

应用理论

## 纳米硅补强氟橡胶的研究

马玉聪<sup>1</sup>, 王天骄<sup>1</sup>, 郑顺奇<sup>2</sup>, 丁昂<sup>3</sup>, 吴爱民<sup>1</sup>, 黄昊<sup>1\*</sup>

(1. 大连理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024; 2. 宁波泰科威橡胶科技有限公司, 浙江 宁波 315040;  
3. 宁波星箭航天机械有限公司, 浙江 宁波 315153)

**摘要:**以热弧等离子体法制备高纯度纳米硅,通过机械共混法制备炭黑/氟橡胶(FKM-C)和纳米硅/氟橡胶(FKM-Si)复合材料,与不加填料的纯氟橡胶(P-FKM)复合材料相比,研究填料对氟橡胶性能的影响。结果表明:FKM-Si复合材料的脆性温度低于P-FKM复合材料;FKM-Si复合材料的硬度、拉伸强度和拉伸率均高于FKM-C复合材料,分别达到70度、12.16 MPa和289%;FKM-Si复合材料的截面无缺陷,说明纳米硅与氟橡胶的相容性好;FKM-Si复合材料的热稳定性比FKM-C复合材料好。

**关键词:**纳米硅;氟橡胶;复合材料;低温脆性;热稳定性

**中图分类号:**TQ330.38<sup>+</sup>3

**文献标志码:**A

**文章编号:**1000-890X(2024)01-0011-08

**DOI:**10.12136/j.issn.1000-890X.2024.01.0011



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

氟橡胶是指主链或侧链的碳原子上含有氟原子的合成高分子弹性体<sup>[1-2]</sup>,可广泛应用于O形圈、密封件和耐腐蚀衬里等制品<sup>[3-4]</sup>。纯氟橡胶的力学性能偏低,同时由于氟原子的存在导致分子链极性大,纯氟橡胶的耐低温性能差,严重制约了其在高寒地区等极端工况下的应用<sup>[5]</sup>。填料补强技术是改善橡胶类材料性能的有效方法之一<sup>[6-9]</sup>。G. MONI等<sup>[10]</sup>制备了天然石墨(NG)填充的氟弹性体复合材料,NG用量为20份时复合材料的拉伸性能和热稳定性最好,而玻璃化温度( $T_g$ )升高进一步证实了填料与聚合物的相互作用增强,即在氟橡胶中加入NG能够有效地提高其热性能、力学性能、介电性能和溶剂输运性能。W. L. WU等<sup>[11]</sup>采用短玄武岩纤维为填料制备了氟橡胶复合材料,并对其邵尔A型硬度、拉伸强度和拉伸率进行分析,结果表明,当短玄武岩纤维用量为10份时复合材料的力学性能最佳。S. DARVISHI等<sup>[12]</sup>以硅

石墨烯和石墨相氮化碳( $g-C_3N_4$ )作为纳米填料,制备了新型氟弹性体复合材料,结果发现,硅石墨烯和 $g-C_3N_4$ 对氟橡胶基体具有优异的粘附性,增强了氟弹性体的热稳定性和耐老化性能。因此,开发新型填料以提高氟橡胶的力学性能和耐低温性能一直是补强氟橡胶技术中值得挑战的研究热点。

纳米填料因粒径小、表面活性高而在橡胶补强中应用广泛<sup>[13-15]</sup>。在众多的纳米填料中,纳米硅因表面含有丰富的硅羟基且具有较长的Si—O键和较大的Si—O—Si键角,在与橡胶分子链发生化学键合后,界面的结合能力强,分子链的柔韧性好,从而有效提高胶料的耐低温性能、拉伸强度和拉伸率等。目前,纳米硅的制备方法可以归纳为两种:物理方法和化学方法。许宝松等<sup>[16]</sup>以非极性溶剂和极性溶剂为过程控制剂的机械球磨法制备了纳米硅,但是纳米硅的分散性和纯度很难得到有效控制。J. Y. WANG等<sup>[17]</sup>采用硅化镁作

**基金项目:**宁波国家高新区(新材料科技城)第七届“高新精英系列计划”资助项目

**作者简介:**马玉聪(1993—),女,河北石家庄人,大连理工大学在读博士研究生,主要从事橡胶复合材料的研究工作。

\*通信联系人(huanghao@dlut.edu.cn)

**引用本文:**马玉聪,王天骄,郑顺奇,等.纳米硅补强氟橡胶的研究[J].橡胶工业,2024,71(1):11-18.

**Citation:** MA Yucong, WANG Tianjiao, ZHENG Shunqi, et al. Study on nano silicon reinforced fluorine rubber[J]. China Rubber Industry, 2024, 71(1): 11-18.

