

表面改性对丁腈橡胶耐油及耐磨性能的影响

韩 珩¹, 王世杰², 吕晓仁²

(1. 沈阳化工大学 材料工程学院, 辽宁 沈阳 110142; 2. 沈阳工业大学 机械工程学院, 辽宁 沈阳 110870)

摘要:采用卤化(氟化、溴化、碘化)及混合氧化方法对丁腈橡胶(NBR)表面进行化学改性, 研究改性方法对 NBR 耐油性能和耐磨性能的影响。结果表明: 氟化、溴化、碘化和混合氧化改性均能提高 NBR 试样的邵尔 A 型硬度、拉伸强度和拉伸伸长率等物理性能, 其中氟化和混合氧化改性效果尤为显著; 混合氧化改性试样的耐油性能明显提高; 所有改性试样的耐磨性能均提高, 其中混合氧化改性效果最好。

关键词:丁腈橡胶; 表面改性; 卤化; 混合氧化; 耐油性能; 耐磨性能

中图分类号: TQ333.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2015)10-0587-05

在石油开采、炼油、航空航天等领域, 需要大量使用耐油性和耐磨性优良的特种橡胶制品^[1]。丁腈橡胶(NBR)具有较好的耐油性、耐磨性、耐老化性和气密性, 且价格相对低廉, 在橡胶工业中得以广泛应用, 但在原油介质环境中, 特别是在动态条件下使用时, NBR 会产生一定程度的溶胀, 导致其强度和其他物理性能降低^[2-5]。橡胶表面改性是在不影响橡胶基材性质的基础上通过改变橡胶表面性质以适应某些特定用途或赋予橡胶某些特殊性能^[6-7]。通过表面改性可提高橡胶制品的耐油和耐磨性能, 延长使用寿命^[8-10]。

本研究采用卤化(氟化、溴化、碘化)改性及混合氧化改性方法对 NBR 表面进行化学改性, 研究改性方法对试样耐油性能及耐磨性能的影响, 分析原油润滑条件下的磨损机理, 以期得出最优的 NBR 表面改性方法, 开发出表面性能优良的耐油、耐磨特种橡胶材料。

1 实验

1.1 原材料

NBR, 牌号 N32, 丙烯腈质量分数为 0.33, 中国石油兰州石化公司产品; 炭黑 N330, 天津亿博瑞化工有限公司产品; 试验用油品为辽宁辽河油

田产原油。

1.2 配方

NBR 100, 炭黑 N330 40, 邻苯二甲酸二辛酯 40, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 促进剂 TMTD 2.5, 促进剂 DTDM 1.5, 促进剂 NOBS 1.1。

1.3 主要设备与仪器

BS224S 型精密电子天平(精度 0.1 mg), 德国赛多利斯公司产品; 安亭 LX-A 型邵氏硬度计, 上海自动化仪表九厂产品; JSM-6360 型扫描电子显微镜(SEM), 日本电子株式会社产品; XQ-250 型橡胶强力试验机, 上海非金属材料试验机厂产品; MWF-1 型往返式微机控制磨损试验机, 济南普业机电技术有限公司产品。

1.4 试样制备

氟化试验由自制装置完成。氟化改性时, 打开氟化反应器, 迅速将 NBR 试样置入, 封闭安装好反应器, 抽真空并检查装置气密性。当氟化反应器在预定橡胶氟化温度(80 ℃)受热均匀后, 接通二氟化氙供给装置, 反应器内达到相应压力(5 kPa)后关闭供气装置, 达到氟化时间(8 h)后, 抽真空, 使试样在真空状态下冷却至室温, 取出供测试。碘化和溴化试验分别采用质量分数为 0.59 的碘化钾溶液和 0.40 的溴化钾溶液, 混合氧化试验采用各 50 mL 上述浓度的碘化钾和溴化钾溶液以及质量分数为 0.40 的硫酸溶液混合在一起, 将试样于室温(约 20 ℃)下分别浸泡 7 d, 进行化学改性。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50875178)

作者简介:韩珩(1979—), 男, 河南沈丘人, 就职于沈阳化工大学材料工程学院, 博士, 主要从事橡胶材料表面改性及摩擦学的研究工作。

1.5 测试分析

物理性能按相应国家标准进行测试。

耐油性能参考 GB/T 1690—2006《硫化橡胶或热塑性橡胶耐液体试验方法》进行测试。为模拟橡胶在高温下的耐油性能,将表面改性后试样及原始试样放入原油介质中浸泡,置于 80 ℃烘箱里,浸泡时间分为短期(1~3 d)和中长期(7~42 d)两种,浸泡完成后,依次用煤油、丙酮、酒精、去离子水清洗试样,然后将试样放入 100 ℃烘箱内加热 1 h,常温冷却后称质量。通过测量试样在不同浸泡时间下质量变化来研究各改性方法对

