

原位反应法制备 CuO/PPS 复合涂层及其表征^{*}

龚建彬^{1a,2}, 龙春光^{1b,2}, 栗 洋^{1b}, 曹太山^{1b}, 周 扬^{1b}

(1. 长沙理工大学 a. 物理与电子科学学院 b. 汽车与机械工程学院, 长沙 410004; 2. 湖南大学 汽车车身先进设计制造国家重点实验室, 长沙 410012)

摘 要: 利用 CuSO₄ 与 NaOH 在 PPS 涂料中原位反应的方法掺杂 CuO、通过浸涂制备了 CuO/PPS 复合涂层, 利用 XRD 分析了原位反应的产物, 热重分析仪测试了涂层的热性能, 销盘式磨损实验机测试了涂层的摩擦学性能, 采用 SEM 观察分析了磨损表面, 并在此基础上探讨了磨损机理。结果表明: CuO/PPS 复合涂层的表面平整光洁。原位反应的产物为 CuO, 复合涂层的热稳定性较纯 PPS 树脂有所提高, 热分解温度提高到 536 ℃; CuO 的加入使 PPS 复合涂层摩擦学性能得到明显改善, 添加 1.5% CuO 时, 摩擦因数从 0.44 减小到 0.26, 相应的磨损降低为原来的 1/3。同时发现在相同实验条件下涂层的磨损机理随 CuO 添加量的增加, 从粘附磨损依次向磨粒磨损和疲劳磨损过渡。

关键词: PPS; CuO; 原位反应; 热稳定性; 摩擦; 磨损

中图分类号: TG174.46

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2012)03-0071-05

Preparation and Characteration of CuO/PPS Composite Coating by In-situ Reaction

GONG Jian-bin^{1a,2}, LONG Chun-guang^{1b,2}, SU Yang^{1b}, CAO Tai-shan^{1b}, ZHOU Yang^{1b}

(1a. School of Physics and Electronic Science, 1b. Institute of Automobile and Mechanical Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha, 410004; 2. State Key Laboratory of Advanced Design and Manufacturing for Vehicle Body, Hunan University, Changsha 410012)

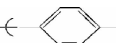
Abstract: The copper oxide/polyphenylene sulfide composite coatings were prepared by in-situ reactive method, with copper oxide mixed in polyphenylene sulfide coatings. The in-situ reaction product was analyzed by XRD. The thermal property of the composites coating was tested by thermogravimetric and differential thermal analyzer. The tribological behaviour was investigated on pin-on-disc sliding friction and wear tester. The worn surfaces of the composite coatings were observed and analyzed by SEM, and the worn mechanism was then discussed. The results show that the surface of CuO/PPS composite coating is flat and glossy. The thermostability of the composite coatings is improved, and the decomposition temperature is 536 ℃, which is higher than that of pure polyphenylene sulfide resin. The tribological properties are obviously improved with adding copper oxide. The friction coefficient is reduced from 0.44 to 0.26, and the wear loss decreases by 66% with 1.5% CuO in PPS coatings. The mechanism of coatings is closely related to the contents of copper oxide under the same experimental conditions.

Key words: polyphenylene sulfide (PPS); CuO; in-situ reaction; thermostability; friction; wear

0 引 言

聚苯硫醚 (Polyphenylene Sulfide) 简称

PPS, 是一种耐热性工程塑料, 其化学结构式为:

 其苯环与硫交替的链结构有很

收稿日期: 2012-03-15; **修回日期:** 2012-03-28; **基金项目:** * 湖南大学汽车车身先进设计制造国家重点实验室开放基金(31015010); 湖南省科技成果转化项目(2011CK3070)

作者简介: 龚建彬(1986—), 男(汉), 湖南益阳人, 硕士; **研究方向:** 高分子材料

网络出版日期: 2012-05-23 11:17; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120523.1117.006.html>

引文格式: 龚建彬, 龙春光, 栗洋, 等. 原位反应法制备 CuO/PPS 复合涂层及其表征 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(3): 71-75.

