

综述·专论

氟橡胶摩擦性能的研究进展

季美琴¹, 张晓莲², 张 焕¹, 孙宗学¹, 张兴东¹, 蔡 庆¹

(1. 北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143; 2. 海洋化工研究院有限公司, 山东 青岛 266071)

摘要: 氟橡胶具有优异的耐化学腐蚀和耐高温性能, 在航空航天、机械、石油、汽车和军工等领域广泛应用, 减小氟橡胶摩擦因数和磨耗量不但能够延长其密封制品使用寿命, 还能够提高生产效率。氟橡胶分子链柔顺性、玻璃化温度、相对分子质量及其分布等均影响氟橡胶摩擦性能; 采用橡塑共混、橡胶并用、填充减磨填料和对氟橡胶基材进行表面化学处理等方法可以改善氟橡胶摩擦性能; 深入研究氟橡胶减磨和降摩作用机理、研究氟橡胶与对偶间摩擦物理和化学效应以及两种效应之间的关系、发展绿色环保减磨填料和自润滑减磨填料等是今后氟橡胶摩擦性能的研究重点和方向。

关键词: 氟橡胶; 摩擦性能; 橡塑共混; 橡胶并用; 填料; 表面处理

中图分类号: TQ333.93

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2021)05-0385-08

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2021.05.0385



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

氟橡胶是一种性能优异的合成高分子弹性体, 其主链或侧链的碳原子上连接有氟原子。氟原子的存在, 赋予了氟橡胶优异的耐热性能、抗氧化性能、耐油性能和耐腐蚀性能等, 使得氟橡胶在航空航天、机械、石油、汽车和军事等众多领域广泛应用, 成为现代工业尤其是高技术领域不可或缺的重要材料^[1-5]。氟橡胶制品可在高温、高压以及油类和强腐蚀介质存在的苛刻环境中使用。氟橡胶密封制品的耐磨性能直接影响其使用寿命, 如氟橡胶浮动油封O形密封圈在实际运行过程中与金属环间易发生干摩擦或进入砂粒, 加速橡胶磨损, 造成密封失效, 发生漏油现象, 影响设备的工作效率^[6]; 大型盾构机主驱动轴氟橡胶密封圈在主驱动轴高速转动时, 其一方面要承受转动产生的热量和摩擦转矩, 另一方面工作环境中沙土、石子、水、油等也会加速橡胶磨损, 导致密封失效, 从而降低设备生产效率。因此氟橡胶密封制品对使用环境适应性良好才能保证密封可靠性和安全性。

本文从橡胶摩擦力、摩擦因数和磨耗量的基

本概念入手, 并依据氟橡胶分子结构, 包括分子链柔顺性、相对分子质量及其分布, 概述影响氟橡胶摩擦性能的因素; 同时, 通过分析氟橡胶在不同工况下摩擦性能的研究进展, 提出未来改善氟橡胶耐磨性能的研究思路 and 方向。

1 橡胶摩擦性能的基本概念

1.1 摩擦力

橡胶制品在运动过程中与接触面会产生摩擦作用, 包括粘附摩擦作用和滞后(粘弹)摩擦作用。滞后摩擦是指粗糙接触面导致橡胶发生应变, 橡胶内部分子链在应力-应变作用下发生的能量损耗。橡胶在摩擦过程中所受的摩擦力(F)可表示为^[7]

$$F = F_a + F_h \quad (1)$$

式中, F_a 为粘附摩擦力, F_h 为滞后摩擦力。

1.2 摩擦因数

摩擦因数可分为动摩擦因数和静摩擦因数, 其与接触面积和滑动速度无关, 通常动摩擦因数略小于静摩擦因数。根据阿蒙顿-库仑定律, 可以得出摩擦因数(μ)为^[7]

作者简介: 季美琴(1979—), 女, 江苏如皋人, 北京橡胶工业研究设计院有限公司工程师, 博士, 主要从事新型橡胶制品的研制工作。

E-mail: 103524679@qq.com

引用本文: 季美琴, 张晓莲, 张焕, 等. 氟橡胶摩擦性能的研究进展[J]. 橡胶工业, 2021, 68(5): 385-392.

Citation: JI Meiqin, ZHANG Xiaolian, ZHANG Huan, et al. Research progress on friction properties of fluoro rubber[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(5): 385-392.

$$\mu = F/F_w \quad (2)$$

式中, F_w 为摩擦表面所受正压力。

系统持续运动时所受摩擦力与正压力的比值为动摩擦因数;系统从静止状态进入运动状态时所需摩擦力与正压力的比值为静摩擦因数,也称为最大静摩擦因数。橡胶制品运动时摩擦现象非常复杂,同时存在粘附摩擦和滞后摩擦。

