

等离子体氟化改性丁腈橡胶表面涂层的减摩机理研究

秘 彤, 卢咏来*, 王振华, 关 跃, 张立群

(北京化工大学 先进弹性体研究中心, 北京 100029)

摘要:采用四氟化碳作为反应气体,对丁腈橡胶试样表面进行等离子体氟化改性处理,以改善橡胶表面的摩擦性能,并初步探讨表面含氟涂层的减摩机理。结果表明:橡胶表面氟化处理后沉积上了含氟物质,摩擦因数较未改性试样明显降低;处理功率对改性试样表面的摩擦性能影响较大,处理功率太大或太小都会减小试样表面的氟含量;处理功率为 140 W 时试样磨损后表面平整,涂层与基体具有良好的相互作用,氟分布均匀,减摩效果最优。

关键词:等离子体改性;表面氟化;丁腈橡胶;减摩

中图分类号:TQ333.6;TQ330.7+5 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2013)09-0527-06

近年来,汽车和石油工业快速发展,对橡胶制品提出了更高的要求,特别是在动态滑动状态下工作的橡胶制品,除了应具备必要的物理性能外,还必须最大限度地提高耐磨性能和减小摩擦因数。橡胶制品处于动态工况时,摩擦会使制品表面剧烈生热并且发生磨损,最终造成失效,因此橡胶表面减摩对于橡胶动态密封件的长寿命、设备轻型化具有很重要的意义^[1]。

等离子体聚合是一种新兴的处理技术,目前正越来越多地应用于聚合物基体,拥有很大的工业潜力。等离子体聚合是指利用气相化学过程在一个低压环境中以可控可调节的方式在聚合物基体表面形成具有特殊功能的涂层,从而制备高质量的聚合物薄膜。相对于其他传统的薄膜沉积技术(例如旋涂和喷涂的方法),等离子体聚合的一个主要优点是无需任何溶剂,是一种相对清洁的处理工艺,不会对基体内部性质产生影响^[2-3]。

目前,用于密封系统的橡胶材料主要是不饱和和碳链橡胶,如丁腈橡胶(NBR)^[4-5],从近程结构来看,分子主链上都具有非共轭不饱和双键结构。由于密封件在工作过程中,其摩擦副接触区温度

远高于系统温度,因此这些双键的存在便成为热氧进攻的“弱点”,加速橡胶表层的劣化并向内部扩展。本研究采用四氟化碳作为反应气体对 NBR 表面进行等离子体氟化改性,以期达到降低橡胶表面摩擦的目的,并对表面含氟涂层的减摩机理进行初步探讨。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR, 牌号 JSR® 240S, 丙烯腈质量分数为 0.26, 门尼粘度[ML(1+4)100 °C]为 56, 日本合成橡胶公司产品;四氟化碳气体, 牌号 CAS No. 75-73-0, 北京绿菱气体科技有限公司产品。

1.2 试样制备

混炼胶在两辊开炼机上制备,停放 24 h 后测得 t_{90} , 然后置于平板硫化机上硫化,硫化条件为 $160\text{ °C} \times t_{90}$ 。将硫化试样裁成 $\Phi 53\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ 的圆片,其中心部位挖出一个直径约为 12 mm 的圆洞。

用乙醇溶液将试样表面油污及杂质擦拭干净,置于冷等离子改性设备中采用不同的功率进行喷涂改性处理。

1.3 性能测试

1.3.1 动摩擦因数

采用济南试金集团有限公司的 MM-W-1 型摩擦磨损试验机在室温下测定试样的摩擦磨损曲

基金项目:北京市科技新星计划项目(2006A15)

