 复合材料分散行为、交联结构、加工性能、热稳定性能、动态力学性能与静态力学性能的调控规律与作用机制。结果表明: 官能团改性可通过表面基团的界面作用, 显著改善 CNTs 在 FEPM 基体中的分散均匀性, 抑制纳米填料团聚, 其中 CNTs-NH₂ 改性效果较优, 可缩短硫化时间、提升胶料加工效率, 同时提升复合材料交联密度, 其 10% 热失重温度与最大热分解速率温度较标准配方均有较大提升, 材料热稳定性能与动态服役性能显著优化; CNTs-OH 可同步提升复合材料的拉伸强度与断裂伸长率, 实现强度与韧性的良好平衡。改性 CNTs 与 FEPM 基体间构建的强界面相互作用, 是实现复合材料综合性能提升的核心机制。本研究为高性能氟橡胶复合材料的配方设计与性能调控提供了重要的实验数据与理论支撑, 为氟橡胶在高端装备、苛刻环境中的工程应用奠定了技术基础。

关键词: 官能团改性碳纳米管; 四丙氟橡胶; 复合材料; 分散性; 热性能; 力学性能

Structural Characterization and Performance of Functionalized Carbon Nanotube Reinforced Tetrapropylene Fluororubber Composites

QI Bo-wei, LV Fang-ge, HONG Min-bo, WANG Shi-jie, LIU Wei*

(School of Polymer Science and Engineering, Key Laboratory of Rubber-Plastics, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

Abstract: To improve the mechanical properties and thermal stability of tetrapropylene fluororubber (FEPM) and expand its engineering application scope under harsh working conditions, FEPM was used as the matrix phase in this study. Unmodified carbon nanotubes (CNTs) as well as carbon nanotubes functionalized with amino (CNTs-NH₂), hydroxyl (CNTs-OH), and carboxyl (CNTs-COOH) groups were introduced as functional reinforcing phases. Five groups of FEPM-based composites with different formulations were designed and prepared, and sample molding was completed through the process route of open mill mixing, primary vulcanization, and post-vulcanization. Strain sweep tests by rubber processing analyzer (RPA), micromorphology observation by scanning electron microscope (SEM), as well as thermal property measurements via differential scanning calorimeter (DSC), dynamic mechanical analyzer (DMA)

青岛科技大学高分子研究专辑; 2026-03-06 收稿, 2026-05-30 录用, 2026-07-10 网络出版

基金项目: 国家自然科学基金 (基金号 51603111)

* 通信联系人: 刘伟, E-mail: qdlorin@qust.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.128

and thermogravimetric analyzer (TGA) were performed. With mechanical tests and equilibrium swelling method as auxiliary characterization approaches, this work systematically explored the regulation laws and internal mechanisms of functionalized CNTs on the dispersion, crosslinking structure, processing, thermal stability, dynamic and static mechanical performances of FEPM composites. The results show that functional group-modified CNTs can significantly improve the dispersion uniformity of CNTs in the FEPM matrix and inhibit the agglomeration of nanofillers through interfacial interactions with the surface groups. Among them, CNTs-NH₂ exhibited an excellent modification effect: it shortened the vulcanization time, improved the processing efficiency of the rubber compound, and increased the crosslinking density of the composite. The 10% thermal weight loss temperature and the temperature corresponding to the maximum thermal decomposition rate were both significantly increased compared with those of the standard formulation, and the thermal stability and dynamic service performance of the material were remarkably optimized. CNTs-OH simultaneously improved the tensile strength and elongation at break of the composite, achieving a good balance between strength and toughness. The strong interfacial interaction between the modified CNTs and the FEPM matrix is the core mechanism for improving the comprehensive performance of the composites. This study provides important experimental data and theoretical support for the formulation design and performance regulation of high-performance fluororubber composites and lays a technical foundation for the engineering application of fluororubber in high-end equipment and harsh environments.

Keywords: Functional group modified carbon nanotubes; Tetrapropylene fluororubber; Composites; Dispersibility; Thermal properties; Mechanical properties

引用: 齐柏为, 吕方阁, 洪敏博, 王世杰, 刘伟. 官能团改性碳纳米管增强四丙氟橡胶复合材料的结构表征与性能. 高分子通报, 2026, 39(8), 1493–1503.

Citation: Qi, B. W.; Lv, F. G.; Hong, M. B.; Wang, S. J.; Liu, W. Structural characterization and performance of functionalized carbon nanotube reinforced tetrapropylene fluororubber composites. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(8), 1493–1503.

橡胶作为一类具有独特高弹性的聚合物材料, 在航空航天、石油化工、汽车制造、精密机械等众多领域发挥着不可替代的作用, 是支撑国民经济发展的重要战略物资^[1~3]。其中, 四丙氟橡胶(FEPM)作为特种橡胶的典型代表, 凭借卓越的耐高温、耐化学腐蚀、耐老化及耐候性能, 成为苛刻环境下密封件、衬垫等关键部件的核心材料^[4]。然而, 纯FEPM存在拉伸强度有限、撕裂抗性不足、刚性欠佳等固有缺陷, 难以满足高负荷、高精度场景的使用要求, 因此需通过引入补强填料优化其综合性能^[5]。

橡胶补强填料通过在基体中形成三维网络结构, 可显著提升复合材料的刚度、强度等力学性能, 还能赋予材料导热、导电等特殊功能, 是实现橡胶材料高性能化与功能化的核心手段^[6]。炭黑因与橡胶基体界面相容性良好、增强效果显著, 长期作为橡胶工业中应用最广泛的传统填料^[7~9], 但其增强效率已接近瓶颈, 且易形成致密填料网络导致材料生热增加、弹性恢复能力下降, 难以满足

特种橡胶对高性能与多功能化的双重需求^[10]。因此, 开发兼具高增强效率、功能化特性的新型补强填料, 成为推动特种橡胶材料升级的关键方向。

CNTs作为新型纳米填料, 凭借独特的一维纳米结构、超高比表面积、优异的力学强度与热传导性能, 展现出远超传统填料的补强潜力, 是提升橡胶复合材料性能的理想候选^[11,12]。但未经改性的CNTs表面惰性强, 分子间范德华力显著, 易发生团聚, 导致其在橡胶基体中分散不均, 不仅无法充分发挥增强效应, 还可能因局部团聚形成应力集中点, 降低材料力学性能与稳定性^[13]。尤为重要的是, FEPM分子链具有较强的惰性特征, 与CNTs之间的界面相互作用微弱, 进一步加剧了CNTs的团聚问题, 严重限制了其在FEPM改性中的实际应用^[14]。

为解决CNTs的团聚与界面相容性问题, 国内外学者开展了大量表面改性研究, 通过在CNTs表面引入-NH₂、-OH、-COOH等活性官能团, 可有效调控其表面化学性质: 一方面利用官能团