1.3 磨耗

橡胶磨耗是指橡胶摩擦面上产生物质损耗,从而使得橡胶(制品)质量和尺寸发生变化,这是在摩擦过程中橡胶受到热化学和电化学等化学作用以及摩擦力等机械作用而导致的。橡胶磨耗成因复杂,其磨耗形态可分为图纹磨耗、起卷磨耗、粘附磨耗、降解磨耗、磨粒磨耗、油污磨耗及疲劳磨耗等类型。橡胶磨耗受诸多因素影响,不仅与摩擦磨损条件密切相关,而且与橡胶分子结构、性能及形貌有着密切的关系,分子结构及性能不同,磨耗机理就不相同,由此引起的磨耗相差很大^[8]。当橡胶交联点较多即交联密度较大时,模量较大,此时交联键可以有效地分散橡胶分子链所受应力,减少橡胶分子链因机械力引发的断裂,因而耐磨性能较好;当橡胶交联密度较小时,模量较小,粘弹性参数较大,摩擦力较大,磨耗随之较大,耐磨性能较差。不同交联密度的橡胶交联结构如图1所示^[9-10]。

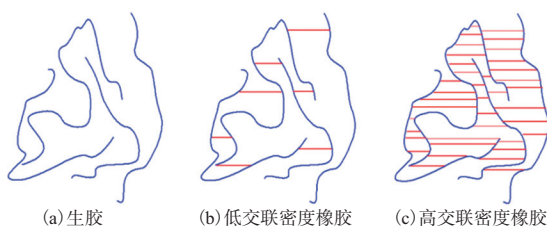


图1 不同交联密度橡胶的交联结构

Fig.1 Crosslinking structures of rubber with different crosslinking densities

此外,外部环境因素(包括摩擦面性质、摩擦载荷、摩擦速度、环境温度和摩擦环境等)对橡胶磨耗也有重要影响。

2 氟橡胶摩擦性能的影响因素

影响橡胶材料性能的最根本因素是橡胶分子链结构,分子链结构不同,橡胶材料性能差异较大。按照分子主链结构组成,氟橡胶可分为3种类

型:目前最常用且产量最高的烯烃类氟橡胶、性能优异的亚硝基类氟橡胶以及其他类型氟橡胶。烯烃类氟橡胶研发最早且应用广泛,其常用品种如氟橡胶23为偏氟乙烯和三氟氯乙烯共聚物,氟橡胶26为偏氟乙烯和六氟丙烯共聚物,氟橡胶246为偏氟乙烯、四氟乙烯和六氟丙烯共聚物等。由于氟原子的引入,氟橡胶极性较强,共价半径约为碳原子半径的1/2, C—F键键能大于C—C键键能,导致分子链上的单键内旋转受到很强的阻力,柔顺性变差。分子链柔顺性好的橡胶具有较好的耐磨性能,因此氟原子越多的氟橡胶柔顺性越差,耐磨性能越差。为了增强氟橡胶的柔顺性,通常对其分子主链进行改性,引入醚键。

玻璃化温度(T_g)是高聚物从玻璃态转为高弹态的温度,是高聚物使用的下限温度。橡胶分子链柔顺性好, T_g 低,耐磨性能好。氟橡胶的 T_g 随氟含量的增大而提高,要降低氟橡胶的 T_g ,首先要使氟橡胶分子主链柔顺性变好^[11]。丁基橡胶和乙丙橡胶的 T_g 分别为 -70 和 -60 °C,而通用型氟橡胶由于分子结构的影响, T_g 都比较高,如氟橡胶26的 T_g 约为 -17 °C,氟橡胶23的 T_g 约为 0 °C,故氟橡胶不仅耐寒性能差,耐磨性能也有待提高。

相对分子质量及其分布是橡胶的基本结构参数,是表征橡胶性能的指数,橡胶的许多性能,如拉伸强度、冲击强度、弹性和耐磨性能等均与相对分子质量及其分布有关,有关氟橡胶相对分子质量及其分布与摩擦性能关系的研究并不多见。

3 氟橡胶复合材料摩擦性能的研究进展

和其他热固性弹性体一样,氟橡胶硫化交联后才能表现出优异的性能。模量和交联密度是影响氟橡胶摩擦性能的两个重要参数。氟橡胶的耐磨性能随着交联密度的增大有一个最佳值。由于生产工艺等因素,氟橡胶价格比较高,为了在降低成本的同时生产出性能更加优异的密封制品,常将氟橡胶与其他一种或几种橡胶或塑料并用或共混并填充不同填料以制备氟橡胶复合材料。

3.1 主体材料对氟橡胶复合材料耐磨性能的影响

3.1.1 橡塑共混体系

为了调控橡胶复合材料的硬度和弹性,通常

利用塑料微粒的刚性与橡胶的弹性的互补作用,即具有自润滑的塑料微粒能够使复合材料兼具低生热和抗蠕变性能,从而提高橡胶复合材料的耐磨性能。为了满足氟橡胶用于动密封组件时高转速和高承载的工况要求,通常使用塑料微粒,如超高相对分子质量聚乙烯(UHMWPE)、聚四氟乙烯和聚酰胺等微粒与其并用。当硫化温度达到150℃以上时,塑料微粒在橡胶基体中部分熔融,从而使塑料微粒与橡胶基体之间的界面粘合强度增大。