作者简介:秘彤(1988—),男,天津人,北京化工大学在读硕士研究生,主要从事橡胶表面改性、耐摩擦性能研究以及碳纳米管/橡胶纳米复合材料性能的研究。

* 通信联系人

线,压力为 60 N,时间为 40 min。

1.3.2 傅里叶转换红外光谱(FTIR)分析

采用德国布鲁克光谱仪器公司的 TEN-SOR27 型 FTIR 仪测试试样摩擦前后的表面衰减全反射(ATR)-FTIR 谱。

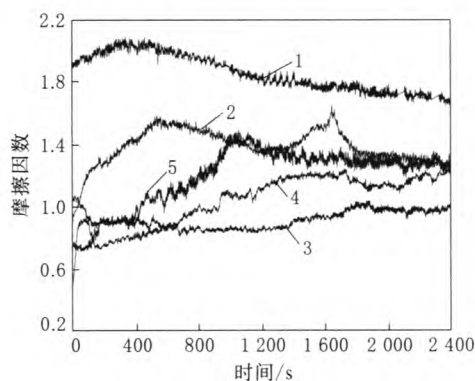
1.3.3 微观形貌和元素分析

采用日本日立公司的 S4700 型冷场发射扫描电子显微镜(SEM)观察试样摩擦表面的微观形貌,并对试样摩擦前后的表面进行电子能量分布谱(EDS)分析以表征表面元素组成。测试条件:加速电压 0.5~30 kV,在 15 kV 下分辨率不大于 1.5 nm,在 1 kV 下分辨率不大于 2.1 nm。

2 结果与讨论

2.1 处理功率对摩擦因数的影响

处理功率对喷涂前后试样摩擦因数的影响如图 1 和表 1 所示。



1—未改性试样;2~5—改性试样,处理功率分别为 120,140,160 和 180 W。

图 1 处理功率对喷涂前后试样摩擦因数的影响

表 1 处理功率对喷涂前后试样摩擦因数的影响

试 样	初始摩擦因数	稳定摩擦因数
未改性试样	1.89	1.701
改性试样		
处理功率 120 W	0.96	1.248
处理功率 140 W	0.44	1.018
处理功率 160 W	0.98	1.272
处理功率 180 W	0.79	1.213
处理功率 200 W	0.99	1.518

从图 1 和表 1 可以看出:经含氟等离子体改性处理后,试样表面存在的氟能够起到减轻摩擦的作用,初始摩擦因数由未改性硫化胶试样的

1.89 下降到小于 1;改性试样中,处理功率为 140 W 的试样初始摩擦因数较其余试样小很多,这是由于处理功率过小,氟含量较小,而处理功率过大,则刻蚀效应显著,氟含量亦下降,因此功率适中可保持一定的氟含量。此外,改性试样表面的稳定摩擦因数仍小于未改性硫化胶试样,说明微量氟仍具减摩效果^[6]。

2.2 减摩机理初探

2.2.1 摩擦前后表面形貌分析

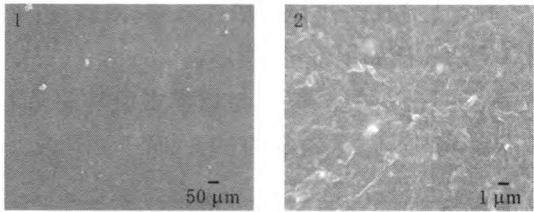
未改性硫化胶试样表面与处理功率为 120 W 的试样无异,未拍照,可以推测出处理功率为 120 W 的试样表面氟含量较小。其余不同处理功率下试样表面的 SEM 照片如图 2 所示。

从图 2 可以看出:处理功率为 140 W 的试样表面较为平整,可见大量氟[见图 2(b)方框内];处理功率为 160 和 180 W 的试样表面可观察到大量裂缝[见图 2(c)和(d)方框内],这种裂缝易在摩擦磨损过程中成为应力集中点,使得涂层更易脱落;处理功率为 200 W 的试样表面与处理功率为 120 W 试样表面无大的差异,试样表面氟含量较小。分析认为,涂层的初始摩擦因数与摩擦界面的初始状态密切相关,通过上述分析可推测出初始摩擦因数的分布。

