

橡塑助剂

双端硅氢全氟聚醚-*b*-聚硅氧烷在丁腈橡胶中的性能

冯裕智¹, 黄溪岱¹, 文敬滨¹, 龚光碧^{1*}, 李波¹, 王为²

(1. 中国石油天然气股份有限公司 兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060; 2. 兰州大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730060)

摘要: 以全氟聚醚烯丙基醚和 3 种双端含氢硅油 (PSi-H) 为原料, 制备了 3 种双端硅氢全氟聚醚-*b*-聚硅氧烷 (PFPE-*b*-PSi-H) 减磨剂, 然后添加到丁腈橡胶 (NBR) 中制备了改性 NBR。采用 FTIR 和 ¹HNMR 表征了 PFPE-*b*-PSi-H 的结构, 并对改性 NBR 的磨损与摩擦系数、拉伸性能与硬度、DMA 和 TGA 进行了测试。结果表明, 当选用 Si—H 键中 H 的质量分数为 0.115% 的 PSi-H 时, 所制备 PFPE-*b*-PSi-2 使改性 NBR 的性能达到较佳效果。与 NBR 相比, 当 PFPE-*b*-PSi-2 含量为 NBR 质量的 2.0% 时, 制备的改性 NBR 的阿克隆磨损体积从 0.250 cm³ 降至 0.125 cm³, 静摩擦系数从 2.589 降至 1.402, 动摩擦系数从 2.176 降至 1.209, 拉伸强度从 21.4 MPa 提高到 24.2 MPa, 邵氏硬度 A 从 81 降至 79 度, 玻璃化转变温度从 1.7 °C 提高到 5.7 °C, 损耗因子从 0.73 提高到 0.78, 10% 热失重温度提高 65 °C, 残炭率提高 9.47%, 表明该减磨剂能够降低 NBR 内部链段运动受到的阻力及表面磨损, 优于双端十八烷基全氟聚醚酰胺 (损耗因子为 0.75)。

关键词: 全氟聚醚; 硅氢; 丁腈橡胶; 磨损; 损耗因子; 橡塑助剂

中图分类号: TQ333.7 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 03-0673-07

Properties of double-ended silohydroperfluoropolyether polysiloxane in nitrile rubber

FENG Yuzhi¹, HUANG Xidai¹, WEN Jingbin¹, GONG Guangbi^{1*}, LI Bo¹, WANG Wei²

(1. PetroChina Lanzhou Chemical Research Center, Lanzhou 730060, Gansu, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730060, Gansu, China)

Abstract: Fluorinated silica modified nitrile butadiene rubber (NBR) was synthesized from NBR and three types of double-ended silohydroperfluoropolyether-*b*-polysiloxane (PFPE-*b*-PSi-H) antifriction agents, which were prepared from perfluoropolyether allyl ether and three kinds of double-ended hydrogen containing silicone oil (PSi-H) and characterized by FTIR and ¹HNMR. The wear, friction coefficient, tensile properties, hardness, DMA and TGA of fluorine-modified NBR obtained were then tested and analyzed. The results showed that the addition of PFPE-*b*-PSi-2, prepared from PSi-H with a mass fraction of Si—H of 0.115%, better improved the performance of modified NBR. Moreover, when the amount of PFPE-*b*-PSi-2 added was 2.0% of the mass of NBR, the Akron abrasion volume decreased from 0.250 cm³ to 0.125 cm³, the static friction coefficient decreased from 2.589 to 1.402, the dynamic friction coefficient decreased from 2.176 to 1.209, the tensile strength increased from 21.4 MPa to 24.2 MPa, and the Shore A hardness decreased from 81 to 79 degree in comparison to those of unmodified NBR. Meanwhile, the glass transition temperature was increased from 1.7 °C to 5.7 °C, the loss factor was increased from 0.73 to 0.78, the TGA at 10% mass loss was increased by 65 °C, and the residual carbon rate was increased by 9.47%. All the data suggested that the friction reducer added decreased the resistance to internal segment movement and surface wear of NBR, which was superior to double-ended octadecyl perfluoropolyether amide (loss factor is 0.75).

Key words: perfluoropolyether; hydrosilyl; nitrile rubber; wear and tear; loss factor; rubber and plastics auxiliaries

收稿日期: 2022-08-01; 定用日期: 2022-09-21; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220716

作者简介: 冯裕智 (1991—), 男, 博士, E-mail: 827302540@qq.com。联系人: 龚光碧 (1966—), 男, 教授, E-mail: gongguangbi@petrolchina.com.cn。

近年来,随着新能源汽车和石油工业的快速发展,橡胶密封材料使用量日益增多,如气动件、胶塞、O型密封圈等,多属于接触式动密封件^[1-2]。当制件处于动态工况时,会对对摩副表面产生摩擦,使橡胶制品表面剧烈生热并且发生磨损,密封性能会逐渐减弱,最终造成失效^[3-4]。因此,减磨剂在橡胶密封件中起到关键的作用,能很好地降低与对摩副间的磨损,改善二者之间的润滑性,以及降低被摩擦基材表面的粗糙度,从而提高密封制件的使用寿命^[5-7]。

