

改性二硫化钼/丁腈橡胶复合材料的制备与性能研究

张 涛¹, 王林艳¹, 胡 刚¹, 谭英杰², 梁玉蓉^{1,2*}

(1. 中北大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030051; 2. 太原工业学院, 山西 太原 030008)

摘要:采用十六烷基三甲基溴化铵对二硫化钼进行改性,通过乳液法和熔体法制备改性二硫化钼/丁腈橡胶(NBR)复合材料,并对其物理性能和耐磨性能进行研究。结果表明:改性二硫化钼/NBR 复合材料的物理性能和耐磨性能好于未改性二硫化钼/NBR 复合材料;与熔体法相比,乳液法制备的改性二硫化钼/NBR 复合材料的物理性能和耐磨性能更好。

关键词:改性二硫化钼;丁腈橡胶;复合材料;乳液法;耐磨性能

中图分类号:TQ333. 7;TQ330. 38⁺3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)01-0019-05

丁腈橡胶(NBR)因具有较高耐磨性能、强度、耐热老化和耐油性能而得到了广泛的应用。为了提高油封的使用寿命,必须最大限度地提高材料的减摩耐磨性能^[1]。

二硫化钼是从辉钼矿中提纯得到的一种矿物质,外观呈黑灰色,有滑腻感。稳定的二硫化钼晶形属于六方晶系的层状结构(2H),密度为 4. 5~4. 8 Mg·m⁻³,熔点为 1 185 ℃。二硫化钼晶体结构中存在一种夹心式板层(1T),是由 S—Mo—S 三个平面层组成的单元层。在单元层内部,每个钼原子被三棱形分布的硫原子包围,以较强的共价键连接。层与层之间的距离为 0. 615 nm,以较弱的范德华力相连接,极易劈开,因此其固体润滑性能较好。二硫化钼与金属表面的结合力很强,能形成一层很牢固的膜,其摩擦因数一般在 0. 06 左右^[2]。

本工作以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)改性二硫化钼为耐磨填料,通过乳液法和熔体法制备未改性和改性二硫化钼/NBR 复合材料,并对其物理性能、耐磨性能和微观结构进行研究。

1 实验

1. 1 主要原材料

丁腈胶乳和 NBR,丙烯腈质量分数为 0. 26,

基金项目:山西省自然科学基金资助项目(2008011050)

作者简介:张涛(1985—),男,河南商丘人,中北大学在读硕士研究生,主要从事粘土/橡胶纳米复合材料的研究。

* 通信联系人

中国石油兰州石化公司胶乳厂产品;二硫化钼,天津大茂化学试剂厂产品;CTAB,天津津科精细化工研究所产品;去离子水,实验室自制。

1. 2 基本配方

NBR 100(以干胶计),氧化锌 5,硬脂酸 1,硫黄 2,促进剂 M 1,促进剂 DM 0. 5,二硫化钼 变量。

1. 3 主要仪器

Tensor 27 型红外光谱分析仪,德国 Bruker 公司产品;KYKY3800B 型扫描电子显微镜(SEM),北京中科科仪技术发展有限公司产品;LJ-500 型拉伸试验机,长春实验机厂产品;MMW-1 型万能摩擦磨损试验机,济南凯德仪器有限公司产品。

1. 4 试样制备

1. 4. 1 二硫化钼的预处理

(1)CTAB 改性二硫化钼。称取一定量的二硫化钼放入容积为 500 mL 的烧杯中,加入 300 mL 无水乙醇并用玻璃棒搅拌,然后将烧杯放入 80 ℃ 恒温水浴中恒速搅拌。将一定质量的 CTAB 用 100 mL 去离子水溶解后倒入烧杯中,持续加热搅拌 24 h,使二硫化钼分散均匀;将分散后的二硫化钼静置 24 h,倒去上清液,用真空泵抽滤,并反复洗涤、过滤,最后在 50 ℃ 的真空干燥箱中干燥即得到 CTAB 改性二硫化钼(简称改性二硫化钼)^[3-4]。

(2)水分散二硫化钼。称取一定量的二硫化

钼放入容积为 500 mL 烧杯中,先加入 100 mL 水用玻璃棒搅拌,再加入 300 mL 水,然后将烧杯放入 80 ℃ 恒温水浴中恒速搅拌,持续加热搅拌 24 h,使二硫化钼分散均匀;将分散后的二硫化钼静置 24 h,倒去上清液,用真空泵抽滤,并反复洗涤、过滤,最后在 50 ℃ 的真空干燥箱中干燥即得到水分散二硫化钼。