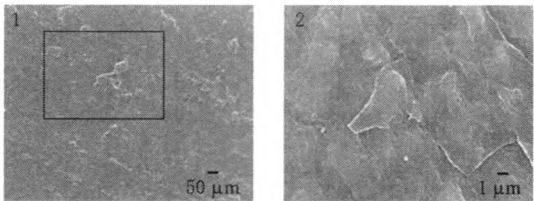
不同处理功率下试样磨损区域的 SEM 照片如图 3 所示。

从图 3 可以看出:处理功率为 140 W 的试样磨损区域比较平整光滑,摩擦界面状态稳定,这是其摩擦因数得以长久保持稳定的主要原因;在处理功率为 120,160,180 和 200 W 的试样与摩擦副滑动方向垂直的方向上可以观察到明显的山脊状条纹,这种条纹即为橡胶材料发生磨损时特有的沙马赫波纹[见图 3(a),(c),(d)和(e)方框内]。

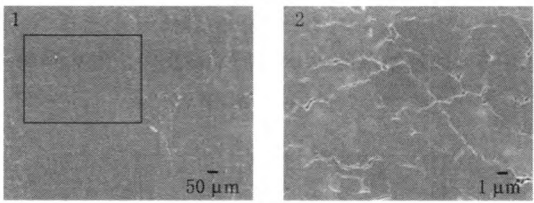
从摩擦机理上分析,该摩擦主要是粘附摩擦(橡胶在硬质表面移动时形成的摩擦),摩擦初期,试样与摩擦副间接接触,中间存在的一定量的氟阻隔了橡胶基体与摩擦副的直接接触,起到了减摩作用,因此各试样的初始摩擦因数均较低。但经过长时间摩擦后,处理功率为 120 和 200 W 的试样在摩擦过程中暴露在摩擦界面上的氟含量较小甚至消失,对橡胶基体破坏严重,游离出橡胶表



