

# 橡胶制品表面卤化改性

柳长贵 沈聿苓 刘月华

## 一、前言

橡胶已广泛用于飞机气压、液压、滑油和燃油系统的活动密封,如油封、衬套和各种不同截面的封严圈。橡胶密封件在工作中除要求能密封住介质外,还必须有足够的使用寿命,才能与整机的工作寿命相适应。飞机液压、气压等系统的某些活动密封件还必须要有较低的静态、动态摩擦系数,高耐磨性,才能满足飞机灵敏性、稳定性的要求。此外,飞机在高温、高速等苛刻条件下飞行,对橡胶密封件的要求也越来越高。密封件已是决定许多飞机、发动机及辅机寿命的关键因素之一。无论是新机设计及其一次性配套,还是老机种延寿,都必须考虑提高橡胶活动密封件的工作能力。

目前,用于飞机及其它产业机械密封系统的橡胶材料主要是不饱和碳链橡胶(如丁腈橡胶、天然橡胶等),从其近程结构来看,分子主链上都具有非共轭不饱和和双键结构。由于密封件在工作过程中,其摩擦副接触区温度远远高于系统温度,这些双键的存在,便成为热氧化进攻的“弱点”,加速橡胶表层的劣化并向内部扩展。对于同一种硫化橡胶,随其大分子链上双键含量的增多,链的柔顺性也增强,使橡胶与金属的接触面积增大,因而增加了接触表面摩擦作用键的数量,摩擦系数升高。在静态条件下,摩擦力 $F_f$ 正比于密封件的最大接触应力 $F_1$ , $F_1$ 又与橡胶的弹性模量 $E$ 有关。以O形圈为例,它们之间的关系可表示为<sup>[1]</sup>:

$$F_f \propto E (C_1 \varepsilon^{\frac{1}{2}} + C_2 \varepsilon^5) \quad (1)$$

式中 $C_1$ 、 $C_2$ 为常数, $\varepsilon$ 为压缩率。而

$$E = \frac{3\rho R}{Mc} T \quad (2)$$

对于一定材料的橡胶,其 $E$ 只随环境温度 $T$ 变化,因此接触区温度升高会导致摩擦力增大。此外,当系统的工作压力和转速一定时,接触区升温 $\Delta T$ 与摩擦系数 $\mu$ 的关系可表示为<sup>[2]</sup>:

$$\Delta T = k\mu^{0.9} \quad (3)$$

式中 $k$ 为比例常数。摩擦表面这种恶性循环的结果,加剧橡胶的热破损和疲劳破损,缩短了使用寿命。

## 二、卤化改性实施及工艺特点

为了提高密封件的工作效能,除改进密封件结构形式及研制新型橡胶材料外,橡胶制品表面改性,改进表层性能同样可达到一定预期效果。

橡胶制品表面改性有物理和化学两种形式,如包复氟塑料、喷涂自润滑性涂层、热处理、能照射等。本文根据国外近几年来的发展情况和我们的实验,对卤化改性作一简介。

### 1. 卤化改性处理

卤化改性就是用氟、氯、溴、碘的金属卤化物、互卤化物和气体等处理橡胶制品。通过控制浓度、时间、温度等因素,使橡胶表面发生氧化、加成反应,形成约几微米至几十微米厚的表面改性结构层,使橡胶本体仍基本保持原有的高弹性能,而摩擦系数成倍下降,耐磨耗性能大幅度提高。

(1) 氟化 氟化是把经表面除油清洗后的橡胶件保持在氟化反应器内,将液态金属氟化物在气化器内气化成气体,或直接用氟气,然后用惰性气体(氩、氦、氮气等)作为载气

(在抗氧化的橡胶表面进行氟化时,也可用空气作为载气),将氟气稀释成一定浓度的处理气体,在常温~100℃下把处理气体以每小时某一倍容量的交换比通入氟化反应器,经一定时间后,取出已氟化的橡胶制品先后用碱金属碳酸盐水溶液和水清洗、干燥。表面就能得到一定厚度的氟化层。氟化反应装置原理如图1所示。