为前驱体,使其与氧气发生反应生成氧化镁和硅,在用盐酸水溶液去除氧化镁后得到三维多孔的纳米硅,但是该法所用化学试剂对环境污染严重,只适合实验室小量制备,无法大规模生产。因此,必须寻找产品纯度高和分散好且绿色环保的方法制备纳米硅。

本工作采用热弧等离子体法制备高纯度的纳米硅,对其结构和形貌特征进行分析;利用机械共混法制备纯氟橡胶(P-FKM)、炭黑补强氟橡胶(FKM-C)和纳米硅补强氟橡胶(FKM-Si)复合材料,考察复合材料的硫化特性、低温脆性、力学性能和热稳定性,并对其低温脆断表面形貌进行分析。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

氟橡胶,牌号FE2601,内蒙古三爱富万豪氟化工有限公司产品;硫化剂双酚AF和苜基三苯基氯化磷(促进剂BPP),青岛苏威化工有限公司产品;氧化镁、氢氧化钙、加工助剂WS280、巴西棕榈蜡和炭黑N990,上海乔迪化工有限公司提供;纳米硅,实验室自制。

### 1.2 配方

P-FKM复合材料配方(用量/份):氟橡胶 100,氧化镁 6,氢氧化钙 3,加工助剂WS280 1,巴西棕榈蜡 1.5,硫化剂双酚AF 3.2,促进剂BPP 1.8。

FKM-C和FKM-Si复合材料配方则分别在P-FKM复合材料配方的基础上添加20份炭黑N990和20份纳米硅。

### 1.3 主要设备和仪器

XK-160型两辊开炼机,青岛业飞机械有限公司产品;GT-7014-H30型平板硫化机、RPA-8000型橡胶加工分析仪和GT-7061型低温脆化试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;XRD-6000X型X射线衍射(XRD)仪,日本岛津公司产品;VERTEX70型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪,德国布鲁克光谱仪器公司产品;Tecnai G2 F2型场发射透射电子显微镜(TEM),美国FEI公司产品;GS-706N型硬度计,日本得乐公司产品;5567A型

万能试验机,美国英斯特朗公司产品;SUPARR55型扫描电子显微镜(SEM),德国蔡司光学仪器公司产品;SDTA851e型热重(TG)分析仪,瑞士梅特勒-托利多公司产品。

### 1.4 试样制备

#### 1.4.1 纳米硅的制备

参照文献[18],以纯硅块作为负极,钨棒作为正极,0.03 MPa氢气为活性气体,通过热弧等离子体法,在电流为90 A、电压为20 V条件下充分蒸发硅块,经过成核、生长、冷凝形成纳米硅颗粒。其后,将腔体内温度降到室温,通入适量氧气钝化纳米硅颗粒,即在纳米硅颗粒表面形成一层薄的硅氧化物,以防止其进一步氧化,12 h后收集腔内纳米硅颗粒。

#### 1.4.2 复合材料的制备

混炼胶采用机械共混法在开炼机上制备:将氟橡胶塑炼10—15遍,在50 °C的辊温下依次加入各种配合剂,打三角包、打卷、薄通,直至混炼均匀,下片。胶片静置16 h。

将混炼胶置于平板硫化机上进行一段硫化,硫化条件为180 °C/20 MPa  $\times t_{90}$ ;在鼓风干燥箱中进行二段硫化,硫化条件为230 °C  $\times 10$  h。

### 1.5 测试分析

#### 1.5.1 纳米硅的结构表征

取适量纳米硅至玻璃凹槽中压平以进行XRD分析,扫描衍射角度( $2\theta$ )范围为10°~80°,扫描速率为4 (°)  $\cdot \text{min}^{-1}$ ;取适量纳米硅用溴化钾压片以进行FTIR分析,扫描波数范围为500~4 000  $\text{cm}^{-1}$ ;将少量纳米硅粉末置于无水乙醇中,超声分散,用滴管吸取少量的悬浊液滴在铜网上,干燥后进行TEM和HRTEM观察。

#### 1.5.2 复合材料的性能表征

按照GB/T 16584—1996<sup>[19]</sup>测试硫化特性,测试条件为180 °C/20 MPa  $\times 10$  min;按照GB/T 15256—2014<sup>[20]</sup>测试低温脆性;按照GB/T 528—2009<sup>[21]</sup>测试拉伸性能;按照GB/T 531.1—2008<sup>[22]</sup>测试硬度。

将低温脆断试样置于导电胶上,断面喷金处理后进行SEM观察;TG分析的温度范围为25~800 °C,升温速率为20 °C  $\cdot \text{min}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米硅的结构分析

纳米硅的XRD谱如图1所示。

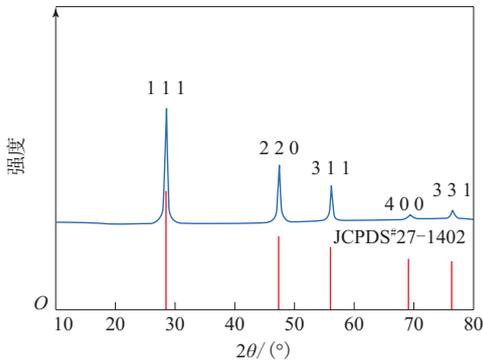


图1 纳米硅的XRD谱

Fig. 1 XRD spectrum of nano silicon

图1中 $2\theta$ 为 $28.6^\circ$ ,  $47.5^\circ$ ,  $56.3^\circ$ ,  $69.3^\circ$ 和 $76.6^\circ$ 处的特征衍射峰分别对应Si标准卡片(JCPDS#27-1402)中的(1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (3 3 1)晶面特征峰<sup>[23]</sup>,验证了产物为硅。