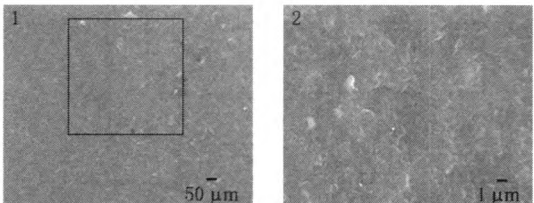
(a) 处理功率为 120 W



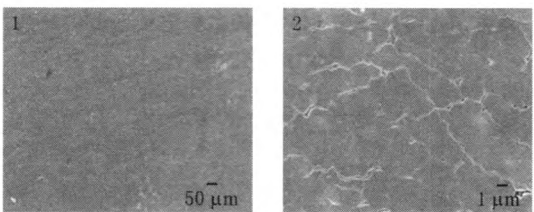
(b) 处理功率为 140 W



(c) 处理功率为 160 W



(d) 处理功率为 180 W

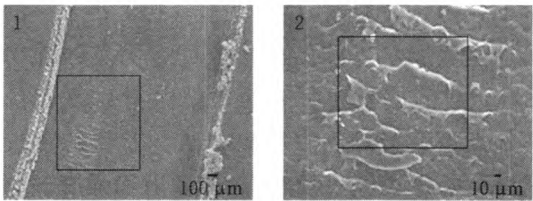


(e) 处理功率为 200 W

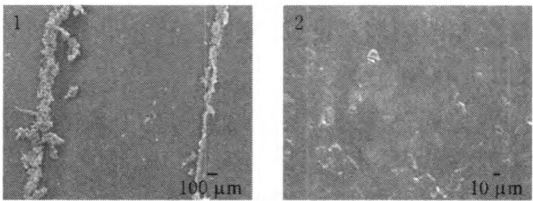
1—放大 100 倍;2—放大 5 000 倍。

图 2 不同处理功率下试样表面的 SEM 照片

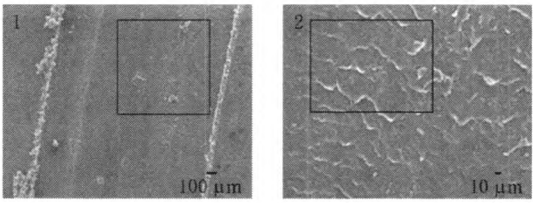
面的氟不能形成连续且均匀的减摩层,因而经过长时间的摩擦后摩擦因数稳定在一个较大的数值上,而处理功率为 160 和 180 W 的试样初始涂层表面存在大量的裂纹[见图 2(c)和(d)方框内],这些裂纹在摩擦磨损过程中容易形成应力集中点进而造成涂层的大量脱落,使得暴露在摩擦界面



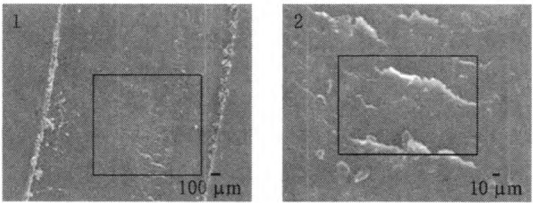
(a) 处理功率为 120 W



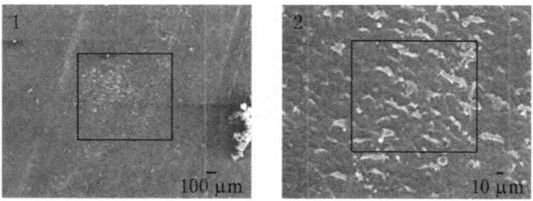
(b) 处理功率为 140 W



(c) 处理功率为 160 W



(d) 处理功率为 180 W



(e) 处理功率为 200 W

1—划痕形貌(放大 50 倍);2—划痕内山脊状花纹(放大 300 倍)。

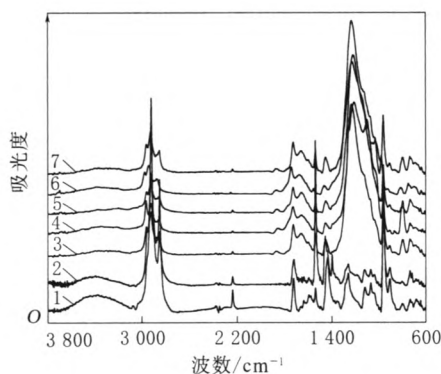
图 3 不同处理功率下试样磨损区域的 SEM 照片

上的氟含量较小甚至消失,对橡胶基体造成损伤,这就是处理功率为 120,160,180 和 200 W 的试样在摩擦区域产生沙马赫波纹的主要原因。Fukahori Yoshihide 等^[7]的研究表明,粘滑运动与摩擦界面的微振是产生周期性磨损条纹的直接原因,微振产生微观斑纹,而粘滑运动使斑纹间距扩

展,磨痕内比较粗糙,存在许多形状大小不一的碎片,这是涂层从基体剥离形成的。但是处理功率为 140 W 的试样涂层表面平整光滑且氟含量较高,在摩擦磨损过程中富集在试样表面的氟较其余试样多,形成更多接触点,界面剪切强度显著降低,随着摩擦的进行,逐渐在摩擦界面上形成一定的润滑层,在摩擦后期仍起一定的减摩作用,因此稳定摩擦因数较其余试样小。

2.2.2 FTIR 分析

为了进一步探明不同处理功率下摩擦前后试样表面的差异,进行了 ATR-FTIR 测试,未改性试样及不同处理功率改性试样表面的 ATR-FTIR 谱如图 4 所示。



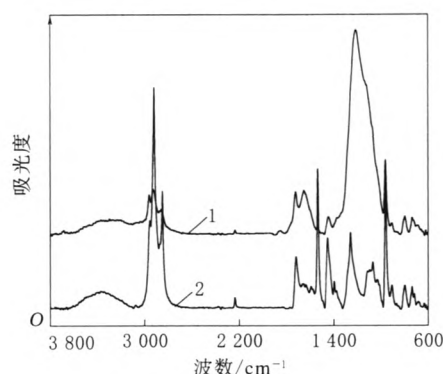
1—未改性 NBR 硫化胶;2—氩气处理试样;3~7—不同功率改性试样,处理功率分别为 120,140,160,180 和 200 W。