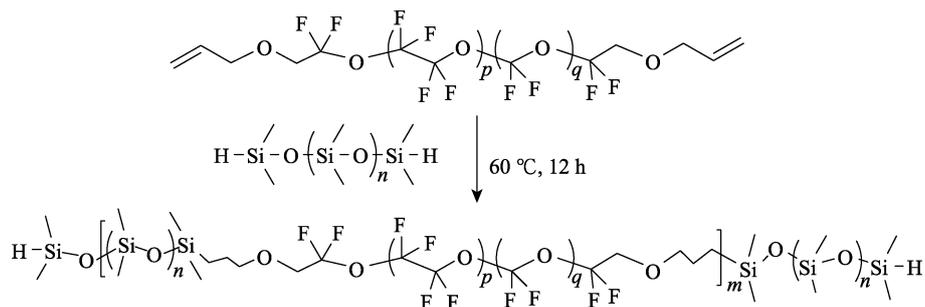
据文献报道,目前有机氟改善橡胶表面耐摩擦性能主要通过表面喷涂含氟涂料、表面等离子氟化处理以及在炼胶配方中加入聚四氟乙烯微粉^[8-10]。但存在以下 3 方面问题:(1)在橡胶表面涂覆含氟涂料,附着力差,持久时间短;(2)表面进行氟化处理,容易破坏橡胶表面结构,产生自由基,易使分子链断链,而且还存在氟化深度问题;(3)聚四氟乙烯微粉与非氟的橡胶基体不相容,容易产生分相,导致交联密度发生变化,影响制品的性能。众所周知,全氟聚醚和聚硅氧烷都是具有低表面能、低摩擦和高润滑性能的材料^[11-14]。

因此,本工作拟利用全氟聚醚烯丙基醚与端硅氢聚硅氧烷进行硅氢加成,制备具有可反应基团 Si—H 的双端硅氢全氟聚醚-*b*-聚硅氧烷(PFPE-*b*-PSi-H),将其添加到丁腈橡胶(NBR)中进行共同硫化。对该硫化胶的拉伸性能、磨损、摩擦系数和热性能进行测试,并探讨聚硅氧烷相对分子质量对硫化胶性能的影响,以期改善丁腈橡胶的抗磨损性和低摩擦系数,从而拓宽该类制品在石油开采设备、新能源交通设备及化工设备等领域的用途。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

双端十八烷基全氟聚醚酰胺(A10-P,氟的质量分数为 46.9%),工业级,索尔维化工(上海)有限公司;双端全氟聚醚烯丙基醚(PFPE-Ally,数均相对分



1.2.2 改性 NBR 的制备

首先,采用双辊开炼机对配方(1535.0 g NBR、

子质量约 1580),自制^[15];3种双端含氢硅油〔PSi-H,氢的质量分数(指 Si—H 键中的 H)分别为 0.166% (PSi-1)、0.115% (PSi-2)和 0.052% (PSi-3)],工业级,建德市聚合新材料有限公司;间二氟甲苯、Speier 催化剂(Pt 的质量分数为 0.025%)、甲醇,分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;三氟三氟乙烷(CFC-113a),工业级,深圳天科新材料有限公司;NBR(结合丙烯腈的质量分数为 35%~40%)、ZnO、硬脂酸、硫磺、*N*-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(促进剂 CZ)、2,2'-二硫代二苯并噻唑(促进剂 DM)、防老剂 4010NA、炭黑 N550、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、过氧化二异丙苯(DCP)、交联剂 TAIC,工业级,中国石油兰州化工研究中心。

Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪、MX-400 型核磁共振波谱仪,德国 Bruker 公司;TA Q500 热重分析仪,美国 TA 仪器公司;DMA/SDTA1+动态机械分析仪,瑞士 Mettler Toledo 公司;MDR 3000 流变仪,德国 Montec 公司;Instron 3366 万能材料试验机,美国 Instron 公司;Bareiss 邵氏硬度计,德国 Bareiss 公司;Gotech GT-7012-A 阿克隆磨耗测试仪、Gotech GT-7012-AFU 摩擦系数测试仪,中国台湾高铁检测仪器有限公司;X(S)K-160 型双辊开炼机,大连一橡橡胶机械有限公司;QLB-Q400×400-2 型平板硫化机,美国 PHI 公司。

1.2 方法

1.2.1 PFPE-*b*-PSi-H 的制备

将 20.0 g PFPE-Ally 和 46.3 g PSi-2 按照 C=C 和 Si—H 物质的量比为 1:2.1 加入带有磁力搅拌子的三口烧瓶中,再加入 20 mL 间二氟甲苯和 1 mL Speier 催化剂,于 60 °C 下搅拌 12 h。反应结束后,冷却至室温,加入 20 mL 甲醇和 50 mL CFC-113a 快速搅拌 10 min,静置 20 min 后,分离下层氟相混合物。通过旋蒸除去氟碳溶剂,得到澄清淡黄色的 PFPE-*b*-PSi-2。按照上述方法,用 PSi-1 和 PSi-3 分别替换 PSi-2,制备了 PFPE-*b*-PSi-1 和 PFPE-*b*-PSi-3。反应过程如下所示。

76.7 g ZnO、15.4 g 硬脂酸、15.4 g 硫磺、27.7 g 促进剂 CZ、22.1 g 促进剂 DM、15.4 g 防老剂 4010NA、

1074.5 g 炭黑 N550、153.5 g DOP、46.0 g DCP 和 18.3 g TAIC)进行混炼 20 min, 辊筒表面温度为室温~45 °C。然后将混炼胶分成 12 等份, 每份混炼胶质量为 250 g。

取 1 份混炼胶放置在双辊开炼机中, 辊筒表面温度为室温~45 °C, 边混炼边加入 2.6 g A10-P, 加入完毕后, 继续混炼 20 min; 然后, 在室温下放置 24 h, 随后将其采用平板硫化机在 160 °C、模压为 70 MPa 下进行硫化 15 min, 获得 A10-P 含量(以 NBR 的质量为基准, 下同)为 2.0%的改性 NBR 样品, 记为 NBR(A10-P-2.0)。