纳米硅的FTIR谱如图2所示。

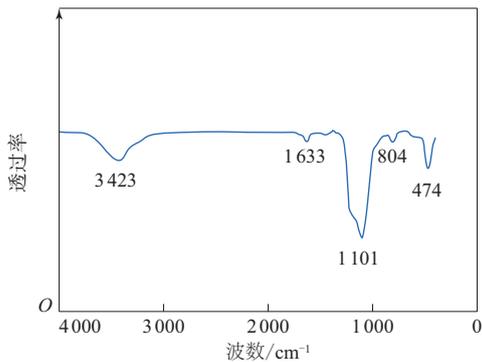


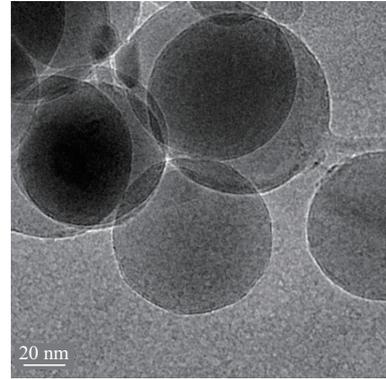
图2 纳米硅颗粒的FTIR谱

Fig. 2 FTIR spectrum of nano silicon

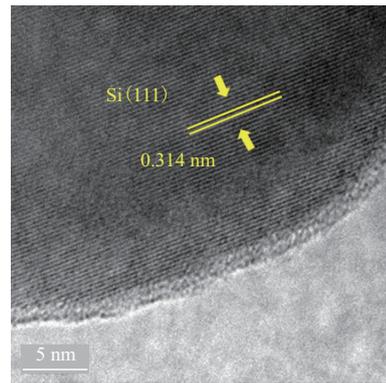
图2中 $3423\text{ cm}^{-1}$ 处的宽吸收峰和 $1633\text{ cm}^{-1}$ 处的窄吸收峰为羟基伸缩振动峰<sup>[24]</sup>,表明纳米硅表面存在羟基; $1101$ ,  $804$ 和 $474\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为纳米硅中Si—O—Si的伸缩振动峰<sup>[25-26]</sup>,可归因于纳米硅表面的氧化层。

纳米硅的TEM和HRTEM照片如图3所示。

从图3(a)可以看出,产物呈现规则的圆球形,直径在 $70\sim 85\text{ nm}$ 之间;从图3(b)可以看出,产物的晶格间距为 $0.314\text{ nm}$ ,对应Si(1 1 1)晶面,与B. LU等<sup>[27]</sup>的分析结果相符。HRTEM分析结果与XRD和FTIR分析结果相互印证。



(a) TEM



(b) HRTEM

图3 纳米硅的TEM和HRTEM照片

Fig. 3 TEM and HRTEM photos of nano silicon

### 2.2 复合材料的性能分析

#### 2.2.1 硫化特性

胶料硫化是通过化学交联作用使得线形橡胶分子链交联而形成三维网状结构,从而赋予胶料优良的弹性。本试验以硫化剂双酚AF与促进剂BPP配合使用,由硫化机理可知,在促进剂BPP的促进作用下,强碱(氢氧化钙)使氟橡胶分子链脱氟化氢而形成双键;然后双酚AF在氟橡胶分子链间交联,形成以—C—O—Ar—O—C—键(Ar为双酚AF去掉—OH部分)为交联键的硫化胶。P-FKM,FKM-C和FKM-Si复合材料的硫化曲线如图4所示,硫化特性参数如表1所示。

在复合材料的硫化特性参数中, $F_L$ 表征复合材料的蠕变性, $F_L$ 越小,蠕变性越好; $F_{\max}$ 与复合材料的模量有一定关系,一般 $F_{\max}$ 越大,模量越高,硬度越大<sup>[28]</sup>; $F_{\max}-F_L$ 反映复合材料的硫化程度; $t_{s2}$ 为复合材料的焦烧时间,用以评估复合材料的加工安全性; $t_{90}$ 为复合材料的正硫化时间,其长短与

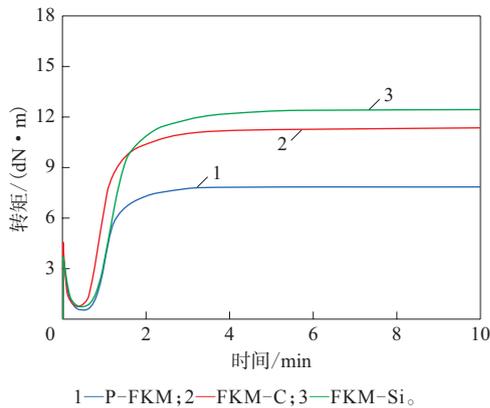


图4 P-FKM,FKM-C和FKM-Si复合材料的硫化曲线  
Fig. 4 Curing curves of P-FKM,FKM-C and FKM-Si composites

