

微米氮化硅在汽车油密封胶料中的应用研究

张 卫昌¹, 章于川^{1,3}, 钱家盛^{1,3}, 夏 茹^{1,3}, 夏迎松²

(1 安徽大学化学化工学院, 安徽 合肥 230039 2 安大中鼎橡胶技术开发有限公司, 安徽 合肥 230088

3 安徽省绿色重点高分子实验室, 安徽 合肥 230039)

摘要 本文选择钛酸酯偶联剂 NDZ102对微米氮化硅(Si_3N_4)粉体湿法改性,对改性后的微米氮化硅进行了沉降试验和透射电镜测试,结果说明,偶联剂 NDZ102明显地包覆在微米氮化硅表面,能有效地改善其在有机溶剂中的分散性和稳定性。将表面改性微米氮化硅加入汽车油密封胶料中所制备的复合材料撕裂强度、拉伸强度、耐油性均得到明显的提高。

关键词: 微米氮化硅; 偶联剂; 丁腈橡胶; 耐油性

微米氮化硅(Si_3N_4)具有耐高温、耐磨损、化学稳定性和导热性能好等优点。但氮化硅具有高的表面能,一般不与聚合物相容,在聚合物中的分散性不好。为了使氮化硅能够均匀地分散在橡胶中并与橡胶良好相容,对其进行表面改性。在汽车油密封胶料中加入改性后的氮化硅,能够提高油封的耐油性能,延长油封产品的寿命。本工作主要进行微米氮化硅的表面有机化改性研究,利用钛酸酯偶联剂 NDZ102作为表面改性剂对其进行表面改性。并将改性微米氮化硅用在汽车油密封胶料中,优化其使用比例,获得汽车油密封胶料的最佳配方。

1 实验

1.1 原材料

微米氮化硅(平均粒径 $1\ \mu\text{m}$),福建施诺瑞新材料有限公司产品;丁腈橡胶(NBR250S, NBR241),中国台湾产品;偶联剂 NDZ102 南京曙光化工集团有限公司产品;其它试剂均为市场售品。

1.2 仪器和设备

PYris1型热重分析仪,美国 Perkin Elmer公司产品;X(S)K-160型开炼机,上海第一橡胶机械厂产品;25 平板硫化机,江西萍乡无线电专用设备厂产品;DXLL10000型电子拉力试验机,上海化工设备有限公司产品;LX-A型硬度仪,上海六中量仪器厂产品。

1.3 试验方法

1.3.1 微米氮化硅的表面改性方法

称取一定量微米氮化硅放入 $1\ 000\ \text{m}^3$ 三口烧瓶中,加入适量无水乙醇,调整好搅拌速率和处理温度,再加入偶联剂 NDZ102 通氮气保护,处理一段时间后取出浆液,使其自然风干,将表面改性后的微米氮化硅放入索氏提取器,用无水乙醇作溶剂,抽提 72 h 再在 $50\ ^\circ\text{C}$ 烘箱中真空干燥 10 h 取出并球磨后,过 100 目筛,即得活性微米氮化硅。

1.3.2 微米氮化硅/NBR复合材料的制备

采用两段混炼法混炼,在第一段塑炼时,把 50%左右的生胶首先投入密炼机进行塑炼,然后再把纳米氮化硅加入塑炼胶中进行混炼,制成母炼胶,在开炼机上捏炼,停放冷却 8 h 左右。在第二段混炼时,将余下的 50%左右的生胶和相关助剂一并投入母炼胶中混炼,均匀后排胶,再在开炼机上捏炼,下片,停放冷却 16 h 以上,用平板硫化机硫化,硫化条件为 $175\ ^\circ\text{C} \times 6\ \text{min}$ 。

1.3.3 性能测试

硫化胶各项性能按相应国家标准测定。

1.4 试验配方(汽车油密封胶料配方)

NBR250S 40 NBR241 60 炭黑 N330 5
白炭黑 72 硅藻土 55 加工助剂 21.75 氧化
锌 10 硬脂酸 1.0 防老剂 1.5 防焦剂
Q 5 硫黄 0.6 促进剂 TMID 3.2 促进剂 NS
3 改性微米氮化硅 0.5~2.5。