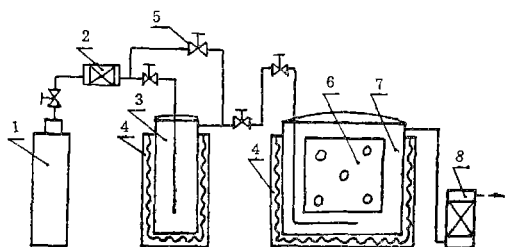


图1 氟化反应装置原理图

1-载气瓶; 2-干燥器; 3-气化器; 4-加热套;  
5-阀门; 6-贮样器; 7-氟化器; 8-净化器。

(2) 氯化 氯化处理目前大多采用氯化物、氯卤化物、氯代异氰酸和次氯酸盐等溶液进行浸渍或涂刷处理。我们用氯卤互化物进行了橡胶表面的浸渍处理。先将橡胶制品用对橡胶无害的溶剂清洗表面,至无可见污迹(油迹)为止,在室温下晾干或用热风风干。然后放入含有处理剂的处理溶液中,浸渍一定时间后,迅速取出放入水中清洗至表面洁净为止。

(3) 溴化和碘化处理 溴化和碘化的处理方法基本相同。溴化处理是将溴的碱金属盐或溴的碱土金属盐,与过硫酸物配成一定浓度的混合水溶液,静置后放入表面已清洗过的橡胶件进行浸渍,经一定时间后达到处理要求,再取出水洗、晾干或热风风干。碘化则是将碘溶于碘金属盐的水溶液中,再在该溶液中加入过硫酸物组成一定浓度的处理溶液,就可按溴化的方法对橡胶制品进行处理。

## 2. 卤化改性的工艺特点

从以上各卤化改性过程以及我们的实验结果,可以看出卤化处理有以下特点:

(1) 对橡胶制品形状无特殊要求。用包

复、涂复、能照射等方法进行橡胶表面改性时,对于一些特殊形状的制品,必须设计相应的工装夹具才能得到较为均一的表层性能,即使这样,废品率也比较高。卤化由于是让橡胶制品处于气相或液相中,任意表面与处理剂的接触几率都是均等的,因而无论什么形状的制品,表层结构的变化都是一致的。

(2) 处理层厚度容易控制。氟化层的厚度可通过控制处理气体的浓度、氟化时间、温度和气体交换比四因素来调节,为了得到较厚的氟化层,还可在氟化前将橡胶制品进行浸润处理,用这种方法还能使橡胶表面形成一层四氟乙烯类结构。氯化、溴化和碘化处理层的厚度通过溶液浓度、处理时间两因素来调节。

(3) 处理工艺稳定。所谓处理工艺稳定就是指用不同批号的溶液,按同一工艺参数不同时间处理同一批次的试样,其性能变化应在同一误差范围内,如我们用氯化处理溶液在10月份处理了一批丁腈橡胶试片(4#试验),一个月以后重新配制了同一浓度的溶液,按相同的工艺条件重复处理了一批丁腈橡胶试片(20#试验),其结果如表1所示。实验结果表明处理工艺比较稳定。

表1 氯化改性NBR表面的重复试验

性能 试验号	伸长率保持率(%)	磨损强度 ( $g \times 10^{-4}$ )	摩擦系数 变化率(%)
4*	94.8	8.0	0.38
20*	92.9	7.8	0.37

(4) 溶液有较稳定的贮存期。一般配制出来的溶液往往一次液相中进行卤化处理,溶液耗量很少,不能用完,反复使用过的溶液再进行橡胶表面改性是否有好的效果?分别作了氯化处理溶液未经停放(27#试验),处理后的剩余溶液保存4天(30#试验)、8天(31#试验)后再处理丁腈橡胶的试验,结果表明,除pH值稍有变化外,使用过的溶液仍具有较好的稳定性,实验结果如表2所示。

