

氟碳橡胶改性涂层材料赋予橡胶表面的耐磨、防粘等特性 V1.0

在航空航天工业、汽车工业、机械制造、石油开采、炼油及其他工业生产中,需要大量在燃油、润滑油、液压油等油类中使用的橡胶制品,然而按标准工艺生产的橡胶制品均存在耐磨性、耐油等方面的不足,人们通过采用各种化学粘结、等离子喷涂、离子注入等方法,对橡胶进行处理,皆因过程复杂、设备昂贵、性能不理想,而得不到广泛应用;即使是二氟化氙(XeF_2)表面氟化的表面处理也因需要特殊设备而无法进入寻常生产厂而同样得不到广泛的应用。因此操作简单,处理效果好的表面处理是工业界急需寻找的工艺方法。氟碳表面改性涂层材料赋予普通橡胶的表面耐磨、防粘、防腐等特性来解决这类问题。

一、普通橡胶普遍存在的问题:

1、耐油问题:

橡胶制品在使用过程如果和油类介质长期接触,油类能渗透到橡胶内部使其产生溶胀,致使橡胶的强度和其他力学性能降低。油类能使橡胶发生溶胀,是因为油类渗入橡胶后,产生了分子相互扩散,使硫化胶的网状结构发生变化。橡胶的耐油性,取决于橡胶和油类的极性,橡胶分子中含有极性基团,如氰基、酯基、羟基、氯原子等,会使橡胶表现出极性。极性大的橡胶和非极性的石油系油类接触时,两者的极性相差较大,此时橡胶不易溶胀。如丁腈橡胶、氢化丁腈橡胶、丙烯酸酯橡胶、氯醇橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、氟橡胶、氟硅胶等对非极性的油类有良好的耐油性。

近年来,世界各国都在大力开发综合性能优良的耐油橡胶,主要是利用合成阶段的改性、多元共聚,加工阶段的不同橡胶共混、橡塑并用、添加有用的填充剂等方法来改善耐油橡胶的综合性能,已取得了很大的成效。

2、耐磨性问题

橡胶的主要用途之一是用作活动密封件。由于旋转轴的转速较高,密封制品要承受很大的摩擦扭矩,尤其是在润滑效果不良的情况下,密封区域的生热较大,会导致胶料发粘或与金属粘合性能提高,使密封件破坏,进而导致密封失效。

降低摩擦区域温度比较有效的方法之一是在橡胶中加入润滑填料,以降低胶料的摩擦因数。如二硫化钼及石墨加入橡胶生产配方中。另外,使用聚四氟乙烯(PTFE),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:辐照接枝法、等离子体活化法、化学腐蚀法、静电喷涂法、媒介法。而经氟碳橡胶表面改性处理的过的橡胶能达到比聚四氟乙烯更小的表面能。

二、一般橡胶表面化学改性的方法及应用局限性:

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微观结构、致密封性、耐磨性。表面改性的方法分为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,其中氟化的方法有: XeF_2 氟化,等离子体活化氟化及离子注入法。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。

- 1、各种表面化学改性方法只是对橡胶表面进行改进,处理后表面改性层易磨损,使用时间有限;
- 2、各种改性方法只能做为表面处理剂,不能作为配方综合的提高橡胶综合性能。
- 3、表面改性最理想的氟化需要有专门的设备,适合批量生产,操作相对复杂;

上海氟特加氟碳涂层处理中心
<http://www.ftjft.com>

- 4、 表面改性提高性能有限，对橡胶的表面改性提高程度不一致。
- 5、 不能形成纯氟碳结构的改性层，耐磨、防粘、防腐蚀的效果不一致。

目前我们所认识到的表面化学改性技术，只是简单的改性而已，改变的橡胶性能的持久性有限。

众所周知，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。但聚四氟乙烯的表面能较低，很难与其他材料复合。氟塑料在表面处理中的运用最突出的是聚四氟乙烯，因其具有很高的化学惰性，可以抵抗诸如燃料、油料和润滑剂等任何工业液体侵蚀的稳定性以及足够高的热稳定性。然而，纯粹考虑使用氟塑料聚四氟乙烯作耐磨材料的相当少，因为它具有冷态流动性。磨损稳定性很低。

经氟碳表面涂层材料处理过的橡胶完全可以达到聚四氟乙烯相近的效果。氟碳表面改性涂层，除了具有一般含氟表面活性材料的“三高两憎”（高表面活性、高耐热稳定性、高化学惰性、憎水性和憎油性）特点外，还体现出其低表面能、无固体颗粒、自修复、提高橡胶表面显微硬度的作用。

氟碳表面改性涂层材料具有极高的表面活性、热稳定性、化学稳定性和憎油、憎水特性，加上不含任何固体物质，不改变机械的公差，是该产品能应用于空间轨道站的润滑和密封系统的最主要原因。