表1 P-FKM,FKM-C和FKM-Si复合材料的硫化特性参数

Tab. 1 Curing characteristic parameters of P-FKM, FKM-C and FKM-Si composites

项 目	P-FKM	FKM-C	FKM-Si
$F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	0.48	0.71	0.70
$F_{\max} / (\text{dN} \cdot \text{m})$	7.71	11.19	12.33
$F_{\max} - F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	7.23	10.48	11.63
$t_{52} / \text{min}$	0.95	0.77	0.95
$t_{90} / \text{min}$	1.82	1.97	2.42

复合材料的硫化效率紧密相连<sup>[29]</sup>。

从图4可以看出,3种复合材料在硫化过程中均呈现随着硫化时间的延长,转矩先减小再逐渐增大最终趋于平稳的趋势,这说明填料的加入不影响复合材料的硫化历程。

从表1可以看出,与P-FKM复合材料相比,添加炭黑和纳米硅的FKM-C和FKM-Si复合材料的 $F_L$ 、 $F_{\max}$ 和 $F_{\max} - F_L$ 均增大。其中,FKM-C和FKM-Si复合材料的 $F_L$ 基本相同,说明在硫化初期填料对氟橡胶的流动性能影响相似<sup>[30]</sup>;FKM-Si复合材料的 $F_{\max}$ 和 $F_{\max} - F_L$ 均大于FKM-C复合材料,这可归因于纳米硅表面的硅羟基与氟橡胶分子链上的双键产生化合,提高了纳米硅与氟橡胶的相容性,使得复合材料的硫化程度增大。

从表1还可以看出:3种复合材料的 $t_{52}$ 均超过0.76 min,具有较好的焦烧安全性<sup>[31]</sup>;与P-FKM复合材料相比,FKM-C复合材料中炭黑表面吸附氟橡胶分子链,生成炭黑结合胶,降低了橡胶与促进剂的反应能力<sup>[32]</sup>,而FKM-Si复合材料中纳米硅吸

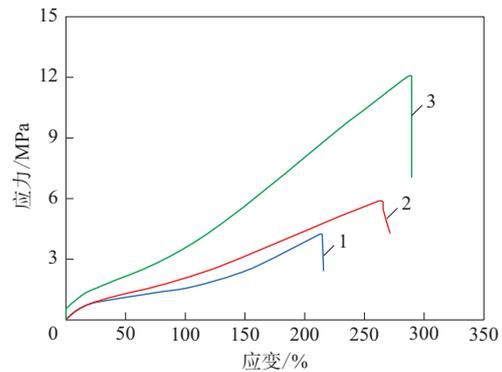
附促进剂,这均导致 $t_{90}$ 延长,从而延迟硫化<sup>[33]</sup>。

## 2.2.2 耐低温性能和物理性能

脆性温度表征高分子材料在低温下承受冲击的能力,脆性温度越低,表明其承受低温冲击的能力越强<sup>[34-36]</sup>。试验得出,P-FKM,FKM-C和FKM-Si复合材料的脆性温度分别为 $-18$ 、 $-17$ 和 $-20$  °C。由于炭黑粒径大,比表面积小,刚性强,其与氟橡胶的相容性差,这就导致了FKM-C复合材料的脆性温度与P-FKM复合材料相比不降反升。FKM-Si复合材料的脆性温度最低,为 $-20$  °C,这可归因于纳米硅中含有较长的Si—O键和较大的Si—O—Si键角<sup>[30]</sup>,其与氟橡胶分子链化合后,使得氟橡胶分子链的内旋转位阻降低,柔韧性增强,因此与P-FKM复合材料相比,FKM-Si复合材料的脆性温度降低了2 °C。

P-FKM,FKM-C和FKM-Si复合材料的应力-应变曲线如图5所示,物理性能如表2所示。

分析图5和表2可知,添加炭黑和纳米硅的复合材料的邵尔A型硬度分别提高9和15度,这与硫



注同图4。

图5 P-FKM,FKM-C和FKM-Si复合材料的应力-应变曲线

Fig. 5 Stress-strain curves of P-FKM,FKM-C and FKM-Si composites

表2 P-FKM,FKM-C和FKM-Si复合材料的物理性能

Tab. 2 Physical properties of P-FKM, FKM-C and FKM-Si composites

项 目	P-FKM	FKM-C	FKM-Si
邵尔A型硬度/度	55	64	70
100%定伸应力/MPa	1.53	2.13	3.54
拉伸强度/MPa	4.25	6.21	12.16
拉伸伸长率/%	214	265	289

化特性中 $F_{\max}$ 变化趋势相符。同时,FKM-C和FKM-Si复合材料的拉伸强度分别由P-FKM复合材料的4.25 MPa提高至6.21和12.16 MPa,拉断伸长率分别由P-FKM复合材料的214%提高至265%和289%,而100%定伸应力与P-FKM复合材料相比也呈现升高趋势,这充分表明填料粒子可以进入氟橡胶基体缺陷中,使得氟橡胶分子链段能在填料粒子表面产生滑动,运动能力增强,从而改善

