

# 减小橡胶摩擦因数的表面改性方法

王进文

(西北橡胶塑料研究设计院, 陕西 咸阳 712023)

**摘要:** 表面改性可在不影响橡胶基材性能的情况下减小其表面的摩擦因数。介绍了减小橡胶摩擦因数的两类表面改性方法——表面化学改性和物理包覆。表面化学改性方法有氟化、溴化、碘化和磺化, 其中用二氟化氙晶体对橡胶制品进行表面氟化已实现了工业化应用; 物理包覆方法主要有聚对亚苯基二甲基薄膜包覆、润滑膜表面涂覆、聚四氟乙烯包覆和其它氟化物包覆, 国内需要加强聚对亚苯基二甲基薄膜包覆橡胶的研究。

**关键词:** 摩擦因数; 表面改性; 橡胶磨损

中图分类号: TQ330.7+5 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2002)12-0761-05

许多橡胶制品都是在动态滑动状态下工作的, 如旋转轴密封圈和汽车雨刷条等。减小橡胶的摩擦因数可以减小摩擦力并有效降低橡胶的磨损。

减小橡胶摩擦因数的方法有配合法(如在胶料中加入 20~30 份二硫化钼和碳纤维等耐磨润滑剂)、橡塑共混法(在橡胶中混入聚丙烯或聚乙烯)和表面改性法。前两种方法对基础胶料的性能都有较大的影响, 而表面改性法则是在保持基础胶料性能基本不变的前提下改变橡胶摩擦性能的。研究<sup>[1]</sup>表明, 一些运动件(如油封)在使用过程中主要是表面部分材料的磨损和降解, 而内部材料基本不发生变化, 因此对橡胶表面改性确有实际意义。

本文介绍了几种能减小橡胶摩擦因数的表面改性方法。

## 1 表面化学改性<sup>2~6)</sup>

表面化学改性可影响到硫化胶表面以下 0.01~10 μm, 数值大小主要与处理剂类型、处理时间和所发生的化学反应有关。改性时所发生的化学反应是很复杂的, 常涉及到取代、置换和环化等。氧对改性反应机理也有一定的影响。改性物质的迁移控制着改性表面层的结构。表 1 所示为几种表面化学改性方法。

表 1 表面化学改性方法

方法名称	改性方法
氟化	密闭容器中用二氟化氙晶体对硫化胶进行处理
溴化	将硫化胶浸渍在溴水中
碘化	将硫化胶浸渍在碘水或碘化钾溶液中
磺化	将硫化胶浸渍在亚硫酸溶液中

二氟化氙晶体氟化橡胶密封制品已经实现了工业化应用。该方法成本低、工艺易控制且安全无毒<sup>[2]</sup>。处理时, 将硫化制品置于氟化装置中, 然后充入二氟化氙晶体使硫化制品在密闭状态下表面氟化。表 2 示出了几种硫化胶氟化前后摩擦因数的变化情况。

表 2 几种硫化胶表面氟化后摩擦因数的变化<sup>[2]</sup>

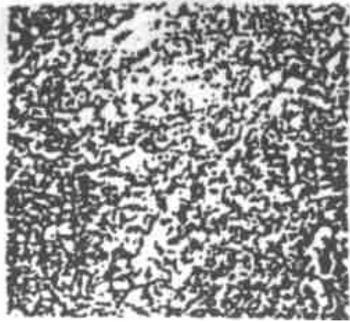
胶种	氟化后与氟化前的摩擦因数之比
SBR	0.10
IR	0.70
NBR	0.27
EPDM	0.05~0.80

氟化后形成的氟化膜可使硫化胶表面更加致密和均匀, 龟裂纹也减少, 在减小摩擦因数、提高耐磨性能的同时还可改善耐介质性能。NBR 硫化胶氟化前后的表面形态变化如图 1 所示<sup>[3]</sup>。

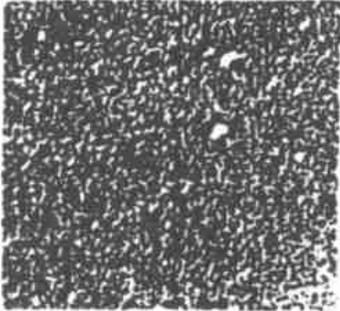
溴化也能达到与氟化相近的效果<sup>[3]</sup>, 但溴化表面较易龟裂。