其余样品的制备方法同上, 各个产物的原料组成及用量见表 1。

表 1 改性 NBR 的配方表
Table 1 Formula table of modified NBR

样品	混炼胶/g	A10-P/g	PFPE- <i>b</i> -PSi-1/g	PFPE- <i>b</i> -PSi-2/g	PFPE- <i>b</i> -PSi-3/g
NBR	250	0	0	0	0
NBR(A10-P-2.0)	250	2.6	0	0	0
NBR(A10-P-2.5)	250	3.2	0	0	0
NBR(PFPE- <i>b</i> -PSi-1-1.0)	250	0	1.3	0	0
NBR(PFPE- <i>b</i> -PSi-1-2.0)	250	0	2.6	0	0
NBR(PFPE- <i>b</i> -PSi-1-2.5)	250	0	3.2	0	0
NBR(PFPE- <i>b</i> -PSi-2-1.0)	250	0	0	1.3	0
NBR(PFPE- <i>b</i> -PSi-2-2.0)	250	0	0	2.6	0
NBR(PFPE- <i>b</i> -PSi-2-2.5)	250	0	0	3.2	0
NBR(PFPE- <i>b</i> -PSi-3-1.0)	250	0	0	0	1.3
NBR(PFPE- <i>b</i> -PSi-3-2.0)	250	0	0	0	2.6
NBR(PFPE- <i>b</i> -PSi-3-2.5)	250	0	0	0	3.2

1.3 表征与测试

FTIR 测试: 采用 KBr 压片法对 PFPE-Ally、PSi-H 和 PFPE-*b*-PSi-H 样品进行 FTIR 测试, 波数范围: 4000~600 cm^{-1} 。 ^1H NMR 测试: 对 PFPE-Ally 和 PFPE-*b*-PSi-H 样品进行 ^1H NMR 测试, 氘代试剂为 CDCl_3 , 内标为四甲基硅烷(TMS)。TGA 测试: 测试温度范围为室温~600 °C, 升温速率为 15 °C/min, 其中, 室温~350 °C在 N_2 氛围下进行, 351~600 °C在 O_2 氛围下进行。DMA 测试: 在-50~120 °C下进行测试, 升温速率为 3 °C/min, 作用力为 2.5 N, 频率为 5 Hz, 位移为 0.8 μm 。硫化特性测试: 取 5 g 未硫化的改性 NBR 样品, 测试温度为 160 °C, 时间为 30 min。拉伸性能测试: 利用 1#型橡胶哑铃型裁刀裁剪硫化后的改性 NBR, 长度为 115 mm, 标距为 25 mm, 宽度为 6 mm, 厚度为 2 mm。硬度测试: 将硫化后的样品放置在坚固的平面上, 必须在压足和样品完全接触后 1 s 内读数, 在样品相距至少 6 mm 的不同位置测量硬度值 5 次, 取其平均值。

阿克隆磨耗体积测试: 制备硫化胶轮样品, 直径为 68 mm, 厚度为(12.7 \pm 0.2) mm, 中心孔直径为(13.0 \pm 0.2) mm。胶轮轴回转速度为(76 \pm 2) r/min, 砂轮轴回转速度为(34 \pm 1) r/min, 测试前, 先将胶轮预磨 15 min, 然后称其质量, 接着样品行驶 1.61 km 后, 称其质量。摩擦系数测试: 样品的面积为 600 mm \times 600 mm, 滑块的质量为(800 \pm 100) g。

2 结果与讨论

2.1 PFPE-*b*-PSi-H 的结构表征

图 1 为 PFPE-*b*-PSi-2 的 FTIR 谱图。

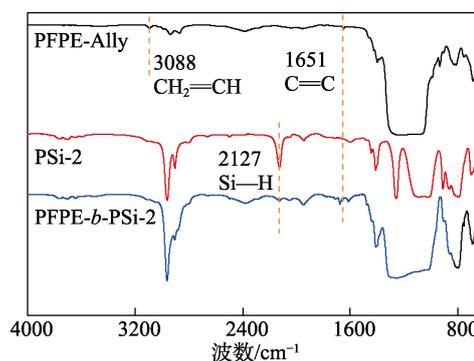


图 1 PFPE-Ally、PSi-2、PFPE-*b*-PSi-2 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of PFPE-Ally, PSi-2, PFPE-*b*-PSi-2

从图 1 可见, 对 PFPE-Ally 来说, 3088 cm^{-1} 处为烯丙基醚上 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 键的 C—H 伸缩振动吸收峰, 1651 cm^{-1} 处为 C=C 键的伸缩振动吸收峰; 对 PSi-2 来说, 2127 cm^{-1} 处为 Si—H 键的特征吸收峰。在 PFPE-*b*-PSi-2 的 FTIR 谱图中, 3088 和 1651 cm^{-1} 处对应 C=C 键的伸缩振动吸收峰消失, 2127 cm^{-1} 处 Si—H 键的伸缩振动吸收峰减弱, 表明 PSi-H 成功接枝到 PFPE 链段上。

图 2 为 PFPE-*b*-PSi-2 的 ^1H NMR 谱图。

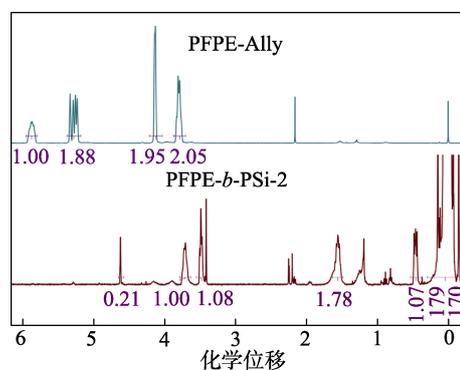


图 2 PFPE-Ally 和 PFPE-*b*-PSi-2 的 ^1H NMR 谱图
Fig. 2 ^1H NMR spectra of PFPE-Ally and PFPE-*b*-PSi-2

