

改性纳米氮化硅/FKM 复合材料的制备和性能研究

黄劲德, 钱家盛*, 章于川

(安徽大学 化学化工学院, 安徽 合肥 230039)

摘要:采用甲基丙烯酸六氟丁酯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物对纳米氮化硅进行表面改性, 制备改性纳米氮化硅/氟橡胶(FKM)复合材料, 并对其性能进行研究。结果表明:改性纳米氮化硅在FKM基体中分散均匀;当改性纳米氮化硅用量为1.5份时,改性纳米氮化硅/FKM复合材料的综合物理性能、耐磨性能、耐热空气老化性能和耐油性能较好。

关键词:纳米氮化硅;表面改性;氟橡胶;复合材料

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ333.93 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2011)10-0586-05

氟橡胶(FKM)主链或侧链含有氟原子,具有很高的稳定性^[1]。由于FKM独特的化学结构,使得大多数填料与其分子链间的化学和物理作用较弱^[2-3]。填料补强橡胶可增大其体积、降低成本、改善加工性能和物理性能等^[4-6],对于FKM这种昂贵的特种橡胶,填料的作用更加明显^[7-8]。纳米粒子表面能高,极易团聚,采用常规共混方法难以获得纳米尺度上的均匀分散以及与高分子材料间良好的界面粘接^[9-10],因此需要采用合适的表面活性剂对无机填料表面进行改性^[11-15],以改善纳米粒子的分散性和两相界面相容性,这是实现纳米粒子高效补强、增韧的关键。

本工作采用自制大分子表面改性剂甲基丙烯酸六氟丁酯(HFMA)-甲基丙烯酸甲酯(MMA)-甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)三元共聚物对纳米氮化硅进行表面改性,制备改性纳米氮化硅/FKM复合材料,并对其性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

氟橡胶(牌号F807K)和ASTM 1[#]标准油,

安徽中鼎密封件股份有限公司提供;纳米氮化硅,平均粒径为20~30 nm,合肥开尔纳米能源科技股份有限公司产品;HFMA-MMA-GMA三元共聚物,自制。

1.2 试验配方

FKM 100,碳酸钙 45,氢氧化钙 6,氧化镁 4,氧化铁红 3,巴西棕榈蜡 0.75,双酚AF 2,促进剂BPP 0.5,改性纳米氮化硅变量。

1.3 主要设备与仪器

X(S)K-160型开炼机和QLB 350×350×2型25 t平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产品;Instron-1122型拉力试验机,英国英斯特朗公司产品;邵尔A型硬度计,江都市新真威试验机械有限责任公司产品;401型热老化箱,上海实验仪器总厂产品;GT-7017-M型耐油老化试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;GM-1型磨耗试验机,上海化工机械四厂产品;S-4800型扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司产品;Pyris-1型热重(TG)分析仪,美国Perkin-Elmer公司产品;Neuxs-830型傅里叶转换红外光谱(FTIR)仪,美国Nicolet公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 改性纳米氮化硅

将纳米氮化硅粉体在200℃下干燥0.5 h,称

基金项目:国家科技支撑计划项目(2007BAE22B02)

作者简介:黄劲德(1985—),男,安徽安庆人,安徽大学在读硕士研究生,主要从事聚合物基纳米复合材料的研究。

* 通信联系人

取一定量粉体和 HFMA-MMA-GMA 三元共聚物(质量分数为 0.08)一并加入到烧杯中,加入适量的三氯甲烷后在高速剪切乳化机上剪切分散 5 min,再加入少量三乙胺催化开环,在 80 °C 油浴中高速搅拌回流 3 h,过滤产物,滤渣晾干后于 50 °C 下真空干燥 12 h,筛分,备用。

1.4.2 改性纳米氮化硅/FKM 复合材料

将氟橡胶和小料在开炼机上混炼均匀,然后加入改性纳米氮化硅,在开炼机上打三角包、薄通 10 次,混炼均匀,出片。混炼胶停放 24 h 后,在平板硫化机上进行一段硫化,硫化条件为 175 °C $\times$ t_{90} ;在恒温烘箱中进行二段硫化,硫化条件为 230 °C $\times$ 16 h。