的空间位阻效应削弱 CNTs 间的团聚作用, 改善其在橡胶基体中的分散状态; 另一方面通过官能团与橡胶分子链形成氢键、共价键等界面相互作用, 增强填料与基体的结合力, 进而提升复合材料综合性能^[15~17]。Zhao 等^[18]采用溶液共混实现多壁碳纳米管在天然橡胶中均匀分散, 经表征验证了分散效果; 同时考量界面热阻与声子散射, 修正模型并揭示界面作用对复合材料导热的影响; 王龄锋等^[19]以单壁碳纳米管/二氧化硅复合填料改性氟橡胶, 20 wt% 填料添加量下, 材料的拉伸强度、邵氏硬度与导热性均得到改善。

尽管 CNTs 改性通用橡胶的研究已取得一定进展, 但针对 FEPM 这类特种惰性橡胶的系统性改性研究仍相对匮乏^[20], 不同官能团改性 CNTs 对 FEPM 复合材料分散性、热性能及力学性能的调控机制尚未明确, 缺乏全面的对比分析^[21]。本研究选取未改性及氨基、羟基、羧基改性 CNTs 作为补强填料, 构建单一填料增强体系, 通过优化混炼与硫化工艺制备 FEPM 复合材料, 系统探究不同改性 CNTs 对复合材料填料分散性、热稳定性及物理机械性能的影响规律, 揭示改性官能团与 FEPM 基体的界面作用机制, 为高性能 FEPM 复合材料的配方设计与工业应用提供理论依据和技术支撑。

1 实验部分

1.1 原材料与仪器设备

1.1.1 原材料

四丙氟橡胶 (FEPM, AFLAS 100S), 购自日本旭硝子株式会社; 炭黑 N990, 购自卡博特化工

有限公司。未改性碳纳米管 (CNTs, 纯度 $\geq 99\%$, 内径 3~5 nm, 长度 8~15 μm)、氨基改性碳纳米管 (CNTs-NH₂, 纯度 $\geq 99\%$, 内径 3~5 nm, 长度 8~15 μm , 氨基含量 0.7 mmol/g)、羟基改性碳纳米管 (CNTs-OH, 纯度 $\geq 99\%$, 内径 5~8 nm, 长度 2~18 μm , 羟基含量 1 mmol/g)、羧基改性碳纳米管 (CNTs-COOH, 内径 5~8 nm, 长度 2~18 μm , 羧基含量 1.5 mmol/g), 均购自深圳穗衡石墨烯科技有限公司; 交联剂过氧化二异丙苯 (DCP)、交联助剂三烯丙基异氰脲酸酯 (TAIC)、硬脂酸、氧化锌, 均为市售工业级。

1.1.2 仪器设备

BL-6175-BL 型双辊开炼机, 宝轮精密检测仪器有限公司; HS-100T-RTMO 型橡胶平板硫化机, 深圳佳鑫电子公司; MDR2000 型无转子流变仪, 美国 Alpha 公司; GT-7016-AR 型气压式自动切片机, 中国台湾高铁科技股份有限公司; Z005 型万能电子拉力试验机, 德国 Zwick/Roell 公司; GT-GS-MB 型邵氏硬度计, 中国台湾高铁科技股份有限公司; JSM-7500F 型扫描电子显微镜, 日本 JEOL 公司; EPlexor 500N 型动态热机械分析仪, 德国 NETSCH GABO 公司; 示差扫描量热仪, 德国 NETSCH 公司。

1.2 复合材料配方设计

本研究设计 5 组 FEPM 复合材料配方, 以 FEPM 为基体, 固定硬脂酸、氧化锌、DCP、TAIC 用量, 由于 CNTs 具有极高的填料网络增强效率, 并为了控制填料总量, 保证加工性能, 通过 2 phr CNTs (或改性 CNTs) 替代 10 phr N990 炭黑调整填料体系作为变量, 具体配方见表 1。

表 1 四丙氟橡胶复合材料配方

Table 1 Formulation of tetrafluoroethylene-propylene rubber composites

原料	用量/phr				
	1# (标准配方)	2# (CNTs)	3# (CNTs-NH ₂)	4# (CNTs-OH)	5# (CNTs-COOH)
FEPM (AFLAS 100S)	100	100	100	100	100
N990	30	20	20	20	20
硬脂酸	1	1	1	1	1
氧化锌	2	2	2	2	2
CNTs	0	2	0	0	0
CNTs-NH ₂	0	0	2	0	0
CNTs-OH	0	0	0	2	0
CNTs-COOH	0	0	0	0	2
交联剂 DCP	2	2	2	2	2
TAIC	4	4	4	4	4

1.3 复合材料制备工艺

1.3.1 混炼工艺

设置双辊开炼机辊筒转速比25:18、辊距0.2 mm、辊筒温度40 °C, 将FEPM投入开炼机中混炼1 min至生胶包辊; 加入氧化锌与硬脂酸, 混炼1 min; 加入50%用量的N990炭黑, 混炼至共混均匀; 加入剩余N990炭黑及对应类型的CNTs (或改性CNTs), 混炼至共混均匀; 最后加入DCP与TAIC, 共混均匀后排胶, 将混炼胶薄通5次, 调整辊距至2 mm下片, 室温停放24 h。

1.3.2 硫化工艺

将停放后的混炼胶放入模具, 采用平板硫化机进行一段硫化, 硫化温度160 °C, 硫化压力15 MPa, 硫化时间由无转子流变仪测试的硫化曲线确定; 一段硫化后将样品放入烘箱进行二次硫化, 条件为200 °C×2 h, 自然冷却至室温后得到实验样品。

1.4 测试与表征方法

1.4.1 物理机械性能测试

按照GB/T 39693.4—2025标准《硫化橡胶或热塑性橡胶 硬度的测定》, 采用邵氏A硬度计测试邵氏硬度, 每组样品测试5个不同点位, 取中位数。

按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》, 测试样品的拉伸性能。制备哑铃型I号试样, 采用万能电子拉力试验机进行测试, 拉伸速率500 mm/min, 测试100%定伸应力(M_{100})、拉伸强度、断裂伸长率, 每组测试5个试样, 取平均值。

按照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)》, 制备直角型试样, 采用万能电子拉力试验机测试样品的撕裂强度, 每组测试5个试样, 取中位数。

1.4.2 分散性表征

采用橡胶加工分析仪进行RPA测试, 测试温度100 °C, 频率1 Hz, 应变范围0.1%~100%, 测试储能模量(G')随应变的变化曲线, 以Payne效应强度 $\Delta G' = G'_{0.1\%} - G'_{100\%}$ 评价CNTs分散性, $\Delta G'$ 越小表示分散性越好。

