

乙烯基酯树脂粘结固体润滑涂层的制备 及摩擦学性能^{*}

彭仁苹^{1,2}, 陈 磊², 冶银平², 陈建敏^{1,2}

(1. 兰州大学 化学化工学院, 兰州 730000; 2. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000)

摘 要: 以双酚 A 型环氧树脂 E-51 和丙烯酸(AA)为原料合成了乙烯基酯树脂(VER), 用红外光谱(FTIR)表征了不同反应时间反应体系中基团的变化情况。用过氧化苯甲酰(BPO)为催化剂, N, N-二甲基苯胺(DMA)为促进剂实现了该树脂的室温固化, 并制备了以该乙烯基酯树脂为粘结剂, 聚四氟乙烯(PTFE)为固体润滑剂的粘结固体润滑涂层。在 CSM 栓-盘摩擦试验机上考察了不同聚四氟乙烯添加量对涂层摩擦学性能的影响, 分别采用扫描电子显微镜(SEM)和光学电子显微镜分析了润滑涂层和对偶钢球的磨损表面形貌。结果表明: 以乙烯基酯树脂为粘结剂的聚四氟乙烯固体润滑涂层具有优异的减摩抗磨性能。

关键词: 乙烯基酯树脂; 合成; 聚四氟乙烯; 摩擦磨损; 粘结固体润滑涂层

中图分类号: TG174.46; TG115.58 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2013)01-0057-06

Preparation and Tribological Behaviors of Vinyl Ester Resin Bonded Solid Lubricating Coatings

PENG Ren-ping^{1,2}, CHEN Lei², YE Yin-ping², CHEN Jian-min^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000; 2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract: Vinyl ester resins (VER) were prepared by reacting bisphenol-A epoxy E-51 with acrylic acid (AA). The group structures of the reaction systems with increasing reaction time were characterized using fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Benzoyl peroxide (BPO) was used as catalyst and N, N-dimethylaniline (DMA) as promoter, which realized the room temperature curing of the vinyl ester resins. The boned solid lubricating coatings were prepared using vinyl ester resin as adhesive and polytetrafluoroethylene (PTFE) as solid lubricant. The effect of proportion of adhesive and solid lubricant on tribological properties of the lubricating coatings was investigated by a reciprocating pin-dish friction tester (CSM). The worn surface morphology of the lubricating coatings and pairing steel ball were investigated by scanning electron microscope (SEM) and optical electron microscope. It can be found that the PTFE solid lubricating coatings with the vinyl eater resin as adhesive have excellent anti-friction and wear-resistance properties.

Key words: vinyl ester resin; synthesis; polytetrafluoroethylene (PTFE); friction and wear; bonded solid lubricating coating

收稿日期: 2012-11-28; 修回日期: 2013-01-05; 基金项目: * 国家自然科学基金(51175491)

作者简介: 彭仁苹(1983—), 女(汉), 重庆人, 硕士生; 研究方向: 高分子材料改性

网络出版日期: 2013-01-14 11:45; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130114.1145.007.html>

引文格式: 彭仁苹, 陈磊, 冶银平, 等. 乙烯基酯树脂粘结固体润滑涂层的制备及摩擦学性能 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(1): 57

0 引言

粘结固体润滑涂层是主要的固体润滑材料类型之一,由固体润滑剂和填料组成,它是将固体润滑剂分散在树脂粘结剂中,用类似于油漆的涂装工艺在摩擦部件表面成膜以降低其摩擦与磨损的一种润滑技术。随着科技的发展,润滑涂层的使用工况越来越苛刻,现有的涂层已经不能满足其使用需求,发展具有优良减摩抗磨性能的润滑涂层迫在眉睫。