NBR 耐油性能的影响。

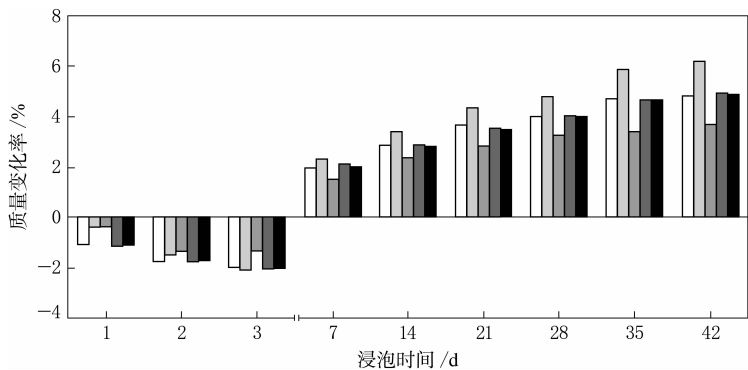
NBR 改性前后的表面形貌采用 SEM 进行分析。

耐磨性能采用往返式微机控制磨损试验机进行测试,采用滑动摩擦形式。

2 结果与讨论

2.1 耐高温原油性能

以试样的质量变化率表征其溶胀性能变化,未改性和各表面改性试样在原油中的质量变化率随浸泡时间的变化规律见图 1。



试样改性方式: □—未改性; ▒—氟化改性; ▒—混合氧化改性; ▒—溴化改性; ▒—碘化改性。

图 1 试样在原油中的质量变化率

从图 1 可以看出,在整个试验周期内,不同表面改性试样的质量变化率均有明显波动,先质量减小,后质量增大,质量变化率平均值为 2%~4%,溶胀程度很小,耐油性能较好。从图 1 还不难发现,尽管质量变化率存在波动,但其波动随时间的推移逐渐减缓,后期波动幅度明显小于初期,35 d 后质量变化率基本保持不变,其中,混合溶液改性试样的质量变化率最小,比未改性试样小约 24%,即混合溶液改性试样的耐油性能比未改性试样提高了约 24%;氟化改性试样前 2 d 质量变化率较小,但随着时间的延长,效果反不如未改性试样;溴化和碘化改性试样的质量变化率和未改性试样相当。

2.2 物理性能

试样在原油介质中浸泡 42 d 前后的物理性能变化情况如表 1 所示,浸泡时间对试样邵尔 A 型硬度的影响如表 2 所示。

从表 1 可以看出:表面改性后,NBR 试样的邵尔 A 型硬度增大,拉伸强度和拉断伸长率均明

表 1 原油介质中浸泡 42 d 前后试样物理性能变化					
项 目	未改性	改性方式			
		氟化	混合氧化	溴化	碘化
邵尔 A 型硬度/度	45	48	47	46	46
拉伸强度/MPa	17.82	18.95	18.54	17.96	18.12
拉断伸长率/%	453	498	479	461	463
浸泡后					
邵尔 A 型硬度					
变化/度	+1	-1	+1	+2	+2
拉伸强度变化					
率/%	-34	-17	-18	-28	-26
拉断伸长率变					
化率/%	-54	-21	-23	-38	-34

显提高;氟化改性和混合氧化改性效果最为明显,尤其是在 80 ℃原油介质中浸泡 42 d 后,试样的拉伸强度变化率和拉断伸长率变化率比未改性试样提高了 1 倍左右。

从表 2 可以看出,除氟化改性试样外,各试样的邵尔 A 型硬度在浸泡期间均大致呈先增大后逐渐减小的趋势,究其原因先期石油分子侵入橡胶中致使橡胶发生溶胀,试样硬度增大,但随着

表 2 浸泡时间对试样邵尔 A 型硬度的影响

度

试 样	浸泡时间/d									
	0	1	2	3	7	14	21	28	35	42
未改性试样	45	48	49	48	48	47	48	47	47	46
氟化改性试样	48	48	48	48	46	47	47	47	47	47
混合氧化改性试样	47	49	51	51	47	48	47	49	48	48
溴化改性试样	46	47	48	48	47	45	47	47	47	48
碘化改性试样	46	47	48	48	47	46	47	48	47	48