大的刚性和规整性,使得聚苯硫醚具有良好的力学性能、电性能、耐化学性能和耐热性能。由于硫原子上的孤对电子使得聚苯硫醚与玻纤、无机填料、金属等具有良好的亲和性,以聚苯硫醚为基体制得的涂层密集性好,耐腐蚀性佳,加入固体润滑剂后,磨损小,交联后的最高使用温度可达 300 ℃^[1]。目前,聚苯硫醚涂料中添加无机填料改性的研究较多,文献报道了石墨、二硫化钼、碳化硅等无机填料对涂层摩擦学性能的影响^[2-3],研究发现无机填料在涂料中的分散均匀性对涂层性能影响巨大。因此,文中采用原位反应的方法,在涂料中反应生成氧化铜,实现无机粒子在涂料中的均匀分散,有望大幅提高涂层的摩擦学性能。

1 试验

1.1 原材料

聚苯硫醚(PPS)粉料(四川得阳特种新材料有限公司生产),型号为 PPS-haton,平均粒径 40~50 μm;聚四氟乙烯(PTFE)微粉(四川晨光化学研究所生产),型号为 CGUF201;硫酸铜(CuSO₄)、氢氧化钠(NaOH)、乙醇均为化学纯;蒸馏水。

1.2 涂料配制和涂层制备

(1)采用液相混合法对填料和基料粉末进行混合。将 PPS、PTFE、无水乙醇按质量比 100 : 5 : 200 混合,然后球磨 8 h,过 125 μm 筛;加入 1 mol/L 的硫酸铜溶液 12.5~37.5 mL,在高速搅拌的条件下,缓慢加入 2 mol/L 的氢氧化钠溶液 12.5~37.5 mL,反应 15 min 后,加入一定量的乳化剂和流平剂,调节乳液 pH 值到 7 左右,并用乙醇调节涂料到适当粘度。

(2)试样基材为 1.2 mm×5 mm×5 mm 的片状热轧钢板,经打磨、水洗、除油、去离子水洗、硅烷处理(KH560 水解后浸泡 2 min,150 ℃下固化 1 h)。

(3)采用 PPS 悬浮液浸涂法,即经过表面处理的基材浸没在涂料中,缓慢抽提,待表面流平后,置于 80 ℃烘箱中干燥,使溶剂挥发完全;放于电阻炉中加热交联固化,底层采用低温短时间(320 ℃、15~30 min、膜厚约 45 μm),面层采用高温长时间(350 ℃、30~45 min、膜厚约 52 μm),塑化好的工件从炉中取出,迅速放入冷水中淬火,淬火后的涂层结晶度小,质地柔韧,经过两次涂覆,

得到致密涂层。涂层制备工艺流程如图 1 所示。

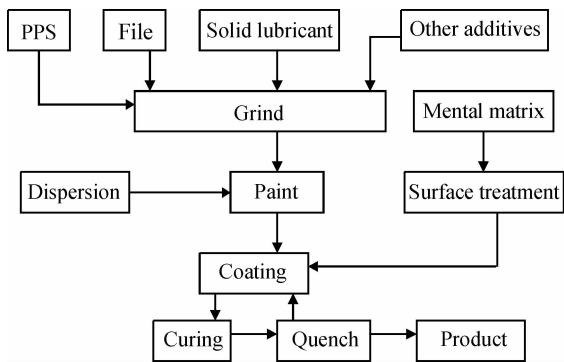


图 1 PPS 涂层制备工艺流程图

Fig. 1 Process of the preparation of PPS coating

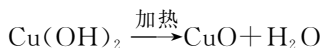
1.3 性能测试

用日本理学 Rint 2200 型 X 射线衍射仪对原位反应的产物进行了物相分析,采用 CuK_α 辐射,步长为 0.02°;用 Q50-TGA 型热重分析仪测试涂层的热性能,升温速率为 10 ℃/min,气氛为空气;摩擦磨损性能评价在 MMW-1 型屏显式立式万能摩擦磨损试验机上进行,摩擦副接触形式采用销-盘接触;试样尺寸为 1.2 mm×5 mm×5 mm,对偶件为 1Cr18Ni9Ti 不锈钢销(Φ 4.2 mm),试验前用 600 号砂纸打磨表面至粗糙度 Ra 为 0.10~0.15 μm,用无水乙醇清洗干净。摩擦实验条件为:速度 0.25 m/s,载荷 100 N,时间 60 min,干摩擦。用精度为 0.1 mg 的天平称量样品实验前后的质量,所得质量差为涂层的磨损量,摩擦因数通过测量摩擦力矩计算而得,每组实验数据均为 5 次平行试验结果的平均值。用 KYKY-2800 型扫描电镜观测涂层磨损表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 原位反应产物的物相分析