乙烯基酯树脂的使用开始于 20 世纪 60 年代,它既具有环氧树脂的力学性能、耐腐蚀性、韧性,又具有聚酯树脂良好的加工操作性能和室温固化性能^[1-3],是一种公认的具有优良综合性能的材料,被广泛用于化工及建材领域。除此之外,乙烯基酯树脂还被用作涂层粘结剂。有机高分子粘结剂是粘结固体润滑涂层的主要组成成分之一,它对涂层的使用性能起决定性的作用。最近几年,有一些关于乙烯基酯树脂作为涂层粘结剂的报导,一些国外研究人员对乙烯基酯树脂及其复合材料的力学性能和摩擦磨损性能进行了研究,取得了一些有意义的结果。如:Chauhan 等研究了玻璃纤维增强乙烯基酯树脂复合材料的力学性能和磨损性能,结果表明含有苯乙烯的玻璃纤维增强的乙烯基酯树脂具有良好的力学性能和磨损性能^[4];Dip Ray 和 Gnanamurthy 等研究了载荷对粉煤灰填充的乙烯基酯树脂复合材料摩擦学性能的影响,发现含有 40% 粉煤灰的复合材料有较好的减摩抗磨性^[5];Suresha 和 Shivakumar 研究了玻璃和碳纤维增强的乙烯基酯树脂的力学性能和二体磨损,结果表明碳纤维增强的乙烯基酯树脂复合材料能提高材料的力学性能和耐磨性能^[6];B. Suresha 等研究了碳纤维和玻璃纤维增强的乙烯基酯树脂在干摩擦条件下载荷和速度对复合材料摩擦学性能的影响,结果表明摩擦因素和磨损率随着载荷/滑动速度的增加而增加^[7]。

此外,固体润滑剂是决定粘结固体润滑涂层摩擦磨损性能的一个主要因素。目前,常用的固体润滑剂有:聚四氟乙烯(PTFE)、MoS₂ 和石墨。其中 PTFE 是有机聚合物,容易与有机粘结剂共混,并且内聚能低,分子结合力弱,容易滑动,它是目前常用固体润滑剂中摩擦因素最低的(约为 0.04)^[8-9],除此之外,PTFE 分子中的 F 原子把

C-C 键遮盖起来,而 C-F 键的键能高,且特别稳定,除碱金属与氟元素外它不被任何化学药品侵蚀,使其具有优良的防腐性能^[10-13]。因此,文中以丙烯酸和环氧树脂为原料合成了乙烯基酯树脂,用该乙烯基酯树脂作为粘结剂 PTFE 作为固体润滑剂制备了粘结固体润滑涂层,并在 CSM 栓-盘摩擦磨损试验机上考察该粘结固体润滑涂层的摩擦学性能,并初步探讨了乙烯基酯树脂粘结聚四氟乙烯固体润滑涂层的摩擦磨损机理。

1 试验部分

1.1 主要化学试剂和原料

乙酸乙酯,分析纯;对甲氧基苯酚,化学纯;三乙胺,分析纯;丙烯酸(AA),化学纯;环氧树脂 E-51;经 γ 射线辐照后的聚四氟乙烯(PTFE),工业纯,粒度为 2~5 μm ;N, N-二甲基苯胺(DMA),分析纯;过氧化苯甲酰(BPO),化学纯;使用前用氯仿溶解,冰甲醇重结晶后,真空烘干;苯乙烯,化学纯。

1.2 乙烯基酯树脂的合成

将 100 g 环氧树脂投入四口反应瓶中,通入氮气以排除反应容器内空气,搅拌升温至 80 $^{\circ}\text{C}$ 。开始滴加丙烯酸,同时加入质量分数为 0.3% 的三乙胺及 0.05% 的对甲氧基苯酚(占树脂和丙烯酸总量)。90 min 内滴完,然后升温至 120 $^{\circ}\text{C}$,每 0.5 h 测一次酸值,待酸值达到 (10 ± 2) mgKOH/g 时,即为反应终点,待体系温度降到 60 $^{\circ}\text{C}$ 以下时,往体系中边搅拌边加入乙酸乙酯,将乙烯基酯树脂稀释成质量分数为 50% 的胶液,即得产品。

酸值测定方法按 GB2895-82 进行;用傅利叶红外光谱仪分析反应体系中基团结构的变化。

1.3 固体润滑涂层的制备

将 PTFE 分散在乙烯基酯树脂胶液中,用类似于油漆的喷涂工艺将此胶液喷到 AISI 1045 钢块试样表面,喷涂前试样表面经吹砂处理,其粗糙度为 (2.00 ± 0.20) μm 。将该样块在室温下放置 6 h 使其固化。用测厚仪测得该涂层的厚度为 25~30 μm 。

1.4 摩擦和磨损测试

用 CSM 栓-盘摩擦试验机测试涂层的摩擦学性能。上试样为兰州轴承厂生产的 GCr15 轴承钢球(AISI 52100),硬度为 61~64 HRC,粗糙度为 0.02 μm ,直径为 6 mm;下试样为以 AISI