图 4 未改性试样及不同处理功率改性试样表面的 ATR-FTIR 谱

从图 4 可以看出,NBR 硫化胶经氩气处理后,其 2235 cm^{-1} 处腈基的吸收峰强度有所降低,而在 1539 cm^{-1} 处胺基的吸收峰强度显著增强。这可能是由于在氩等离子体的作用下,腈基的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 三键发生断裂,转化成胺基所致。通入四氟化碳后,在 2917 和 2847 cm^{-1} 处的 $-\text{CH}_2-$ 吸收峰强度明显降低,腈基吸收峰强度有所下降,与此同时,谱图在 $1000\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 区间内出现了一个明显的突起并形成一较宽的吸收峰,有研究表明^[7-8],该峰源于 $(\text{C}-\text{F})_n$ 的伸缩振动,峰宽较大是由于 $-\text{CF}_3$, $-\text{CF}_2-$ 和 $-\text{CF}-$ 吸收峰重叠引起,而且这种涂层可能会具有较高的密度。由此可知,改性试样表面可能已经沉积上了部分氟-碳物质。

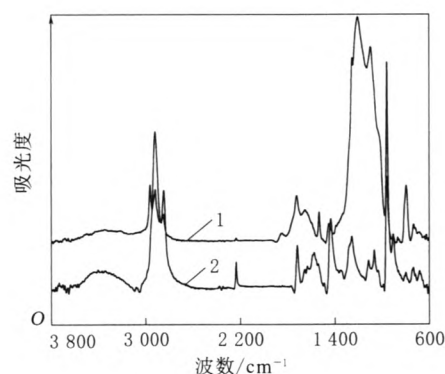
不同处理功率下试样磨损区域(划痕)内外的 ATR-FTIR 谱如图 5~9 所示。