将复合材料样品用液氮脆断, 经喷金处理后, 采用扫描电子显微镜进行SEM表征, 观察样品的断面形貌, 放大倍数2000倍, 分析CNTs的分散状态及与FEPM基体的界面结合情况。

1.4.3 热性能测试

采用示差扫描量热仪进行DSC测试, 氮气气氛, 升温速率10 °C/min, 测试温度范围-70~40 °C, 记录样品的玻璃化转变温度。

采用Eplexor500N型动态热机械分析仪对橡胶哑铃试样进行温度扫描测试, 温度扫描频率1 Hz, 温度范围-50~100 °C, 升温速率3 °C/min, 氮气氛围。

采用热重分析仪对硫化胶进行热稳定性能表征, 测试在高纯氮气惰性氛围下进行, 氮气流量控制为50 mL/min, 样品称量质量为5 mg, 以10 °C/min的恒定升温速率从室温升至600 °C, 同步采集样品质量随温度的变化曲线与质量损失速率随温度的变化曲线, 通过热降解特征温度与残炭率指标, 定量评价复合材料的热稳定性能。

1.4.4 加工性能测试

采用无转子流变仪测试复合材料的硫化特性, 测试温度160 °C, 记录最小扭矩(M_L)、最大扭矩(M_H)、焦烧时间(T_{s1})、10% 硫化时间(t_{c10})、90% 硫化时间(t_{c90}), 计算扭矩差值 $\Delta M = M_H - M_L$ 。

1.4.5 交联密度测试

利用平衡溶胀法测试硫化胶的交联密度。裁取质量约0.5 g的硫化胶样条, 其质量记为 m_1 ; 将硫化胶样条放入50 mL的磨口瓶中, 倒入甲苯将样条完全浸满, 待其溶胀72 h后取出样条, 用滤纸轻拭去表面的甲苯后马上称重, 记为 m_2 ; 再将样条放入70 °C的烘箱中干燥4 h将其取出称重, 记为 m_3 。

溶胀硫化胶中橡胶体积分数为

$$V_r = \frac{\frac{m_3}{\rho}}{\frac{m_3}{\rho} + \left(\frac{m_2 - m_3}{\rho_s} \right)} \quad (1)$$

式中, V_r 为溶胀硫化胶中橡胶体积分数; ρ 为硫化胶密度, g/cm³; ρ_s 为甲苯的密度0.872 mol/cm³。

交联密度(v_e)根据Flory-Rehner方程计算:

$$v_e = \frac{-[\ln(1 - V_r) + V_r + XV_r^2]}{V_0 \left(\frac{1}{V^{\frac{1}{3}}} - 0.5V_r \right)} \quad (2)$$

式中, v_e 为硫化胶的交联密度, mol/cm³; V_r 为溶胀硫化胶中橡胶体积分数; V_0 为甲苯摩尔体积(105.7 cm³/mol); X 为四丙氟橡胶-甲苯相互作用参数0.40。

2 结果与讨论

2.1 应变扫描分析

CNTs在FEPM基体中的分散状态直接决定其增强效应的发挥,通过RPA测试 G' 随应变的变化规律,结合 $\Delta G'$ 定量评价CNTs分散性,结果如图1所示。

如图1(a)所示,所有配方均表现出明显的Payne效应,即 G' 随应变增大而显著下降,这是填料网络在剪切作用下被破坏的典型特征。未改性CNTs的 $\Delta G'$ 最大,且 G' 随应变下降的幅度最显著,说明未改性CNTs在FEPM基体中团聚严重,形成的填料网络强度高但稳定性差,在应变作用下易被破坏;如图1(b)所示,各种改性CNTs的 $\Delta G'$ 均

显著低于未改性CNTs,其中CNTs-NH₂的 $\Delta G'$ 最小,CNTs-OH与CNTs-COOH次之。

上述结果表明,表面改性引入的官能团可有效降低CNTs之间的团聚作用,改善其在FEPM基体中的分散性,其中氨基改性的效果最优。这是由于CNTs-NH₂表面的-NH₂与FEPM分子链中的氟原子形成弱相互作用,进一步促进了CNTs在基体中的均匀分散,减少了团聚体的形成。

2.2 SEM 微观形貌分析

5组FEPM复合材料断面的SEM形貌如图2所示。图2(a)中,空白组的断面相对平整,N990炭黑颗粒以微米级尺度均匀分散在FEPM基体中,基体与炭黑界面结合良好;图2(b)中,未改性CNTs组断面存在明显的团聚体,CNTs聚集形成

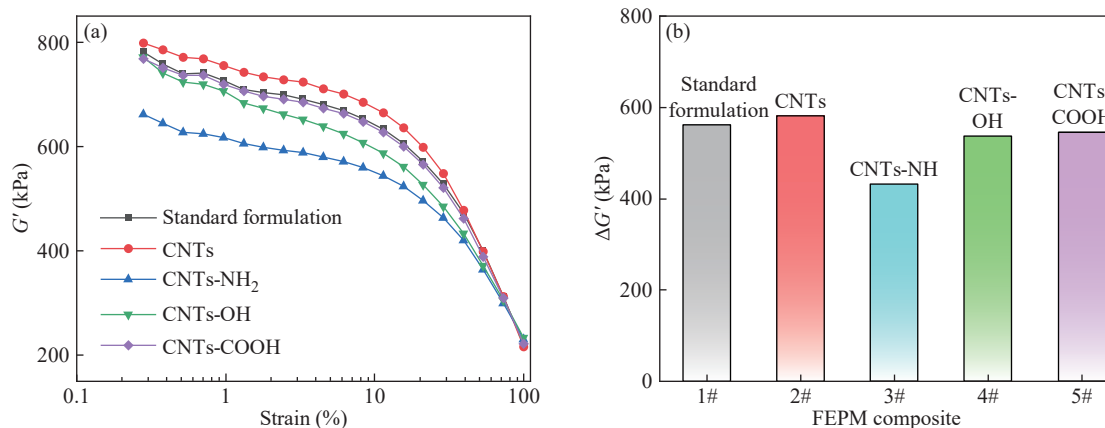


图1 不同配方FEPM复合材料的(a)储能模量- G' 曲线和(b) Payne效应强度

Figure 1 (a) Storage modulus G' -strain curves and (b) Payne effect strength of FEPM composites with different formulations