石油分子的侵入,橡胶内部交联结构遭到破坏,橡胶添加物溢出,导致硬度减小,两种因素交织影响,试样硬度呈波动变化。整体看各试样硬度变化不大,表明该配方 NBR 胶料的耐油性能较好。氟化改性试样的硬度前期保持不变,后期略有减小,根据图 2 的 SEM 照片分析,原因是 NBR 氟化后耐油性能提高,在原油介质中短时间浸泡溶胀很小,硬度基本无变化,但由于氟化改性试样表面有裂纹存在,随着浸泡时间的延长,石油分子由裂缝处侵入,橡胶基体内部遭到侵蚀,其中的添加

物外溢,试样硬度减小。

2.3 表面形貌

在试验周期内,随着浸泡时间的延长,各方法的表面改性效果越来越明显。以浸泡 7 d 的试样为例,发现改性试样的表面手感均变得光滑,硬度增大。肉眼观察发现,氟化改性试样表面颜色变暗,溴化改性试样表面微有凸凹不平,碘化和混合氧化改性试样表面光洁度最好。

各试样的表面形貌 SEM 照片如图 2 所示。

从图2可以看出:未改性试样表面凹凸不平,

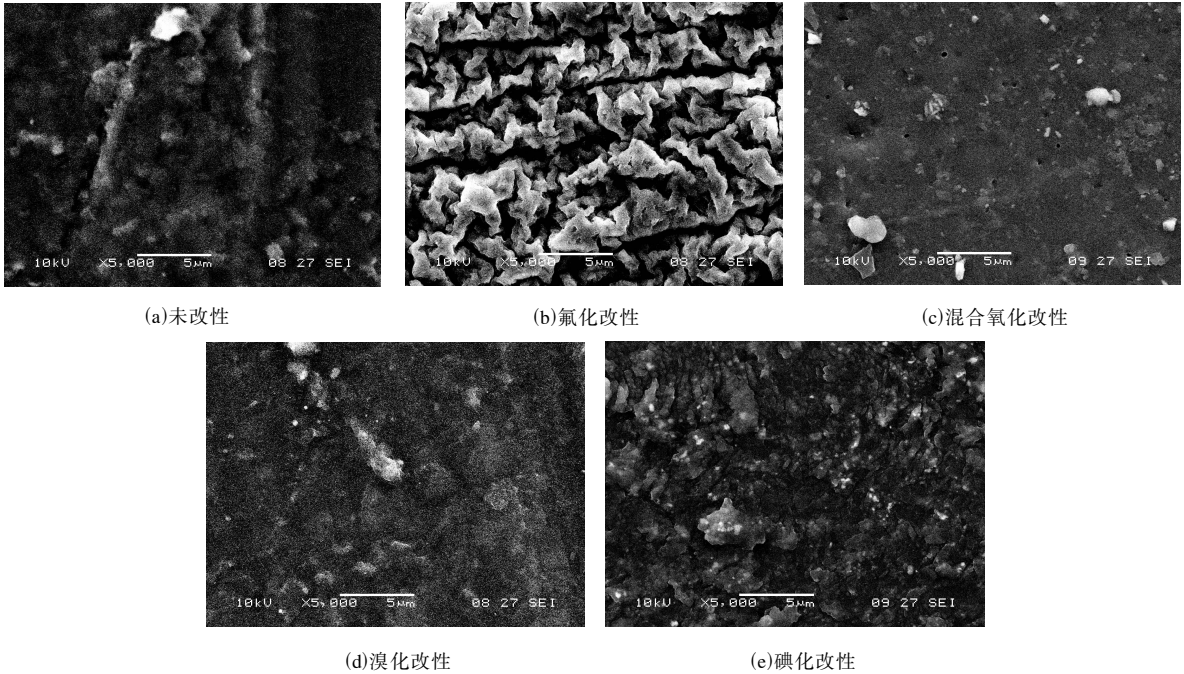


图 2 试样的表面形貌扫描电镜照片(放大 5 000 倍)

有缝隙和空洞存在;氟化改性试样表面产生了明显的交联结构,形成沟壑形貌;混合氧化改性试样表面光洁度最好,表面部分物质被抽出有微小的空洞存在;溴化和碘化改性试样表面有部分物质被氧化腐蚀掉,表面光滑度变好,但存在细小裂纹。由此可以验证耐油试验结果:混

合氧化改性试样表面致密性较好,石油分子不易侵入试样内部,因此溶胀较轻;溴化和碘化改性试样虽然表面光洁度变好,但表面依然存在裂纹,长时间高温浸泡与未改性试样基本无区别;氟化改性试样裂纹大,质量变化率波动较大,溶胀严重。

