

# 硅烷偶联剂改性碳纤维/硅橡胶/氟橡胶复合材料耐磨性和热性能研究

武卫莉\*, 丛松岩

(齐齐哈尔大学 材料科学与工程学院, 齐齐哈尔 161006)

**摘要:**为了提高氟橡胶的耐磨性和耐低温性能,以硅橡胶与氟橡胶并用作为基相,偶联剂处理的碳纤维为增强相制备了碳纤维/硅橡胶/氟橡胶复合材料,研究了偶联剂种类及其用量对复合材料力学性能的影响,通过红外光谱和 X 射线光电子能谱证明偶联剂与碳纤维和橡胶基体发生了偶联作用,通过原子力显微镜和红外光谱成像对复合材料的表面形貌和相组成进行表征,通过动态热机械分析和热重分析研究复合材料的热性能。结果表明:偶联剂与碳纤维和氟/硅并用胶发生了交联反应,当选取 2 份 KH590 时复合材料的综合力学性能最佳,与氟橡胶相比,KH590/碳纤维/硅橡胶/氟橡胶复合材料的磨耗由  $0.0314\text{cm}^3 \cdot \text{km}^{-1}$  降低为  $0.0218\text{cm}^3 \cdot \text{km}^{-1}$ ,玻璃化转变温度由  $-20^\circ\text{C}$  降低为  $-30^\circ\text{C}$ ,初始分解温度由  $231^\circ\text{C}$  升高到  $304^\circ\text{C}$ 。

**关键词:**氟橡胶; 硅橡胶; 碳纤维; 耐磨性; 热性能

随着工业化的发展,单一橡胶已不能满足实际需要,橡胶并用是提高橡胶性能和降低成本的有效方法<sup>[1]</sup>。氟橡胶具有良好的耐高温性和耐油性,已广泛应用在汽车和航空航天领域,但是氟橡胶耐磨性、耐低温性能差,严重影响其使用年限<sup>[2]</sup>。硅橡胶的耐低温性能优良,为了拓宽氟橡胶的使用范围,可将硅橡胶与氟橡胶并用来降低其玻璃化温度<sup>[3]</sup>。为增强氟橡胶的耐磨性,以碳纤维为增强相制备了碳纤维/硅橡胶/氟橡胶复合材料。界面相是复合材料的重要组成部分,为了获得性能良好的复合材料,本文用硅烷偶联剂 KH550<sup>[4]</sup> 和 KH590<sup>[5]</sup> 对碳纤维进行处理。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

氟橡胶(FKM,牌号 FE2602-1,聚偏氟乙烯和全氟丙烯的共聚物),工业级,上海三爱富新材料股份有限公司产。甲基乙烯基硅橡胶(MVQ,乙烯基含量 0.09%(wt),平均数均分子量  $5.8 \times 10^6$ ),工业级,东爵有机硅集团有限公司产;碳纤维(CF,型号 T300,12mm),工业级,江苏省丹阳市恒神材料有限公司产品;白炭黑,工业级,青岛威特白炭黑有限公司产品;硅烷偶联剂(KH550,KH590),工业级,自贡天龙化工有限公司产。其它化学试剂均市售。

### 1.2 试样制备

FKM用SK-160B双辊开炼机(上海齐才液压机械有限公司)塑炼,辊温  $50^\circ\text{C}$ ,辊间距 1mm,塑炼 10min 左右,辊间距调为 4mm,依次加入 20 份白炭黑,6 份氢氧化钙,3 份氧化镁,3 份 3<sup>#</sup> 硫化剂进行混炼(以橡胶 100 质量份),制得 FKM 混炼胶;将 MVQ 包辊,依次加入 20 份白炭黑,1 份三氧化二铁,1.5 份促进剂 M,1 份防老剂 D,3 份氧化锌,5 份 DCP 混炼,制得 MVQ 混炼胶,再将两种混炼胶(MVQ/FKM=10/90)共混制备并用胶,将硅烷偶联剂处理过的 CF(8 份)加入到并用胶中,混合均匀后放入模具内,在 XLB-D 350×350×2 平板硫化机(上海齐才液压机械有限公司)上进行一段硫化( $170^\circ\text{C} \times 30\text{min} \times 10\text{MPa}$ ),一段硫化结束试样放到 401B 热老化箱(江都市真威试验机械有限公司)中进行二段硫化( $200^\circ\text{C} \times 2\text{h}$ )<sup>[6]</sup>。

### 1.3 测试与表征

按照 GB/T 528-1998,采用 CSS-2200 电子万能试验机(长春市智能仪器设备有限公司)测定拉伸性

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.07.010

收稿:2017-09-04;修回:2018-05-17;

\* 通讯联系人:武卫莉(1961-),女,安徽六安人,博士,教授,硕士生导师,主要从事橡胶材料加工改性及其复合材料的研究,已发表论文 100 余篇。E-mail: wuweili2001@163.com.