1045 钢为基底的粘结固体润滑涂层。试验条件为:振幅 2.5 mm,频率 9 Hz,载荷 10 N,滑动时间 30 min,室温下进行。所得结果为 3 次测定的平均值。摩擦因数直接由记录软件得到。用 2206 型表面粗糙度测量仪测量磨痕横截面积,然后计算磨损率。磨损率 $K(\text{mm}^3/\text{Nm})$ 的计算公式为:

$$K = S \times L / (F_N \times B) \tag{1}$$

其中, S 为横截面积, mm^2 ; L 为磨痕长度, mm ; F_N 为载荷, N ; B 为滑动距离, m 。
用 JSM-5600LV 扫描电子显微镜(SEM)观察涂层和磨损表面的形貌。用 OLYMPUS STM6 光学电子显微镜观察对偶钢球表面的磨损情况。

2 结果与讨论

2.1 乙烯基酯树脂反应配比的确定

试验根据羧值变化情况和红外光谱图上环氧基团的变化情况来确定反应终点,表 1 为不同反应配比下反应体系中羧值随反应时间的变化情况。从表 1 可以看出,随着丙烯酸含量的增加,终点羧值也相应增加。当反应配比为 1 : 1 时,反应到 3 h,体系开始凝胶,可能是由于过量的环氧树脂和已经生成的乙烯基酯树脂发生了体型聚合,形成了空间网状结构的高分子聚合物。

表 1 不同摩尔比下羧值随反应时间的变化 (mgKOH/g)
Table 1 Carboxy values changed with increasing of the reaction times under different molar ratio (mgKOH/g)

Reaction time/ h	E-51 : AA			
	1 : 1	1 : 1.1	1 : 1.2	1 : 1.3
0.0	208.9	223.8	237.9	251.3
1.0	4.9	29.0	53.5	66.7
2.0	0.9	2.0	34.7	40.7
2.5	0.7	0.9	12.2	30.5
3.0	Gel	0.6	8.4	20.5

综合表中数据,最佳配比为 1 : 1.2 较适宜。因为当环氧树脂与丙烯酸摩尔比为 1 : 1.2,反应 3 h,羧值为 8.4,与 (10 ± 2) mgKOH/g 最为接近,因此此配比为最佳值,这与文献[14]所述一致。

图 1 为反应配比为 1 : 1.2 时随时间增加反应体系的红外图谱,由图可知,反应 3 h 后,环氧基团的特征吸收峰 913 cm^{-1} 消失,可以确定反应体系中生成了乙烯基酯树脂。

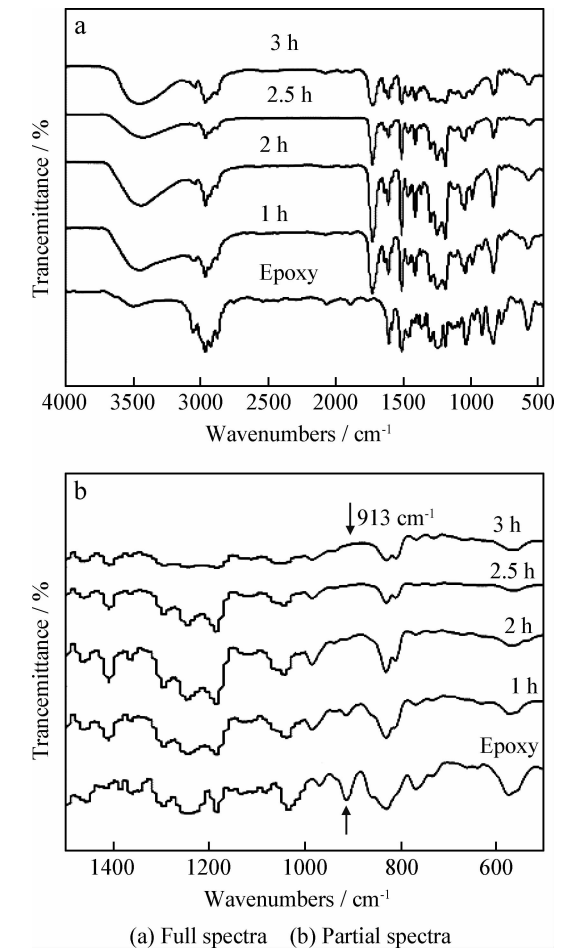


图 1 反应配比为 1 : 1.2 时随反应时间增加反应体系的红外图谱
Fig. 1 FTIR spectra of the reaction ratio 1 : 1.2 with the increasing of the reaction time

