

# PTFE-酚醛环氧防腐防粘耐磨 润滑涂层的研制

中国科学院兰州化学物理研究所(73000) 周兆福 聂明德 党鸿辛 徐锦芬

**摘要** 本文介绍了PTFE-酚醛环氧防腐防粘耐磨润滑涂层(简称FF型涂层)的研制结果。这种涂层如用邻苯二甲酸酐固化,在Timken(环一块)试验机上,312N负荷,2.5m/s线速条件下的摩擦系数为0.16—0.20,耐磨寿命可达13500m/ $\mu\text{m}$ ,但涂料的储存安定性不理想。如用改性己二胺固化,在同样条件下的耐磨寿命为6000m/ $\mu\text{m}$ ,涂料可储存半年以上,储存半年后涂层的耐磨寿命降到4000m/ $\mu\text{m}$ 。经100h的5%NaCl盐雾试验后,涂有该类涂层低碳钢底材无锈蚀。涂层与底材的粘结强度、抗冲击强度及柔韧性均达到一般涂层的国家标准。FF型涂层可广泛应用于耐磨、防粘、防锈和200°C以下的环境等场合。

**关键词** 树脂粘结涂层 耐磨防腐 润滑防粘

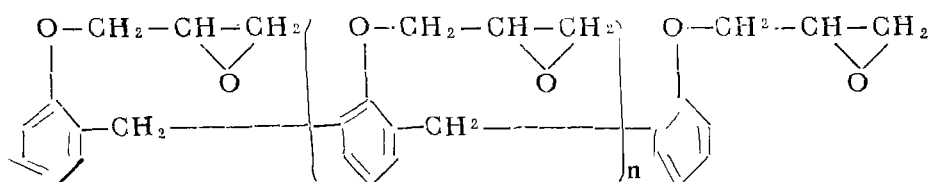
## 1 前言

环氧粘结剂以优异的粘结力,良好的介电性能、耐腐蚀性能、绝缘性能和较高的机械强度早被人们所重视。其缺点是脆性,通过各种改性技术可得到改善<sup>①,②</sup>。聚四氟乙烯(PTFE)具有低的摩擦系数,好的化学稳定性,较宽的温度使用范围和不燃性,但由于它的分子间引力和与之相关的表面自由能很低,使其作为粘结涂层的添加剂有较大困难<sup>③</sup>。近年来,随着粘结技术的发展,给含氟聚合物涂层的研制提供了较多的选择<sup>④,⑤</sup>,解决了不少问题<sup>⑥,⑦</sup>。为了克服其冷流性以及耐磨性、热传导性差等缺点,涂层中加入了适当填充剂<sup>⑧</sup>,如金属氧化物和MCA<sup>⑨,⑩</sup>。

## 2 涂层的制备工艺及性能评价

### 2.1 原料

粘结剂选用上海树脂厂产酚醛环氧树脂,其结构式如下:



它的热稳定性、机械强度都十分优良,为提高环氧树脂的韧性,加入了增韧剂及少量改性剂,以使酚醛环氧树脂为主粘结剂的涂层得到更高的耐磨寿命。

固化剂分别选用：(1)邻苯二甲酸酐；(2)改性己二胺。

固体润滑剂选用：(1)济南化工厂产的PTFE粉末,经辐照处理,粒度在2 $\mu\text{m}$ 以下,呈半透明状,表面能提高,凝聚倾向减低,更有利于分散。(2)杭州化工厂产MCA(三聚氰胺脲酸络合物)是一种具有滑腻感的白色固体粉末,为面型结构。