从图 5~9 可以看出,与试样划痕外的 ATR-FTIR 谱相比,试样划痕内的 ATR-FTIR 谱上出



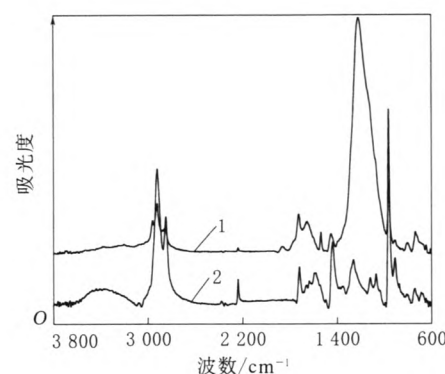
1—划痕外;2—划痕内。

图 5 处理功率为 120 W 的试样磨损区域内外 ATR-FTIR 谱



注同图 5。

图 6 处理功率为 140 W 的试样磨损区域内外 ATR-FTIR 谱



注同图 5。

图 7 处理功率为 160 W 的试样磨损区域内外 ATR-FTIR 谱

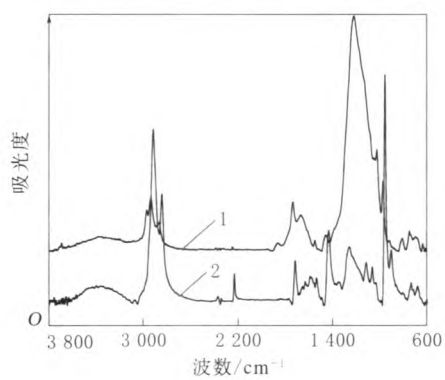


图 8 处理功率为 180 W 的试样磨损区域内外
ATR-FTIR 谱

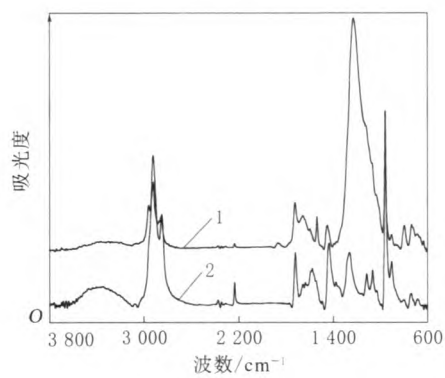


图 9 处理功率为 200 W 的试样磨损区域内外
ATR-FTIR 谱

现了一个明显的新峰,经测定为 $1\,964\text{ cm}^{-1}$ 处属于二取代烯($\text{R}_1\text{—CH=CH—R}_2$)的 C—H 变形振动峰,是强吸收峰。此外,试样划痕内的 ATR-FTIR 谱在 $2\,800\sim3\,000\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰强度增大,此处为 $\text{—CH}_2\text{—}$ 的振动吸收峰。上述现象表明试样经过摩擦磨损后橡胶基质已经基本暴露出来。

2.2.3 EDS 分析

为进一步明确不同试样摩擦前后的化学组成,对采用不同处理功率的试样涂层磨损区域内外分别进行了 EDS 测试,结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出,处理功率为 140 W 的试样磨损区域内仍可检测到少量的氟,这之前得到的稳定摩擦因数的大小分布是吻合的。试样表面存在少量的氟阻隔了摩擦副与橡胶基体的直接接触,有效降低了粘附摩擦项;氟-碳材料具有较低的内聚能,在摩擦副的作用下能够发生分子

表 2 采用不同处理功率的试样涂层磨损区域内外的
EDS 测试结果

试 样	氟		碳	
	质量分数	原子分数	质量分数	原子分数
处理功率 120 W				
未磨损区域	0.046 5	0.031 9	0.834 2	0.903 5
磨损区域	—	—	0.900 9	0.948 4
处理功率 140 W				
未磨损区域	0.180 9	0.131 5	0.682 3	0.784 6
磨损区域	0.011 2	0.007 4	0.894 0	0.931 7
处理功率 160 W				
未磨损区域	0.212 0	0.154 3	0.663 4	0.763 7
磨损区域	—	—	0.860 5	0.929 3
处理功率 180 W				
未磨损区域	0.141 9	0.099 8	0.752 9	0.837 1
磨损区域	—	—	0.914 4	0.958 3
处理功率 200 W				
未磨损区域	0.102 8	0.071 3	0.793 6	0.870 2
磨损区域	—	—	0.910 1	0.956 4

间滑移,形成过渡润滑层^[9],因此其稳定摩擦因数低。除此之外,其余试样磨损区域内未发现氟的存在,且在 SEM 测试中可观察到橡胶特有的沙马赫山脊状条纹,说明这些试样磨损区域内橡胶基体与摩擦副是直接接 触,因此其稳定摩擦因数较高。从摩擦机理角度分析,该摩擦主要是粘附摩擦,处理功率为 140 W 的试样涂层较为平整光滑,随着摩擦的进行,含氟涂层虽然遭到破坏,但是仍能在摩擦界面上形成较为连续的游离减摩层,阻隔橡胶基体与摩擦副的直接接触,使得其稳定摩擦因数仍较低。

3 结 论

(1)橡胶表面氟化处理后沉积上了含氟物质,在摩擦初期降低了试样表面的摩擦因数。

(2)随着摩擦试验的进行,试样表面与摩擦副发生相对滑动,聚合物材料向金属表面转移,含氟涂层被破坏,氟游离在摩擦界面上,形成连续的减摩层,阻碍了橡胶基体与摩擦副的直接接触,有效降低了粘附摩擦项;氟-碳材料具有较低的内聚能,在摩擦副的作用下能够发生分子间滑移,进而达到减摩目的。