能,拉伸速率为 100mm/min;按照 GB/T 531-1999,采用 LX-A 邵尔橡胶硬度计(上海六菱仪器厂)测定邵尔 A 型硬度;按照 GB/T 9867-1988,采用 GT-7012-D 橡胶磨耗试验机(高铁检测仪器有限公司)进行磨耗测试,砝码荷重 2.5N;按照 GB/T 7764-01,采用 SPECTRUM 2000 红外光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司)进行红外光谱测试;按照 GB/T 19500-2004,采用 ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo 公司)进行 X 射线光电子能谱测试;按照 GB/T 31227-2014,采用 MultiMode 8 SPM 原子力显微镜(德国 BRUKER 公司)对试样表面进行观测;按照 GB/T 6425-2008,采用 Q800 动态机械分析仪(美国 TA 公司)测试,测温从  $-120^{\circ}\text{C}$  至  $100^{\circ}\text{C}$ ,升温速率  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,频率 1Hz;按照 GB/T 13584-2001,采用 Spotlight 400 红外/近红外化学成像仪(美国 Perkin Elmer 公司)测试;按照 GB/T 14837-1993,采用 STA499 F3 热重分析仪(德国耐驰仪器公司)测试,氮气环境下由  $20^{\circ}\text{C}$  至  $600^{\circ}\text{C}$ ,升温速率为  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硅烷偶联剂对复合材料力学性能的影响

偶联剂用量少,CF 表面不能充分被浸润,偶联剂过多,其自身会发生反应,适量的偶联剂使 CF 和橡胶发生物理缠结和化学交联,提高复合材料的力学性能。从表 1 可以看出,加入 2 份 KH590 复合材料的力学性能最好。

表 1 偶联剂对 CF/MVQ/FKM 复合材料力学性能的影响

Table 1 Effect of coupling agent on mechanical properties of CF/MVQ/FKM composites

偶联剂(份)	拉伸强度 (MPa)	扯断伸长率 (%)	邵尔 A 型硬度
不加偶联剂	5.3	241	79
KH550 (1)	7.1	110	79
KH550 (1.5)	7.9	125	79
KH550 (2)	8.6	118	79
KH550 (2.5)	8.4	112	79
KH550 (3)	8.0	107	80
KH590 (1)	9.2	203	80
KH590 (1.5)	10.3	218	80
KH590 (2)	11.2	229	81
KH590 (2.5)	11.0	220	81
KH590 (3)	10.7	217	81

其原因可以从红外光谱图 1 中的结果得到解释,CF/MVQ/FKM 红外曲线在波长  $3426\text{cm}^{-1}$  出现了 O—H 的伸缩振动吸收峰,分别是加入硅烷偶联剂 KH550 和 KH590 后,O—H 吸收峰均出现在  $3432\text{cm}^{-1}$  处和  $3450\text{cm}^{-1}$  处,O—H 吸收峰明显向高波数方向移动,这是由于 KH550、KH590 水解后,与碳纤维表面的 O—H 发生脱水反应生成共价键,分子间能够形成氢键的羟基数减少,导致 O—H 伸缩振动波数的变化;用 KH590 处理的碳纤维在  $2562\text{cm}^{-1}$ 、 $694\text{cm}^{-1}$  处出现了新的吸收峰,分别为 S—H、C—S 的伸缩振动吸收峰,属于 KH-590 的特征峰;用 KH550 改性的碳纤维在  $1590\text{cm}^{-1}$  处出现了新的吸收峰,此峰为 KH550 的特征基团—NH<sub>2</sub> 的吸收峰;并且用偶联剂处理的曲线在  $1104\text{cm}^{-1}$ 、 $802\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰产生了较大的突变,分别为 Si—O—Si 和 Si—O—C 特征峰,表明加入偶联剂使复合材料内部产生了新的化学键,导致峰型突变。偶联剂在橡胶与碳纤维表面起到一个化学交联的作用,从而使并用胶的力学性能及热稳定性增强。