1.4.2 二硫化钼/NBR 复合材料

(1)乳液法。将约 300 mL 丁腈胶乳放入容积为 500 mL 烧杯中,在搅拌的条件下加入改性二硫化钼,并持续搅拌 1 h,用胶皮滴管缓缓加入絮凝剂稀盐酸,待丁腈胶乳充分絮凝后得到大块絮凝物,用水反复洗涤直至为中性。絮凝物放在 50 ℃ 电热鼓风干燥箱中干燥 24 h。将干燥后的二硫化钼/NBR 絮凝物在两辊开炼机上按一般的加料顺序加入其他配合剂并进行充分混炼,混匀静置 24 h 后采用硫化仪测试硫化曲线,然后在平板硫化机上硫化(硫化条件为 160 ℃/15 MPa $\times$ t_{90}),得改性二硫化钼/NBR 复合材料^[5-6]。

(2)熔体法。将 NBR 置于两辊开炼机上,塑炼包辊后加入二硫化钼,按一般的加料顺序加入其他配合剂并进行充分混炼,混匀静置 24 h 后采用硫化仪测试硫化曲线,然后在平板硫化机上硫化(硫化条件为 160 ℃/15 MPa $\times$ t_{90}),得二硫化钼/NBR 复合材料^[7]。

1.5 测试分析

1.5.1 红外光谱分析

采用红外光谱仪测定 CTAB、二硫化钼和改性二硫化钼的红外光谱图。

1.5.2 物理性能

采用拉伸试验机测定复合材料的拉伸性能和撕裂性能,拉伸速率为 100 mm $\cdot$ min⁻¹。

1.5.3 耐磨性能

采用万能摩擦磨损试验机测定改性二硫化钼/NBR 复合材料摩擦力-时间曲线。试样为直径为 12.5 mm 的圆块,将小圆块中间掏出一个直径约为 7.5 mm 的小孔,试验温度为 20 ℃ 左右^[8-12]。

1.5.4 SEM 分析

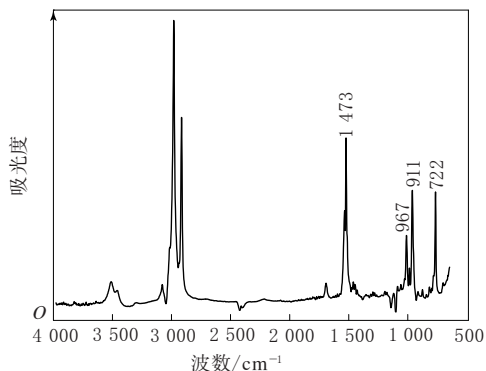
采用 SEM 观察改性二硫化钼/NBR 复合材料的微观结构并进行拍照。

2 结果与讨论

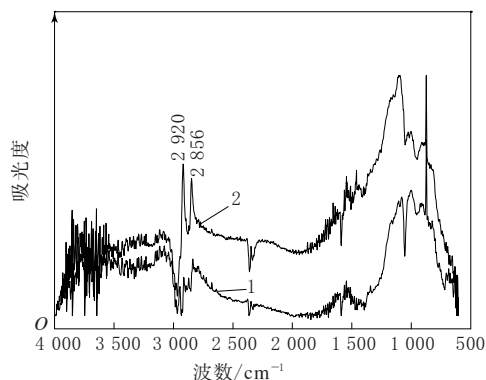
2.1 二硫化钼预处理对复合材料性能的影响

2.1.1 红外光谱分析

图 1 所示为 CTAB、未改性二硫化钼和改性二硫化钼的红外光谱。



(a) CTAB



(b) 未改性和改性二硫化钼

1—未改性二硫化钼;2—改性二硫化钼。

图 1 CTAB、未改性二硫化钼和改性二硫化钼的红外光谱

从图 1(a)可以看出,在 967, 911 和 722 cm⁻¹ 处的吸收峰为 CTAB 的特征吸收峰, 1 473 cm⁻¹ 处的吸收峰为氨基特征峰。

从图 1(b)可以看出, 2 920 和 2 856 cm⁻¹ 处存在明显的 —CH₃ 和 —CH₂— 伸缩振动吸收峰, 而 CTAB 的氨基特征吸收峰明显变弱, 说明改性二硫化钼存在新的基团。此外, 由于 CTAB 分子定向吸附在二硫化钼粉体粒子表面, 受长链烷基之间相互影响, 改性二硫化钼中有些精细结构的特征吸收峰没有出现或变得较弱, 说明 CTAB 的有机改性效果明显。