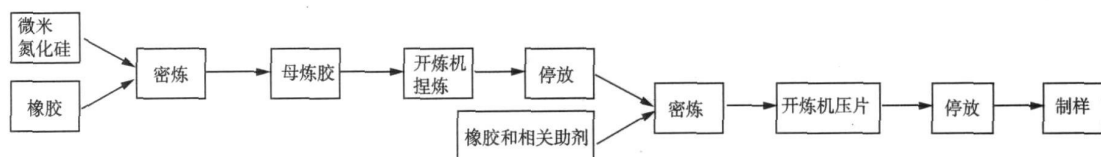
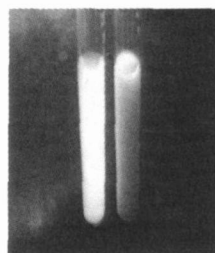


图 1 微米氮化硅/橡胶复合材料制备工艺流程

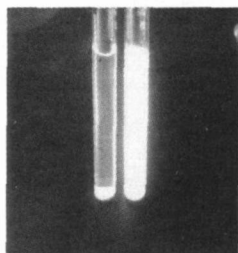
2 结果与讨论

2.1 沉降试验

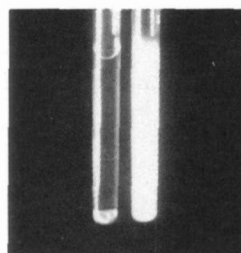
为了表征改性微米氮化硅的改性效果, 本试验各取未改性和改性后的微米氮化硅各 0.1 g 置于两只洁净干燥的试管中, 分别注入无水乙醇 10 mL 振荡, 置于超声波分散仪中 30 min 取出, 观察其沉降现象。每隔一定时间拍照, 以比较沉降效果。在沉降 1 h、24 h、72 h 后拍摄照片如图 2 所示。



(a) 沉降 1 h



(b) 沉降 24 h



(c) 沉降 72 h

图 2 微米氮化硅沉降试验

服了微米氮化硅易团聚沉降的现象。根据相似相容原理可以得出, 改性后的微米氮化硅更容易在橡胶等有机物中分散。

2.2 透射电镜 (TEM) 测试

未改性的微米氮化硅和用偶联剂 NDZ102 表面改性后的微米氮化硅的 TEM 照片如图 3 所示 (无水乙醇作溶剂)。从图 3 中可以看出, 用偶联剂 NDZ102 表面改性剂改性后, 由于偶联剂 NDZ102 中官能团与微米氮化硅表面的氨基、羟基或氢键之间容易发生化学键合和物理键合而包覆在微米颗粒的表面。包覆在微米氮化硅表面的偶联剂 NDZ102 的分子链能够和橡胶大分子链互相缠绕、键合, 从而提高粉体和橡胶基体的结合。

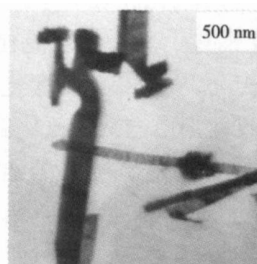
2.3 性能分析

把经偶联剂 NDZ102 表面包覆改性后的微米氮化硅按照不同的用量加入到汽车油封胶料中, 测试复合材料相关性能。

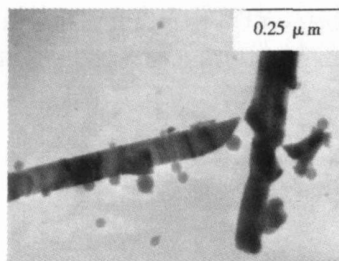
2.3.1 物理性能

微米氮化硅/橡胶复合材料的物理性能见表

所示。图 2(a) 和 2(b) 试管中放置的是未改性的微米氮化硅, 图 2(c) 试管中放置的是用偶联剂 NDZ102 (含量 14%) 表面包覆改性的微米氮化硅。从图 2(a) 中可以看出, 在 1 h 后未经改性的试样已经出现明显沉降, 在 24 h 后完全沉降, 而经过改性后的试样在 72 h 后也未完全沉降, 说明微米氮化硅经偶联剂 NDZ102 表面包覆改性后显著提高了在有机溶剂中的分散稳定性。有效地克