三、氟特加氟碳涂层的特点

1. 氟碳表面改性涂层材料的基本特性：简化配比和建立磨损稳定性更高的全氟碳涂层。

氟碳橡胶表面涂层材料的核心物质是纯氟碳，其独特性质直接与氟碳链相关，更进一步讲是取决于氟元素的独特性质。

- A. 热稳定性高。进行表面处理后，能在 - 200 至 450 条件下不发生分解，瞬时耐温可达 700 ；
- B. 化学稳定性好。可在酸、碱、强氧化介质等特殊应用体系中稳定有效地发挥其表面活性作用，不会与体系发生反应或分解；
- C. 相容性好。高的化学稳定性就意味着高的化学惰性，氟碳涂层材料能与其它各类活性剂很好地相容，并可应用于几乎所有配方体系。在饱和橡胶 CK-32 及 EPDM 中加入氟碳橡胶改性剂 K-95，可降低橡胶的磨耗，并能改善橡胶与金属润滑性，还能提高橡胶的强度及硬度。

2. 氟碳表面改性涂层材料形成的橡胶氟碳分子膜的特点：

涂层材料按标准工艺涂敷到橡胶表面后，除了在橡胶表面定向分子膜，还能深入到橡胶内部，形成极端牢固性的屏蔽层。亦即氟碳涂层。

- A. 降低橡胶表面的粘附性、提高耐压性 - - 主要原因是氟碳活性分子在橡胶表面形成的分隔膜（氟碳涂层），显著提高了表面耐磨性和抗粘着性。
- B. 降低橡胶接触表面的摩擦系数 - - 主要原因一是氟碳表面活性分子形成的分隔膜（氟碳涂层）的表面能极低（为 2~4 毫牛 / 米）；
- C. 提高橡胶（其中包括聚合物、橡胶等等）表面的致密性 - - 明显降低材料的老化速度。
- D. 增强橡胶抗腐蚀性，提高橡胶耐介质性能 - - 抑制润滑油或其他介质作用于物体时的催化活性，以延缓由此导致的分解和聚合过程。
- E. 明显改善橡胶表面耐高温、低温性能，强化摩擦及缓合摩擦条件磨耗明显降低 - -

上海氟特加氟碳涂层处理中心
<http://www.ftjft.com>

为防止氟橡胶密封圈在 200 °C 高温下表面撕裂及转移烧结，氟碳橡胶处理剂能作为配方加入到传统氟橡胶胶料中，其用量是 0.5 质量份，这样就能在强化摩擦及缓和摩擦条件下的磨耗明显降低，不仅使橡胶的物理机械性能保持不变，而且还可提高强度及硬度。

- F. 能作用于任何橡胶及聚合物 - - 经氟碳橡胶处理过的聚四氟乙烯，表面能比不处理还要低，无法再粘附任何其他涂层材料。
- G. 经氟碳涂层处理过的橡胶能耐辐射。

氟碳有机改性剂作为橡胶配方，有极强的研究前景及应用范围，从表面改性发展为基体橡胶材料的改性，为研究耐油、耐磨性能更强的研究提供了有力的保证。

四、氟碳橡胶涂层材料作用橡胶、塑料制品功效：

经过氟特加氟碳涂层材料处理过的工业橡胶制品(密封垫)的工作寿命可增加到 6 ~ 10 倍。罩碗式等密封件可获得较高的稳定性。

因为经过氟特加氟碳涂层材料处理后，使橡胶制品由不稳定变成有限稳定，而有限稳定在许多情况下都会变成化学稳定。在这种情况下，由于形成了坚固的表面膜，降低了周围环境的影响，使其：

1. 耐磨性提高到 10 倍；
2. 抗老化性能提高到 3 倍；
3. 经过处理的塑料制品(特别是原子能反应堆、航天航空器上的聚四氟乙烯塑料)，可明显提高耐摩擦、耐油、耐老化性(视情况有所不同)；
4. 工业橡胶制品—金属，工业橡胶制品—聚合物，工业橡胶制品—陶瓷和工业橡胶制品工业橡胶制品偶件中的摩擦系数明显降低。

五、实际应用：

1. 在江苏某传动控制技术有限公司解决了仿进口航空油管接头橡胶不耐磨，原采用橡胶 O 形圈喷涂特氟龙处理，但特氟龙易脱落，采用氟碳涂层后，试用一个星期没有出现卡死现象。机械运转良好。(见氟碳技术案例)
2. 在脉动式液压缸试验结果如下：
 - 1) 用含氟碳有机溶剂处理过的密封圈与用普通工艺制成密封圈相比较,其耐磨性能提高 15-20 倍.
 - 2) 用含氟碳有机溶剂处理过的密封圈具有良好的气密性而能保障脉动器的变更周期更可靠地运转.
 - 3) 如果不进行氟碳有机溶剂处理,工作时间为 19-20 小时；用浸没方法进行普通涂层，在溶液中浸泡 5 分钟，在 60 °C 温度下烘 60 分钟，工作时间为 47-54 小时，延长工作时间 2.5 倍；用煮沸法处理过的密封圈能工作超过 300-380 小时，延长工作时间 17 倍；

氟碳橡胶表面改性涂层材料对橡胶的处理工艺是极其简单的，他即可以作为一个表面改性剂对橡胶表面进行处理，并保留橡胶基体材料原有性能，又给予橡胶表面新的特性；又可以作为橡胶生产过程中的原料配方对橡胶进行基体材料方面的改变，综合性的提高橡胶耐磨、防粘、防耐腐、降低摩擦系数等性能。对橡胶研究有着特殊的意义。