CuSO₄ 与 NaOH 反应生成的蓝色絮状沉淀,经过滤、洗涤、烘干、碾磨后得到褐色粉末,主要包括两个反应:



褐色粉末的主要成分为 CuO,这一点可以从 X 射线衍射分析结果(图 2)中得到证实^[4]。

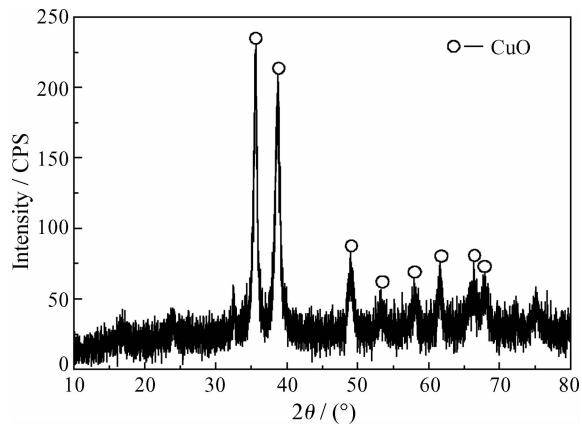


图 2 反应产物的 XRD 图谱

Fig. 2 X-ray diffractions of reaction product

2.2 PPS 复合涂层的耐热性

PPS 是一种耐高温热塑性树脂,熔点为 280~290℃。图 3 给出了 PPS 粉末、PPS 涂层和 CuO/PPS 涂层的热重曲线(TG)。从图中可以看出,PPS 粉末和涂层在空气中加热都只有一个热降解阶段,PPS 粉末降解速度最大处温度 T_m 为 512℃,加工成 PPS 涂层和 CuO/PPS 涂层后,此温度均升高到 536℃,这表明交联后的 PPS 涂层和 CuO/PPS 涂层的热稳定性比 PPS 粉末有进一步提高。图 2 中,PPS 粉末在升温到降解温度之前,质量缓慢减少,800℃时残留质量为 50.2%,这是由于 PPS 中的小分子量有机物挥发所致;而两种涂层在降解之前,质量基本无变化,800℃残留质量分别为 54.7%(PPS)、55.9%(CuO/PPS),说明制备的涂层已交联固化,耐高温性能稳定^[5]。

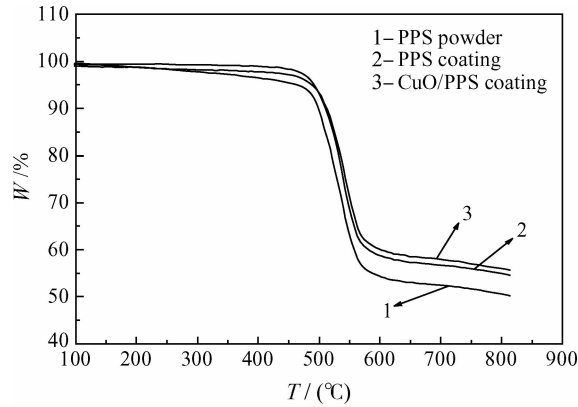


图 3 PPS 粉末及涂层的热重曲线

Fig. 3 TG curves of PPS powder and coating

2.3 涂层的摩擦磨损性能

PPS 涂层中 CuO 质量分数(以下简称含量)