2.1.2 物理性能

二硫化钼的预处理对熔体法制备二硫化钼/

NBR 复合材料物理性能的影响如表 1 所示。

从表1可以看出,改性二硫化钼/NBR复合材料的物理性能明显优于未改性二硫化钼/NBR和水分散二硫化钼/NBR 复合材料。这说明经过有机改性后的二硫化钼加入 NBR 后,NBR 与二硫化钼之间的相容性大大提高,二硫化钼对 NBR 的补强效果明显。

表 1 二硫化钼的预处理对二硫化钼/NBR 复合材料物理性能的影响

项 目	未改性	二硫化钼预处理	
		水分散	CTAB 改性
邵尔 A 型硬度/度	58	66	71
100%定伸应力/MPa	1.4	2.7	3.3
拉伸强度/MPa	3.3	4.4	5.0
拉断伸长率/%	230	215	245

注:二硫化钼用量为 5 份。

2.1.3 耐磨性能

在室温为 25 ℃、试验时间为 120 s、试验力为 4 N、主轴转速为 200 r·min⁻¹、试验机转数为 3 987 r 的试验条件下,采用熔体法制备的未改性二硫化钼/NBR、水分散二硫化钼/NBR 和改性二硫化钼/NBR 复合材料(二硫化钼用量均为 5 份)的摩擦力分别为 2.9、0.1 和 0.1 N。可以看出,与未处理二硫化钼/NBR 复合材料相比,水分散二硫化钼/NBR 和改性二硫化钼/NBR 复合材料的摩擦力明显变小,说明处理后的二硫化钼/NBR 复合材料的耐磨性能大幅提高。

2.2 制备方法 & 二硫化钼用量的影响

2.2.1 物理性能

改性二硫化钼用量对乳液法和熔体法制备的改性二硫化钼/NBR 复合材料物理性能的影响分别如表 2 和 3 所示。

从表 2 和 3 可以看出,随着改性二硫化钼用量的增大,乳液法制备的改性二硫化钼/NBR 复合材料的邵尔 A 型硬度和撕裂强度增大,定伸应力、拉伸强度和拉断伸长长的先增大后减小;熔体法制备改性二硫化钼/NBR 复合材料的邵尔 A 型硬度、定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度增大。

从表 2 和 3 还可以看出,当改性二硫化钼用量为零时,乳液法制备的改性二硫化钼/NBR复

表 2 改性二硫化钼用量对乳液法制备改性二硫化钼/NBR 复合材料物理性能的影响

项 目	改性二硫化钼用量/份			
	0	10	15	20
邵尔 A 型硬度/度	49	55	56	61
100%定伸应力/MPa	1.0	1.6	1.9	1.6
拉伸强度/MPa	1.8	3.7	4.7	4.1
拉断伸长率/%	190	336	387	284
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	9	14	16	29

表 3 改性二硫化钼用量对熔体法制备改性二硫化钼/NBR 复合材料物理性能的影响

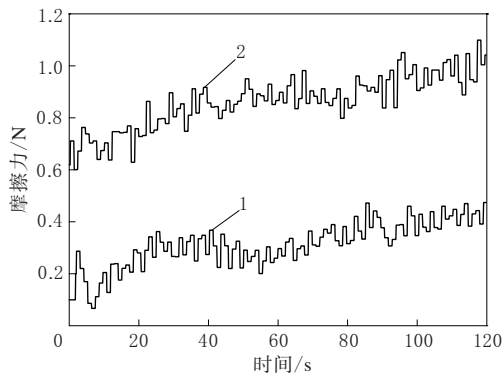
项 目	改性二硫化钼用量/份			
	0	10	15	20
邵尔 A 型硬度/度	48	55	56	58
100%定伸应力/MPa	1.2	1.6	1.6	1.9
拉伸强度/MPa	2.1	2.9	3.3	4.0
拉断伸长率/%	260	374	408	434
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	9	13	16	21

合材料拉伸强度略小于熔体法制备的改性二硫化钼/NBR 复合材料。随着改性二硫化钼用量的增大,乳液法制备的改性二硫化钼/NBR 复合材料拉伸强度增大幅度较熔体法制备的改性二硫化钼/NBR 复合材料大;乳液法制备的改性二硫化钼/NBR 复合材料的撕裂强度始终大于熔体法制备的改性二硫化钼/NBR 复合材料;当改性二硫化钼用量大于 15 份时,乳液法制备的改性二硫化钼/NBR 复合材料的撕裂强度显著增大。这说明采用乳液法更有利于改性二硫化钼在 NBR 中分散,对提高复合材料的物理性能更有利。