由图 2 可见, PFPE-*b*-PSi-2 的 $\delta=5.0\sim 6.0$ 处 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 上氢的化学位移消失, 在 $\delta=4.6\sim 4.7$ 、 $1.5\sim 1.7$ 和 $0.4\sim 0.5$ 处分别出现了一 $\text{Si}-\text{H}$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}-$

和—OCH₂CH₂CH₂Si—氢的化学位移，在 $\delta = 0 \sim 0.3$ 处出现了聚硅氧烷链段上—Si(CH₃)₂—氢的化学位移。其中，—CF₂CH₂— ($\delta = 3.6 \sim 3.8$) 与—Si—H 的积分面积比为 1 : 0.21，即为 4.8 : 1，则—Si(CH₃)₂—与—Si—H 的积分面积比为 862.6 : 1。由于 PSi-2 的平均摩尔质量可根据其 Si—H 键推算大约为 1740 g/mol。由此可知 PFPE-*b*-PSi-2 中 PFPE 和 PSi 嵌段比为 4.8 : 6.0，平均摩尔质量约为 18024 g/mol。

2.2 改性 NBR 硫化特性

加入 A10-P 和 PFPE-*b*-PSi-H 减磨剂后，改性 NBR 硫化特性见表 2。由表 2 可见，焦烧时间 (t_{10}) 和工艺正硫化时间 (t_{90}) 都降低。由于全氟聚醚基具有较低的表面能，减磨剂分子链在 NBR 硫化过程中逐渐迁移到胶体表面^[16-18]，在迁移过程中使 NBR 分子链与促进剂、硫化剂和交联剂碰撞几率提高，从而缩短硫化诱导期和交联时间。从最小转矩 (ML) 和最大转矩 (MH) 可知，PFPE-*b*-PSi-1 和 PFPE-*b*-PSi-3 减磨剂对 NBR 起到一定的润滑作用，而且二者的差 (MH-ML) 在测试样品中偏小，说明改性 NBR 中的交联结构偏少。因为在相同减磨剂用量时，PFPE-*b*-PSi-1 含 Si—H 键最多，硫化过程中消耗较多的 DCP 及 NBR 分子链中的 C=C，导致 NBR 自交联程度降低。而 PFPE-*b*-PSi-3 中聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 的分子链最长，与 NBR 反应后，产生

一部分相分离区域，致使 NBR 分子链间交联程度下降。而 NBR(PFPE-*b*-PSi-2-2.0) 样品的 (MH-ML) 最大，说明改性 NBR 中的交联结构最多，高于未改性 NBR (简称为 BBR)。另外，由于 A10-P 减磨剂无反应基团，因而对 NBR 的交联结构影响不大。

表 2 改性 NBR 硫化特性

Table 2 The vulcanization characteristic of modified NBR

样品	t_{10}/s	t_{90}/s	ML/ (dN·m)	MH/ (dN·m)	(MH-ML)/ (dN·m)
NBR	113	731	1.53	33.39	31.86
NBR(A10-P-2.0)	50	303	1.58	31.40	29.82
NBR(A10-P-2.5)	52	250	1.33	31.39	30.06
NBR(PFPE- <i>b</i> -PSi-1-1.0)	58	244	1.30	29.57	28.27
NBR(PFPE- <i>b</i> -PSi-1-2.0)	57	239	1.27	29.42	28.15
NBR(PFPE- <i>b</i> -PSi-1-2.5)	58	244	1.26	28.99	27.73
NBR(PFPE- <i>b</i> -PSi-2-1.0)	56	284	1.74	33.70	31.96
NBR(PFPE- <i>b</i> -PSi-2-2.0)	57	251	1.85	34.75	32.90
NBR(PFPE- <i>b</i> -PSi-2-2.5)	57	251	1.81	32.10	30.29
NBR(PFPE- <i>b</i> -PSi-3-1.0)	58	249	1.30	29.43	28.13
NBR(PFPE- <i>b</i> -PSi-3-2.0)	57	248	1.25	29.16	27.91
NBR(PFPE- <i>b</i> -PSi-3-2.5)	58	251	1.29	29.73	28.44