表 2 氯化处理溶液的贮存实验结果

试验号	pH	存放期 (天)	抗 张 度 kg/cm <sup>2</sup>	伸长率 %	摩擦 系数 $\mu$	磨损强度 (g $\times 10^{-4}$ )
27*	5	0	187.6	242.5	0.17	7
30*	3	4	185.0	233	0.25	5
31*	3	8	185.3	221.3	0.22	4

(5) 实验设备简单。氯化、溴化、碘化不需特殊设备,在一般的实验室条件下即可进行,对于少量的零件,在搪瓷或玻璃容器内就能完成处理过程。氟化装置也比较简单,主要设备气化器,氟化器可用铝或不锈钢容器。如果直接用氟气,还可以不用气化器。

(6) 环境污染小。氟化由于是在密闭条件下进行,因而对环境基本上没有污染,氟化反应后残留的处理气体通过净化器吸收,使排出的气体基本无害。溴化、碘化处理都是使用稳定的水溶液,而且都是在室温条件下进行,溶液不易挥发。氯化处理虽然使用有机溶剂,但由于也是在室温下进行,因而溶液的挥发速度比较缓慢。此外,处理时间通常有几分钟就足够了,如果在通风条件下进行处理,就可避免溶液挥发对环境的影响。

(7) 经济。根据我们的实验粗略估计,若用 300 毫升氯化处理溶液,可处理表面积为 0.5 平方米左右的橡胶件,相当于可处理内径为 60 毫米,截面直径为 4 毫米的 O 形圈 200 多个。由于处理工艺不存在能源消耗,无需专用设备,只需用清洗试片的溶剂和处理溶液,因而每个胶圈的价格变化不大。溴化和碘化处理则更为经济。氟化可能费用稍高,但总的来看仍是经济的。

### 三、表面卤化改性对橡胶性能及密封工作能力的贡献

#### 1. 表面卤化改性对橡胶性能的贡献

橡胶的大分子结构,经卤化后表面分子层发生结构变化,如在直链上的双键被打开,活

泼氢原子被取代,用溴化和碘化处理因使用的试剂能产生活性氧,还可导致分子链间的交联。根据不同的改性方法,分子链上会带有不同的基团,因而具有不同的表面性能。在所有卤化处理中,氟化的效果最佳,这是因为氟原子在所有元素中电负性最强,形成的碳氟键很稳定,此外氟原子极化率小,使分子间引力小。氟化对橡胶结构无选择性,即除加成反应外,它对伯氢和仲氢原子都有较强的取代能力,这是别的卤化反应所不及的。氯化改性的效果次之。四种卤化改性对摩擦和磨损性能的贡献按  $F > Cl > Br > I$  的次序排列。橡胶表面经卤化改性后,性能发生如下变化:

(1) 摩擦系数。在一定条件下,橡胶与金属的摩擦系数主要与橡胶的表面结构有关。在干摩擦条件下,未改性处理的橡胶的表面与金属密封表面之间的原子相互作用,使两表面紧密粘附,这就是摩擦系数大的实质。由于橡胶与金属的粘附力相当大,即使在有油润滑的条件下,随着密封件闲置时间的延长,最终可把大部分润滑油从接触区挤出,摩擦系数最终会达最大值,几乎等于无润滑密封圈的摩擦系数。卤化处理后,表面结构发生了变化,橡胶表面自由能降低,从而减小了吸附力,无疑可提高干摩擦时的摩擦系数。卤化还能使表面生成贮存润滑油的凹坑,不致发生润滑油从接触区挤出的情况,从而可进一步减小润滑条件下的摩擦系数。Юровский В.С. 等对丁腈 СКН-40 橡胶进行卤化处理所得到的摩擦系数  $\mu$  和磨损强度  $I$  的结果如表 3 所示<sup>[3]</sup>。对 5080 丁腈橡胶进行氯化 and 碘化处理后,其摩擦系数和磨损强度的变化如表 4 所示。

表 3 СКН-40 卤化处理后的  $\mu$  和  $I$  实验结果

性 能	未处理	氟化	氯化	溴化
摩擦系数 $\mu$	2.0	0.3	0.4	1.2
磨损强度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.5	0.4	0.4	0.8