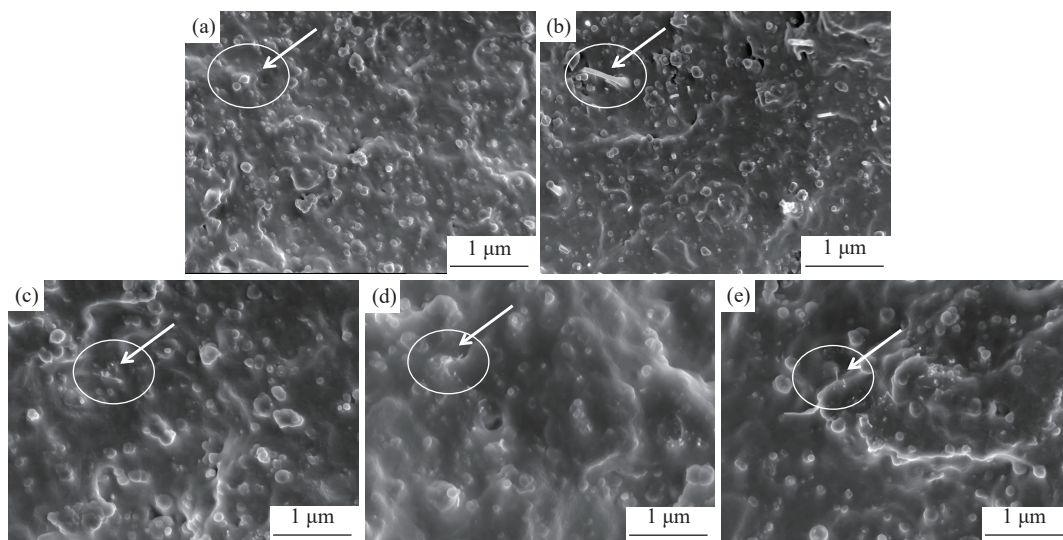


图2 不同配方FEPM复合材料的SEM图:(a) 1#标准配方;(b) 2# CNTs;(c) 3# CNTs-NH₂;(d) 4# CNTs-OH;(e) 5# CNTs-COOH

Figure 2 SEM images of FEPM composites with different formulations: (a) 1# standard formulation; (b) 2# CNTs; (c) 3# CNTs-NH₂; (d) 4# CNTs-OH; (e) 5# CNTs-COOH

尺寸较大的团聚结构,且团聚体与FEPM基体之间存在明显的界面间隙,说明未改性CNTs与基体的界面结合力较弱,这也是其增强效应难以发挥的重要原因;图2(c)中,CNTs-NH₂组断面较为粗糙,未观察到明显的CNTs团聚体,CNTs以纳米级尺度均匀分散在基体中,且CNTs与FEPM基体的界面边界模糊,表明二者形成了紧密的界面结合;图2(d)和图2(e)中,CNTs-OH组与CNTs-COOH组的分散性均优于未改性CNTs,基体中仅存在少量微小团聚体,但界面结合状态略逊于CNTs-NH₂,仍能观察到轻微的界面间隙。

SEM表征结果与RPA应变扫描结果一致,进一步证实改性CNTs可有效改善在FEPM基体中的分散性与界面结合力,其中CNTs-NH₂的改性效果最优。

2.3 热性能分析

2.3.1 示差扫描量热(DSC)分析

采用DSC测试分析5组复合材料的玻璃化转变行为,以评估填料与FEPM基体的界面作用及分子链运动受限程度,各组 T_g 测试结果如图3所示,具体数据如下:1#标准配方组为3.0℃、2#未改性CNTs组为2.8℃、3#CNTs-NH₂改性组为2.6℃、4#CNTs-OH改性组为2.9℃、5#CNTs-COOH改性组3.6℃。与空白组相比,各组样品的 T_g 呈现出明显的差异化趋势:CNTs-COOH的 T_g 最高,较1#提升0.6℃,说明其对FEPM分子链运动的限制作用最强;CNTs-OH、未改性CNTs及CNTs-NH₂的 T_g 略低于空白组,表现出不同程度的分子链运动受限减弱。

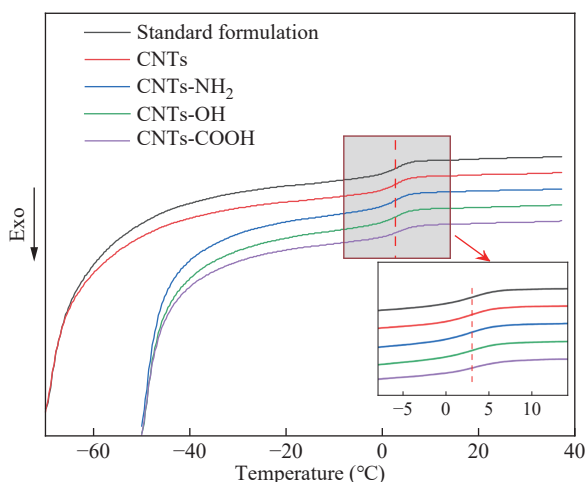


图3 不同配方FEPM复合材料的DSC曲线

Figure 3 DSC curves of FEPM composites with different formulations

T_g 的变化直接反映了CNTs与FEPM基体之间的界面作用强度:CNTs-COOH组表面的一COOH与FEPM分子链的极性基团形成了较强的氢键或偶极-偶极相互作用,在CNTs表面形成了紧密的界面约束层,显著限制了FEPM分子链的段状运动,因此 T_g 升高;而CNTs-NH₂、CNTs-OH及未改性CNTs的 T_g 略有下降,可能是由于填料与基体的界面相容性不足,或加工过程中引入了微小空隙,增加了材料内部的自由体积,使分子链运动相对更容易。

DSC测试结果表明,不同改性CNTs对FEPM复合材料玻璃化转变温度的影响存在显著差异,为筛选最优改性CNTs类型、调控复合材料热性能提供了直接依据。

2.3.2 DMA测试分析

填充橡胶的网络结构与界面相互作用,对复合材料的动态力学性能与高温服役稳定性有直接影响。如图4所示,在-60~0℃的玻璃态区间,标准配方FEPM复合材料的储能模量 E' 最高,所有引入CNTs的体系 E' 均有不同程度下降。分析认为,本研究采用2 phr CNTs替代10 phr N990炭黑的填料设计,填料总体积分数降低,体系内刚性填料的占比下降,因此玻璃态下的整体模量低于标准配方;同时,未改性CNTs因表面惰性强,在FEPM基体中易发生团聚,无法形成均匀稳定的填料网络,因此,其 E' 在所有CNTs填充体系中处于较低水平。而经氨基、羟基、羧基官能团改性的CNTs体系,在整个升温过程中均能维持更高的 E' ,这是由于改性CNTs表面的活性官能团与FEPM分子链形成了更强的界面相互作用,在基