图 3 为 PFPE-*b*-PSi-H 减磨剂与 NBR 反应作用机理示意图。

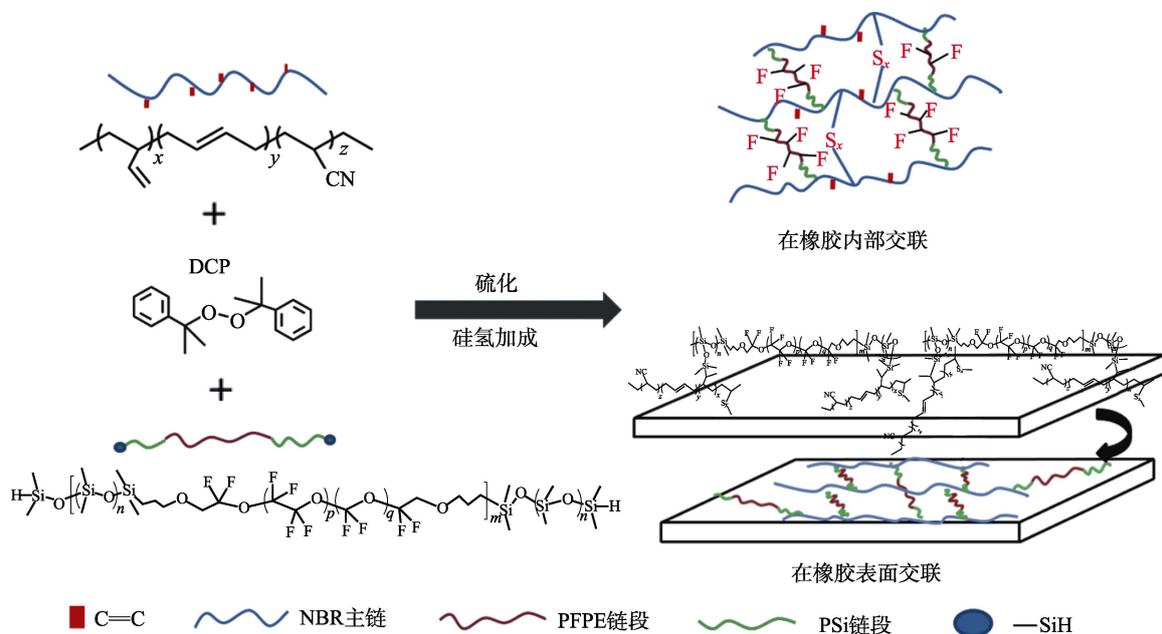


图 3 PFPE-*b*-PSi-H 与 NBR 反应作用机理示意图

Fig. 3 Schematic diagram of reaction mechanism of PFPE-*b*-PSi-H with NBR

由图 3 可知，首先 DCP 在硫化过程中受热分解，生成 2-苯基丙氧自由基，然后与 PFPE-*b*-PSi-H 的 Si—H 键作用，产生硅自由基^[19]。由于空间位阻效应，优先与 NBR 分子链的侧乙烯基反应，生成交联

点，最后形成交联网络。

2.3 改性 NBR 的磨损与摩擦系数

图 4 和 5 分别为改性 NBR 的阿克隆磨损体积和摩擦系数。

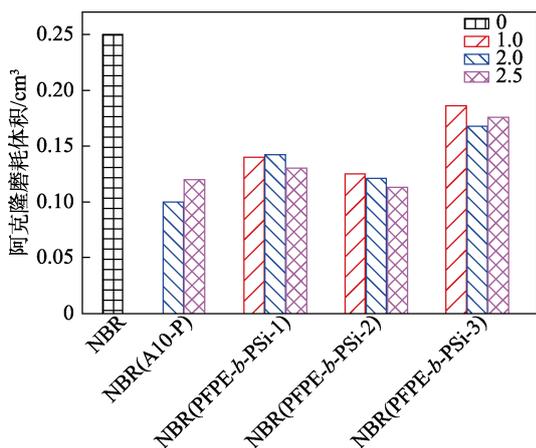
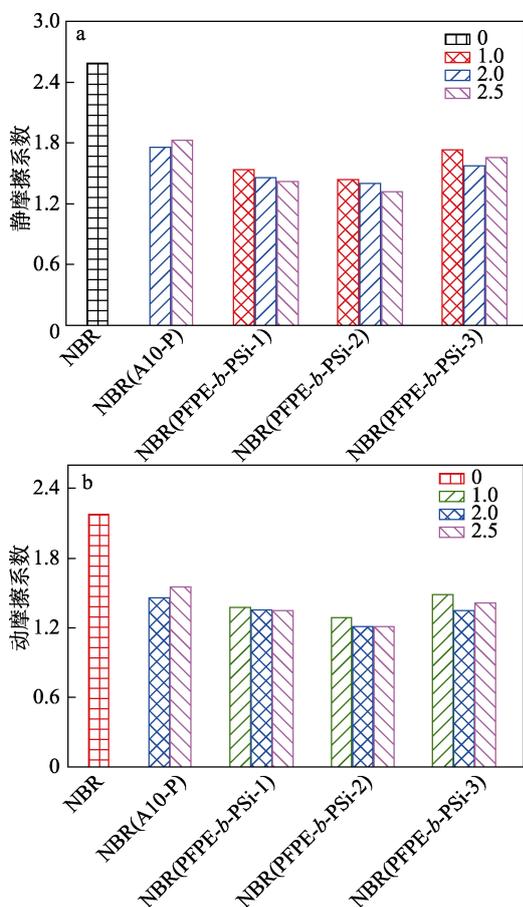


图 4 改性 NBR 的阿克隆磨耗体积

Fig. 4 Akron abrasion volume of modified NBR



a—静摩擦系数; b—动摩擦系数

图 5 改性 NBR 的摩擦系数

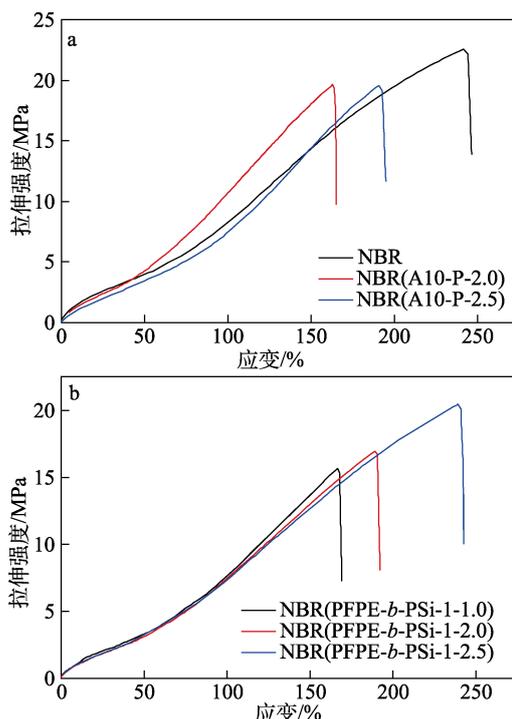
Fig. 5 Friction coefficients of modified NBR