填料选用化学纯的金属氧化物。

醇、苯、酮等混合溶剂能很好地溶解酚醛环氧树脂和润湿各种添加剂,并便于喷涂。

## 2.2 涂膜工艺

试验用试块为1Cr18Ni9Ti,光洁度 $\nabla^{3.2} \sim \nabla^{1.6}$ ,用超声清洗后烘干待用。将树脂等与溶剂混合,加入经研磨好的固体润滑及填料,充分搅拌,使固体组分均匀分散制成涂料,喷涂于试块表面,在空气中放置至低沸点剂挥发,然后于烘箱中缓慢升至100 $^{\circ}\text{C}$  0.5—1h,然后继续升温至204 $^{\circ}\text{C}$ ,保温2h以上(对于邻苯二甲酸酐固化剂),或163 $^{\circ}\text{C}$  1.5—2h(对于改性己二胺固化剂)。自然冷却至室温,测量涂层厚度,本研究涂层厚度控制在20—40 $\mu\text{m}$ ,所列数据均为多次试验数据的平均值。

## 2.3 性能评价

摩擦学性能:采用Timken(环—块)试验机和高温3\*(栓—盘)试验机进行摩擦磨损性能评价。本研究用条件分别为:负荷312N,线速度2.5m/s和负荷2.5MPa,转速1000r/min。

其它性能:涂层的防腐性能(盐雾试验)是在国产HK--IS盐雾腐蚀试验箱中按HB8530测试方法进行;粘结强度、抗冲击强度、柔韧性及水的接触角分别在天津材料试验机厂产漆膜附着力试验仪、漆膜弹性测定仪、漆膜冲击器和日本协和产接触角测定仪上分别按GB1720—79、GB1720—79及GB1732—79等测试方法进行。

# 3 结果与讨论

## 3.1 改性剂、增韧剂对涂层耐磨寿命的影响

表1所列为涂层中改性剂、增韧剂的添加量对涂层摩擦磨损性能的影响。试验Timken试验机上进行。改性剂增韧剂均为酚醛环氧树脂的重量百分比,固体润滑剂由PTFE和MCA(3:1)组成,固体润滑剂与酚醛环氧的比固定为108:100。固化剂为邻苯二甲酸酐。

从表1可以看出,不加改性及增韧剂的粘结膜的耐磨寿命极低。随着改性剂用量的增加,涂层的耐磨寿命也逐渐增加,当含量大于12%(wt)后,涂层有较高的耐磨寿命。由于增韧剂两端活性基团可以作为交联点,这样固化后涂层的较强的抗剥离、抗冲击性能。但增韧剂需要量要适当,以10%(wt)为最佳,这可以是由于施加过多会使增韧剂分子插入树脂分子链之间使分子间的距离增大得太多,从而大大降低涂层的强度。因此,选用改性

表1 改性剂、增韧剂含量对涂层耐磨寿命的影响

序号	改性剂 %(Wt)	增韧剂 %(Wt)	耐磨寿命 (m/ $\mu\text{m}$ )
1	0	0	37
2	0	10	45
3	10	10	60
4	12.5	10	1000
5	15	10	970
6	20	10	945
7	12.5	0	200
8	12.5	5	240
9	12.5	8	700
10	12.5	12.5	480
12	12.5	15	180

剂和增韧剂分别为酚醛环氧量的12% (wt) 和10% (wt) 时, 所得涂层之耐磨寿命最长。

### 3.2 氧化物对涂层耐磨寿命的影响

表2所列改性剂和增韧剂为酚醛环氧12% (wt) 和10% (wt) 时, 氧化物含量对耐磨寿命的影响, 其中固体润滑剂(PTFE : MCA 为3 : 1) 与酚醛环氧的比例为108 : 100, 固化剂为邻苯二甲酐, 试验在Timken 试验机上进行。

从表2中可以看出, 当氧化物的加入量为固体润滑剂的12—35% (wt) 时显示的效果较好, 涂层的耐磨寿命较高, 这可能与氧化物的硬度有很大关系。在这氧化物加入量范围内, 虽耐磨寿命变化较大, 但当其为固体润滑剂量的46% (wt) 以上时, 耐磨寿命大幅度下降, 这可能是过多的氧化物此时成为大量磨粒, 有损涂层的抗磨寿命, 因此, 选定氧化物的添加量为固体润滑剂量的23% (Wt) 。