1.5 测试分析

采用 FTIR 仪测试改性前后纳米氮化硅的 FTIR 谱,测试前将改性纳米氮化硅粉体放入索氏抽提器中,用三氯甲烷抽提 48 h,在 45 °C 下真空干燥至恒质量。

试样 TG 分析采用 TG 分析仪进行,氮气气氛,载气流速为 50 mL $\cdot$ min⁻¹,升温速率为 20 °C $\cdot$ min⁻¹。纳米氮化硅抽提方法同 FTIR 分析。

改性纳米氮化硅/FKM 复合材料的物理性能、耐热空气老化性能和耐油性能等均按相应国家标准和 ASTM 标准测定,微观形貌采用 SEM 观察。

2 结果与讨论

2.1 纳米氮化硅改性效果

2.1.1 FTIR 分析

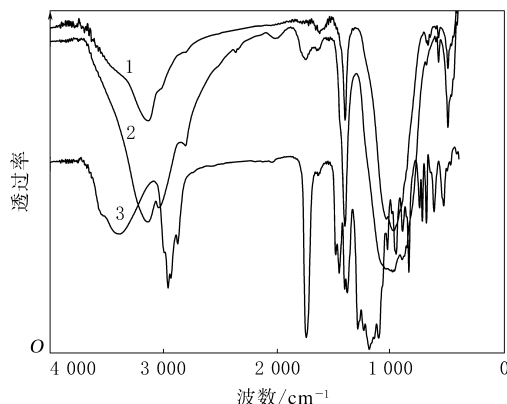
改性前后纳米氮化硅和 HFMA-MMA-GMA 三元共聚物的 FTIR 谱如图 1 所示。

从图 1 可以看出,经过抽提的改性纳米氮化硅在 1 740 cm⁻¹ 处出现 C=O 伸缩振动吸收峰,此峰为 HFMA-MMA-GMA 三元共聚物的特征吸收峰,而未改性纳米氮化硅在该处未出现吸收峰,说明 HFMA-MMA-GMA 三元共聚物与纳米氮化硅发生了化学键合。

2.1.2 TG 分析

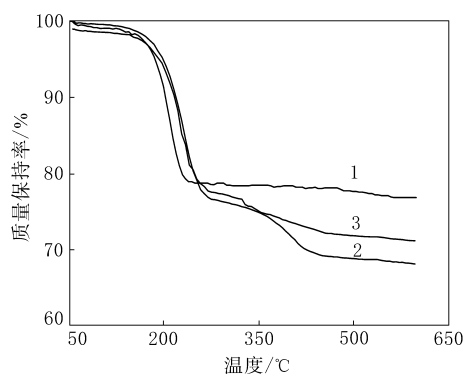
改性前后纳米氮化硅和 HFMA-MMA-GMA 三元共聚物的 TG 曲线分别如图 2 和 3 所示。

从图 2 和 3 可以看出:未改性纳米氮化硅在



1—纳米氮化硅;2—改性纳米氮化硅;3—HFMA-MMA-GMA 三元共聚物。

图 1 改性前后纳米氮化硅和 HFMA-MMA-GMA 三元共聚物的 FTIR 谱



1—未改性纳米氮化硅;2—未抽提改性纳米氮化硅;
3—经抽提改性纳米氮化硅。

图 2 改性前后纳米氮化硅的 TG 曲线

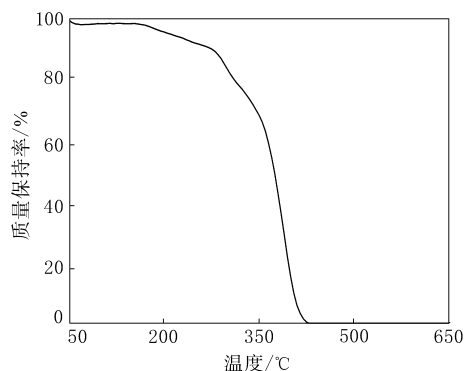


图 3 HFMA-MMA-GMA 三元共聚物的 TG 曲线

280~460 °C 区间无明显质量损失,未经抽提的改性纳米氮化硅在此温度区间有明显质量损失,而此温度区间正是 HFMA-MMA-GMA 三元共聚物的热分解温度,因此可推断 HFMA-MMA-

GMA 三元共聚物已经包覆在纳米氮化硅粉体表面;经过抽提的改性纳米氮化硅在 280~460 ℃ 区间仍有明显质量损失,表明 HFMA-MMA-GMA 三元共聚物对纳米氮化硅粉体既有物理包覆也有化学改性。