2.4 耐磨性能

改性试样高温原油浸泡前后在原油介质条件下的摩擦因数如图 3 所示。

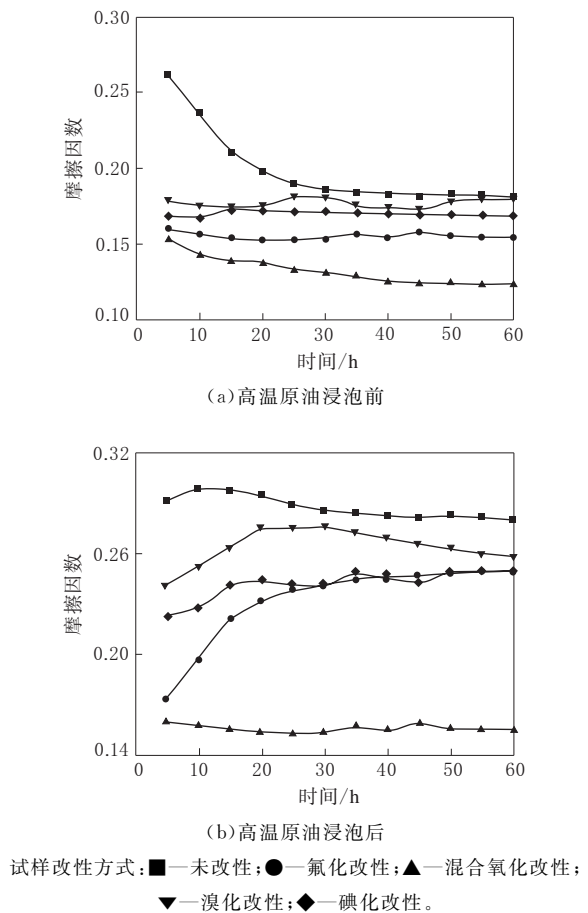


图 3 改性试样浸泡前后在原油介质条件下的摩擦因数

从图 3(a)可以看出,高温原油浸泡前,混合氧化改性试样的摩擦因数最小,约为 0.13;氟化改性试样次之,约为 0.15;然后依次是碘化改性试样和溴化改性试样,分别约为 0.17 和 0.18;未改性试样的摩擦因数依然最大,约为 0.20。氟化改性试样摩擦性能相对较好,原因是虽然氟化改性试样表面有裂纹存在,在原油的溶胀作用下,摩擦因数变大,但因其物理性能优于其他改性试样,且溴化改性试样表明也有细微裂纹存在,因此综合作用下,氟化改性效果较好。

从图 3(b)可以看出,高温原油浸泡后,所有试样的摩擦因数均变大,混合氧化改性试样的摩擦因数约为 0.16,变化最小;氟化、碘化和溴化改性试样的摩擦因数分别约为 0.22,0.23 和 0.26,

变化较大;未改性试样的摩擦因数依然最大,约为 0.29。由此可知,混合氧化改性试样的耐高温原油性能和减摩耐磨性能均最好。改性试样溶胀后在原油介质条件下的磨损形貌验证了该结论。

试样在原油介质条件下的磨损质量如表 3 所示。

		表 3 试样在原油介质条件下的磨损质量				mg
项 目	未改性	改性方式				
		氟化	混合氧化	溴化	碘化	
浸泡前	16.1	10.0	9.0	14.6	12.0	
浸泡后	49.0	15.0	10.0	33.0	26.0	

从表 3 可以看出:高温原油浸泡后所有试样的磨损质量均大于浸泡前,其中混合氧化改性的磨损质量最小,未改性试样的磨损质量最大;未改性试样浸泡前的磨损质量是混合氧化改性试样的近 1.8 倍,浸泡后的磨损质量是混合氧化改性试样的近 5 倍。磨损质量差别如此之大,主要是由于 NBR 试样化学改性表面生成了一层改性物质,其表面性能优异,不仅减摩耐磨性能好,还起到保护层的作用,保护橡胶基体不被高温原油侵蚀而溶胀。这也说明原油侵蚀对橡胶摩擦磨损性能影响很大,混合氧化改性效果优异。

3 结论

(1)对 NBR 表面进行氟化、溴化、碘化和混合氧化改性均能提高其邵尔 A 型硬度、拉伸强度和拉断伸长率等物理性能,其中氟化和混合氧化改性效果尤为显著,碘化改性次之,溴化改性效果稍差。