2.2.2 耐磨性能

在室温为 25 ℃、试验时间为 120 s、试验力为 4 N、主轴转速为 200 r·min⁻¹、试验机转数为 400 r 的试验条件下,乳液法和熔体法制备的改性二硫化钼/NBR 复合材料(改性二硫化钼用量均为 15 份)的摩擦力-时间曲线如图 2 所示。

从图 2 可以看出,乳液法和熔体法制备的改性二硫化钼/NBR 复合材料的平均摩擦力分别为 0.3 和 1 N,乳液法制备的改性二硫化钼/NBR 复合材料的摩擦力低于熔体法制备的复合材料。这说明乳液法使二硫化钼在 NBR 基体中的分散效果更好,NBR 分子插层进入二硫化钼片层之间,复合材料的耐磨性能得到大幅提高。

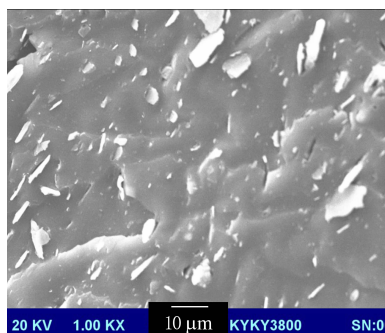


制备方法:1—乳液法;2—熔体法。

图2 乳液法和熔体法制备改性二硫化钼/NBR复合材料的摩擦-时间曲线

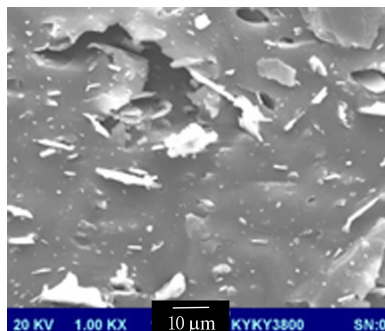
2.2.3 微观结构

图3和4所示分别为采用乳液法和熔体法制备的改性二硫化钼/NBR复合材料的SEM照片。



二硫化钼用量为15份。放大1 000倍。

图3 乳液法制备改性二硫化钼/NBR复合材料的SEM照片



注同图3。

图4 熔体法制备改性二硫化钼/NBR复合材料的SEM照片

从图3和4可以看出,采用乳液法制备的改性二硫化钼/NBR复合材料中存在大量的均匀片状结构,并且二硫化钼拥有很好的长径比结构;而

采用熔体法制备的改性二硫化钼/NBR复合材料的片层结构很少且分布不均匀,表明乳液法制备的复合材料中二硫化钼在NBR基体中的分散效果较好。由于改性二硫化钼表面被CTAB包围,减小了二硫化钼的表面能,使改性二硫化钼均匀分散在橡胶基体中,增强了二硫化钼粒子与橡胶基体的界面结合力,因此提高了复合材料的物理性能。

3 结论

(1)改性二硫化钼/NBR复合材料的物理性能和耐磨性能优于未改性二硫化钼/NBR和水分散二硫化钼/NBR复合材料。

(2)乳液法制备的改性二硫化钼/NBR复合材料的物理性能和耐磨性能优于熔体法制备的改性二硫化钼/NBR复合材料。

参考文献:

- [1] 张文征. 纳米级二硫化钼的研发现状[J]. 中国钼业, 2005(1): 3-8.
- [2] Naofumi Hiraoka. Wear Life Mechanism of Journal Bearing with Bonded MoS₂ Film Lubricants in Air and Vacuum[J]. Wear, 2002, 249(10/11): 1014-1020.
- [3] 杨建, 张立群, 贾清秀, 等. 共絮凝工艺制备精细分散的二硫化钼/丁腈橡胶复合材料[J]. 合成橡胶工业, 2007, 28(1): 66.
- [4] 陈玉祥, 侯铎, 王霞. 添加剂对丁腈橡胶结构和性能的影响[J]. 弹性体, 2008, 18(3): 61-64.
- [5] Humpey B. Transparent Film Adds Value to Elastomers[J]. Rubber World, 1999, 220(1): 24-25.
- [6] Evgey A Dukhovskoi, Alexandr M Kleiman, Ardalion N Ponamarev, et al. Process for the Manufacture of Industrial Rubber Articles[P]. USA: USP 4 361 596, 1982-11-30.
- [7] 张立群, 王益庆, 王一中, 等. 填充补强剂在橡胶基质中分散状态的研究[J]. 北京化工大学学报, 2000, 27(2): 10-14.
- [8] Bartenev G M. Friction and Wear of Polymers[M]. New-york: Elsevier Scientific Publishing Company, 1981: 156-158.
- [9] 王进文. 减小橡胶摩擦因数的表面改性方法[J]. 橡胶工业, 2002, 49(12): 761.
- [10] 郭青. 二硫化钼固体润滑性能及其应用[J]. 精密制造与自动化, 2007(3): 26-29.
- [11] 颜志光. 润滑材料与润滑技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2000: 351-359.
- [12] 王贵一. 橡胶的摩擦及试验[J]. 特种橡胶制品, 2000, 21(3): 55-62.