了氟橡胶基体的应力集中现象<sup>[12]</sup>。其中,由于纳米硅的粒径小,比表面积大,因此其与氟橡胶的接触面积大,相互作用强,使得纳米硅对氟橡胶的补强效果明显优于炭黑。

### 2.2.3 断面形貌

P-FKM,FKM-C和FKM-Si复合材料断面的SEM照片如图6所示。

从图6(a)可以看出,未添加补强填料的

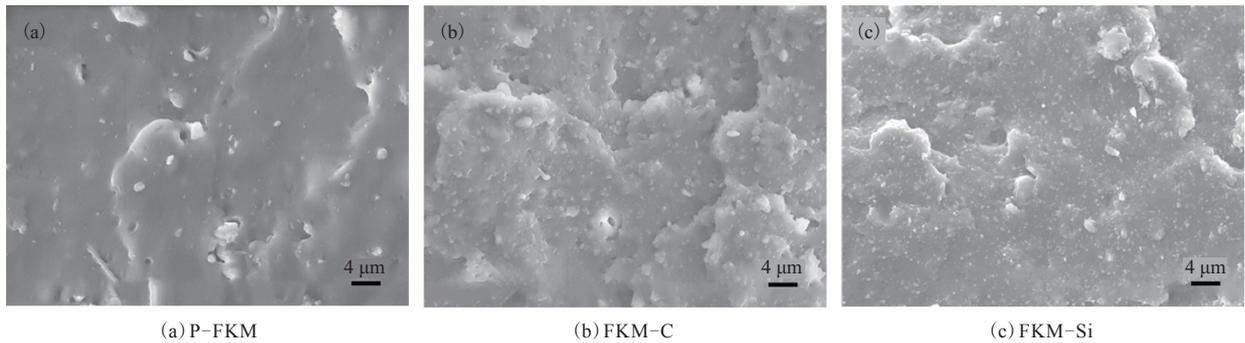


图6 P-FKM,FKM-C和FKM-Si复合材料断面的SEM照片

Fig. 6 SEM photos of P-FKM,FKM-C and FKM-Si composite sections

P-FKM复合材料断面相对平整,但是存在部分缺陷,即氟橡胶基体有应力集中,导致P-FKM复合材料的力学性能差<sup>[37]</sup>。图6(b)显示,FKM-C复合材料断面相对比较粗糙,有明显层次感,缺陷减少,但是由于炭黑粒径大,比表面积小,导致其与氟橡胶基体界面仍然存在间隙,两相的相容性不佳。从图6(c)可以看出,FKM-Si复合材料的断面无缺陷,这可归因于纳米硅进入氟橡胶基体缺陷中,分散相对均匀,使得两相的间隙消失,界面结合能力增强。

以上观察结果与复合材料的力学性能分析结果一致。

### 2.2.4 热稳定性

通过TG分析比较炭黑和纳米硅对氟橡胶热稳定性的影响。FKM-C和FKM-Si复合材料的TG曲线如图7所示,相关参数如表3所示,表中 $T_d$ , $T_{d5\%}$ , $T_{d10\%}$ 和 $R_c$ 分别表示热分解起始温度、质量损失率为5%时的热分解温度、质量损失率为10%时的热分解温度和残余量。

从图7和表3可以看出,FKM-C复合材料的 $T_d$ 为394.67 °C,FKM-Si复合材料的 $T_d$ 为400.33 °C,

在这两个温度下复合材料分别开始脱去氟化氢。FKM-Si复合材料的 $T_d$ 比FKM-C复合材料升高了5.66 °C,这是由于在温度升高的过程中,纳米硅先吸收热量,使得FKM-Si复合材料脱去氟化氢需要吸收更多的热量,因此导致其 $T_d$ 上升<sup>[38]</sup>。FKM-C复合材料的 $T_{d5\%} \sim T_{d10\%}$ 为457.33~472.67 °C,FKM-Si复合材料的 $T_{d5\%} \sim T_{d10\%}$ 为458.00~473.67 °C,在这两个温度范围内,氟橡胶分子链分别开始断裂<sup>[39]</sup>。FKM-Si复合材料的 $T_d$ 和 $T_{d5\%} \sim T_{d10\%}$ 均高于FKM-C复合材料,表明FKM-Si复合材料的耐热性能提高。在550 °C以后氟橡胶分子链都分解为小分子和碳氢化合物,FKM-C和FKM-Si复合材料的 $R_c$ 稳定在30%左右。

## 3 结论

采用热弧等离子体法,以纯硅块作为负极,钨棒作为正极,制备了高纯度的纳米硅,并通过机械共混法制备了P-FKM,FKM-C和FKM-Si复合材料。研究表明:与P-FKM和FKM-C复合材料相比,FKM-Si复合材料的综合性能优异,脆性温度为-20 °C,拉伸强度和拉断伸长率分别提高到