2.2 乙烯基酯树脂室温固化条件的确定

2.2.1 催化剂用量的确定

用过氧化苯甲酰(BPO)作催化剂,质量分数为 1.0%~3.5%(占乙烯基酯树脂含量),试验结果列于表 2。

由表 2 可知,当催化剂用量为 1.0%~2.5%(质量分数)时,制品表面发粘;当催化剂用量大于等于 3.0%时,制品表面较光滑,所以,选择催化剂 BPO 用量为 3.0%比较适宜。

表 2 催化剂用量对固化效果的影响

Table 2 The effect of catalyst usage amount on curing results

BPO/%	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
Gel times/ min	36	31	28	25	20	19
Surface quality	sticky	sticky	sticky	sticky	smooth	smooth

2.2.2 促进剂用量的确定

用 N, N-二甲基苯胺(DMA)为促进剂。考察了质量分数为 0.45%~1.05%(占乙烯基酯树脂含量)范围时,制品的固化效果,结果列于表 3。

综合表 3 试验结果,选择促进剂质量分数占乙烯基酯树脂含量的 0.6%时,制品表面光滑,因此为最佳值。

表 3 促进剂用量对固化效果的影响

Table 3 The effect of promoter usage amount on curing results

DMA/%	0.45	0.60	0.75	0.90	1.05
Gel times/ min	60	20	18	15	10
Surface quality	sticky	smooth	smooth	smooth	smooth

2.2.3 乙烯用量的确定

在乙烯基酯树脂中加入苯乙烯可以提高树脂的力学性能和热性能^[15-17],故文中在反应体系中加入苯乙烯,选择质量分数为 0~50%(占乙烯基酯树脂含量),同时 BPO 和 DMA 按照表 2、表 3 的最佳值加入,分别为 3.0%和 0.6%(占乙烯基酯树脂含量),试验结果列于表 4。

表 4 苯乙烯含量对固化效果的影响

Table 4 The effect of vinyl benzene usage amount on curing results

BE/%	0	10	20	30	40	50
Gel times/ min	20	22	27	30	37	47
Surface quality	sticky	sticky	sticky	sticky	smooth	smooth

从表 4 可以看出,随着苯乙烯含量的增加,制品表面变得光滑。同时结合文献[15-17],苯乙烯添加量为 40%时,力学性能和热性能最好,故

选择适宜苯乙烯添加量为 40%。

2.3 乙烯基酯树脂润滑涂层的摩擦学性能

图 2 为 PTFE 的添加量对复合涂层摩擦学性能的影响曲线。

从图中可以看出,当 PTFE 的添加量(在涂层中的质量分数)在 0~27%范围内时,涂层的摩擦因数和磨损率都随着 PTFE 添加量的增加而减小,当 PTFE 添加量为 27%时,摩擦因数和磨损率都达到最小值,分别为 0.043 和 $1.64 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 。同未添加 PTFE 的涂层相比,摩擦因数降低了 59%,磨损率降低了 97%。当 PTFE 的添加量大于 27%时,摩擦因数和磨损率随着 PTFE 添加量的增加而增大。上述结果表明聚四氟乙烯的加入能提高聚乙烯基酯树脂涂层的减摩抗磨性能,且最佳添加量为 27%。

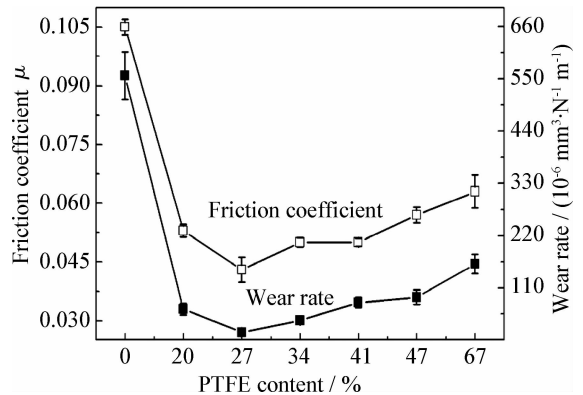


图 2 PTFE 含量对复合涂层摩擦因数和磨损率的影响
Fig. 2 The effects of PTFE content on friction coefficient and wear rate of the composite coatings