(2)对 NBR 表面进行氟化、溴化、碘化改性,理论上能够提高其耐油性能,尤其是氟化改性,但可能由于处理工艺问题,耐高温原油性能并未得到明显提高;采用混合氧化改性能够明显提高 NBR 试样的耐油性能。

(3)原油介质条件下,高温原油浸泡前混合氧化改性试样的摩擦因数最小,之后依次为氟化、碘化和溴化改性试样,未改性试样摩擦因素最大。高温原油浸泡后,所有试样的摩擦因数均增大,混合氧化改性试样的摩擦因数变化最小,未改性试样的摩擦因数依然最大。

参考文献：

[1] 王世杰,李勤. 潜油螺杆泵采油技术及系统设计[M]. 北京: 冶金工业出版社,2006:14.

[2] Han H,Wang S J,Lu X R. Investigation of the Friction Properties of Halogenated Modification on the Surface of Nitrile Rubber[J]. Advanced Materials Research, 2011, 230-232: 704-707.

[3] Heng H,Wang S J,Lu X R. Study on the Heat-oil Resistance Capacity of Surface Chemically Modified Nitrile Rubber[J]. Advanced Materials Research,2012,418-420:954-958.

[4] 郑亮. 原油对丁腈橡胶密封件性能的影响[J]. 橡塑技术与装备,2012,38(3):53-57.

[5] 吕晓仁,王世杰,孙浩. 干摩擦和原油润滑下丁腈橡胶、氟橡胶磨损行为研究[J]. 润滑与密封,2011,36(8):63-66.

[6] 石锐,田明,齐卿,等. 橡胶表面改性方法[J]. 橡胶工业, 2006,53(3):186-191.

[7] 金山,冯永海,鲁选才. 表面化学处理在丁腈硫化胶中的应用研究[J]. 特种橡胶制品,2000,21(6):43-45.

[8] Heng H,Wang S J,Lu X R. Study on the Friction Properties of Surface Lodide Modified Nitrile Rubber[J]. Applied Mechanics and Materials,2012,157-158:114-118.

[9] 陈继国. 聚四氟乙烯颗粒在复合钛基脂中的摩擦磨损性能研究[J]. 机械设计与制造,2010(11):103-104.

[10] 韩珩,王世杰,吕晓仁,等. 表面氧化改性对丁腈橡胶力学性能的影响[J]. 沈阳工业大学学报,2013,35(6):662-666.

收稿日期:2015-04-25

Effect of Surface Modification on Oil Resistance and Wear Resistance of NBR

HAN Heng¹,WANG Shi-jie²,LÜ Xiao-ren²

(1. Shenyang University of Chemical Technology,Shenyang 110142,China;2. Shenyang University of Technology,Shenyang 110870, China)

Abstract: The halogenation (fluoride, bromide and iodide) and mixed oxidation method were used for chemical modification of NBR surface,and the effect of surface modification on the oil resistance and wear resistance of NBR was studied. The results showed that, fluoride, bromide,iodide and mixed oxidation could improve the physical properties of NBR,such as Share A hardness, tensile strength and elongation at break,wherein the effect of fluorination and mixed oxidation was quite effective. The oil resistance of NBR was significantly improved by using mixed oxidation. The wear resistance of all the modified NBR was improved, wherein the effect of mixed oxidation was the best.

Key words: NBR; surface modification; halogenation; mixed oxidation; oil resistance; wear resistance

利用改性微晶纤维素制备轮胎胎面胶的方法

中图分类号:TQ336.1+1 文献标志码:D

由青岛科技大学申请的专利(公开号 CN 103627055A,公开日期 2014-03-12)“利用改性微晶纤维素制备轮胎胎面胶的方法”,提供了一种利用改性微晶纤维素制备轮胎胎面胶的方法,其制备步骤包括:(1)利用功能性离子液体改性微晶纤维素;(2)以改性微晶纤维素部分替代白炭黑用于胎面胶配方中,通过常规的混炼工艺得到混炼

胶;将混炼胶在 130~180 ℃下按照工艺正硫化时间进行硫化定型制得硫化胶。该发明利用功能性离子液体(含双键、橡胶促进剂或硫化剂等)改性微晶纤维素(制备工艺简单,无环境污染),有效提高了微晶纤维素在橡胶基体中的分散性,增强了微晶纤维素与橡胶基体、白炭黑的相互作用,同时限制了白炭黑网络结构的形成。将改性微晶纤维素应用于胎面胶中可以提高胎面胶的强度,显著提高胎面胶的抗湿滑性,同时降低轮胎滚动阻力。

(本刊编辑部 赵 敏)