不同,在速度 0.25 m/s、载荷 100 N 的干摩擦条件下,摩擦因数随时间的变化关系如图 4 所示。

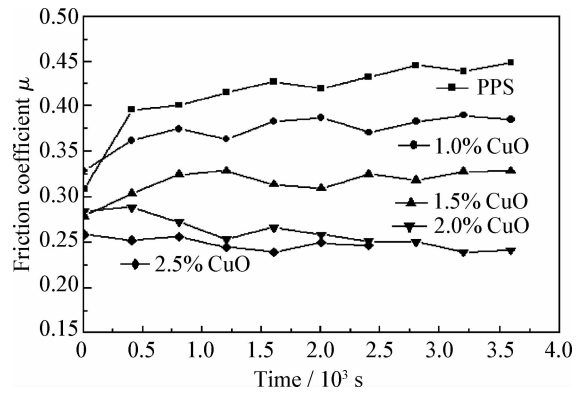


图 4 不同 CuO 含量 PPS 涂层摩擦因数随时间变化曲线

Fig. 4 Relation curves between friction coefficient and time of different content CuO/ PPS coatings

从图中可以看出,未掺杂氧化铜的 PPS 涂层,摩擦因数在起始阶段增加很快,500 s 后在 0.4 以上,且随着摩擦时间的增加,摩擦因数逐步上升,这是由于未加无机填料的涂层表面硬度较低,在摩擦的起始阶段,销-盘的有效接触面积增加,摩擦因数快速上升;进入稳定阶段后,由纯树脂制得的涂层导热性不好,摩擦产生的热量不能及时散去,导致涂层软化,与对偶件的粘着力增强,摩擦因数增加^[6]。在涂层中加入 CuO 后,摩擦因数随 CuO 含量的升高而降低,且摩擦因数受时间的影响减弱;涂层中 CuO 含量达到 2% 时,摩擦因数稳定在 0.26 左右,进一步增加 CuO 含量,虽然摩擦因数继续降低,但涂层表面失去光泽,粘结性能下降,导致实验过程中,涂层脱落。

CuO 作为一种功能性的无机填料引入到涂层中,一方面增强了涂层的表面硬度,减少涂层与对磨件的粘着,使磨损表面更加光滑,有效降低摩擦因数^[7];另一方面均匀分散的 CuO 在摩擦过程中起到很好的导热作用,摩擦产生的热量不容易聚集,因而摩擦因数稳定,受摩擦时间的影响较小^[8]。

图 5 给出了不同 CuO 含量的 PPS 涂层的磨损量。可以看出,在试验初期,随着 CuO 含量的增加,涂层的磨损量呈下降趋势。当 CuO 的含量为 1.5% 时,涂层的磨损量仅为原涂层的 1/3。根据 Archard 的磨损规律,硬质材料与软质材料对磨时,软质材料的磨损量与硬度成反比,故而磨损量减小^[9]。当 CuO 含量进一步增加时,涂层

与基体材料的粘附性降低,导致摩擦过程中局部区域的涂层脱落,抗磨性能不稳定。另外,从涂层磨损量的波动范围来看,图 5 显示纯树脂的 PPS 涂层不仅磨损大,而且摩擦寿命波动较大,加入适量的 CuO 后,在减小磨损的同时,增强了涂层抗磨性能的稳定性^[10]。

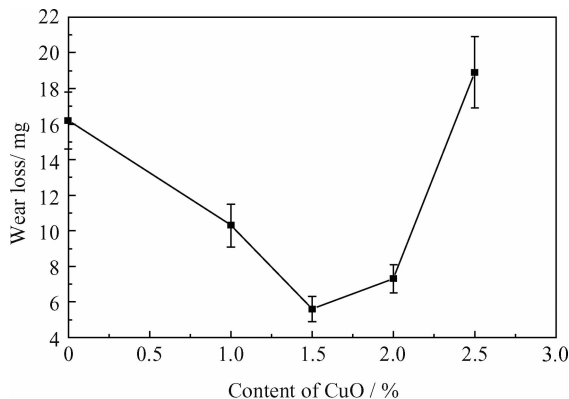


图 5 PPS 涂层的磨损量随 CuO 含量的变化曲线

Fig. 5 Relation curves between wear loss and CuO content of PPS coatings

2.4 摩擦磨损机理分析

材料的磨损实际上是摩擦过程中,由于机械作用和化学作用在摩擦表面产生的一种材料逐渐损耗的现象。图 6 给出了 CuO/PPS 涂层在干摩擦条件下磨损表面的 SEM 照片。可以看出,添加了 CuO 的涂层与纯 PPS 涂层的磨损机制完全不同。