闫普选等^[12]使用UHMWPE微粒和氟橡胶共混,制备UHMWPE微粒/氟橡胶复合材料,探究不同UHMWPE微粒用量下复合材料的摩擦性能和磨损性能。试验所用的面面摩擦形式如图2所示,复合材料试样与金属对偶面之间的摩擦率按公式(3)计算:

$$W_s = \Delta m / (\rho \cdot F_N \cdot L) \quad (3)$$

式中: W_s 为摩擦率, $\text{mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$; Δm 为摩擦前后试样质量差, g; ρ 为试样密度, $\text{g} \cdot \text{mm}^{-3}$; F_N 为施加在试样上的正压力, N; L 为试样的总摩擦行程, m。

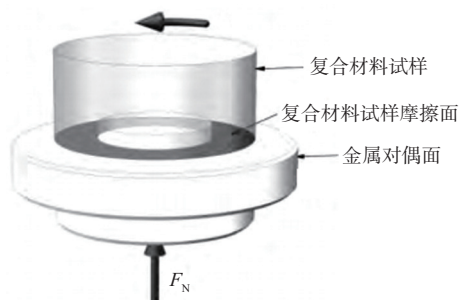


图2 面面摩擦形式示意

Fig. 2 Surface to surface friction form

研究发现,复合材料的硬度随着UHMWPE微粒用量的增大而增大,拉伸强度则下降。这是因为在硫化温度下,UHMWPE微粒表面熔化,由于尺寸效应产生的体缺陷,氟橡胶基体与UHMWPE微粒之间界面强度增大。在干摩擦条件下,随着UHMWPE微粒用量的增大,复合材料的摩擦因数先增大后减小。UHMWPE微粒用量为5份时,UHMWPE微粒硬度比氟橡胶基体高,复合材料的硬度较低,当载荷相同时,由于微粒的承载作用,复合材料的实际接触面积相对较小,其发生滚动摩擦。与刚性对偶面摩擦,当复合材料真实

的摩擦接触面积较大时,由于摩擦历程的波动非常剧烈,会导致复合材料失效。当UHMWPE微粒用量增大为10份,复合材料由于体缺陷明显,UHMWPE微粒更容易从摩擦面剥离,从而增大复合材料的接触面积,表现为粘附摩擦,形成转移膜,使得摩擦平稳期的复合材料摩擦因数较小;继续增大UHMWPE微粒用量至15份,复合材料的实际接触面积进一步增大,滑动摩擦力增大,摩擦因数随之增大,单位时间内UHMWPE微粒从复合材料表面剥离数目增大,复合材料的磨损率增大^[13]。

朱立新等^[14]使用有“塑料之王”之称的聚四氟乙烯有机粒子与氟橡胶26共混,研究了复合材料的耐磨性能及降摩机理。聚四氟乙烯的摩擦因数很小,这是因为聚四氟乙烯的内聚能小,分子间结合力弱,分子易被拉出晶区,当其与其他物体相互对磨时,聚四氟乙烯分子转移到对偶面上形成转移薄膜,此时,摩擦行为发生在聚四氟乙烯基体与转移膜之间。聚四氟乙烯粒子与氟橡胶的相容性较好,可以均匀地分散于氟橡胶中,从而提高了复合材料的耐磨性能。由于聚四氟乙烯粒子容易脱落,随着聚四氟乙烯用量的增大,复合材料的阿克隆磨耗量先减小后增大。试验结果显示,聚四氟乙烯粒子用量为5份时,复合材料的阿克隆磨耗量和摩擦因数最小,综合性能最优。

3.1.2 橡胶并用

两种或几种不同的橡胶并用往往可以提高复合材料性能和降低其制品成本^[15]。为了提高氟橡胶耐磨性能和耐低温性能,武卫莉等^[16]将硅橡胶与氟橡胶并用,并分别以偶联剂KH550和KH590改性的碳纤维为增强相,制备了碳纤维/硅橡胶/氟橡胶复合材料。研究结果表明,硅橡胶/氟橡胶复合材料的耐磨性能较差,加入偶联剂改性碳纤维后复合材料的耐磨性能变优。这是由于硅橡胶/氟橡胶复合材料的粘度小于氟橡胶,加入刚性的改性碳纤维与并用胶发生交联反应,复合材料相容性更好,耐磨性能提高,磨耗量减小。复合材料混炼时,混炼胶与辊筒的实际接触面积与其表面粗糙度有关,混炼胶表面越粗糙,接触面积越小,单位面积上的压力越高,粗糙突起的部分越易被磨平而过渡到稳定磨损阶段。加入偶联剂后复合材料(硫化胶)表面粗糙度降低,磨耗量减小,耐

磨性能得到改善。

偶联剂改性碳纤维/硅橡胶/氟橡胶复合材料原子力显微镜照片如图3所示,碳纤维/硅橡胶/氟橡胶复合材料的平均粗糙度为31.2 nm,偶联剂

KH550改性碳纤维/硅橡胶/氟橡胶复合材料和偶联剂KH590改性碳纤维/硅橡胶/氟橡胶复合材料的平均粗糙度分别为23.1和13.6 nm,这表明偶联剂KH590改性效果较偶联剂KH550更好。