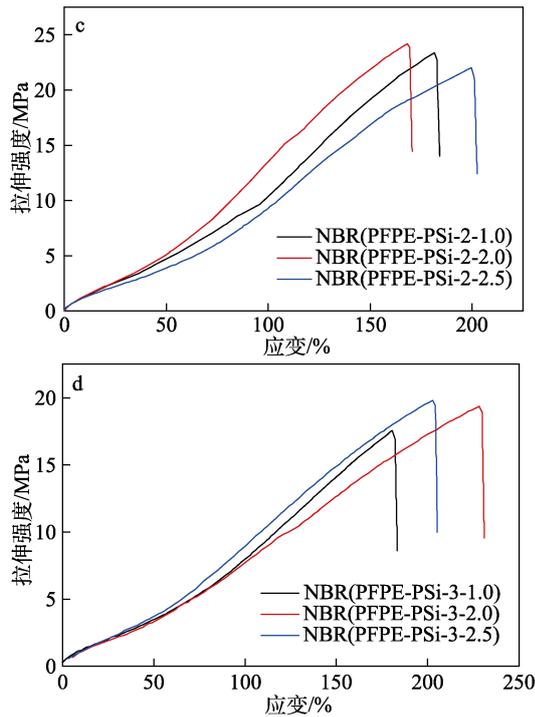
由图 4 可见, A10-P 含量为 NBR 质量的 2.0% 和 2.5% 时, NBR(A10-P) 的阿克隆磨耗体积从 NBR 的 0.250 cm³ 分别降至 0.106 和 0.121 cm³, 分别比 NBR 减少了 58% 和 52%。A10-P 没有反应基团, 与 NBR 分子链只有物理共混和缠结, 在高温硫化过程中, A10-P 分子链更容易向胶体表面迁移, 其在橡胶中的浓度由胶体内部向胶体表面形成梯度, 因此留在胶体内部的 A10-P 变少, 从而导致改性 NBR 的阿克

隆磨耗体积最低。同样, PFPE-*b*-PSi-2 含量为 NBR 质量的 2.0% 和 2.5% 时, NBR(PFPE-*b*-PSi-2) 的阿克隆磨耗体积分别为 0.125 和 0.113 cm³, 分别比 NBR 减少了 50% 和 55%。当 PFPE-*b*-PSi-H 含量为 NBR 质量的 2.0% 时, NBR(PFPE-*b*-PSi-1) 和 BR(PFPE-*b*-PSi-3) 的阿克隆磨耗体积分别比 NBR 减少了 44% 和 26%。从图 5a、b 可知, PFPE-*b*-PSi-2 对 NBR 胶体表面的静摩擦系数和动摩擦系数降低幅度最大。当 PFPE-*b*-PSi-2 用量为 NBR 质量的 2.0% 时, NBR(PFPE-*b*-PSi-2) 的静摩擦系数和动摩擦系数分别从 NBR 的 2.589 和 2.176 降至 1.402 和 1.209, 分别降低了 46% 和 44%。而 A10-P 对 NBR 胶体表面的摩擦系数降低幅度最小。由此可知, A10-P 以物理共混方式掺杂到 NBR 中, 非氟链段(十八烷烃链)与 NBR 分子链发生物理缠结。在磨耗测试过程中, 因胶体生热, A10-P 分子链先解缠结, 然后逐渐向胶体表面迁移, 来抵抗砂轮磨损。而 PFPE-*b*-PSi-H 与 NBR 既有物理缠结也有化学交联。其中 PFPE-*b*-PSi-1 分子链端的 Si—H 键较多, 与 NBR 分子链交联较多, 可能形成一些凝胶物, 导致胶体表面较为粗糙, 因此抗磨损性能不如 A10-P。而 PFPE-*b*-PSi-3 分子链上具有最长的 PDMS 链段, 即在相同用量下, 该减磨剂的氟元素质量分数相对最少, 所以使 NBR 抗磨损性能提高幅度较小。说明减磨剂的抗磨损能力主要是由全氟聚醚基起作用。加入含全氟聚醚基减磨剂后, 改性 NBR 的抗磨损性能提高, 胶体表面摩擦系数减小。

2.4 改性 NBR 的拉伸性能与硬度

图 6 为改性 NBR 的拉伸性能。





a—NBR(A10-P); b—NBR(PFPE-*b*-PSi-1); c—NBR(PFPE-*b*-PSi-2); d—NBR(PFPE-*b*-PSi-3)

图 6 改性 NBR 的拉伸性能

Fig. 6 Tensile properties of modified NBR

由图 6a 可知, 改性 NBR 的拉伸强度从 NBR 的 21.4 MPa 减至 19.6 MPa, 断裂伸长率从 228% 分别降至 160% 和 190%。由图 6b 可知, 在 NBR 中加入 PFPE-*b*-PSi-1 后, NBR(PFPE-*b*-PSi-1) 的拉伸强度和断裂伸长率随着 PFPE-*b*-PSi-1 含量的增加呈现上升的趋势, NBR(PFPE-*b*-PSi-1-2.5) 拉伸性能与 NBR 基本相同, 拉伸强度达到 20.3 MPa, 断裂伸长率达到 236%。另外, 从图 6c 和 d 可知, 当含量为 2.0% 时, PFPE-*b*-PSi-2 主要改善 NBR 的拉伸强度, 达到了 24.2 MPa, 而 PFPE-*b*-PSi-3 主要改善 NBR 的断裂伸长率, 达到了 232%, 可能因为 PFPE-*b*-PSi-2 与 NBR 交联程度较高。而 PFPE-*b*-PSi-3 中, 由于 Si—H 键较少, 其与 NBR 交联点较少, 但其分子链含有的 Si—O 键最多, 柔顺性更好, 所以使改性 NBR 的断裂伸长率提高。

图 7 为改性 NBR 的硬度。从图 7 可见, 在 NBR 改性配方中, 加入含量为 1.0%~2.5% 的 A10-P 或 PFPE-*b*-PSi-H, 对硫化胶的邵氏硬度 A 影响不大, 其中, NBR(PFPE-*b*-PSi-2) 为 79 度, 与 NBR (邵氏硬度 A 为 81 度) 相差不大。