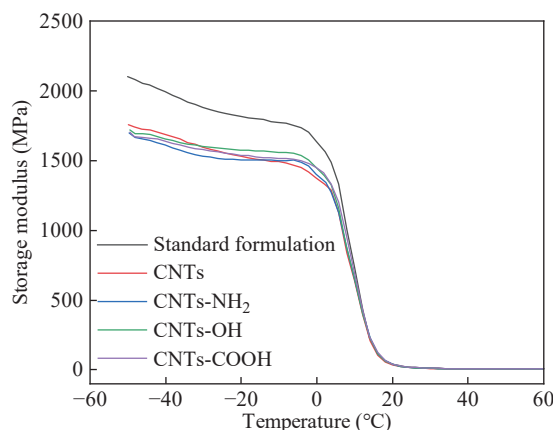


图4 不同配方FEPM复合材料的储能模量-温度曲线

Figure 4 Storage modulus-temperature curves of FEPM composites with different formulations

体中构建了更稳定的填料-橡胶三维网络, 硫化过程中界面键合进一步强化了网络刚性, 有效延缓了升温过程中模量的急剧下降, 对复合材料的高温尺寸稳定性与长期服役性能起到积极作用。

为进一步表征填料网络的内耗特征与分子链运动阻力, 对复合材料体系进行了损耗模量 E'' -温度关系曲线测试, 如图5所示。所有样品的损耗模量均在0~20 °C 区间出现峰值, 对应玻璃化转变过程中分子链段运动的最大能量损耗。其中标准配方的损耗模量峰值最高, 未改性CNTs体系的峰值略低, 而官能团改性CNTs体系的峰值均有不同程度下降。这是由于改性CNTs与FEPM基体的界面结合更紧密, 减少了分子链运动过程中的界面滑移与摩擦耗能, 直接印证了官能团改性对填料-基体界面作用的增强效果。

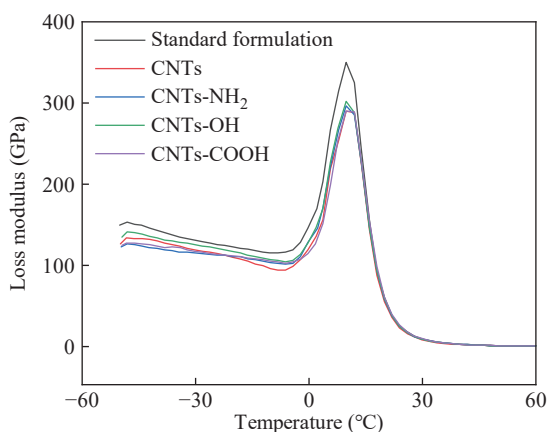


图5 不同配方 FEPM 复合材料的损耗模量-温度曲线

Figure 5 Loss modulus-temperature curves of FEPM composites with different formulations

为探究不同官能团改性碳纳米管对四丙氟橡胶分子链运动行为及填料-基体界面相互作用的影响, 对复合材料进行动态热机械分析, 损耗因子 $\tan\delta$ -温度测试结果如图6所示。 $\tan\delta$ 峰值对应材料的玻璃化转变温度, 其高度反映橡胶分子链运动的内耗水平; 峰值越低, 材料动态内耗越小, 表明填料对分子链的运动约束越强, 填料-基体界面相互作用越优异。

测试结果表明, 未改性CNTs体系 $\tan\delta$ 峰值最高, 动态内耗最大; CNTs-NH₂ 改性体系峰值最低, 界面结合作用最强, 对分子链运动的约束效果最显著。CNTs-OH 组的 T_g 最高, 较标准配方向高温方向偏移, 表明其对FEPM分子链段运动的限制作用最强, 与DSC测试结果相互印证。上述

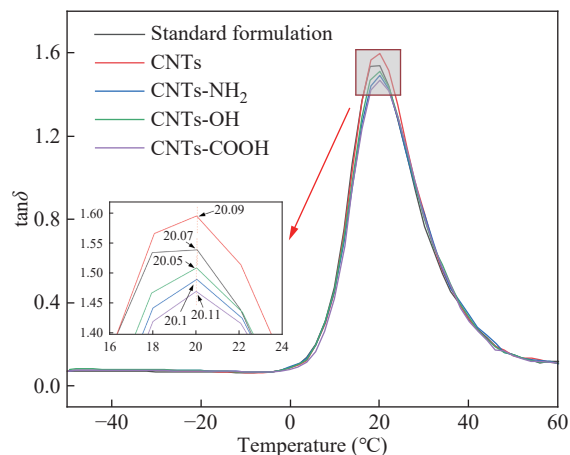


图6 不同配方 FEPM 复合材料的 $\tan\delta$ -温度曲线

Figure 6 $\tan\delta$ -temperature curves of FEPM composites with different formulations

结果直接验证了官能团改性可有效增强CNTs与FEPM基体的界面相互作用, 为复合材料性能调控提供了核心实验支撑。

2.3.3 TGA 测试分析

采用热重分析表征不同官能团改性CNTs增强FEPM复合材料的热稳定性能, 结果如图7和图8所示。

由图7可知, 所有复合材料的热降解过程主要为单步分解: 400 °C 前各样品质量保持率均高于98%, 无明显热失重, 表明材料在中低温区间热稳定性优异; 400~550 °C 出现急剧热失重, 对应FEPM橡胶分子主链的热氧化降解过程; 600 °C 后的剩余质量为热解炭化残渣与无机填料组分。从特征温度区间的局部放大图可见, 标准配方的初始热分解温度最低, 引入改性CNTs后, 复合材料的10%热失重温度($T_{10\%}$)向高温方向偏移, 其中CNTs-NH₂ 体系的 $T_{10\%}$ 最高, 较标准配方分别提升约9 °C, 表明氨基改性CNTs可显著提升复合材料的抗热降解能力。

图8的DTG曲线反映了材料的热分解速率, 其峰值对应最大热分解速率温度。由图8可知, 标准配方的 T_{max} 最低、热分解速率峰值最高; 引入改性CNTs后, 所有体系的 T_{max} 均向高温方向偏移, 热分解速率峰值有所降低, 其中CNTs-NH₂ 体系的 T_{max} 最高, 较标准配方提升约8 °C。该结果表明, 改性CNTs可有效降低FEPM分子链的热分解速率, 延缓热降解链式反应的进行。