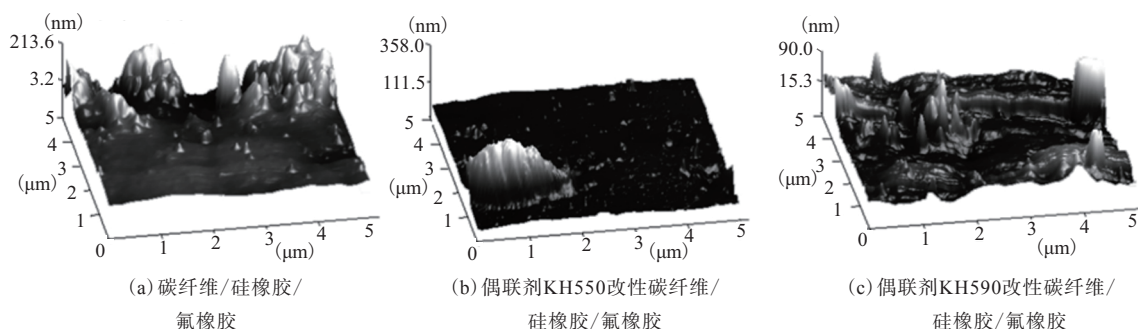


图3 偶联剂改性碳纤维/硅橡胶/氟橡胶复合材料原子力显微镜照片
Fig. 3 AFM photos of coupling agent modified carbon fiber/silicone rubber/fluoro rubber composites

3.2 填料对氟橡胶复合材料耐磨性能的影响

3.2.1 传统补强填料(炭黑和白炭黑)

炭黑具有很强的吸附性能,其粒径小和比表面积大,与橡胶分子链之间的结合力强,对橡胶材料起补强作用,是橡胶最常用的补强填料。然而,当橡胶中炭黑用量较大时,由于范德华力作用,炭黑粒子极易团聚形成聚集体,从而极大影响其补强作用。炭黑的形态、种类、界面性质及分散性均会影响炭黑/氟橡胶复合材料的耐磨性能。

白炭黑也是橡胶常用补强填料,由于白炭黑粒子表面存在硅羟基活性基团,因此其在橡胶基体中易发生团聚,进而影响橡胶各项性能。为增大白炭黑/氟橡胶复合材料的交联密度和模量,必须解决白炭黑在氟橡胶基体中分散性问题,如果白炭黑在氟橡胶基体中分散性好,相界面结合就好,复合材料的交联密度和模量就大,耐磨性能就好。

传统填料/氟橡胶复合材料不同工况下的摩擦性能研究进展简介如下。

3.2.1.1 高温磨粒条件下摩擦性能

随着国内外深钻技术的提高以及对能源需求的增大,钻井深度逐渐提高,从1 000到7 000 m不等^[17],有时井下温度会超过200 ℃。在高温环境下,井下设备配件的性能降低,其中包括氟橡胶密封制品。当氟橡胶密封制品在高温环境中工作一定时间后会发生材料降解^[18],进而产生裂纹^[19],导致其结构改变,密封性能下降^[20-22]。

密封界面中存在磨粒也会影响橡胶密封制品的密封性能^[23]。磨粒的两种运动形式分别是开槽摩擦和滚动摩擦^[24],开槽摩擦由磨粒在摩擦面上划过形成,滚动摩擦由磨粒在摩擦界面中滚动形成。对氟橡胶密封制品密封性能产生重要影响的因素有高温和磨粒两种^[25],高温能改变氟橡胶密封制品的结构和力学性能,而密封界面产生的磨痕则是由磨粒运动形成。

冯颖亮等^[26-27]模拟井下氟橡胶密封制品工作环境,在高温磨粒条件下研究氟橡胶摩擦磨损行为和机理,氟橡胶试样经过不同温度处理后在三体摩擦时的摩擦因数曲线如图4所示。从图4可以看出:试样的摩擦因数都经历了两个阶段,上升阶段(I阶段)和平稳阶段(II阶段);随着试样处理

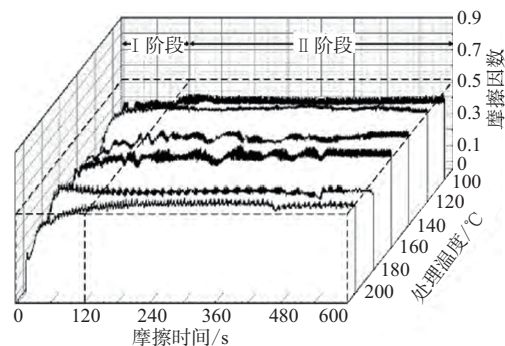


图4 不同温度处理氟橡胶试样在三体摩擦时的摩擦因数曲线

Fig. 4 Friction coefficient curves of fluoro rubber specimens with different temperature treatments under three-body friction

温度的升高,磨粒在摩擦过程中发生不同程度的破裂,摩擦因数波动幅度减小。在高温作用下,磨粒在摩擦界面的运动形式发生改变,试样的硬度等性能发生变化,橡胶表面的主磨痕由划痕状转变为凹坑状。

3.2.1.2 干摩擦条件下摩擦性能

橡胶磨损失效问题一直是各个应用领域关心的问题,如橡胶/金属配副密封件中,螺杆泵刚开始运转时,橡胶定子与金属转子之间由于过盈配合发生干摩擦,橡胶定子后续运转时密封性能会因为干摩擦而下降。