### 3.3 润滑剂对涂层耐磨寿命的影响

固体润滑剂的性能及含量极大地影响着涂层的耐磨寿命, 在酚醛环氧固化交联时, 活性基团成为酚醛环氧链的交联点, 线性酚醛分子和线性环氧分子交联成大分子, 如它同混合的固体润滑剂形成相互网状的均匀材料不仅能降低摩擦系数, 同时可最大限度地利用环氧胶的强度, 提高涂层的抗磨性<sup>①</sup>。

PTFE具有独特的结构, 使其分子间很易滑动, 在对偶面上易形成转移膜, 作为涂层中主要润滑剂, MCA的使用<sup>②, ③</sup>, 不仅由于其面型结构在外力作用下易于滑动而具有低摩擦, 而且能改善PTFE的抗负荷能力。

表3所列为在其它条件不变的情况下, 改变粘结剂与固体润滑剂的比例制成的涂层在Timken试验机上考察耐磨寿命的试验结果。其中粘结剂为酚醛环氧、改性剂和增韧剂总和<sup>④</sup>金属氧化物添加量及固化剂都固定不变。

从表3结果可以看出, 固体润滑剂与粘结剂需要一个适当的比例。另外, 研究中发现, PTFE和MAC共同使用, 且以两者之比为3 : 1时最佳。MCA的加入有利于PTFE的抗磨。但仅使用MCA小分子面型结构的固体润滑剂, 耐磨寿命极差。由于混合的固体润滑剂的协同效应, 20\*显示同样令人振奋的信息, 这是粘结剂恰到好处地包裹一定粒度的最优配比的填料。

将14\*即20\*配方的涂层命名为FF—1涂层。

### 3.4 FF—1涂层的重复性

表4所列为FF—1涂层在Timken试验机上的重复性试验结果。

从表4可以看出FF—1涂层具有13500—19500m/μm的耐磨寿命, 摩擦系数为0.16—0.20,

表2 氧化物含量对涂层耐磨寿命的影响

序号	氧化物为固体 润滑剂的% (Wt)	耐磨寿命 (m/μm)
12	11	1000
13	12	2200
14	23	13500
15	35	2290
16	46	150
17	58	120

表3 固体润滑剂含量对涂层耐磨寿命的影响

序号	粘结剂	固体润滑剂	耐磨寿命 (m/μm)	备注
18	100	36	487	
19	100	90	5250	
20	100	108	13500	
21	100	142	2200	
22	100	213	70	
23	100	90	350	无MCA
24	100	90	上机即穿	无PTFE

表4 FF-1涂层的重复性试验结果

实验序号	耐磨寿命 (m/μm)	摩擦系数
1	13500	0.16—0.20
2	15000	0.16—0.20
3	18000	0.16—0.20
4	19500	0.16—0.20

可见，其性能的重复性是好的。

3.5 FF-1涂层的耐磨性能

表5所列为FF-1涂层不同温度下摩擦磨损性能，试验在高温3\*试验机上进行。从表5结果可以看出，随着温度的升高，FF-1涂层摩擦系数逐步升高，耐磨寿命逐步下降，当环境温度达200 °C时，仍有一定的耐磨寿命。

FF-1涂层在国营兰州陇丰食品厂从昆明轻工机械厂购进的一台WYRB-40卧式饮料软罐头包装机封品装置上应用时，工作温度为180—220 °C

3.6 FF-1涂料的储存稳定性

对于以邻苯二甲酸酐固化剂配制的FF-1涂料，其储存稳定性如表6所列。试验在Timken试验机上进行。

表5 FF-1涂层不同温度下摩擦磨损性能

温度(°C)	摩擦系数	耐磨寿命 (r/μm)
室温	0.04—0.05	12000
80	0.05	10000
100—120	0.06	4000
150	0.07	1300
200	0.08	800

从表6的结果可以看出，FF-1涂料宜随配随用。这可能是储存期间涂料中固化剂与之发生物理和化学变化所致。因此，在这些工作的基础上，改用己二胺并进行改性使之既能固化又能解决涂料的储存问题。涂料配方除更换固化剂外，其余均与FF-1相同；涂层工艺除固化条件改为缓慢升温至100 °C，恒温0.5h，继续升温至163 °C，保温1.5—2h，其余均与FF-1相同。试验在Timken试验机上进行，并将该涂层命名为FF-2涂层。