碘化只对 NBR 硫化胶有效。在处理过程中, 碘与 NBR 硫化胶表面的氰基反应形成 α-取代氰基或四价盐(其中以 α-取代氰基为主)。碘化可使

作者简介: 王进文(1967-)男, 陕西澄城县人, 西北橡胶塑料研究设计院高级工程师, 学士, 主要从事橡塑技术信息工作。



(a) 未氟化试样



(b) 表面氟化试样



(c) 表面氟化试样剖面

图1 表面氟化NBR的SEM照片(放大3000倍)

NBR 硫化胶表面形成不连续结构,减小硫化胶与工作面的接触面积,从而减小摩擦因数。

与碘化不同,磺化是使硫化胶表面变得更加光滑,并使表面刚度增大。NBR 硫化胶碘化和磺化后摩擦因数的变化如图2所示。

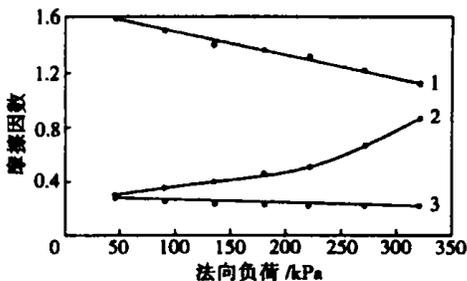


图2 碘化和磺化对NBR硫化胶摩擦因数的影响

1—未改性;2—碘化;3—磺化

从摩擦学的观点分析图2所示的数据,认为磺化改性的效果更好<sup>[4]</sup>。

表面化学改性制品的表面摩擦因数明显减小,但对于长时间在运动状态下使用的制品,随着制品使用时间的延长,表面改性层将被逐渐被磨掉而使摩擦因数增大。为了解决这一问题,有人提出了综合改善摩擦性能的方法,即表面改性法与配合法[在胶料内添加少量(1~5份)氟化物,如氟化聚酯、氟化乙醇低聚物或聚四氟乙烯在机油中的分散体]相结合。一种综合改善处理后的胶料的磨损结果如表3所示。

表3 改性和未改性硫化胶的磨损数据

项 目	改性剂品种和用量			
	无改性剂		改性剂 Polytron <sup>*</sup>	
			1份	5份
氟化时间/h	0	3	3	3
氟化度 $\times 10^3/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-2})$	0	1.3	3.0	3.0
持续时间内摩擦因数				
0 min	1.7	0.6	0.2	0.3
1 min	1.8	0.8	0.3	0.6
5 min	1.8	0.8	0.8	0.7
10 min	1.6	1.0	1.0	1.0
15 min	1.2	1.0	1.0	0.9
30 min	1.0	1.0	0.8	0.7
60 min	0.8	1.8	0.7	0.6
60 min 累积磨损量/mg	29	18	17	14

注: Polytron 为一种市售机油减磨剂,为透明黄色液体。

由表3可见,表面氟化与添加改性剂相结合使摩擦因数稍有减小,同时也降低了其稳定性,橡胶的磨损有明显的减小。这是因为添加了改性剂的硫化胶在接触摩擦过程中,橡胶表层被磨掉后,内部的改性剂会迁移到摩擦表面,这样就缩短了确定稳定摩擦过程(达到稳定摩擦状态)的持续时间并降低了摩擦因数,减小了磨损。

## 2 物理包覆

### 2.1 对亚苯基二甲基高聚物薄膜包覆<sup>[7]</sup>

聚对亚苯基二甲基可以涂覆或真空沉积到硫化胶表面形成一层非常薄的透明的膜。膜的弹性和表面包覆的完整性使其能够适应其所包覆的弹性体的伸长,而其本身不会发生破裂或损害膜与所包覆弹性体的粘合。聚对亚苯基二甲基的静态和动态摩擦因数为0.25~0.33,接近于聚四氟乙

烯干燥膜的光滑程度。图 3 所示为未涂覆和涂覆聚对亚苯基二甲基膜的硫化胶试样的摩擦因数近似值。

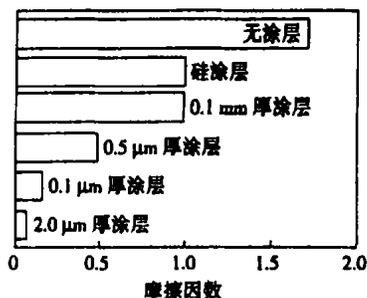


图 3 聚对亚苯基二甲基涂覆膜的摩擦因数

聚对亚苯基二甲基的优点在于其可以在真空中气相聚合而成。在聚合过程中不需要溶剂, 因此也不会引入外界杂质, 损害涂层表面。因为聚对亚苯基二甲基为非液态, 所以在包覆过程中它不会出现像液体那样的汇集成塘、分流和出现表面凹凸不平的弯液面。