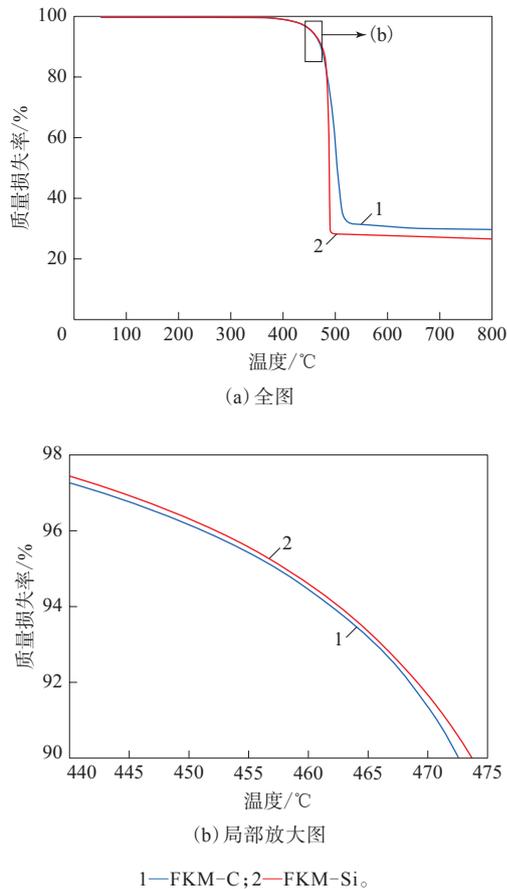


图7 FKM-C和FKM-Si复合材料的TG曲线  
Fig. 7 TG curves of FKM-C and FKM-Si composites

表3 FKM-C和FKM-Si复合材料的TG参数

Tab. 3 TG parameters of FKM-C and FKM-Si composites

项 目	FKM-C	FKM-Si
$T_d/^\circ\text{C}$	394.67	400.33
$T_{d5\%}/^\circ\text{C}$	457.33	458.00
$T_{d10\%}/^\circ\text{C}$	472.67	473.67
$R_c/\%$	31.11	28.23

12.16 MPa和289%;作为填料,纳米硅与氟橡胶的相容性好,界面结合能力强,同时提高了氟橡胶的热稳定性。FKM-Si复合材料有望通过更深入研究而用于制造新型耐低温密封材料。

#### 参考文献:

[1] XU Z H, ZHANG Y B, LI A L, et al. Research progress on compounding agent and mechanical test method of fluororubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(35/36): 50913.

[2] GAO W, GUO J H. A novel processing method namely fast evaporation mixing to prepare fluoroelastomer/montmorillonite composites[J]. Composites Science and Technology, 2017, 139: 26-

35.

[3] FAN J F, YAN M W, HUANG J R, et al. Fabrication of smart shape memory fluorosilicon thermoplastic vulcanizates: The effect of interfacial compatibility and tiny crystals[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(33): 15199-15208.

[4] ATA S, TOMONOH S, YAMDA T, et al. Improvement in thermal durability of fluorinated rubber by the addition of single-walled carbon nanotubes as a thermally stable radical scavenger[J]. Polymer, 2017, 119: 112-117.

[5] MA W C, DU H T, DU M X, et al. Resent development on low-temperature modification of fluorine rubber[J]. Aerospace Materials & Technology, 2016, 46(3): 7-12.

[6] CHEN L J, JIA Z X, GUO X H, et al. Functionalized HNTs nanocluster vulcanized natural rubber with high filler-rubber interaction[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 336: 748-756.

[7] SONG J N, ZHANG Y. Vertically aligned silicon carbide nanowires/reduced graphene oxide networks for enhancing the thermal conductivity of silicone rubber composites[J]. Composites Part A—Applied Science and Manufacturing, 2020, 133: 105873.

[8] HEIDARIAN J, HASSAN A. Microstructural and thermal properties of fluoroelastomer/carbon nanotube composites[J]. Composites Part B—Engineering, 2014, 58: 166-174.

[9] 侯东, 聂京凯, 崔建业, 等. 碳化硅/氟橡胶复合材料的制备与性能研究[J]. 橡胶工业, 2023, 70(1): 26-30.

HOU D, NIE J K, CUI J Y, et al. Preparation and properties of silicon carbide/fluororubber composites[J]. China Rubber Industry, 2023, 70(1): 26-30.

[10] MONI G, MAYEEN A, GEORGE S C. Natural graphite reinforced fluoroelastomer composites: Morphological, mechanical, thermal, dielectric, and solvent transport studies[J]. Polymer Engineering & Science, 2020, 60(8): 2034-2045.

[11] WU W L, CAI J Y. Study on short basalt fiber reinforced fluorine rubber composites[J]. Advanced Materials Research, 2013, 800: 383-386.

[12] DARVISHI S, AFSHARPOUR M, HEIDARIAN J. Siligraphen/ $g-C_3N_4$  nanocomposites as the novel nanofillers for improving the thermal and mechanical properties of fluoroelastomer[J]. Composites Science and Technology, 2021, 213: 108885.

[13] KHAN A, KIAN L K, JAWAID M, et al. Preparation and characterization of lignin/nano graphene oxide/styrene butadiene rubber composite for automobile tyre application[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 206: 363-370.