表 4 5080丁腈橡胶卤化处理的  
 $\mu$ 和I实验结果

性 能	未处理	氯化 (一)	氯化 (二)	碘化 处理
摩擦系数 $\mu$	0.84	0.15	0.37	0.29
磨损强度 ( $\text{g} \times 10^{-4}$ )	21	6.5	7.8	7

(2) 耐磨性。一般用磨损前后的重量差来评定橡胶的耐磨性能(即磨损强度I)。由于摩擦系数的降低,改性后的橡胶制品耐磨性相应提高。此外象溴化和碘化改性后的表层橡胶在进行卤化加成同时,由于过二硫酸物的氧化作用,橡胶分子的可挠性发生变化,认为是产生了与原结构不同的致密网络结构表面层,使橡胶表面的摩擦阻抗和粘附力变小,提高了耐磨耗性。将氟化的密封件用于火车轮轴箱,当火车行驶25000公里时,其工作边缘磨损不大于0.1毫米,此后磨损实际上终止了,运行到250000公里后,磨损仍在同样水平上,未氟化的密封件则磨损达3毫米,已不能保证密

封性<sup>[4]</sup>。用SKODA摩擦磨损试验机对氯化 and 碘化的丁腈橡胶进行耐磨性试验,结果见表4,磨损后的表面状态如图2、3、4、5所示。它们分别表示表面未处理、氯化(一)、氯化(二)和碘化处理过的试样。从图片上明显看出,未经改性的橡胶表层已被破坏,而经过改性的表面只是摩擦轮边缘使橡胶磨出较深的沟槽,其接触部位仍基本保持原始状态。

(3) 常规性能 经表面改性的橡胶其常规性能如扯断强度、断裂伸长率、耐热性、耐油性、脆性温度等都会发生变化,但这种变化是比较小的,有些性能基本上看不出变化。对氯化改性丁腈橡胶作了如下性能试验,见表5。

## 2. 表面卤化改性对橡胶密封能力的贡献

由于表面改性使橡胶的摩擦和磨损性能得到了改善,无疑可提高密封件的工作能力。这里从接触区温度、径向密封力和改性橡胶与密封结构的配合三方面阐述卤化改性后的橡胶如何提高密封工作能力。