上述热稳定性的提升源于多因素协同作用: 改性CNTs在FEPM基体中分散均匀, 与基体

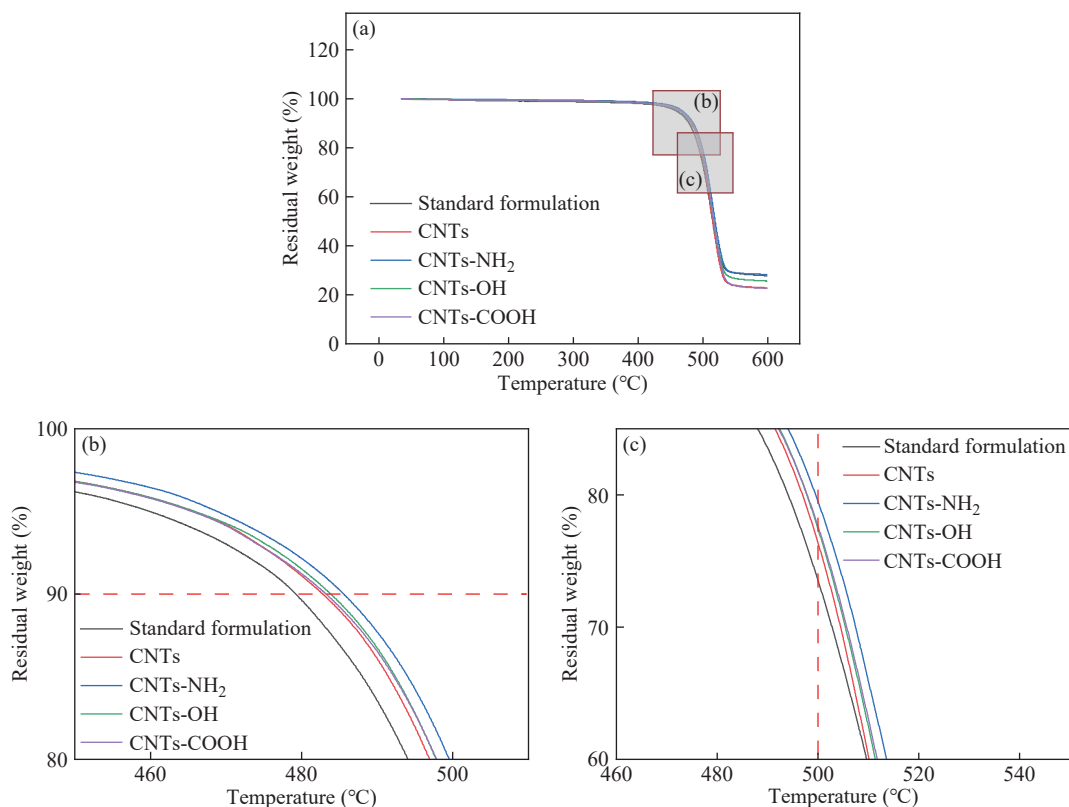


图7 不同配方FEPM复合材料的TGA曲线:(a)全温域热重曲线;(b) $T_{10\%}$ 区域局部放大;(c) 500 °C处放大曲线

Figure 7 TGA curves of FEPM composites with different formulations: (a) Full-range thermograms; (b) Magnified $T_{10\%}$ region; (c) Magnified curves at 500 °C

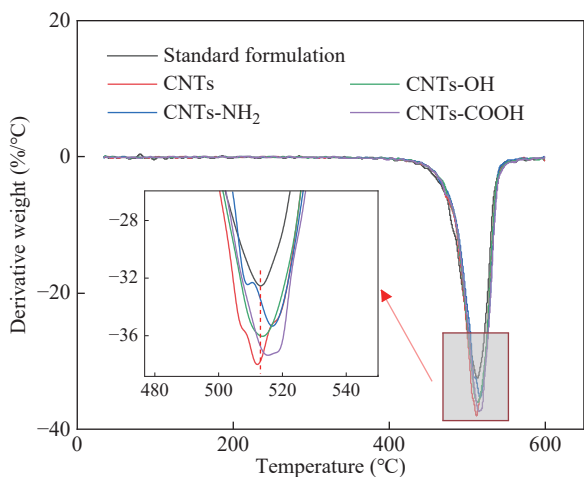


图8 不同配方FEPM复合材料的DTG温度曲线

Figure 8 DTG-temperature curves of FEPM composites with different formulations

形成的强界面相互作用可限制橡胶分子链的热运动,阻碍热降解自由基的链式传递;CNTs优异的热传导性能可均匀分散体系热量,避免局部过热引发的快速降解;同时CNTs的一维纳米结构可在基体中形成物理阻隔层,延缓热分解小分子产物的挥发。其中CNTs-NH₂因分散性最优、与基体

界面结合力最强,对复合材料热稳定性的提升效果最为显著。

2.4 加工性能

5组FEPM复合材料的硫化特性参数如表2所示。与1#标准配方相比较,添加CNTs及改性CNTs后,复合材料的 M_L 、 M_H 及 M_H-M_L 均呈现不同程度的上升趋势,该变化源于CNTs的双重补强效应:从填料特性来看,等用量条件下,CNTs凭借一维纳米结构与超高比表面积,可与FEPM分子链形成强界面吸附与缠结,在基体中形成额外的物理交联点,与化学交联网络协同作用,提升硫化胶的交联密度与网络刚性;同时,CNTs本身具有远高于N990炭黑的本体模量与强度,其高模量特性也会对胶料的整体扭矩产生正向增强作用。

不同改性CNTs对FEPM硫化动力学的影响存在显著差异: CNTs-NH₂的 T_{s1} 与 t_{c90} 最短,分别为0.88和9.77 min,相比空白组缩短了6%和23%,这是由于CNTs-NH₂表面的一NH₂可作为硫化反应的活性位点,有效活化了DCP/TAIC硫化体系,促进了FEPM分子链的交联反应,同时

表2 不同配方FEPM复合材料的硫化特性参数

Table 2 Curing parameters of FEPM composites with different formulations

试样	M_L (dN·m)	M_H (dN·m)	M_H-M_L (dN·m)	T_{SI} (min)	t_{c10} (min)	t_{c90} (min)
1# 标准配方	2.62	8.99	6.37	0.95	1.10	12.68
2# CNTs	3.20	9.77	6.57	1.00	1.18	11.25
3# CNTs-NH ₂	3.34	10.40	7.06	0.88	1.03	9.77
4# CNTs-OH	3.59	10.26	6.67	0.92	1.08	10.28
5# CNTs-COOH	3.46	10.20	6.47	0.97	1.15	12.33

—NH₂改善了CNTs在基体中的分散性,减少了团聚对硫化剂扩散的阻碍,使硫化剂更易与橡胶分子链接触;CNTs-COOH的 t_{c90} 最长,为12.33 min,与空白组接近,这是由于其表面的一COOH消耗了体系中的硫化剂和交联助剂,同时形成了更为复杂的填料网络,阻碍了硫化剂的有效扩散,导致硫化反应延迟;未改性CNTs的硫化时间介于标准配方和改性配方之间,说明未改性CNTs因团聚对硫化体系的影响较小。

综上,CNTs-NH₂在提升复合材料模量的同时,有效缩短了硫化时间,显著提升了加工效率;而CNTs-COOH则因对硫化体系的延迟作用,需在后续工艺中调整硫化条件以保证生产效率。