2.4 乙烯基酯树脂润滑涂层磨损机理分析

图 3 给出了不同 PTFE 含量涂层表面形貌的扫描电镜照片。从图中可以明显看出,PTFE 比较均匀的分散在乙烯基酯树脂基体中,随着 PTFE 添加量的增加,膜表面粗糙度也逐渐增加,部分 PTFE 颗粒已经浮在了膜的表面(图 3(c)),结合图 2 知,此时涂层强度明显下降。

图 4 给出了不同 PTFE 含量的涂层磨损表面的形貌图。从图中可以看出,没添加 PTFE 的涂层(图 4(a))表面破坏最严重,有大量的剥落和塑性变形;而添加量为 27%(图 4(b))的涂层磨损表面比较平滑,无明显的裂纹;相比之下,添加量为 47%(图 4(c))的涂层表面磨损较严重,形成了剥落坑。

聚四氟乙烯在摩擦过程中容易在对偶表面形成转移膜,这是聚四氟乙烯润滑涂层具有低摩擦因数的主要原因^[18-21]。图 5 为不同 PTFE 含量的涂层与对偶摩擦后对偶钢球磨损表面的光学照片。从图中可以看出,未添加 PTFE 涂层的对偶钢球表面(图 5(a))磨损最严重,添加量为

27%涂层的对偶钢球表面(图 5(b))磨损最轻,而添加量为 47%的涂层的对偶钢球表面(图 5(c))的磨损又变得严重。从图 5 还可以看出,对偶钢球表面有转移膜形成,而且 PTFE 添加量为 27%的涂层在与对偶摩擦过程中对偶表面形成的转移膜更连续、均匀(图 5(b))。

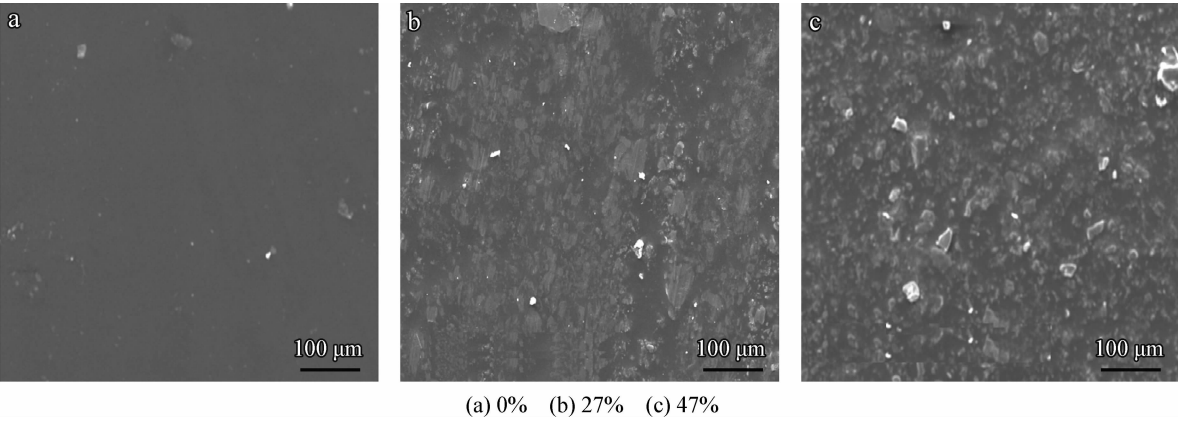


图 3 不同 PTFE 含量的涂层表面形貌扫描电镜照片
Fig. 3 SEM images of surface morphologies of different PTFE content coatings