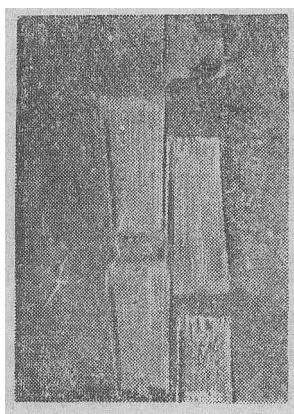


图 2 未经表面处理的、  
磨损状态

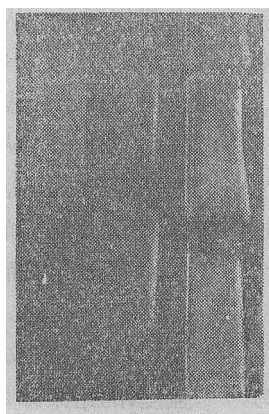


图 3 经氯化(二)表  
面处理后的磨损  
状态

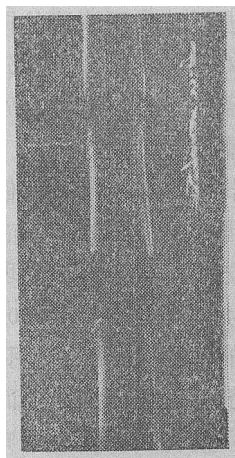


图 4 经氯化(一)  
表面处理后的  
磨损状态

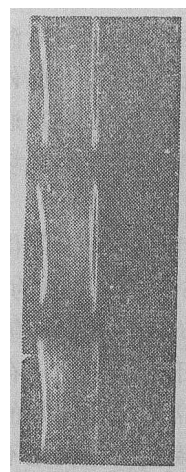


图 5 经碘化处  
理后磨损  
状态

(试验条件: 转速300rpm、加载2kg、900次)。

表 5 5080丁腈橡胶氯化处理的常规性能

项 目	扯断强 度保持 率(%)	伸长率 保持率 (%)	脆性温度 (°C)	110°C×72小时 伸长率老化系数	150°C×24小时 10°液压油			150°C×24小时 2°煤油		
					体膨	增重	伸长率系数	体膨	增重	伸长率系数
性能	98.6	90.3	-42(不断)	0.78	8.9	4.2	0.79	13	6.2	0.77

(1) 降低接触区温度。橡胶在摩擦过程中生热,使表面接触区域的温度高于环境温度,当温度升高到某个极限时,橡胶的物理机械性能急剧变化。常用的橡胶多数不耐热(氧)老化,故降低接触区温度是提高橡胶密封件使用寿命的一个途径。橡胶表面的卤化改性可起到这一作用。表面卤化的CKH-40橡胶在МНР-12机器上试验所得接触区温度见表6<sup>[2]</sup>。

表 6 CKH-40与金属表面接触区温度

改性方法	未处理	氟 化	氯 化	溴 化
温度(°C)	227	91	104	138

在密封液体介质时,摩擦区域内还有“干”摩擦区段,因而卤化改性也能降低其摩擦力和接触区温度。

(2) 稳定径向应力。经卤化改性的橡胶不仅能改善摩擦特性,降低接触区温度,而且还可一定程度上稳定其径向应力,从而提高密封件的工作可靠性,如用CKH-40密封件在PBC仪器上测定于干摩擦条件下试验前后的密封径向应力(克)的结果证明了这一作用的存在。其结果如表7所示<sup>[3]</sup>。

表 7 卤化改性的密封径向应力的稳定性

应力值	未处理	氟 化	氯 化	溴 化
试验开始时	2610	2990	3310	3460
试验后期	1945	2730	2960	2830
$\Delta P$	665	260	350	630

(3) 与密封结构的配合由于卤化改性使表层厚度变化只在几微米到几十微米范围内,因此对于新产品还是老产品都不存在密封结构变化问题。另外对于某些低温性能要求比较高的封严件,适当加大压缩量是可改善的,可是又会带来摩擦力过大,过早磨损的问题。如果将这类封严件进行卤化处理,它既不损失原有性能,又赋予较低的摩擦系数,高的耐磨损性能,因此若在密封结构上稍加改进,就可得到较为

满意的效果。

总之,表面经过卤化改性的橡胶,由于在高弹性基本不变的基础上又有了宝贵的摩擦特性,提高了密封件的工作能力,因而它与未处理的相比大大延长了工作寿命。如在ЗИЛ-130汽车上进行了氟化丁腈橡胶零件的大量试验,确定其使用寿命为原批生产的1.5~2倍<sup>[3]</sup>。

## 四、结 语

橡胶制品表面卤化改性由于工艺简便,经济效益明显,能解决橡胶材料本身不能解决的某些问题,因而国外(苏联、日本等)于六十年代末就着手研究,七十年代至今这种改性方法仍方兴未艾,而且工艺过程不断完善,各种新的卤化改性方法不断出现,使制品质量逐渐提高,应用范围越来越广。苏联橡胶工业科学研究院,日本油封工业公司(NOK株式会社)等都已制定了相应的工艺标准和专利。国内这方面的工作才刚开始,因而卤化改性的作用尚未被普遍认识,相信在不久的将来这方面的研究工作将会有新的突破,并将这一技术迅速应用到航空工业和其它工业的各个领域中去。

## 主要参考文献

- [1] Daniel L. Herth, Jr, Machine Design, April (1979), 12.
- [2] Рыбалов С.Л.等, Каучук и Резина, 5 (1969), 27~30.
- [3] Юровский В.С.等, Каучук и Резина, 4 (1974), 37~39.
- [4] Нудельман З.Н.等, Каучук и Резина, 3 (1969), 21~23.