[14] CHANDRA C S J, BIPINBAL P K, DILEEP P, et al. Green nanocomposites of natural rubber/olivine nanosilica: Viscoelastic, mechanical, transport and thermal characterizations[J]. Silicon, 2022, 14: 7919-7932.

[15] MENG X Y, LIU X, CONG C B, et al. Strategy of tailoring

- the interface between multiwalled carbon nanotube and fluoroelastomer[J]. *Polymer Composites*, 2015, 36(2): 257–263.
- [16] 许宝松, 陈琦, 邱奔, 等. 过程控制剂对球磨法制备纳米硅粉的影响[J]. *功能材料*, 2018, 49(12): 12205–12210, 12216.
- XU B S, CHEN Q, QIU B, et al. Effect of process control agents on preparation of nano-silicon powders by ball milling[J]. *Journal of Functional Materials*, 2018, 49(12): 12205–12210, 12216.
- [17] WANG J Y, HUANG W, KIM Y S, et al. Scalable synthesis of nanoporous silicon microparticles for highly cyclable lithium ion batteries[J]. *Nano Research*, 2020, 13(6): 1558–1563.
- [18] YU J Y, GAO J, XUE F H, et al. Formation mechanism and optical characterization of polymorphic silicon nanostructures by DC arc-discharge[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(84): 68714–68721.
- [19] 北京橡胶工业研究设计院. 橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性: GB/T 16584—1996[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [20] 全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会通用试验方法分技术委员会. 硫化橡胶或热塑性橡胶 低温脆性的测定(多试样法): GB/T 15256—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [21] 全国橡胶委橡胶物理和化学试验方法分技术委员会. 硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定: GB/T 528—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [22] 全国橡胶委橡胶物理和化学试验方法分技术委员会. 硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分: 邵氏硬度计法(邵氏硬度): GB/T 531.1—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [23] YANG J P, WANG Y X, LI W, et al. Amorphous TiO<sub>2</sub> shells: A Vital elastic buffering layer on silicon nanoparticles for high-performance and safe lithium storage[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(48): 1700523.
- [24] PARIMALAM M, IALAM M R, YUNUS R M. Effects of nanosilica and titanium oxide on the performance of epoxy-amine nanocoatings[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(35): 47901.
- [25] LI H, SHI Y M. High-strength, waterproof, corrosion-resistant nano-silica carbon nanotube cementitious composites[J]. *Materials (Base I)*, 2020, 13(17): 3737.
- [26] LIN J B, CHEN H L, JI Y, et al. Functionally modified monodisperse core-shell silica nanoparticles: Silane coupling agent as capping and size tuning agent[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 411: 111–121.
- [27] LU B, MA B J, DENG X L, et al. Dual stabilized architecture of hollow Si@TiO<sub>2</sub>@C nanospheres as anode of high-performance Li-ion battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 351: 269–279.
- [28] KALIYATHAN A V, RANE A V, KANNY K, et al. The effect of adding carbon black to natural rubber/butadiene rubber blends on curing, morphological, and mechanical characteristics[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 139(16): 51967.
- [29] SREETHU T K, NASKAR K. Zinc oxide with various surface characteristics and its role on mechanical properties, cure-characteristics, and morphological analysis of natural rubber/carbon black composites[J]. *Journal of Polymer Research*, 2021, 28(5): 1–14.
- [30] MEI J F, GENG H R, YU H, et al. Preparation and performance of oleylamine modified silica-reinforced natural rubber composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(9): 49907.
- [31] ZONG X, WANG S, LI N, et al. Regulation effects of trans-1,4-poly(isoprene-co-butadiene) copolymer on the processability, aggregation structure and properties of chloroprene rubber[J]. *Polymer*, 2021, 213: 123325.
- [32] 上官绪水, 王凡, 刘卫东, 等. 配方因素对三元乙丙橡胶胶料硫化特性的影响[J]. *橡胶工业*, 2022, 69(3): 198–203.
- SHANGGUAN X S, WANG F, LIU W D, et al. Influence of formula factors on vulcanization characteristics of EPDM compound[J]. *China Rubber Industry*, 2022, 69(3): 198–203.
- [33] 张继华, 王超, 皂伟涛, 等. 利用静电界面制备高性能蒙脱石/氢化丁腈橡胶[J]. *高等学校化学学报*, 2020, 41(4): 803–810.
- ZHANG J H, WANG C, ZAO W T, et al. Preparation of high-performance montmorillonite/hydrogenated butadiene-acrylonitrile rubber by using electrostatic interfaces[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2020, 41(4): 803–810.
- [34] GRECHANOVSKII V A. Elastification of shore and petroleum bitumen and compositions on their basis[J]. *Polymer Science. Series D*, 2011, 4(1): 36–37.
- [35] 王功亮, 殷浩, 张庆红, 等. 配合体系对低温氟橡胶胶料性能的影响[J]. *橡胶工业*, 2022, 69(10): 739–744.
- WANG G L, YIN H, ZHANG Q H, et al. Effect of compounding systems on properties of low-temperature fluororubber compounds[J]. *China Rubber Industry*, 2022, 69(10): 739–744.
- [36] 陈明伟, 高前, 李孔标, 等. 氟橡胶低温脆化性能研究[J]. *橡胶工业*, 2019, 66(6): 435–439.
- CHEN M W, GAO Q, LI K B, et al. Study on low temperature brittleness property of FKM[J]. *China Rubber Industry*, 2019, 66(6): 435–439.
- [37] WU W L, YU B W. The mechanical and thermal properties of KH590-basalt fibre-reinforced silicone rubber/fluorine rubber composites[J]. *Journal of Rubber Research*, 2020, 23(3): 163–171.
- [38] WU W L, CONG S Y. Silica and diatomite fillers modified fluorine rubber composites treated by silane-coupling agents[J]. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 2020, 26(1): 55–61.
- [39] WU W L, LI X. Wear and thermal properties of carbon fiber reinforced silicone rubber/fluorine rubber composites[J]. *Journal of Rubber Research*, 2019, 22(3): 119–126.