此外,由元素分析<sup>[7]</sup>发现,图 2(a)CF/MVQ/FKM 中 N 元素有 C=N—C( $400.07\text{eV}$ )和 C—NH—C

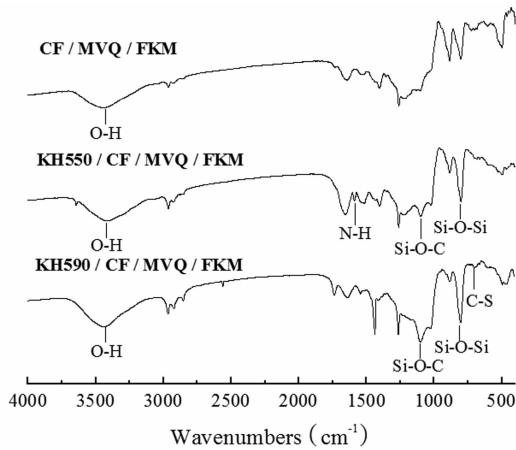


图 1 偶联剂处理的 CF/MVQ/FKM 复合材料红外光谱图

Figure 1 IR spectrogram of coupling agent treated-CF/MVQ/FKM composites

(401.84eV)两个分峰,这是由于 3<sup>#</sup> 硫化剂在交联过程中形成的(3<sup>#</sup> 硫化剂含有 N 元素);图 2(b)加入 KH550 后,体系中 N 元素有 C=N—C(400.05eV),C—NH—C(401.88ev)和 C—N(C)—C(402.57eV)三个分峰,说明 KH550 中的氨基发生了反应;图 2(c)加入 KH590 后,体系中 S 元素有 C—S—C(164.93eV)和 C—S<sub>2</sub>—C(162.56eV)两种分峰,说明 KH590 中巯基发生了反应,进一步说明了偶联剂的加入使碳纤维与并用胶进一步交联。

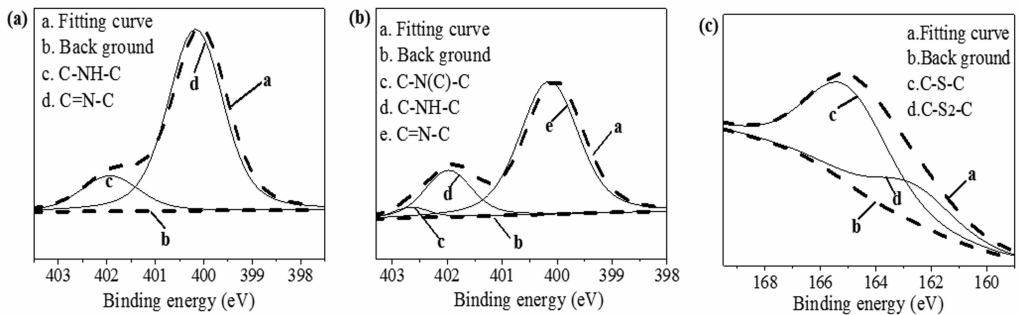


图 2 CF/MVQ/FKM (a) 和 KH550/CF/MVQ/FKM (b) 中氮元素及 KH590/CF/MVQ/FKM (c) 中硫元素分峰曲线

Figure 2 Peak split curves of N element in CF/MVQ/FKM(a) and KH550/CF/MVQ/FKM(b), S element in KH590/CF/MVQ/FKM(c)

### 2.2 偶联剂对碳纤维/硅橡胶/氟橡胶复合材料耐磨性影响

由于橡胶高弹性、低模量的特点,橡胶的耐磨耗性受自身性能影响较大。由表 2 可知,MVQ/FKM 并用胶的耐磨耗性能比 FKM 差,改性后的并用胶耐磨性好于没有用偶联剂改性的橡胶。这是由于 MVQ 为半流体,粘度低,MVQ 加入到 FKM 中使得并用胶的粘度小于 FKM 的粘度,而刚性 CF 的加入使得体系耐磨性能提高。偶联剂 KH550、KH590 改性碳纤维与并用胶发生交联,提高了复合材料的相容性,使磨耗减小。另外,材料表面的粗糙程度对其耐磨性能也有影响。试样的表面越粗糙,与辊筒的实际接触面积就越小,单位面积上的压力越大,突起部分会加速被被磨平并逐步向稳定磨损阶段过渡。由图 3 可得 CF/MVQ/FKM 的  $R_a = 31.2\text{nm}$ ; KH550/CF/MVQ/FKM 的  $R_a = 23.1\text{nm}$ ; KH590/CF/MVQ/FKM 的  $R_a = 13.6\text{nm}$ 。偶联剂的加入降低了试样表面的粗糙程度,材料的耐磨耗性能有所改善,其中 KH590 的改性效果最好。