根据 TG 分析数据可计算出 HFMA-MMA-GMA 三元共聚物改性纳米氮化硅的总利用率为

95.19%,其中化学改性利用率为 67.18%,物理包覆利用率仅为 28.01%。

2.2 改性纳米氮化硅/FKM 复合材料的性能

2.2.1 物理性能

改性纳米氮化硅用量对复合材料物理性能的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出,总体来说,加入改性纳米氮

表 1 改性纳米氮化硅用量对复合材料物理性能的影响

项 目	改性纳米氮化硅用量/份						
	0	0.25	0.5	1	1.5	2	2.5
邵尔 A 型硬度/度	70	70	70	71	72	71	69
100%定伸应力/MPa	7.8	6.4	7.8	8.5	9.9	11.3	11.5
拉伸强度/MPa	12.8	13.5	13.3	13.9	14.5	13.8	14.6
拉断伸长率/%	262	288	235	230	194	151	142
阿克隆磨耗量/cm ³	1.29	1.15	2.13	1.16	1.16	1.27	1.33
250 ℃×70 h 热空气老化后							
邵尔 A 型硬度变化/度	+1	0	+1	+3	+2	+3	+3
拉伸强度变化率/%	-8	-10	-14	-5	-5	-5	-3
ASTM 1# 标准油浸泡后 ¹⁾							
体积变化率/%	+1.4	+0.5	+0.4	+0.3	+0.2	+0.1	+0.1
拉伸强度变化率/%	+16.5	+14.5	+13.6	+13.4	+6.8	+9.8	+7.3

注:1)150 ℃×70 h。

化硅后,氟橡胶的 100%定伸应力和拉伸强度有所提高,拉断伸长率减小。分析认为,改性纳米氮化硅表面包覆的 HFMA-MMA-GMA 三元共聚物与 FKM 基体产生良好的物理缠结,从而使纳米氮化硅粒子在氟橡胶中均匀分散,两相相容性改善,复合材料强度提高。

热空气老化后氟橡胶及其复合材料的拉伸强度均减小,但当改性纳米氮化硅用量达到 1 份后,复合材料拉伸强度降低幅度明显较小,邵尔 A 型硬度增大。氟橡胶在热和氧的共同作用下,会发生降解和交联两种反应,降解反应会导致材料发粘变软,硬度下降,而交联反应会导致材料交联密度增大,硬度提高。热空气老化后硬度增大,可认为复合材料老化过程中交联反应占优势。

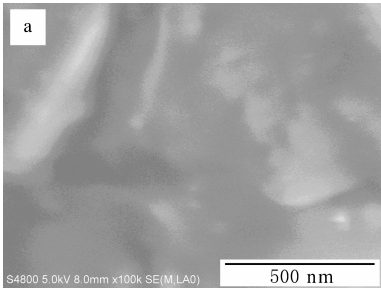
经 ASTM 1# 标准油浸泡后,氟橡胶及其复合材料的拉伸强度增大,随着改性纳米氮化硅用量的增大,复合材料拉伸强度增大幅度总体呈减小趋势,体积变化率减小,耐油性能改善。分析认为,加入改性纳米氮化硅后,复合材料中 FKM 的体积分数减小,从而导致复合材料的体积溶胀率减小,耐油性能提高。

从表 1 还可以看出,改性纳米氮化硅/FKM 复合材料的耐磨性能总体优于未加入改性纳米氮化硅的 FKM。分析认为:①纳米氮化硅颗粒的摩擦因数小于 0.1,具有良好的自润滑性,较大的表面硬度也使其具有极佳的耐磨性能;②表面改性可以有效阻止纳米氮化硅粒子团聚,提高了纳米粒子与橡胶基体的相容性,使其在橡胶基体中均匀分散,从而提高材料的耐磨性能;③大分子表面改性剂分子链能够与橡胶分子链发生物理缠结,甚至可以参与橡胶硫化过程,增大交联密度,增强网络结构,从而提高橡胶耐磨性能。