聚对亚苯基二甲基的沉积过程如图 4 所示。二聚物在约 150 °C 下蒸发, 蒸发的气体被加热到 680 °C 生成双自由基的对亚二甲苯基, 再将这种单体化的气体引入室温真空室, 在真空室里于室温下沉积在硫化胶表面聚合成膜。

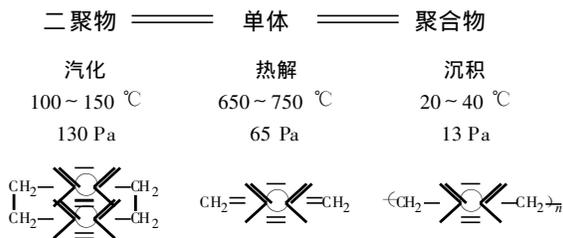


图 4 聚对亚苯基二甲基的沉积过程

在沉积阶段, 活泼的单体化气体自由地在基质表面聚合, 没有与固化有关的液压或液体表面张力。在真空条件下, 气体分子之间的平均自由距离为 1 mm 数量级, 自由分子的分散使硫化胶所有暴露的表面都能被气相单体分子均匀碰撞, 从而使表面各处的聚合速率相同, 因此涂覆膜的厚度非常均匀。

膜的厚度与被蒸发的二聚物的量和单体在真空室里的存留时间有关, 膜的厚度误差可精确到

-10% ~ +10%。在 0.005 mm·h<sup>-1</sup> 的沉积速度下, 一个沉积周期内所得覆层厚度为 0.1 ~ 75 μm。

有效的聚对亚苯基二甲基涂覆层要求被涂覆物表面绝对干净, 无任何残留的化学物质、油渍、指印、灰尘和其它杂质。因为任何杂质都会影响膜的粘合效果。

净化处理过的基材一定要小心放置, 以防在沉积前再被污染。在沉积准备过程中, 工人一般要使用净化室手套或相关处理工具来减少同被包覆件的接触。

沉积一般采用连续滚动工艺, 这样可以把胶件的所有表面都暴露在单体中。在滚动沉积中不需要部件定位装置, 并且这种工艺能充分利用聚对亚苯基二甲基原材料。

聚对亚苯基二甲基沉积过程中基材不受固化力、溶剂和温升的影响, 也不需要通过测试来确定是否完全固化。

真空沉积聚对亚苯基二甲基薄膜能提高橡胶部件的性能。它的应用是可控的, 能提供稳定和重复性很好的结果。

## 2.2 表面涂覆润滑膜<sup>4 8 9</sup>

表面涂覆润滑膜时, 对润滑剂有如下要求:

(1) 润滑剂能够在材料摩擦表面上形成相应的固体润滑膜, 并能够牢固地附着在橡胶的表面上。

(2) 膜的延展性要好。所形成的固体润滑膜应具有较高的承压能力, 能在挤压或拉伸变形过程中延展并覆盖硫化胶的新生表面, 以保证良好的润滑效果。

(3) 润滑剂必须具有容易被剪切的层状结构, 层与层之间易滑动。

(4) 润滑剂本身应具有很小的摩擦因数, 所形成的润滑膜能在较宽的温度范围内工作并始终保持良好的润滑性能。

(5) 不变质、易加工, 原料易得。

工业上应用最广的固体润滑剂是石墨和二硫化钼。润滑剂的细度、纯度和形态对润滑特性有较大影响。一般认为应选用纯度高、结晶性好、粒径适中、形状扁平的物质。

涂覆润滑膜的方法主要有以下 3 种:

(1)将二硫化钼或石墨与热塑性弹性树脂类粘合剂及溶剂混合配制成涂料,然后涂覆在硫化胶表面。干燥后,润滑剂粘附到硫化胶表面形成润滑膜。涂覆前可对硫化胶表面进行环化处理,使表面生成微裂纹,以利于润滑剂的渗入和镶嵌<sup>[8]</sup>。

(2)二硫化钼或石墨混入溶剂(如丙酮)中制成悬浮液或混入增塑剂(如邻苯二甲酸二辛酯)中制成膏,然后涂覆在硫化胶表面,停留一段时间(悬浮液为几秒钟,膏为几分钟),使硫化胶表面溶胀,然后进行机械刮擦,使润滑剂进入硫化胶表面,最后再用乙醚冲洗干净<sup>[4]</sup>。