## Study on Nano Silicon Reinforced Fluorine Rubber

MA Yucong<sup>1</sup>, WANG Tianjiao<sup>1</sup>, ZHENG Shunqi<sup>2</sup>, DING Ang<sup>3</sup>, WU Aimin<sup>1</sup>, HUANG Hao<sup>1</sup>

(1. Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Ningbo Techwell Rubber Technology Ltd, Ningbo 315040, China; 3. Ningbo Xingjian Space Machinery Co., Ltd, Ningbo 315153, China)

**Abstract:** High-purity nano silicon was synthesized by the hot-arc plasma method, and carbon black/fluorine rubber (FKM-C) and nano silicon/fluorine rubber (FKM-Si) composites were prepared by mechanical blending method. Compared with pure fluorine rubber (P-FKM) composite without fillers, the effect of fillers on the properties of fluorine rubber was studied. The results showed that the brittleness temperature of FKM-Si composite was lower than that of P-FKM composite. The hardness, tensile strength and elongation at break of FKM-Si composite were higher than those of FKM-C composite, reaching 70 degree, 12.16 MPa and 289%, respectively. The cross-section of FKM-Si composite had no defects, indicating that nano silicon had good compatibility with FKM. The thermal stability of FKM-Si composite was better than that of FKM-C composite.

**Key words:** nano silicon; fluorine rubber; composite; low-temperature brittleness; thermal stability

### 专利3则

由山东华夏神舟新材料有限公司申请的专利(公布号 CN 116690853A, 公布日期 2023-09-05)“氟硅橡胶脱模剂及其制备方法与应用”, 涉及氟硅橡胶脱模剂及其制备方法与应用。氟硅橡胶脱模剂包括二甲基硅油和含氟MQ树脂, 其中含氟MQ树脂质量分数为20%~50%, 含氟MQ树脂中氟质量分数为0.9%~4.5%。本发明提供的氟硅橡胶脱模剂能够消除硅油引入导致的相分离, 还能提高氟硅橡胶的力学性能和耐油性能。相比不使用脱模剂的氟硅橡胶(开炼加工), 使用本发明脱模剂的氟硅橡胶的拉伸强度可提高35%以上, 拉断伸长率可提高80%以上, 撕裂强度可提高60%以上, 燃油B浸泡(23℃×72h)后体积变化率可降低60%以上。

由江西朝晖氟塑制品有限公司申请的专利(公布号 CN 116787518A, 公布日期 2023-09-22)“一种橡胶密封圈切割机”, 提供了一种橡胶密封圈切割机, 用于将橡胶管材批量切割成密封圈。该切割机包括模具、驱动机构、上料装置、刮板、切割装置和机架, 模具包括厚度可调的模具套

管, 通过改变薄壁套管的数量调整模具套管的厚度, 使固定装置可适配不同尺寸的橡胶管材, 从而可对不同尺寸的橡胶管材进行自动化切割, 提高了生产效率和机器的适用性。

由苏州聚视兴华智能装备有限公司申请的专利(公布号 CN 116823925A, 公布日期 2023-09-29)“高精度O形橡胶圈内径外径测量方法、装置及电子设备”, 涉及一种高精度O形橡胶圈内径外径测量方法及装备。具体测量方法为: 对获取的待测量橡胶圈的多张图像进行边缘点提取, 得到亚像素级精度的橡胶圈边缘点; 基于不同的epsilon参数, 计算各epsilon参数下各橡胶圈图像对应的亚像素精度边缘点的周长; 根据各epsilon参数下, 各橡胶圈图像对应的周长之间的标准差, 从不同的epsilon参数中确定最优epsilon参数; 根据最优epsilon参数, 对各橡胶圈图像对应的亚像素精度边缘点进行稀释处理, 得到对应的边缘点总数量减少的目标边缘点; 根据各橡胶圈图像对应的目标边缘点, 确定对应的边缘总周长, 并根据边缘总周长确定O形橡胶圈内径外径。

(信息来源于国家知识产权局)