综上所述,当改性纳米氮化硅用量为 1.5 份时,改性纳米氮化硅/FKM 复合材料的综合物理性能较好,耐磨性能、耐热空气老化性能和耐油性能最优。

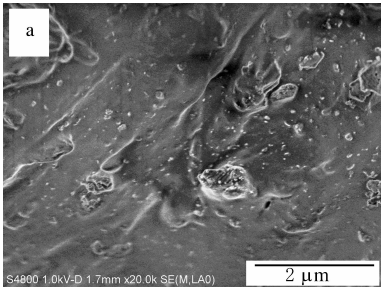
2.2.2 SEM 分析

纳米粉体能否对橡胶基体起到补强作用,关键在于其能否在橡胶基体中均匀分散以及与橡胶基体之间是否具有相容性。FKM 和改性纳米氮化硅/FKM 复合材料的 SEM 照片分别如图 4 和 5 所示。

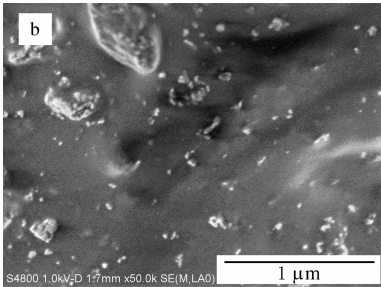


放大 10 万倍。

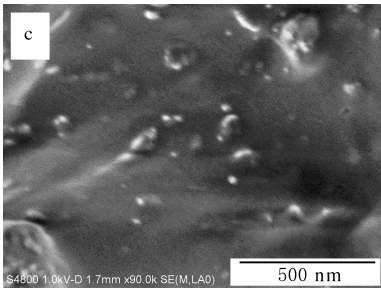
图 4 FKM 的 SEM 照片



(a)放大 2 万倍



(b)放大 5 万倍



(c)放大 9 万倍

改性纳米氮化硅用量为 1.5 份。

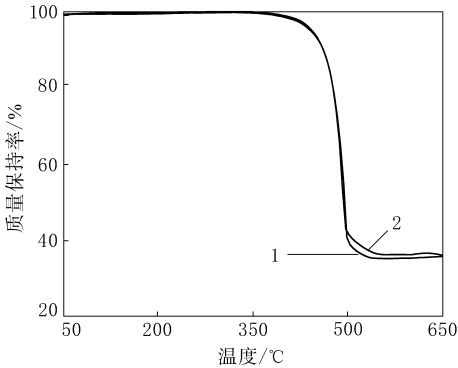
图 5 改性纳米氮化硅/FKM 复合材料的 SEM 照片

从图 4 和 5 可以看出,纳米氮化硅均匀分散在 FKM 基体中并保持原生颗粒尺寸。分析认为,改性纳米氮化硅表面接枝的有机物与 FKM 基体界面产生良好的物理缠结,纳米粉体与聚合物基体之间的相容性提高,且表面接枝的有机物

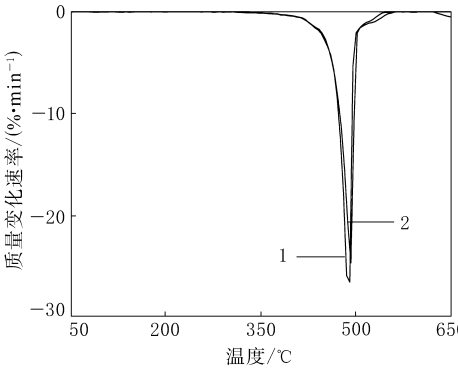
能有效防止纳米粉体之间团聚,从而保证纳米粉体能均匀分散在橡胶基体中。

2.2.3 TG 分析

FKM 和改性纳米氮化硅/FKM 复合材料的 TG 和 DTG 曲线如图 6 所示。



(a)TG 曲线



(b)DTG 曲线

1—FKM;2—改性纳米氮化硅/FKM 复合材料,
改性纳米氮化硅用量为 1.5 份。

图 6 FKM 和改性纳米氮化硅/FKM 复合材料的
TG 和 DTG 曲线

从图 6 可以看出,FKM 和改性纳米氮化硅/FKM 复合材料的 TG 和 DTG 曲线基本重合,这是由于改性纳米氮化硅用量较小,对 FKM 的热稳定性影响不大。

3 结论

(1)改性纳米氮化硅在 FKM 基体中分散均匀,对 FKM 有一定的补强作用。

(2)当改性纳米氮化硅用量为 1.5 份时,改性纳米氮化硅/FKM 复合材料的综合物理性能、耐磨性能、耐热空气老化性能和耐油性能较好。

参考文献:

- [1] 张洪雁,曹寿德,王景鹤.高性能橡胶密封材料[M].北京:化学工业出版社,2007:114.
- [2] Bugani S,Camaiti M,Morselli L,et al. Investigating Morphological Changes in Treated vs. Untreated Stone Building Materials by X-ray Micro-CT[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry,2008,391(4):1343-1350.
- [3] Maiti M,Bhowmick A K. Dynamic Viscoelastic Properties of Fluoroelastomer/Clay Nanocomposites [J]. Polymer Engineering and Science,2007,47(11):1777-1787.
- [4] Giovedi C,Pino E S,Rossi M R,et al. Electron Beam Irradiation Effects on the Mechanical, Thermal and Surface Properties of a Fluoroelastomer[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,2007,45(1):256-259.
- [5] Kader M A, Nah C. Influence of Clay on the Vulcanization Kinetics of Fluoroelastomer Nanocomposites [J]. Polymer, 2004,45(7):2237-2247.
- [6] Valsecchi R, Vigano M, Levi M, et al. Dynamic Mechanical and Rheological Behavior of Fluoroelastomer-organoclay Nanocomposites Obtained from Different Preparation Method [J]. Journal of Applied Polymer Science,2006,102(5):4484-4487.
- [7] Gao J M,Gu Z,Song G j,et al. Preparation and Properties of Organo-montmorillonite Fluoroelastomer Nanocomposites [J]. Applied Clay Science,2008,42(1):272-275.
- [8] Maiti M,Bhowmick A K. New Fluoroelastomer Nanocomposites from Synthetic Montmorillonite[J]. Composites Science and Technology,2008,68(1):1-9.
- [9] 欧宝立,李笃信. 表面修饰纳米 SiO₂ 增强增韧聚氯乙烯[J]. 复合材料学报,2009,26(1):48-53.
- [10] 却梅,柴大付,章于川. 改性纳米氮化钛/ACM 复合材料性能的研究[J]. 橡胶工业,2009,56(7):402-405.
- [11] Gao B J,Lei H B,Jiang L D,et al. Studies on Preparing and Adsorption Property of Grafting Terpolymer Microbeads of PEI-GMA/AM/MBA for Bilirubin[J]. Journal of Chromatography B,2007,853(1/2):62-69.
- [12] Qi R R,Chen Z F,Zhou C X. Solvothermal Preparation of Maleic Anhydride Grafted onto Acrylonitrile-butadiene-styrene Terpolymer (ABS) [J]. Polymer, 2005, 46 (12): 4098-4104.
- [13] Xia R,Li M H,Zhang Y C. Synthesis of Tercopolymer BA-MMA-VTES and Surface Modification of Nano-size Si₃N₄ with This Macromolecular Coupling Agent[J]. Journal of Applied Polymer Science,2007,107(2):1100-1107.
- [14] Tai Y L,Qian J S,Zhang Y C,et al. Study of Surface Modification of Nano-SiO₂ with Macromolecular Coupling Agent (LMPB-g-MAH)[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 141(1/3):354-361.
- [15] 郭建华,曾荣幸,罗权焜,等. FKM-g-VTEO 对氟橡胶-硅橡胶共混物的增容作用[J]. 高分子材料科学与工程,2009,25(12):92-95.

收稿日期:2011-04-05

Preparation and Properties of Modified Nano-silicon Nitride/FKM Composite

HUANG Jin-de, QIAN Jia-sheng, ZHANG Yu-chuan

(Anhui University, Hefei 230039, China)

Abstract: The nano-silicon nitride was modified by hexafluorobutyl methacrylate-methyl methacrylate-glycidyl methacrylate terpolymer, the modified nano-silicon nitride/FKM composite was prepared, and its properties were investigated. The results showed that, the modified nano-silicon nitride was uniformly dispersed in FKM matrix; when the addition level of modified nano-silicon nitride was 1.5 phr, the composite possessed better comprehensive physical properties, wear resistance, thermal aging property and oil resistance.

Key words: nano-silicon nitride; surface modification; FKM; composite

欢迎订阅 2012 年《橡胶工业》《轮胎工业》杂志