表6 FF-1涂层储存稳定性考察

涂料储存天数	当天	10	15	20
耐磨寿命 (m/μm)	13500	600	300	上机即磨穿

从表7结果看，FF-2的耐磨寿命虽不及FF-1的耐磨寿命长，但储存稳定性较好，有利于长途运输及存放，更有利于涂料的推广应用。且耐磨寿命仍是卓越的（见表8）。

表7 FF-2涂层密闭储存性能考察结果

涂料储存数	现配	1	2	3	4	5	6
耐磨寿命 (m/μm)	6000	5000	6000	6000	5500	4100	4000

表8所列为我所十多年来研制的涂层的耐磨性数据⑤，可以看出FF-1、FF-2的耐磨性是引人注目的。

3.7 其它性能

FF-1、FF-2按有关国家标准测定的粘结强度、抗冲击强度、柔韧性及耐腐蚀性的结果，以及说明防粘效果的与水的接触角的测定。结果表明；FF-1、FF-2有良好的粘结强度，防腐、防粘性，可以作为200 °C

表8 几种涂层在室温下的耐磨寿命

层名称	主要粘结剂	耐磨寿命(m/μm)
IF-1	聚双马来酰亚胺	257
PT-1	聚酰亚胺	233—271
PPS-1	聚苯硫醚	338
PF-1	聚苯硫醚	2438
FF-1	酚醛环氧	13500
FF-2	酚醛环氧	4000—6000

以下中低负荷的中小型企业设备、零件（便于加温固化）的防粘、防腐、耐磨润滑涂层。

#### 4 结束语

以经过改性的酚醛环氧树脂为粘结剂，PTFE为主要润滑添加剂的FF—1、FF—2涂层具有良好的防腐防粘性及耐磨性，在Timken试验机上312N负荷，2.5m/s线速度条件下，摩擦系数在0.16—0.21之间，耐磨寿命分别为13500m/ $\mu\text{m}$ 和4000—6000m/ $\mu\text{m}$ 。

根据FF涂层的性能，推荐在以下范围中应用；a.作防粘涂层用：如化肥厂、水泥厂、食品厂、医药卫生用品厂等塑料包装机钳口涂层；办公机械如复印机防粘辊用涂层等。b.作防腐涂层用，如可作为一些化工机械薄壁容器内壁轻防腐涂层；煤矿机械液压支柱防护涂层等。c.作无油润滑涂层用，可在环境温度200 $^{\circ}\text{C}$ 以下各种中低负荷操作的干摩擦副中作长寿命润滑涂层。如印刷机械、纺织机械、家具（如玻璃移门导轨，窗帘导轨）等润滑涂层。

FF—1涂层已在WYRB—40卧式软罐头包装机封品装置在180—200 $^{\circ}\text{C}$ 下长期使用，使用寿命达500h（80000次）以上

#### 参 考 文 献

- 1、张可立 环氧树脂作为抗磨保护层的应用，全国第一届环氧树脂学术讨论会报告，1987。
- 2、李永峰 粘结，5（1984），4；26—29。
- 3、杨玉昆等编 合成胶粘剂，科学出版社，1980，90—93。
- 4、Design Engineering, Aug（1976）33—37。
- 5、方学敬、张永辉 固体润滑，2（1982），4；223—229。
- 6、周郁文 润滑与密封，2（1979），18—24。
- 7、William.B.国外特种涂料，（1972），4；41—43。
- 8、松永正久 固体润滑手册，机械工业出版社，1986，172。
- 9、Toshiguki Hirada, 涂装与涂料（日），（1983）371；64—66。
- 10、李明威、龚正义 化工技术，1984，1；15。
- 11、Pooley C.M and Tabor D.Proc Roy. Soc.339：251, 1972