2.5 力学性能

5组FEPM复合材料的力学性能参数如表3所示。与空白组相比,添加CNTs及改性CNTs后,复合材料的断裂伸长率均显著上升,其中CNTs-OH的断裂伸长率最高,达281.6%,较空白组提升38.9%,表明CNTs的加入有效改善了复合材料的延展性与韧性;但所有添加CNTs的组别中 M_{100} 均呈现下降趋势,CNTs-OH的 M_{100} 最低,仅为9.1 MPa,较空白组下降30.5%,这主要是由于CNTs的引入改变了FEPM基体的交联网络结构,降低了材料在低应变下的刚性。

不同改性CNTs对复合材料拉伸强度和撕裂强度的影响存在显著差异: CNTs-OH的拉伸强度最高,达23.1 MPa,较空白组提升1.8%,实现了拉

伸强度与断裂伸长率的同步优化; CNTs-NH₂和CNTs-COOH的拉伸强度略高于空白组;而未改性CNTs的拉伸强度降至21.3 MPa,较空白组下降6.2%,这是由于未改性CNTs团聚形成应力集中点,在外力作用下易引发裂纹扩展。撕裂强度方面,未改性CNTs的撕裂强度最高,达33.3 kN/m,较空白组提升21.9%; CNTs-OH和CNTs-COOH的撕裂强度也有显著提升; CNTs-NH₂的撕裂强度相对于空白组没有提升。

上述力学性能的差异主要源于改性CNTs与FEPM基体的界面相互作用: CNTs-OH表面的一OH与FEPM分子链形成了良好的界面结合,促进了CNTs在基体中的均匀分散,在外力作用下可有效传递应力,因此拉伸强度与断裂伸长率同步提升;未改性CNTs因表面惰性,与基体界面结合力弱,且易团聚形成应力集中点,因此拉伸强度下降,但纳米填料的特性仍使其韧性得到提升。合理分析认为,未改性CNTs组出现“拉伸强度下降但撕裂强度显著提升”的特殊现象,源于其在FEPM基体中的团聚结构,对不同受力模式下的裂纹扩展与能量耗散产生了差异化调控作用。

结果表明,利用2 phr改性CNTs替代10 phr N990炭黑,能协同优化FEPM的力学性能,不同官能团的改性效果存在差异: CNTs-OH在强度与韧性的平衡上表现最优,而CNTs-NH₂则在加工效率上更具优势,可根据实际应用需求选择合适的改性CNTs。

表3 不同配方FEPM复合材料的力学性能

Table 3 Mechanical properties of FEPM composites with different formulations

试样	100%定伸应力(MPa)	拉伸强度(MPa)	断裂伸长率(%)	撕裂强度(kN/m)	Shore A 硬度
1# 标准配方	13.1	22.7	202	27.3	66
2# CNTs	10.5	21.3	270	33.3	66
3# CNTs-NH ₂	10.9	22.8	257	27.3	68
4# CNTs-OH	9.1	23.1	282	30.4	67
5# CNTs-COOH	9.4	22.9	255	30.2	67

2.6 交联密度测试

交联密度是表征硫化橡胶三维交联网络结构的核心参数,可直接反映橡胶分子链的交联程度与网络完整性,不同官能团改性碳纳米管增强四丙氟橡胶复合材料的交联密度测试结果见表4。

表4 不同配方FEPM复合材料的交联密度
Table 4 Crosslink density of different formulations

试样	V_e (10^{-3} mol/cm ³)
1# 标准配方	4.2
2# CNTs	2.7
3# CNTs-NH ₂	8.4
4# CNTs-OH	6.4
5# CNTs-COOH	6.0

采用DCP/TAIC过氧化物硫化体系,硫化过程通过过氧化物热分解产生的烷氧自由基,夺取FEPM分子链上的活泼氢形成大分子自由基,最终通过大分子自由基间的结合形成碳-碳交联键,构建三维交联网络。CNTs-NH₂体系交联密度的显著提升,源于其表面氨基可作为硫化反应的活性位点,有效活化DCP/TAIC硫化体系,促进过氧化物分解与交联反应的进行;同时其在FEPM基体中分散均匀,与基体形成的强界面结合可构建额外的物理交联点,与化学交联网络协同提升体系整体交联密度。未改性CNTs因表面惰性强、在基体中团聚严重,无法形成有效的物理交联网络,且团聚体阻碍硫化剂的均匀扩散,导致交联反应不充分,因此体系交联密度最低。CNTs-OH与CNTs-COOH体系的表面羟基、羧基会与硫化剂分解产生的自由基发生质子转移副反应,消耗部分交联活性位点,因此交联密度低于CNTs-NH₂体系。交联密度的差异化变化,是不同官能团改性CNTs调控FEPM复合材料硫化特性、力学性能与动态性能的核心微观结构基础。

3 结论

以四丙氟橡胶(FEPM)为基体,系统探究了未改性碳纳米管(CNTs)及氨基、羟基、羧基改性CNTs对FEPM复合材料分散性、加工性能、热性能及力学性能的影响规律,明确了不同改性官能团的作用机制,得出以下主要结论:官能团改性可显著改善CNTs在FEPM基体中的分散性与界面结合力,其中CNTs-NH₂效果最优,以纳米级均匀分散且与基体界面结合紧密,未改

性CNTs则存在明显团聚;不同官能团改性CNTs对FEPM复合材料的加工、热性能调控差异显著,CNTs-NH₂可缩短硫化时间提升加工效率,CNTs-COOH则会延长硫化时间,且CNTs-COOH对FEPM分子链运动限制作用最强,玻璃化转变温度最高;改性CNTs实现了FEPM复合材料的力学性能定向优化,CNTs-OH兼顾拉伸强度与断裂伸长率,CNTs-NH₂增强FEPM的拉伸性能较好,而未改性CNTs增强的FEPM则因团聚导致拉伸强度下降;改性CNTs增强FEPM的核心机制为分散性优化与界面作用强化的协同效应;交联密度测试结果表明,不同官能团改性CNTs可定向调控FEPM硫化胶的三维交联网络结构,CNTs-NH₂可通过活化DCP/TAIC硫化体系、构建物理交联网络协同提升体系交联密度,其交联密度达 8.4×10^{-3} mol/cm³,为所有组别最高,未改性CNTs因团聚阻碍硫化反应充分进行,体系交联密度最低;热重分析结果显示,改性CNTs可显著提升FEPM复合材料的热稳定性能,其中CNTs-NH₂对材料抗热降解能力的提升效果最优,可使复合材料的10%热失重温度与最大热分解速率温度较标准配方有所提升,有效延缓FEPM分子主链的热降解链式反应;根据DMA分析结果,认为改性CNTs可通过增强填料-基体界面相互作用限制FEPM分子链段运动,降低材料动态内耗,其中CNTs-NH₂体系的损耗因子tan δ 峰值最低,界面结合作用最强,可有效优化复合材料的高温尺寸稳定性与动态服役性能,CNTs-COOH对分子链段运动的限制作用最显著,与DSC测试结果形成良好印证。