表 2 偶联剂处理的 CF/MVQ/FKM 复合材料磨耗值  
Table 2 Wear of coupling agent treated-CF/MVQ/FKM composites

试样	磨耗/( $\text{cm}^3 \cdot \text{km}^{-1}$ )
FKM	0.0314
MVQ/FKM	0.0347
CF/MVQ/FKM	0.0283
KH550/CF/MVQ/FKM	0.0256
KH590/CF/MVQ/FKM	0.0218

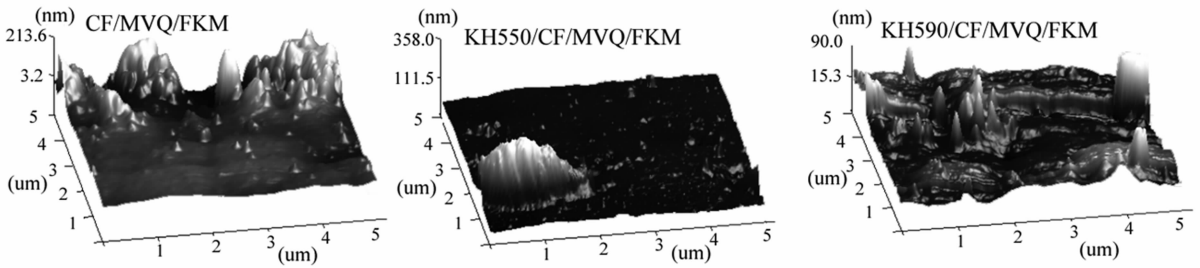


图 3 偶联剂处理的 CF/MVQ/FKM 复合材料原子力显微镜图

Figure 3 Atomic force microscope images of coupling agent treated-CF/MVQ/FKM composites

2.3 CF/MVQ/FKM 复合材料动态热机械性能研究

为了研究氟橡胶的耐低温性能,对复合材料进行了动态热机械分析。从图 4(a)可以看出 FKM 的玻璃化转变温度( $T_g$ )为 $-20^\circ\text{C}$ ,MVQ 的  $T_g$  为 $-99^\circ\text{C}$ ,而 FKM/MVQ 并用胶出现两个  $T_g$ ,分别为 $-41^\circ\text{C}$ 和 $-71^\circ\text{C}$ 。这可能与实验中采用共硫化体系有关,在硫化过程中 FKM 和 MVQ 的部分互溶,增加了两相的相容性。从图 4(b)可以看出,CF/MVQ/FKM 复合材料仅有一个  $T_g$  为 $-34^\circ\text{C}$ ,其原因可以从图 5 得到解释,在图 5(a)和 5(b)中,CF 加到 FKM/MVQ 后,MVQ 在复合材料中进一步分散,相组成呈现海岛结构,CF/MVQ/FKM 复合材料只出现一个  $T_g$ 。该温度比并用胶中 FKM 的  $T_g$ ( $-41^\circ\text{C}$ )提高了,这是由于 CF 限制了橡胶分子链的运动,使得分子链运动时内耗增大, $T_g$  升高。经过 KH550 和 KH590 处理的 CF 和并用胶发生交联反应,使得  $T_g$  进一步升高,KH550/CF/MVQ/FKM 的  $T_g$  为 $-31^\circ\text{C}$ ,KH590/CF/MVQ/FKM 的  $T_g$  为 $-30^\circ\text{C}$ ,说明复氟橡胶改性后,玻璃化转变温度由氟橡胶的 $-20^\circ\text{C}$ 降低到 KH590/碳纤维/硅橡胶/氟橡胶的 $-30^\circ\text{C}$ 。