王哲等^[28]为橡胶/金属配副密封件的磨损研究提供了理论基础数据。通过对氟橡胶及丁腈橡胶与金属配副在干摩擦条件下的摩擦磨损行为进行研究发现:当转速较小时,氟橡胶和丁腈橡胶均以磨粒磨损(微切削)为主,两种橡胶磨粒磨损机理相似,主要物理现象变化发展过程为宏观分层剥落;当转速较大时,丁腈橡胶磨痕表面出现胶合现象,表现为粘附磨损,橡胶/金属配副接触面发生了粘合转移,在钢环表面形成转移膜;氟橡胶的耐磨性能优于丁腈橡胶。在干摩擦过程中,两种橡胶分子链断裂形成大分子自由基,并且异构化发生氧化反应。

3.2.1.3 原油润滑条件下摩擦性能

在螺杆泵的运转初期,橡胶定子与金属转子之间不可避免地发生干摩擦,在螺杆泵正常运行阶段,橡胶的磨损行为直接影响螺杆泵的使用寿命,摩擦形式由于原油介质渗入橡胶与金属配副中,变为流体润滑。

王哲等^[29]研究了原油介质中丁腈橡胶和氟橡胶的磨损性能,发现在一定载荷下,丁腈橡胶摩擦因数随着转速的增大先增大后略有减小;氟橡胶摩擦因数随着转速的增大呈线性增大,氟橡胶的磨耗量略小。丁腈橡胶及氟橡胶在低转速下磨痕明显,均以疲劳磨损为主,循环应力引起的裂纹萌生和扩展造成了磨痕。

吕晓仁等^[30]对于干摩擦和原油润滑条件下丁腈橡胶和氟橡胶的磨损行为进行对比研究,结果表明,原油润滑下,丁腈橡胶的磨耗量由于剪切力和摩擦热的降低而小于氟橡胶。在干摩擦高载

荷下,丁腈橡胶由于摩擦生热导致硬度降低,发生粘附磨损,磨耗量大幅增大且远大于氟橡胶;在低载荷条件下,丁腈橡胶的磨耗量比氟橡胶略小。

3.2.1.4 低压气体密封微动摩擦性能

在干气密封设备中,端面密封气膜的稳定性会影响O形密封圈的密封性能,这是由于O形密封圈轴向振动产生微动摩擦力,使得密封端面的闭合力产生波动,当密封压力较低时,密封端面开启力变低^[31]。随着干气密封向反应釜等低压低速装备的扩展应用,辅助O形橡胶密封圈的摩擦特性引起人们的重视。

朱启惠等^[32]分析了O形密封圈处于低压密封条件下微动时的摩擦特性,研究了影响摩擦力的因素,包括密封压力、压缩率、循环次数以及位移与摩擦力的关系曲线,发现微动状态下O形密封圈粘滞特性明显,位移与摩擦力成线性关系,摩擦力随着位移的增大而升高。在低压微动条件下,随着循环次数的增加,O形密封圈的摩擦力逐渐变低并趋向平稳,密封压力和压缩率对摩擦力影响明显。

3.2.2 绿色环保填料

橡胶工业使用最多的填料是炭黑和白炭黑,然而,生产过程中使用炭黑会严重危害工人的健康,也会对空气造成严重污染。同样,三废污染问题在白炭黑生产中一直存在。因此,寻找可替代的绿色环保填料一直是科研工作者追求的目标。硅藻土是一种绿色环保的新型填料^[33],结构成分与白炭黑类似,化学稳定性强,耐磨耐腐蚀。武卫莉等^[34]分别采用改性硅藻土填充氟橡胶、丙烯酸酯橡胶、三元乙丙橡胶、天然橡胶以及氯丁橡胶制备复合材料,研究改性硅藻土对橡胶分子结构及热稳定性的影响。研究表明:改性硅藻土对上述橡胶均有增强作用,与橡胶相容性较好,其中对氟橡胶改性效果最明显;与白炭黑相比,改性硅藻土填充氟橡胶的力学性能明显提高,耐磨性能提高30%;改性硅藻土能够改善氟橡胶和三元乙丙橡胶的耐热性能。

3.2.3 减磨润滑填料

添加自润滑性的填料可减小橡胶表面的摩擦因数,降低生热。其作用机理为润滑剂从橡胶

中喷出时,橡胶表面形成的润滑膜产生自润滑效果^[35-36]。石墨与二硫化钼、二硫化钨、二硒化钨都是性能优良的固体润滑材料,石墨是片层结构补强填料,二硫化钼、二硫化钨和二硒化钨都是无机刚性粒子,在非常苛刻,如高温、低温、高转速、高负荷及化学腐蚀等工况下具有优异的润滑性。

方晓波等^[6]探讨了石墨和二硫化钼用量对氟橡胶复合材料摩擦磨损性能的影响,发现添加两种填料均可使氟橡胶复合材料的耐磨性能提高,其磨损机制为磨粒磨损和粘附磨损;复合材料的摩擦系数和磨耗量随着石墨和二硫化钼用量的增大先减小后增大;复合材料的耐磨性能在石墨和二硫化钼质量分数分别为0.03和0.05时最佳。