(3)处理功率对改性试样表面的摩擦性能影响较大,当其为 140 W 时试样磨损前后表面平整,涂层与基体具有良好的相互作用,氟分布均匀,减摩效果最优。

致谢:感谢长江学者创新团队的支持。

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] Martínez L, Álvarez L, Hüttel Y, et al. Surface Analysis of NBR and HNBR Elastomers Modified with Different Plasma Treatments[J]. *Vacuum*, 2007, 81(11-12): 1489-1492.
- [3] Bui X L, Pei Y T, Mulder E D G, et al. Adhesion Improvement of Hydrogenated Diamond-like Carbon Thin Films by Pre-deposition Plasma Treatment of Rubber Substrate[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2009, 203(14-15): 1964-1970.
- [4] 彭兵, 林生义, 向宇, 等. 丁腈橡胶动密封件工作面润滑层材料研制[J]. *世界橡胶工业*, 2010, 37(1): 19-24.
- [5] 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.
- [6] 张铃欣, 关跃, 张立群, 等. 含氟涂料表面喷涂改性 HNBR 的摩擦性能[J]. *橡胶工业*, 2011, 58(5): 261-268.
- [7] Fukahori Yoshihide, Yamazaki Hiroataka. Mechanism of Rubber Abrasion. Part I. Abrasion Pattern Formation in Natural Rubber Vulcanizate[J]. *Wear*, 1994, 171(1-2): 195-202.
- [8] 沈德言. 红外光谱法在分子研究中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1983: 61-75.
- [9] Yang E, Hirvonen J P, Räsänen M, et al. Adhesion, Friction and Wear between Polytetrafluoroethylene and Nitrogen-implanted Stainless Steel[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1992, 51(1-3): 146-151.

收稿日期: 2013-03-29

Study on Anti-friction Mechanism of NBR Modified by Plasma Surface Fluorination

MI Tong, LU Yong-lai, WANG Zhen-hua, GUAN Yue, ZHANG Li-qun

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The surface of NBR was fluorinated by plasma technology and using carbon tetrafluoride as the reaction gas to improve the anti-friction performance of rubber surface, and the anti-friction mechanism of the modified surface containing fluoride was discussed. The results showed that the surface of rubber was successfully fluorinated after plasma treatment, and the friction coefficient was reduced significantly compared with that of the unmodified sample. The plasma power was the key processing parameter influencing the anti-friction performance of modified sample. Improper modification power (either higher or lower) would result in low fluorine content on the surface of the sample. When the processing power was 140 W, the modified sample surface was smooth after friction test, the adhesion between the fluorinated layer and the NBR substrate was good, the fluoride was distributed uniformly, and the anti-friction effect was the best.

Key words: plasma modification; surface fluorination; NBR; anti-friction

一种提高天然橡胶粘结性能的表面处理方法

中图分类号: TQ332.5 文献标志码: D

由中北大学申请的专利(公开号 CN 102140180A, 公开日期 2011-08-03)“一种提高天然橡胶粘结性能的表面处理方法”, 提供了一种提高天然橡胶(NR)粘合性能的表面处理方法, 包括以下步骤: (1) 配制质量分数为 0.5~0.95 的硫酸水溶液。(2) 制备 NR 硫化胶。先在开炼机上对 NR 进行塑炼, 包辊后依次加入硬脂酸、氧化

锌、防老剂、炭黑、促进剂和硫化剂进行混炼, 混炼均匀后下片, 得到 NR 混炼胶, 将 NR 混炼胶在室温下放置 24 h 后进行硫化, 制得 NR 硫化胶。(3) 使用硫酸水溶液对 NR 硫化胶进行表面处理。(4) 粘接。将经过表面处理的 NR 硫化胶片表面涂覆 Chemlok 250, 经处理后获得 NR/NR 片材或者 NR/聚氨酯(PU)片材。该橡胶表面处理方法可以在轮胎、减震器以及制鞋等工业中广泛应用。

(本刊编辑部 赵敏)