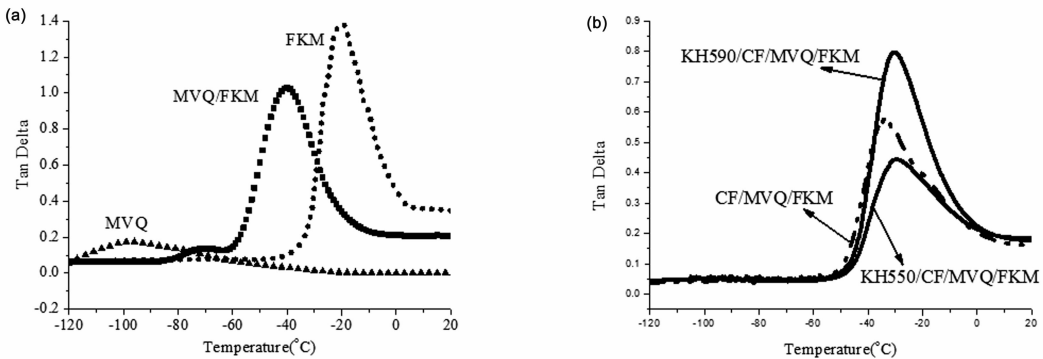


图 4 并用胶(a)及偶联剂处理的 CF/MVQ/FKM 复合材料;(b)损耗因子-温度曲线

Figure 4 Loss factor-temperature curves of rubber blends (a) and coupling agent treated-CF/MVQ/FKM composites (b)

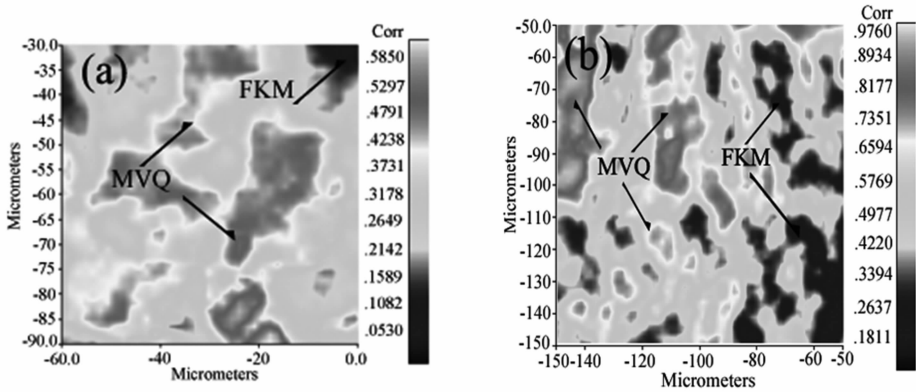


图5 FKM/MVQ并用胶(a)和CF/MVQ/FKM复合材料(b)的红外光谱成像图片

Figure 5 Infrared spectrum imaging photo of FKM/MVQ blends (a) and CF/MVQ/FKM composites (b)

### 2.4 CF/MVQ/FKM 复合材料热稳定性研究

为了研究复合材料的热稳定性,对复合材料进行了热重分析。由图6(a)可知,FKM热有一段分解区间,而其余均有两段热分解区间;由图6(b)可知,第一段失重是由挥发性的物质和MVQ部分侧链断裂造成的,第二段失重是由FKM分解造成的。FKM/MVQ并用胶失重1%的温度为288℃,失重50%的温度为475℃;加入CF后失重1%的温度为286℃,失重50%的温度为477℃,失重时的温度变化不大,但质量保留率却从18.6%提高到22.5%;当加入偶联剂后复合材料的质量保留率进一步增大,其中KH590/CF/MVQ/FKM复合材料的质量保留率最大为27.4%。改性后初始分解温度由氟橡胶的231℃升高到KH590/碳纤维/硅橡胶/氟橡胶复合材料的304℃,复合材料的热稳定性也有所提高。

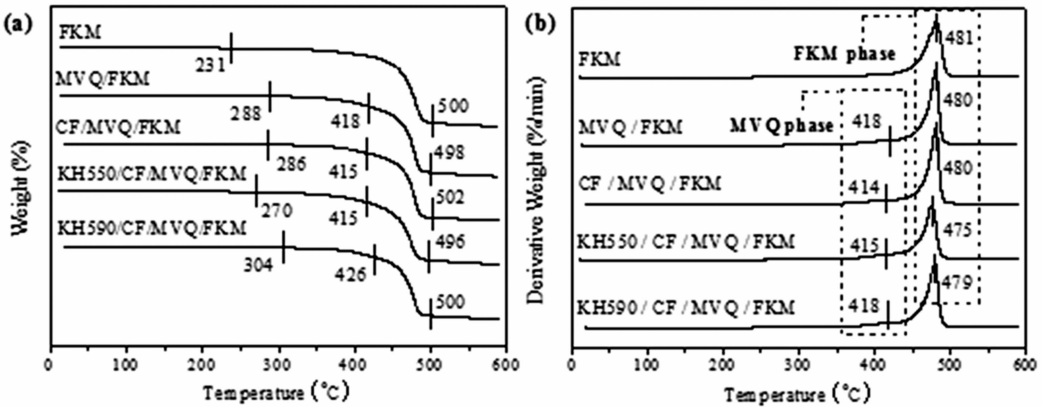


图6 偶联剂处理的CF/MVQ/FKM复合材料TG曲线(a)和DTG曲线(b)