朱立新等^[14]研究了添加减磨填料,如聚四氟乙烯粒子、石墨及二硫化钼等对氟橡胶性能的影响。聚四氟乙烯粒子是一种塑料有机粒子,与氟橡胶相容性较好,大量加入只能起到增塑作用,减小氟橡胶的交联密度,少量加入有利于氟橡胶分子链之间的润滑或/和炭黑的分散。对比3种减磨填料,在氟橡胶中加入5份二硫化钼时,其压缩永久变形最小,耐磨性能最佳。

3.2.4 其他补强填料

采用不同维度的填料对橡胶进行改性是当今橡胶领域的研究方向,通常使用一维或二维填料代替传统零维度的炭黑或与炭黑并用改善橡胶性能。凹凸棒、海泡石和累托石等纤维状或层状硅酸盐作为一维纳米填料,多用于改善橡胶的物理性能。闫普选等^[37]采用酸改性纤维状海泡石,制备纤维状海泡石/氟橡胶复合材料,研究海泡石剥离前和剥离后的微观特性,分析纤维状海泡石用量不同的复合材料耐磨性能和力学性能。

此外,具有高刚度和强度的碳纳米管、中空玻璃微珠和石墨烯等填料,可直接提高橡胶耐磨性能,以这些填料与传统填料组合可协同改善氟橡胶摩擦行为,将进一步拓宽氟橡胶的应用范围。

4 表面化学处理对氟橡胶基材耐磨性能的影响

橡胶表面光滑平整和模量高,则耐磨性能好,如果表面不平整,那么突出部位在载荷和剪切力

作用下易产生应力集中而破坏、脱落,导致橡胶耐磨性能下降。为了改善橡胶耐磨性能,可以涂抹耐磨性能好的涂层,或者利用橡胶分子具有反应性的特殊官能团对橡胶表面进行化学改性。

陈旭明^[7]采用浸涂法将液相超声法制备的氟橡胶/层状二硫化钼涂层分散液涂覆在氟橡胶基材表面,有效地减小了氟橡胶基材的磨耗量和摩擦因数。常用于改善氟橡胶基材耐磨性能的二硫化钼是一种优良的减磨填料和固体润滑剂,但大量填充二硫化钼会破坏氟橡胶基材的物理性能,这种氟橡胶/二硫化钼分散液涂层对氟橡胶基材的物理性能没有影响,且二硫化钼用量小。直接涂覆法改善氟橡胶基材的耐磨性能简单而易操作。

5 结语

本文基于橡胶摩擦力、摩擦系数和磨耗量等基本概念,分析了氟橡胶分子结构,包括分子链柔顺性、相对分子质量及其分布对氟橡胶摩擦性能的影响;阐述了近年来氟橡胶摩擦性能的研究进展,从橡塑共混、橡胶并用、填充减磨填料和对氟橡胶基材进行表面化学处理等方面展开分析;讨论了高温磨粒、干摩擦和原油润滑等不同工况下氟橡胶的摩擦特性。

在实际应用中,氟橡胶的摩擦性能往往受多个因素同时或交替影响,而各因素之间又相互影响、相互制约、相互转化,增加了研究工作的难度。因此需要深入研究氟橡胶减磨和降摩作用机理、氟橡胶与对偶间摩擦物理和化学效应以及两种效应之间的关系等。此外,发展绿色环保减磨填料和自润滑减磨填料等将强力推进氟橡胶应用的可持续发展。

参考文献:

- [1] 刘岭梅. 氟橡胶的性能及应用概述[J]. 有机氟工业, 2001(2): 5-7.
LIU L M. Overview of performance and application of fluorine rubber[J]. Organo-Fluorine Industry, 2001(2): 5-7.
- [2] 姜滢, 台立民. 氟弹性体的分类及主要应用[J]. 辽宁工程技术大学学报: 自然科学版, 2008(S1): 230-232.
JIANG Y, TAI L M. Classification and main application of fluoroelastomers[J]. Journal of Liaoning Technical University (Natural Science Edition), 2008(S1): 230-232.
- [3] 陈巍. 橡胶材料在航空发动机上的应用[J]. 特种橡胶制品, 2014,