2.5 改性 NBR 的动态力学分析

图 8、9 分别为改性 NBR 的储能模量和损耗因子。由图 8、9 可知, NBR 的玻璃态在 -10 °C 以下, 此时的分子链被冻结, 但在恒定的作用力和频率下, 主要是聚合物中的键长在发生改变, 吸收能量, 此时的储能模量达到 527 MPa, 对应的 $\tan\delta$ 变化很小。

在 -10~8 °C 为 NBR 的玻璃化转变区, 此时链段开始运动, 但体系黏度较大, 运动时受到的摩擦阻力较大, $\tan\delta$ 逐渐增大, 并在玻璃化转变温度 (T_g) 为 1.7 °C 处出现内耗峰, $\tan\delta$ 为 0.73。NBR(A10-P-2.0) 的玻璃化转变区出现在 -8~10 °C, T_g 为 2.0 °C, $\tan\delta$ 为 0.75。而 PFPE-*b*-PSi-1 和 PFPE-*b*-PSi-3 减磨剂对 NBR 的储能模量和损耗因子的作用效果几乎相同, NBR(PFPE-*b*-PSi-1-2.0) 和 NBR(PFPE-*b*-PSi-3-2.0) 的玻璃化转变区出现在 -5~13 °C, T_g 分别为 4.5 和 4.4 °C, 最大的 $\tan\delta$ 分别为 0.80 和 0.79, 说明滞后现象变得严重, 其在该区域内能够吸收的振动能量增大。

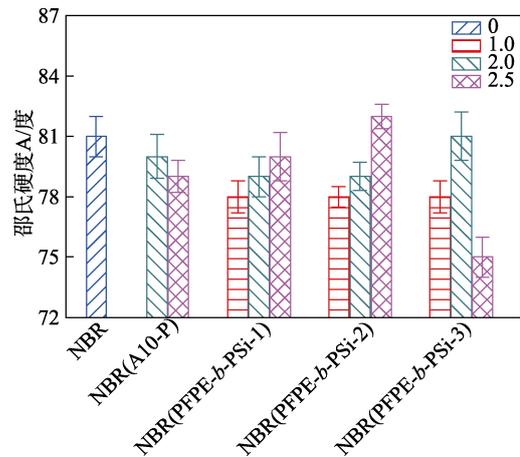


图 7 改性 NBR 的硬度

Fig. 7 Shore A hardness of modified NBR

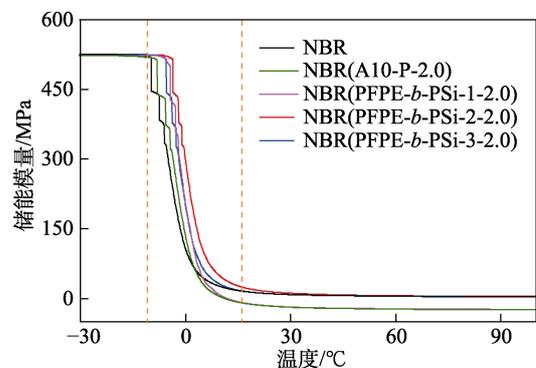


图 8 改性 NBR 的储能模量

Fig. 8 Storage modulus of modified NBR

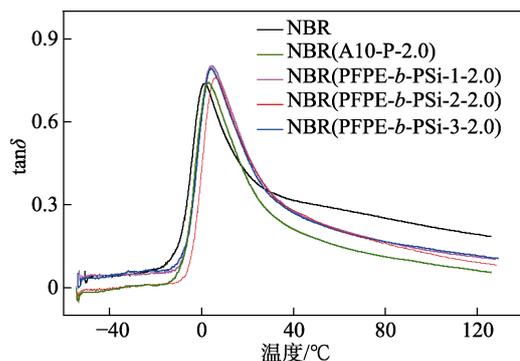


图 9 改性 NBR 的损耗因子

Fig. 9 Loss factor of modified NBR

相比之下, PFPE-*b*-PSi-2 使 NBR 的玻璃化转变区往高温方向移动了 $-2\sim 16\text{ }^{\circ}\text{C}$, T_g 为 $5.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tan\delta$ 为 0.78, 该改性 NBR 滞后现象更加严重, 吸收的振动能量最多。由此说明, 可反应型 PFPE-*b*-PSi-H 与 NBR 进行部分交联后, 一定程度上能降低 NBR 内部分子链的摩擦阻力, 并使硫化胶的玻璃化转变区往高温移动, 更加符合制品的使用环境温度 ($0\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$), 并且还提高了其损耗因子, 这意味着改性 NBR 具有更好的减震效果。除此之外, 在图 9 的橡胶弹性平台区中, 改性 NBR 的 $\tan\delta$ 要低于未改性 NBR。因为 A10-P 和 PFPE-*b*-PSi-H 分子链都具有良好的润滑性和柔顺性, 随着温度的升高, 分子链运动变得更加容易, 调整构象变得更加迅速, 一定程度上迫使 NBR 分子链加快运动。由于 A10-P 与 NBR 以物理方式共混, 当温度升高时, 物理缠结点逐渐解开, A10-P 分子链从 NBR 内部往表面迁移, 使 NBR 内部自由空间变大, NBR 分子链运动更加充分, 因此, $\tan\delta$ 变得更小。而 NBR(PFPE-*b*-PSi-2) 改性 NBR 时, 改性 NBR 的 $\tan\delta$ 相对最高, 可能是 PFPE-*b*-PSi-2 与 NBR 化学交联程度较高, 使硫化胶内部的分子链运动相对受阻。