Preparation and Properties of Modified Molybdenum Disulfide/NBR Composite

ZHANG Tao¹, WANG Lin-yan¹, HU Gang¹, TAN Ying-jie², LIANG Yu-rong^{1,2}

(1. North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

Abstract: Using cetyl trimethyl ammonium bromide modified molybdenum disulfide, the modified molybdenum disulfide/NBR composites were prepared by emulsion and melt methods, and the physical properties and wear resistance of composites were investigated. The results showed that, the physical properties and wear resistance of modified molybdenum disulfide/NBR composites were better than those of unmodified molybdenum disulfide/NBR composites; the physical properties and wear resistance of modified molybdenum disulfide/NBR composites prepared by emulsion method were better than those prepared by melt method.

Key words: modified molybdenum disulfide; NBR; composite; emulsion method; wear resistance

山东轮胎企业加快“走出去”

中图分类号: TQ336.1

文献标志码: D

在 2011 年 10 月下旬举办的第 110 届中国进出口商品交易会(广交会)上,山东省轮胎企业外贸再传捷报:轮胎出口成交额达到 4 325.9 万美元,较上届广交会增长 96.4%。这透视出山东省轮胎企业已走出输美轮胎“特保案”的阴霾,开拓新兴市场步伐加快。

在本届广交会上,以生产乘用车轮胎为主的山东盛泰轮胎有限公司展出了 20 多款各种规格的轮胎,其中有 80%的产品是 2011 年新推出的,产品价格较 2010 年上浮 20%~30%。

山东金宇轮胎有限公司展示的原白、粉红和青绿等色系的彩色轮胎成为轮胎展里难得的亮色。这些彩色轮胎是金宇轮胎有限公司刚刚开发出的个性化定制轮胎,属于提升公司品牌形象的概念性产品,尽管定价高于普通轮胎,但仍受到用户青睐。

山东玲珑轮胎股份有限公司品牌策划总监林日盛介绍,虽然开拓其他地区市场取得了一定成绩,但企业也不敢大意。因为除美国轮胎“特保案”带来的市场流失、天然橡胶涨价引起的成本上升外,国内轮胎企业产能快速扩张也让越来越多的企业陷入激烈的竞争之中。

目前,山东省有轮胎生产企业 270 余家,轮胎产量占全国的 46%。在 2010 年度世界轮胎 75 强排行榜中,山东省有 10 家企业入围。山东省橡

胶行业协会副理事长郑永祥表示,山东省轮胎年产量目前保持了 30%的增长速度,已远远超过市场需求的增长速度。轮胎行业整体利润率在下降,海外市场受到进口国贸易壁垒等限制,更导致轮胎市场的激烈竞争。

虽然轮胎“特保案”的最终结果让中国轮胎企业非常失望,但面对逆境,山东省轮胎企业积极采取措施,大力开拓新兴市场。双星东风轮胎有限公司通过英中贸易协会举办的一系列活动,调整产品结构,在最短时间内开拓欧盟等市场。山东省商务厅外贸处处长戚学勇介绍,2010 年山东省轮胎企业对欧盟轮胎市场的出口增长 46%,2011 年上半年,山东省轮胎出口 31.1 亿美元,同比增长 55.3%。

山东省橡胶行业协会理事长张洪民表示,虽然轮胎“特保案”的裁定是最近做出的,但早在 2009 年 9 月就已经开始执行,轮胎行业 2 年前就已经受到“特保案”的影响,相比第 1 年的不能承受,到现在已经能够应对,山东轮胎企业生产的高质量轮胎走到哪里都有市场。2009 年 9 月到 2010 年 9 月,美国对中国出口到美国的乘用车和轻型载重汽车轮胎加征 35%的惩罚性关税,当时山东省轮胎企业猝不及防,对美出口业务大幅下滑,2010 年对美出口业务下降 24%~25%。美国是山东省轮胎企业最大的出口市场,占全部出口业务的 1/3。

(摘自《中国化工报》,2011-11-07)