- 35(4):74-76.
CHEN W. Applications of rubber materials to aero engines[J]. Special Purpose Rubber Products, 2014, 35(4):74-76.
- [4] AMÉDURI B, BOUTEVIN B, KOSTOV G. Fluoroelastomers: synthesis, properties and applications[J]. Progress in Polymer Science, 2001, 26(1):105-187.
- [5] WEI J H, STEVEN J, QIU J J. Graphene oxide-integrated high-temperature durable fluoroelastomer for petroleum oil sealing[J]. Composites Science and Technology, 2014, 92(3):126-133.
- [6] 方晓波, 黄承亚, 朱立新. 石墨和二硫化钼填充氟橡胶的摩擦磨损特性研究[J]. 润滑与密封, 2008, 33(3):72-75.
FANG X B, HUANG C Y, ZHU L X. Study of the tribological behavior of fluoroelastomers filled with graphite and MoS₂[J]. Lubrication Engineering, 2008, 33(3):72-75.
- [7] 陈旭明. 降低氟橡胶表面摩擦和磨损的二硫化钼涂层的制备和性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
CHEN X M. Preparation and properties of molybdenum disulfide coating for reducing surface friction and wear of fluororubber[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.
- [8] 关跃. HNBR复合材料抗烧蚀机理及橡胶表面减磨改性研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2011.
GUAN Y. Studies on the ablation mechanisms of HNBR composites and surface modification of rubber to lower friction[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2011.
- [9] HAMED H, HOSSEIN A, DAVOOD M K. Reducing of heat loss of rubber compound using natural zeolite filler: effect of partially substitution of fillers on compound properties[J]. Iranian Polymer Journal, 2018, 27(8):555-561.
- [10] THAVAMANI P, BHOWMICK A K. Wear of natural-rubber and styrene-butadiene rubber vulcanizates at elevated-temperatures[J]. Journal of Materials Science, 1993, 28(5):1351-1359.
- [11] 陈明伟, 高前, 李孔标, 等. 氟橡胶低温脆化性能研究[J]. 橡胶工业, 2019, 66(6):435-439.
CHEN M W, GAO Q, LI K B, et al. Study on low temperature brittleness property of FKM[J]. China Rubber Industry, 2019, 66(6):435-439.
- [12] 闫普选, 张亮亮, 王玉峰, 等. 超高分子量聚乙烯微粉改性氟橡胶复合材料的摩擦磨损性能研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(2):120-122.
YAN P X, ZHANG L L, WANG Y F, et al. Study on friction wear of fluororubber modified with ultra-high molecular weight polyethylene[J]. New Chemical Materials, 2016, 44(2):120-122.
- [13] 吕仁国, 李同生, 刘旭军. 橡胶摩擦磨损特性的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(5):12-15.
LYU R G, LI T S, LIU X J. Advances in study on friction-wear of rubbers[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2002, 18(5):12-15.
- [14] 朱立新, 林城, 贾德民. 减磨填料对氟橡胶耐磨性能的影响[J]. 橡胶工业, 2010, 57(2):106-109.
ZHU L X, LIN C, JIA D M. The effect of antifriction filler on the wear resistance of fluororubber[J]. China Rubber Industry, 2010, 57(2):106-109.
- [15] HONG H L, AMIT D, SVEN W, et al. Self-healing properties of carbon nanotube filled natural rubber/bromobutyl rubber blends[J]. Express Polymer Letters, 2017, 11(3):230-242.
- [16] 武卫莉, 丛松岩. 硅烷偶联剂改性碳纤维/硅橡胶/氟橡胶复合材料耐磨性和热性能研究[J]. 高分子通报, 2018(7):82-87.
WU W L, CONG S Y. Wear resistance and thermal property of carbon fiber/silicone rubber/fluorine rubber composites treated with coupling agent[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2018(7):82-87.
- [17] MA F, SUN Z, SUN Z, et al. Temperature measurement used for 4000-m depth drilling and geothermal characteristics in Jiaodong Peninsula, China[J]. Environmental Earth Sciences, 2017, 76(21):728.
- [18] KADER M A, BHOWMICK A K. Thermal ageing, degradation and swelling of acrylate rubber, fluororubber and their blends containing polyfunctional acrylates[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 79(2):283-295.
- [19] RUELLAN B, CAM J, JEANNEAU I, et al. Fatigue of natural rubber under different temperatures[J]. International Journal of Fatigue, 2019, 124:544-557.
- [20] ILENG A, SKALLERUD B H, CLAUSEN A H. Tension behavior of HNBR and FKM elastomers for a wide range of temperatures[J]. Polymer Testing, 2016, 49:128-136.
- [21] ASHRAFIZADEH H, MERTINY P, MCDONALD A. Evaluation of the effect of temperature on mechanical properties and wear resistance of polyurethane elastomers[J]. Wear, 2016, 368/369:26-38.
- [22] 张作鑫, 李旭, 邓涛. 热预处理时间对EPDM/FKM性能影响及共混胶老化过程中交联密度变化的研究[J]. 橡塑技术与装备, 2017, 43(17):5-9.
ZHANG Z X, LI X, DENG T. Effects of heat pretreatment time on EPDM/FKM performance and crosslinking density change of blended rubber in aging process[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2017, 43(17):5-9.
- [23] LEONARDO I F, EZEQUIEL A, CESAR S L R, et al. Micro-scale abrasive wear of some sealing elastomers[J]. Wear, 2017, 376/377:1347-1355.
- [24] RONALDO C C. Effect of sliding distance on abrasive wear modes transition[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2015, 4(2):144-150.
- [25] DONG C L, YUAN C Q, BAI X Q, et al. Tribological properties of aged nitrile butadiene rubber under dry sliding conditions[J]. Wear, 2015, 322-323:226-237.
- [26] 冯颖亮, 周琴, 秦坤, 等. 高温磨粒条件下氟橡胶圈摩擦磨损机理研究[J]. 探矿工程(岩土钻掘工程), 2018, 45(10):190-194.
FENG Y L, ZHOU Q, QIN K, et al. Study on friction and wear mechanism of fluoro rubber ring under high temperature abrasive condition[J]. Exploration Engineering (Rock & Soil Drilling and