如图 6(a) 所示,纯 PPS 涂层的磨损表面塑性形变严重,有大量不连续的横向撕裂痕迹,这是由于摩擦过程中产生的局部高温使接触点软化,粘附部位的强度大于涂层自身的强度,在剪切力的作用下,涂层表层被撕裂^[11],产生大量片状磨屑,磨损严重,是典型的粘附磨损,表明纯 PPS 涂层的抗磨性能较差。

图 6(b) 是添加了 1.5% CuO 的涂层磨损表面,图中反映出磨损表面的塑性形变明显减少,且磨损面较为平整,有少量犁沟,表面有颗粒状的磨屑存在,这是因为加入 CuO 后涂层的表面硬度提高,在剪切力作用下形变量变小,复合涂层在对偶面上形成稳定的转移膜^[12-13]。转移膜的形成,一方面对减小摩擦因数起到至关重要的作用;另一方面,稳定的转移膜能有效减少涂层与对偶面的反复粘着,减少磨损^[14]。这一磨损过程,可以看作是粘附磨损与磨粒磨损二者的并存。

添加 2.5% CuO 的 PPS 涂层磨损表面如图 6(c) 所示。从图中可以看到大量的犁沟和颗粒状的磨屑,磨损表面粗糙,以磨粒磨损和疲劳磨损为主。添加的 CuO 过多时,涂层的表面硬度虽然增加,但相应的涂层从韧性转变为脆性,与金属的粘附性降低,在对偶面上的转移膜重复粘附与脱落,造成磨损增加,摩擦因数不稳定^[15]。同样,涂层与基体材料的粘结性能也受 CuO 含量的影响,过量 CuO 使涂层在摩擦实验的过程中局部脱落,造成涂层的失效。

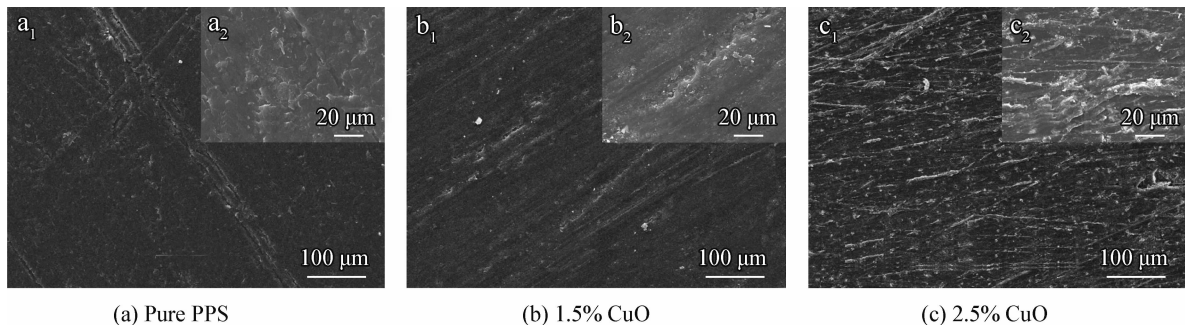


图 6 PPS 复合涂层磨损表面的 SEM 照片

Fig. 6 SEM micrographs of worn surfaces of PPS coatings

3 结论

(1) 采用浸涂法制备的 CuO/PPS 涂层表面平整,光泽度高,具有优良的耐高温性能,与 PPS 树脂相比,制得的涂层热分解温度提高了 24 ℃,

达到 536 ℃。

(2) 添加 CuO 的 PPS 涂层摩擦学性能得到明显改善,CuO 添加量为 1.5% 时,摩擦因数从 0.44 减小到 0.26,相应的磨损量降低为原来的 1/3。

(3)纯 PPS 涂层的磨损形式为粘附磨损,随着 CuO 添加量的增加,磨损形式逐渐向磨粒磨损过渡,当 CuO 含量较高时,出现疲劳磨损。

参考文献

[1] 杨杰. 聚苯硫醚树脂及其应用 [M]. 化学工业出版社, 2006: 36-38.