(a) 未改性微米氮化硅



(b) 表面改性微米氮化硅

图 3 微米氮化硅的 TEM 照片

1. 从表 1 中可以看出, 当表面改性后的微米氮化硅用量大于 1 份时, 一方面, 由于粒子过于接近, 细纹会组合成大的裂纹使复合材料物理性能下

表 1 微米氮化硅 /橡胶复合材料的物理性能

项 目	表面改性后的微米氮化硅用量 /份					
	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
邵尔 A型硬度 /度	81	80	80	80	81	81
拉伸强度 /MPa	13.1	13.8	14.5	14.1	13.9	13.3
拉断伸长率 /%	308	302	313	300	300	292
撕裂强度 (直角) /(kN·m ⁻¹)	38.2	38.7	40.6	38.6	37.6	37.3

降,另一方面,由于粒子数目增多后,分散更加困难,容易产生粒子团聚现象,由于团聚粒子表面缺陷会使基体橡胶损伤而产生应力集中,另外当外力作用时团聚粒子相互滑移,从而使复合体系综合性能变劣。

表面改性后的微米氮化硅适量加入橡胶中可以提高材料的拉伸弹性模量,随着团聚微米粒子

数目的增多,材料会形成更多的力学薄弱点,使材料刚性下降。综合考虑,表面改性后的微米氮化硅的加入量以 1份为宜。

2.3.2 耐油性能

将硫化胶试样在 125℃,3#油中浸泡 70 h后测量物理性能,结果如表 2所示。

分析表 2中数据可以得出,添加了表面改性

表 2 微米氮化硅 /橡胶复合材料耐油试验结果

项 目	表面改性后的微米氮化硅用量 /份					
	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
邵尔 A型硬度 /度	62	61	61	62	62	62
拉伸强度 /MPa	10.9	11.0	11.6	10.9	11.1	11.5
拉断伸长率 /%	299	289	288	280	262	280
撕裂强度 (直角) /(kN·m ⁻¹)	24.9	25.6	25.9	25.5	25.4	25.2
体积变化率 /%	24.9	23.7	23.1	23.3	23.2	23.6
质量变化率 /%	18.1	17.1	17.0	17.1	17.2	17.5

后的微米氮化硅的硫化胶在 3#油中浸泡后拉伸强度、撕裂强度相对于未添微米氮化硅的硫化胶均有不同程度提高,质量和体积变化减小,尤其是添加 1份表面改性剂后的微米氮化硅的硫化胶综合物理性能最为突出,说明它的耐油性能最为优异。

3 结论

1. 偶联剂 ND402作表面改性剂对微米氮化硅进行改性,能有效地包覆在微米氮化硅表面,提高微

米氮化硅在橡胶等有机物中的分散性和稳定性。

2 添加了表面改性的微米氮化硅的胶料物理性能均有不同程度的提高;尤其表面改性后的微米氮化硅的加入量为 1份时硫化胶综合物理性能最为优异。

3 添加了表面改性后的微米氮化硅的硫化胶耐油性能均有所增强,表面改性后的微米氮化硅的加入量为 1份时硫化胶耐油性能最突出。

参考文献:略



大陆技术公司展示新型传动带

据德国法兰克福消息,大陆技术公司在法兰克福展示了它的新型油槽同步传动带,据称该传动带可代替链传动用于油质环境。

该公司的新型同步传动带设计新颖,使用寿命可达 24万~30万 km,也就是说,该胶带的使用寿命与传动链一样长。换言之,相当于发动机的使用寿命。

该公司还展示了其 UniPower耐用防滑 V型多楔带。按大陆技术公司的说法,即使在胶带传动中其他部件调整不当的情况下,该多楔带也能提供可靠的服务。

谢 立