2.6 改性 NBR 的 TGA 分析

图 10 为改性 NBR 的 TGA 曲线。

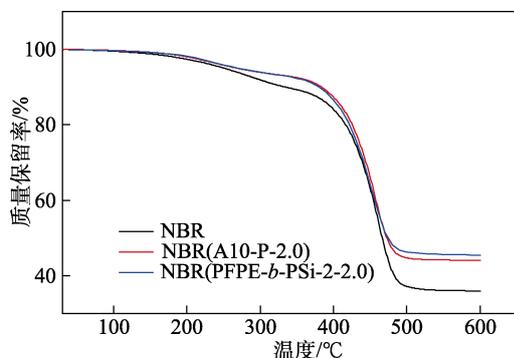


图 10 改性 NBR 的 TGA 曲线
Fig. 10 TGA curves of modified NBR

从图 10 可以发现, NBR 的 10% 热失重温度 ($T_{10\%}$) 及残炭率分别为 $315\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 35.95%。NBR(A10-P-2.0) 的 $T_{10\%}$ 及残炭率提高至 $369\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 43.60%, 而 NBR(PFPE-*b*-PSi-2-2.0) 的 $T_{10\%}$ 和残炭率分别为 $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 45.42%, 比 NBR 分别提高 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 9.47%。这是由于全氟聚醚基本身具有优异的热氧稳定性和抗燃性^[20]。根据化学键键能可知, 在高温作用下, 优先断裂 NBR 中的 C—C 单键、PFPE-*b*-PSi-H 中的丙基和非氟醚键 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-$), 而全氟聚醚链中的 C—O 因受到氟原子屏蔽保护, 不容易断键^[21-22]。因而全氟聚醚链段逐渐迁移到 NBR 表面, 形成保护层。在降解过程中, 全氟聚醚基产

生长链的自由基, 可能与 NBR 的自由基发生偶合, 提升该链段的热稳定性。另外, 全氟聚醚基分解后, 产生的氟化氢与配方中的防老剂 4010NA 胺化物形成氟铵盐, 附着在胶面或胶体空隙中, 一定程度减缓了 NBR 热分解, 对内部的 NBR 分子链起到一定的保护作用。

3 结论

利用全氟聚醚烯丙基醚与双端含氢硅油通过硅氢加成法制备了具有可反应 Si—H 键的 PFPE-*b*-PSi-H 减磨剂。当 PFPE-*b*-PSi-2 减磨剂含量为 NBR 质量的 2.0% 时, 几乎不影响 NBR 的力学性能, 并明显改善 NBR 的磨损性能、胶面摩擦系数和热稳定性, 与 NBR 相比, NBR(PFPE-*b*-PSi-2) 的阿克隆磨损体积降低了 50%, 静摩擦系数和动摩擦系数分别降低了 46% 和 44%, $T_{10\%}$ 提高 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, 残炭率提高 9.47%, $\tan\delta$ 从 NBR 的 0.73 提高到 0.78。本文所设计的 PFPE-*b*-PSi-H 亦可用于一切能够发生硅氢加成的产品中, 比如注射型 (氟) 硅橡胶、氟素离型剂、防涂鸭涂料等。甚至也能用于防潮、高透和低介电常数的薄膜或涂层。

参考文献:

- [1] DU B (杜斌), YAN G C (闫功臣), LI W D (李伟东), *et al.* Study on properties change of hydrogenated nitrile rubber after soaking in various oil field medium[J]. Rubber Science and Technology (橡胶科技), 2018, 16(10): 16-19.
- [2] CHEN J Z (陈竞哲), WANG J H (王建海), ZHANG X (张潇), *et al.* Compatibility, mechanical properties and thermal-oxidative aging properties of hydrogenated nitrile rubber/fluorine rubber composites[J]. China Synthetic Rubber Industry (合成橡胶工业), 2018, 41(4): 261-265.
- [3] DONG Y (董月), ZHOU R (周睿), XIN Z X (辛振祥). Research progress of fatigue failure mechanism of rubber[J]. Special Purpose Rubber Products (特种橡胶制品), 2017, 38(5): 69-74.
- [4] GARBARCZYK M, KUHN W, KLINOWSKI J, *et al.* Characterization of aged nitrile rubber elastomers by NMR spectroscopy and microimaging[J]. Polymer, 2002, 43(11): 3169-3172.
- [5] LU M (陆明), WANG Z (王珍), QIAN H W (钱黄海), *et al.* Influence of fillers and surface treatment on the properties of fluoroelastomers sealing materials[J]. World Rubber Industry (世界橡胶工业), 2016, 43(5): 29-33.
- [6] WANG J (汪俊). Study on thermal-oxidative aging and life assessment of rubber sealing material[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology (哈尔滨工业大学), 2011.
- [7] KUANG W B, BENNETT W D, ROOSENDAL T J, *et al.* In situ friction and wear behavior of rubber materials incorporating various fillers and/or a plasticizer in high-pressure hydrogen[J]. Tribology International, 2021, 153: 106627.
- [8] ZHANG L X (张铃欣), GUAN Y (关跃), ZHANG L Q (张立群), *et al.* Friction property of surface modified HNBR by fluorinated coating[J]. China Rubber Industry (橡胶工业), 2011, 58(5): 261-268.
- [9] MI T (秘彤), LU Y L (卢咏来), WANG Z H (王振华), *et al.* Study on anti-friction mechanism of NBR modified by plasma surface fluorination[J]. China Rubber Industry (橡胶工业), 2013, 60(9): 527-532.
- [10] LIU Y (刘阳). Study on the performance of styrene-butadiene rubber and nitrile rubber modified by PTFE[D]. Lanzhou: Northwest Normal University (西北师范大学), 2014.