(3)将二硫化钼或石墨分散在与基材相似的胶乳或胶浆中制成涂覆液,然后涂覆在制品表面。涂料在硫化胶表面凝聚成膜或在高温下硫化成膜<sup>[9]</sup>。

硫化胶表面涂覆润滑膜后,摩擦时的粘滑机理变为润滑粒子间的分子间滑动机理,在摩擦因数下降的同时,磨损也大大降低了。图5和表4所示为NBR硫化胶采用方法(2)涂覆后摩擦因数和磨损的变化。

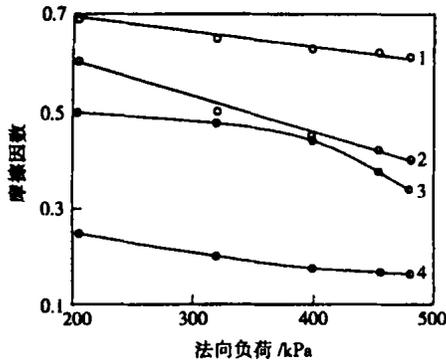


图5 NBR硫化胶表面涂覆二硫化钼膏后的摩擦因数  
1—未改性;2—加15份二硫化钼;3—邻苯二甲酸二辛酯和二硫化钼制得的膏;4—癸二酸二辛酯和二硫化钼制得的膏

表4 NBR硫化胶表面涂覆后的磨损情况

材料和处理方法	相对磨损/%
未改性 NBR	20.0
用二硫化钼和丙酮制得的悬浮液处理	0.4
用二硫化钼和邻苯二甲酸二丁酯制得的膏处理	2.0
用二硫化钼和邻苯二甲酸二辛酯制得的膏处理	4.0
用二硫化钼和癸二酸二辛酯制得的膏处理	0.2

注: 相对磨损 =  $\frac{\text{被磨掉的体积}}{\text{摩擦前试样的体积}} \times 100\%$

## 2.3 聚四氟乙烯包覆<sup>[10,11]</sup>

聚四氟乙烯具有优良的耐介质和耐大气老化性能,使用范围广,有良好的自润滑性能,摩擦因数很小,将其包覆在橡胶表面可大大减小橡胶制品的表面摩擦因数,提高耐磨性能和耐介质性能。但是,聚四氟乙烯的表面能较低,很难与其它材料复合,目前研究的聚四氟乙烯包覆方法有如下几种。

### (1)辐照接枝法

聚四氟乙烯经高能射线辐照变为氟气体就可以与表面活化过的橡胶制品在一定的装置中氟化接枝,形成橡胶与聚四氟乙烯的化学接枝。在橡胶件表面形成一层聚四氟乙薄膜。

### (2)等离子体活化法

将聚四氟乙烯放在等离子体发生器中,抽真空到 1.33 Pa,然后通入微量惰性气体,再激发高频线圈产生辉光放电,使聚四氟乙表面活化,与橡胶粘合形成包覆层。

### (3)化学腐蚀法

用钠-萘-四氢呋喃溶液对聚四氟乙表面进行化学腐蚀,使表面发生碳化,就可以与橡胶粘合在一起。

### (4)静电喷涂法

先将橡胶表面进行除油和除污或其它特殊处理,然后置于专用设备中。在特定工艺条件下用静电喷涂法将聚四氟乙乳液喷涂在橡胶表面,最后再进行干燥、烧结,从而在橡胶表面形成一层聚四氟乙薄膜。

### (5)媒介法

选用既能与聚四氟乙结合,又能与橡胶粘合的材料(如白炭黑和金属铝粉)作为媒介物。先将媒介物与聚四氟乙贴合,在高温(380℃)下煅烧,使媒介物粘合在聚四氟乙表面上,然后再涂上胶粘剂与未硫化胶粘合并进行硫化。

## 2.4 其它氟化物包覆<sup>[12,13]</sup>

(1)半成品橡胶件成型好后,用丙烯酸与氟化醇形成的酯涂覆,然后放入模具硫化。在高温高压作用下有机氟化物与橡胶基体结合在一起。硫化好的制品再放入一个密封腔中,抽真空,使内部压力低于 10 Pa,然后在该密封腔中激发辉光放电,处理制品表面。在辉光放电作用下,制品表层

中所含的有机氟化物交联形成与制品表面化学键合在一起的固体润滑涂层。该涂层具有独特的摩擦性能,摩擦因数为 0.2~0.6。密封腔中抽真空的目的是排出氧气,因为氧气会阻碍氟化物的交联反应。