- Tunneling), 2018, 45 (10) : 190–194.
- [27] 冯颖亮, 周琴, 张凯, 等. 高温磨粒条件下氟橡胶圈摩擦特性研究[J]. 润滑与密封, 2019, 44 (8) : 13–22.
- FENG Y L, ZHOU Q, ZHANG K, et al. Friction characteristics of fluorine rubber ring under high temperature abrasive condition[J]. Lubrication Engineering, 2019, 44 (8) : 13–22.
- [28] 王哲, 王世杰, 王爽, 等. 干摩擦条件下丁腈橡胶和氟橡胶摩擦磨损行为研究[J]. 橡胶工业, 2015, 62 (7) : 394–398.
- WANG Z, WANG S J, WANG S, et al. Study on friction and wear behavior of NBR and FKM under dry sliding[J]. China Rubber Industry, 2015, 62 (7) : 394–398.
- [29] 王哲, 王世杰, 吕晓仁, 等. 原油介质中丁腈橡胶与氟橡胶的磨损性能[J]. 合成橡胶工业, 2014, 37 (3) : 208–211.
- WANG Z, WANG S J, LYU X R, et al. Wear performance of nitrile rubber and fluororubber in natural medium of crude oil[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2014, 37 (3) : 208–211.
- [30] 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.
- LYU X R, WANG S J, SUN H. Wear behavior of nitrile butadiene rubber and fluororubber under dry sliding and base oil lubricating[J]. Lubrication Engineering, 2011, 36 (8) : 63–66.
- [31] BAI S X, PENG X D, BAI L Q. Experimental investigation of an inclined ellipse dimpled gas face seal[J]. Tribology Transactions, 2012, 55: 512–517.
- [32] 朱启惠, 白少先. 氟橡胶O形圈低压气体密封微动摩擦特性试验[J]. 摩擦学学报, 2015, 35 (5) : 646–650.
- ZHU Q H, BAI S X. Experiment of frictional characteristics of fretting fluorine rubber O-rings at low gas seal pressure[J]. Tribology, 2015, 35 (5) : 646–650.
- [33] BARTON I, MATEJEC V, MRAZEK J, et al. Properties of silica and silica–titania layers fabricated from silica sols containing fumed silica[J]. Optical Mater, 2018, 77 (3) : 187–197.
- [34] 武卫莉, 丛松岩. 改性硅藻土/橡胶复合材料的结构与性能[J]. 高分子通报, 2019 (8) : 35–40.
- WU W L, CONG S Y. Structure and properties of modified diatomite/rubber composites[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2019 (8) : 35–40.
- [35] 朱闰平, 王刚, 唐先贺, 等. 润滑剂对自润滑橡胶制品性能的影响[J]. 橡胶工业, 2005, 52 (11) : 670–673.
- ZHU R P, WANG G, TANG X H, et al. Effect of lubricant on properties of self-lubricated rubber articles[J]. China Rubber Industry, 2005, 52 (11) : 670–673.
- [36] 王毓民, 王恒. 润滑材料与润滑技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 439–443.
- WANG Y M, WANG H. Lubricating materials and lubricating technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 439–443.
- [37] 闫普选, 栗英亮, 王玉峰, 等. 纤维状海泡石改性氟橡胶复合材料的耐磨性能研究[J]. 橡胶工业, 2014, 61 (1) : 18–21.
- YAN P X, LI Y L, WANG Y F, et al. Study on abrasion resistance of fluororubber composite modified by fibrous sepiolite[J]. China Rubber Industry, 2014, 61 (1) : 18–21.

收稿日期: 2020–12–02

Research Progress on Friction Properties of Fluoro Rubber

JI Meiqin¹, ZHANG Xiaolian², ZHANG Huan¹, SUN Zongxue¹, ZHANG Xingdong¹, CAI Qing¹

(1. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd, Beijing 100143, China; 2. Marine Chemical Research Institute Co., Ltd, Qingdao 266071, China)

Abstract: Fluoro rubber has excellent chemical resistance and high temperature resistance. It is widely used in aerospace, machinery, petroleum, automotive and military industries. Reducing the friction factor and abrasion of fluoro rubber can not only extend the service life of its sealing products, but also improve production efficiency. The molecular chain flexibility, glass transition temperature, relative molecular mass and its distribution of fluoro rubber all affect the friction performance. The friction performance of fluoro rubber can be improved by adopting methods such as rubber/plastic blending, rubber blending, filling with wear-resistant filler and surface chemical treatment of fluoro rubber substrate. In-depth study of reducing wear and friction mechanism of fluoro rubber, research on the physical and chemical effects of friction between fluororubber and its counterpart and the relationship between the two effects, and the development of green and environmentally friendly anti-friction fillers and self-lubricating anti-friction fillers are the focus and direction of future research on the friction performance of fluoro rubber.

Key words: fluoro rubber; friction property; rubber/plastic blending; rubber blending; filler; surface treatment