Figure 6 TG curves (a) and DTG curves (b) of coupling agent treated-CF/MVQ/FKM composites

## 3 结论

- (1) 当选取2份KH590处理碳纤维增强硅橡胶/氟橡胶时复合材料的综合力学性能最佳;
- (2) 通过AFM和磨耗测试得出,氟橡胶改性后平均表面粗糙度降低,磨耗由 $0.0314\text{cm}^3 \cdot \text{km}^{-1}$ 降低为KH590/碳纤维/硅橡胶/氟橡胶的磨耗为 $0.0218\text{cm}^3 \cdot \text{km}^{-1}$ ;
- (3) 通过DMA得出,氟橡胶改性后,玻璃化转变温度由氟橡胶的 $-20^\circ\text{C}$ 降低为KH590/碳纤维/硅橡胶/氟橡胶的 $-30^\circ\text{C}$ ;
- (4) 通过TG得出,改性后初始分解温度由氟橡胶的 $231^\circ\text{C}$ 升高为KH590/碳纤维/硅橡胶/氟橡胶

复合材料的 304℃。

## 参考文献:

- [ 1 ] Le H H, Hait S, Das A, Wießner S, Stöckelhuber K W, Böhme F, Reuter U, Naskar K, Heinrich G, Radusch H J. *Express Polym Lett*, 2017, 11(3):230~242.
- [ 2 ] 武卫莉,陈喆. *合成橡胶工业*,2018,41(1):51~55.
- [ 3 ] Guo J H, Zeng X R, Li H Q, Luo Q K. *J Elastom Plast*, 2013, 45(3):271~288.
- [ 4 ] Wei B G, Chang Q, Bao C X, Dai L, Zhang G Z, Wu F P. *Colloid Surfaces A*, 2013, 434(19):276~280.
- [ 5 ] Shang X J, Zhu Y M, Li Z H. *Appl Surf Sci*, 2016, 394:169~177.
- [ 6 ] 武卫莉,冯海红,王辉. *弹性体*,2015, 25(3):42~6.
- [ 7 ] Martinez-Lopez C,Trejos T, Mehlretter A H, Almiralla J R. *Forensic Chem*, 2017,4:96~107.

# Wear Resistance and Thermal Property of Carbon Fiber/Silicone Rubber/Fluorine Rubber Composites Treated with Coupling Agent

WU Wei-li\* , CONG Song-yan

(*College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China*)

**Abstract:** To improve the wear and low-temperature resistance of FKM, CF/MVQ/FKM composites were prepared, in which FKM/MVQ blends were used as matrix, and the coupling agent treated-CF was used as the reinforcement. The effect of coupling agent type and content on mechanical properties of CF/MVQ/FKM composites was investigated, the interaction of coupling agent and composites was studied by infrared spectrum (IR) and X-ray photo electron spectroscopy (XPS), the surface morphology and phase composition of composites were observed by atomic force microscope (AFM) and infrared chemical imaging technology, the thermal properties of composites were researched by dynamic thermal mechanical analysis (DMA) and thermogravimetric analysis (TG). The results show that coupling agents crosslink with CF and MVQ/FKM blend, the best coupling agent is KH590, and content is 2 phr (part per hundred rubber), the wear of KH590/CF/MVQ/FKM composites decreases from  $0.0314\text{cm}^3 \cdot \text{km}^{-1}$  to  $0.0283\text{cm}^3 \cdot \text{km}^{-1}$ ,  $T_g$  decreases from  $-20^\circ\text{C}$  to  $-30^\circ\text{C}$ , initial decomposition temperature increases from  $231^\circ\text{C}$  to  $304^\circ\text{C}$  compared with FKM.

**Key words:** Fluorine rubber; Silicone rubber; Carbon fiber; Wear resistance; Thermal property