(2)将硫化好的制品放入密封腔中,抽真空使内压低于 1 Pa,激发辉光放电(如施加 600 V, 50 Hz 的电压),在辉光放电作用下,制品表面形成活性中心——自由基和自由共价键。此时在不停止辉光放电的条件下向密封腔中导入甲基丙烯酸酯(或丙烯酸酯)蒸汽和氟化醇的蒸汽,使密封腔中压力达到 10~10 000 Pa(低于 10 Pa 会造成表面改性不足,高于 10 000 Pa 会熄灭放电)。在辉光放电的作用下,酯和氟化醇的分子分解,分子碎片与橡胶表面以及碎片相互之间发生聚合,在橡胶制品表面形成化学键合固体润滑膜。处理时间为 0.5~2 h。用此方法处理橡胶制品后,表面摩擦因数可降低 50%~90%(与胶种有关)。

### 3 结语

通过表面化学和物理改性可在不影响基础橡胶性能的前提下减小摩擦因数、降低磨耗。利用二氟化氙晶体氟化表面改性消除了卤素的毒性问题,是值得推广的化学改性方法。聚对亚苯基二甲基真空沉积包覆过程不涉及溶剂,是有利于环保的改性方法,而且,聚对亚苯基二甲基薄膜除摩擦因数小外,还具有耐溶剂、耐腐蚀和介电强度高等特殊性能。

目前国内尚未见聚对亚苯基二甲基薄膜在橡

胶中的应用研究报道,因此这方面的研究需要加强。

### 参考文献:

- [1] Shuster M, Seasons R, Burke D. Laboratory simulation to select seal and surface treat[J]. *Wear*, 1999(225-229): 958-961.
- [2] 王 斌. 用 XeF<sub>2</sub> 对丁腈橡胶进行表面氟化反应研究[D]. 西安: 西安核技术研究所, 1997.
- [3] 金 山, 冯永海, 鲁选才, 等. 表面化学处理在丁腈橡胶硫化胶中的应用研究[J]. *特种橡胶制品*, 2000, 21(6): 43-46.
- [4] Slusarki L, Bielinski D M, Affrossman S, *et al.* Surface modification of elastomers to improve their tribological properties[J]. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 1998, 51(6): 429-438.
- [5] 毕莲英. 改变橡胶摩擦性能的综合方法[J]. *世界橡胶工业*, 2001, 28(1): 36-39.
- [6] 徐 固. 用卤化方法处理丁腈橡胶油封[J]. *橡胶工业*, 1986, 33(5): 1-3.
- [7] Humphrey B. Transparent film adds value to elastomers[J]. *Rubber World*, 1999, 220(1): 24-25.
- [8] 曾祥举. 汽车刮雨器橡胶刮片的润滑处理工艺[J]. *橡胶工业*, 1991, 38(9): 533-536.
- [9] Bielinski, Dariusz Low friction coating for rubber[J]. *Tribologia* 2000, 31(1): 65-75.
- [10] 周贤良, 李振环. 橡胶密封件的表面氟化及应用[J]. *橡胶工业*, 1992, 39(5): 284-287.
- [11] 孙泰和. 用媒介法使聚四氟乙烯与橡胶粘着的试验[J]. *橡胶工业*, 1980, 27(2): 34-35.
- [12] Dukhovskoi E A, Kleiman A M, Ponomarev A N, *et al.* Process for the manufacture of industrial rubber articles[P]. USA: US 4 361 596. 1980-09-25.
- [13] Gorelik R A, Dukhovskoi E A, Kleiman A M, *et al.* Method for modification of the surface of industrial rubber articles[P]. USA: US 4 374 180. 1980-09-25.

收稿日期: 2002-06-17

## 衡阳橡胶厂研制成功双曲橡胶气囊

中图分类号: TQ336.4<sup>+</sup>2 文献标识码: D

湖南省衡阳橡胶厂不久前成功研制出一种双曲橡胶气囊。该产品主要用于电力机车顶端升降电源弓架,目前仅德国西门子公司生产,而且价格不菲。

为达到产品壁薄、耐压强度高和胜任我国南、北地区各种复杂气候条件的要求,该产品采用特有的隔膜硫化工艺,经纬线结构化纤维织物增强。经多次优化模具设计,试制的产品经试验,爆破压力可 10 倍于工作压力,可满足苛刻条件使用,确

## 保列车行驶安全。

(衡阳橡胶厂 朱元利供稿)

## 五彩大底胶鞋研制成功

中图分类号: TQ336.7 文献标识码: D

双星集团近日成功研制出五彩大底阳光蝴蝶鞋,在不增加成本的情况下,实现了鞋底和帮面整体协调美丽。该鞋的研制成功使得休闲、时尚的胶鞋更加靓丽。该鞋投入市场后成为中小學生所喜爱的产品。

(青岛双星集团宣传处 王开良供稿)