本研究为高性能四丙氟橡胶复合材料的配方设计与功能优化提供了实验依据和理论支撑,相关成果可推广应用于航空航天、石油化工等领域的苛刻环境密封件制备。后续研究可进一步优化改性CNTs的用量与表面官能团密度,探究复合改性策略对复合材料性能的调控作用,拓展其在更广泛特种橡胶制品中的应用范围。

参考文献

1 Xiao, Y.; Liu, B.; Han, X.; Sun, Q.; Zhang, Y.; Gao, T.; Yang, W. Performance investigations on fluorine-rubber-tube-laying pumping wet shotcrete filled with microencapsulated phase change materials. *Case Stud. Therm. Eng.*, **2024**, 60, 104765.
2 Yamamoto, K.; Asakura, J.; Miwa, T.; Saito, M.

- Unsaturated bond existing in tetrafluoroethylene-propylene-vinylidene fluoride terpolymer. *J. Fluor. Chem.*, **2004**, 125(5), 735–740.
- 3 刘心立, 丁元皓, 药晓江, 赵晓林, 王泽鹏. 过氧和双酚硫化体系对氟橡胶抗耐性能影响的试验研究. *山西化工*, **2025**, 45(11), 44–47.
 - 4 Cong, C. B.; Cui, C. C.; Meng, X. Y.; Zhou, Q. Stability of POSS crosslinks and aggregates in tetrafluoroethylene-propylene elastomers/OVPOSS composites exposed to hydrochloric acid solution. *Polym. Degrad. Stab.*, **2014**, 100, 29–36.
 - 5 Chen, Z. H.; Christensen, L.; Dahn, J. R. Mechanical and electrical properties of poly(vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene-propylene)/super-S carbon black swelled in liquid solvent as an electrode binder for lithium-ion batteries. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 91(5), 2958–2965.
 - 6 Yu, H. D.; Liang, S.; Tian, C. High-temperature cured phenolic resin damping composite embedded with fluororubber film. *Adv. Compos. Mater.*, **2026**, 35(1), 139–160.
 - 7 Bascuñan-Heredia, A.; Molina, F.; Inestrosa-Izurieta, M. J.; Dahrouch, M.; Henriquez, A.; Cortés, C.; Lopez-Manchado, M. A.; Aguilar-Bolados, H. Enhanced mechanical performance of fluoroelastomer composites with boron–gadolinium-based fillers for cutting-edge applications. *Polymers*, **2025**, 18(1), 6.
 - 8 Tocqueville, H.; Le Quillicec, G.; Pepin, J. Multi-scale characterisation of the viscoelastic properties of a fluoroelastomer by DMA and dynamic indentation. *Polymer*, **2026**, 343, 129399.
 - 9 Liu, H. L.; Liu, Y.; Li, D.; Wu, Y. P. Examining the properties of fluorine-modified basalt fiber reinforced fluorine rubber composites. *Mater. Today Commun.*, **2025**, 49, 114014.
 - 10 武卫莉, 陈喆. 硅橡胶/氟橡胶并用胶的制备及力学性能. *高分子通报*, **2017**, (9), 33–39.
 - 11 季美琴, 丁攀攀, 张斌, 王永伟, 赵天琪. 用于盾构机主驱动密封系统的抗高温撕裂碳纳米管/氟橡胶复合材料的性能研究. *橡胶工业*, **2025**, 72(12), 905–910.
 - 12 邢华艳, 刘波, 苏小龙, 王雯霞, 王涵. 碳纳米管对两种过氧化物硫化氟橡胶性能的影响探讨. *有机氟工业*, **2024**, (4), 16–22.
 - 13 Wang, Y. M.; Du, X. Y.; Zhang, L.; Bao, J. B. Fluoroelastomer-induced microcellular structure in polyolefin elastomer foams: a pathway to reduced shrinkage and enhanced mechanical properties. *Polym. Sci. Ser. A*, **2024**, 66(6), 703–713.
 - 14 Chen, Y. R.; Wu, Y. D.; Li, J.; Peng, X. Q.; Wang, S.; Wang, J. C.; Jin, H. L. Fluororubber composites: preparation methods, vulcanization mechanisms, and the associated properties. *Compos. Part C Open Access*, **2024**, 14, 100461.
 - 15 Li, F. S.; Lu, J. H.; Wang, H.; Hu, Y.; Xia, R. Study on the preparation of macromolecular compatibilizer and its effect on the characteristics of fluoroelastomer (FKM)/silicone rubber (MVQ) blend. *J. Polym. Res.*, **2024**, 31(4), 99.
 - 16 Rouihem, F.; Albarqi, M. M.; Alsulami, R. A.; Hosni, F. Lead-free Gamma-ray shielding: comparative analysis of elastomeric and fluoro-rubber materials using FLUKA and EGSnrc simulations. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*, **2024**, 17(1), 100834.
 - 17 李夯, 李鑫亮, 丛川波, 廖洪千, 刘铭超. 助交联剂对四丙氟橡胶胶料耐高温水性性能的影响. *橡胶工业*, **2025**, 72(6), 431–436.
 - 18 Zhao, S. W.; Gao, Z. Z.; Tu, Q. Z.; Shen, X. M.; Yin, Q.; Yang, X. C.; Liu, Q.; Yang, F.; Wang, E. S.; Peng, W. Q.; Xu, T. The influence of curvature of multi-walled carbon nanotubes in the matrix on the thermal conductivity of multi-walled carbon nanotube/natural rubber composites. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **2026**, Doi: 10.1007/s10904-026-04222-y.
 - 19 王龄锋, 白祝康, 韩子璇, 邱章燕, 吴亚东, 金辉乐. 单壁碳纳米管/二氧化硅复合填料改性氟橡胶的性能研究. *辽宁化工*, **2025**, 54(5), 721–726.
 - 20 徐凤祥, 张伦, 程文佳, 刘明泰, 尤黎明, 王雷鹏. 硫化工艺参数对碳纳米管/炭黑增强四丙氟橡胶材料性能的影响. *弹性体*, **2023**, 33(1), 40–44.
 - 21 董社霞, 葛垣, 刘明泰, 尤黎明, 王雷鹏. 碳纳米管/炭黑增强四丙氟橡胶复合材料的性能. *弹性体*, **2022**, 32(4), 47–51.