[2] Yu L G, Bahadur S, Xue Q J. An investigation of the friction and wear behaviors of ceramic particle filled polyphenylene sulfide composites [J]. Wear, 1998, 214(1): 58-61.

[3] 张爱波, 黄英, 林起浪. 耐高温聚苯硫醚复合涂层性能的研究 [J]. 宇航材料工艺, 2002, 3: 37-38.

[4] 杨海欧, 张强, 赵卫强, 等. 原位冶金反应氧化钨制备碳化钨的研究 [J]. 中国表面工程, 2012, 1(25): 49-51.

[5] 杨争, 余自力, 谢美菊. 几种热塑性特种工程塑料的热分析研究 [J]. 化学研究与应用, 2002, 14(3): 363-365.

[6] Yamamoto Y J, Takashima T. Friction and wear of water lubricated PEEK and PPS sliding contacts [J]. Wear, 2002, 253(1/2): 820-826.

[7] 龙春光, 何莉萍, 钟志华. 聚醚醚酮复合材料的摩擦学研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(4): 185-187.

[8] 孙彦敏, 王庆良, 张磊, 等. 超高分子量聚乙烯表面沉积

类金刚石膜的摩擦磨损性能 [J]. 中国表面工程, 2010, 6(23): 45-48.

[9] 温诗铸, 黄平. 摩擦学原理 [M]. 清华大学出版社, 2002: 256-411.

[10] 潘炳力, 邢雅丽, 刘敬超. 石墨烯改性聚苯硫醚涂层的摩擦学行为 [J]. 摩擦学学报, 2011, 2(31): 151-154.

[11] 傅政. 橡胶材料性能与设计应用 [M]. 化学工业出版社, 2003: 209-214.

[12] 于澍, 张红波, 熊翔, 等. 炭/炭刹车副表面硬度对摩擦磨损性能的影响 [J]. 功能材料, 2006, 9(37): 1459-1462.

[13] 龙春光, 戴文利, 陈平. 聚醚醚酮复合材料的转移膜研究 [J]. 润滑与密封, 2005, 169(3): 16-19.

[14] Cho M H, Bahadur S. A study of the thermal, dynamic mechanical, and tribological properties of polyphenylene sulfide composites reinforced with carbon nanofibers [J]. Tribology Letters, 2007, 3(25): 237-245.

[15] Zhao Q, Bahadur S. Investigation of the transition state in the wear of polyphenylene sulfide sliding against steel [J]. Tribology Letters, 2002, 1(12): 23-33.

作者地址：湖南长沙市万家丽南路 2 段 960 号 410004
Tel: (0731) 8525 8626
E-mail: 96guilai@163.com

• 本刊理事单位介绍(续) •

潍柴动力(潍坊)再制造有限公司

潍柴动力(潍坊)再制造有限公司(简称“再制造公司”)是潍柴动力股份有限公司的全资子公司,从事发动机及其零部件的再制造业务。公司紧紧依托潍柴动力由 36 个服务中心和 2700 家维修站组成的完善的营销服务网络回收旧机和销售再制造发动机并提供三包服务。

2008 年 3 月 21 日,我国汽车零部件再制造试点工作正式启动,国家发改委确定了 14 家企业开展汽车零部件再制造的试点工作。潍柴动力作为 14 家再制造试点企业之一,于 2008 年 3 月成了再制造有限公司。再制造公司从 2008 年 4 月开始基本运作,2009 年 1 月起开始再制造发动机的批量生产,同年通过质量管理(GB/T19001-2008)、环境管理(GB/T24001-2004)和职业健康安全管理(GB/T28001-2001)三体系认证。

再制造公司主要对七大类机型和产品进行再制造:一是作为主营业务的正常再制造发动机;二是市场上的“三包机”;三是主机厂改制机型,主要是主机厂积压的机器,潍柴通过再制造,既盘活了主机厂资产,同时也为主机厂提供了服务;四是潍柴过去的一些积压库存产品,可以通过再制造实现重新销售;五是维修站的教学机,这可以使一些旧零件得到重新利用;六是展机;七是零部件的再制造业务。