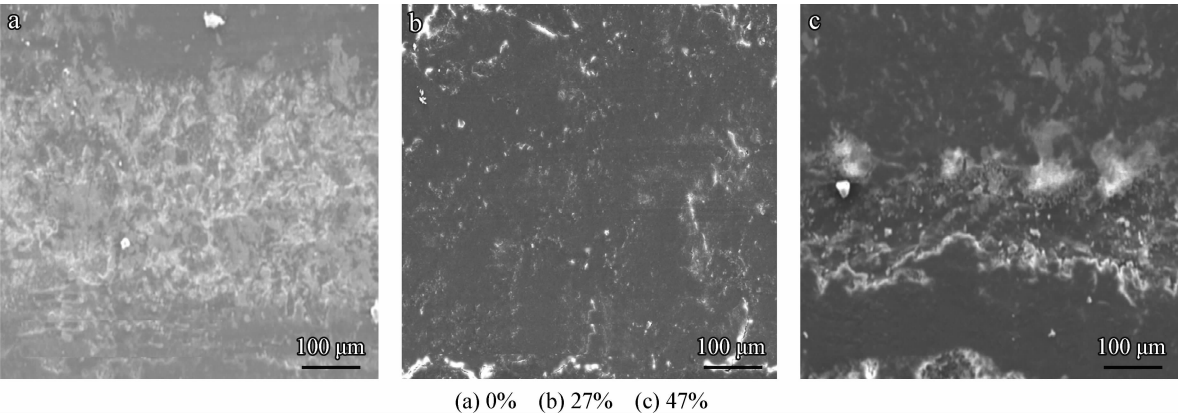


图 4 不同 PTFE 含量的涂层磨损表面形貌扫描电镜照片
Fig. 4 SEM images of the worn surfaces of different PTFE content coatings

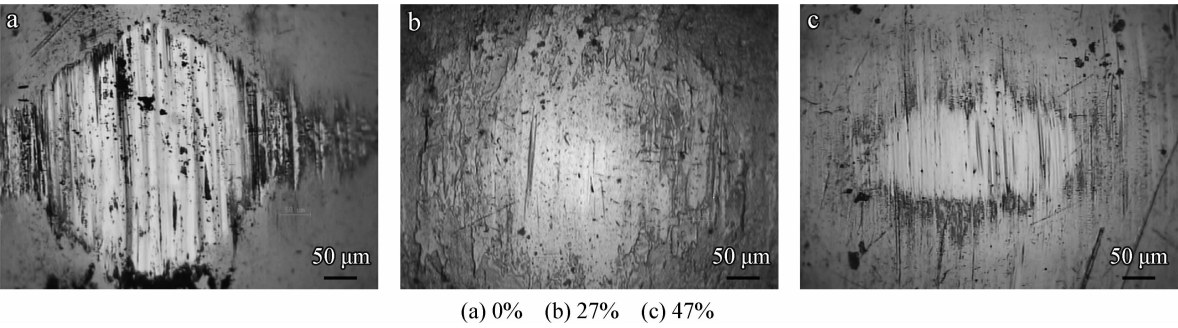


图 5 不同 PTFE 含量的涂层摩擦对偶钢球磨损表面的光学电镜照片
Fig. 5 Optical micrographs in the worn surfaces of pairing steel ball of different PTFE content coatings

3 结 论

(1) 用环氧树脂 E-51 和丙烯酸反应合成了乙烯基酯树脂, 最佳反应摩尔比为 1 : 1.2。

(2) 催化剂 BPO、促进剂 DMA 和苯乙烯的最佳用量分别为 3%、0.6% 和 40%, 实现了聚乙烯基酯树脂的室温固化, 得到了较优异的粘接固体润滑涂层。

(3) 乙烯基酯树脂粘接聚四氟乙烯固体润滑涂层具有良好的减摩抗磨性能, 当 PTFE 添加量为 27% 时, 复合涂层具有最佳的减摩抗磨性能, 此时在对偶钢球上形成了连续均匀的转移膜。

参考文献

- [1] Dwiedi D K, Kaith B S, Singha A S. Preparation of polystyrene matrix based composites using flax-g-copolymers as reinforcing agents and evaluation of their mechanical behavior [J]. International Journal of Plastics Technology, 2003, 7: 119-125.
- [2] 张宗. 乙烯基酯树脂的合成及性能[J]. 热固性树脂, 2000, 15(1): 1-3.
- [3] 陈永杰, 兰一, 唐政. 乙烯基酯树脂的合成 [J]. 固性树脂, 1997(4): 19-21.
- [4] Chauhan S, Kumar A, Patnaik A, et al. Mechanical and wear characterization of vinyl ester resin matrix composites with different co-monomers [J]. Journal of Reinforced Plastics Composites, 2008, 4: 1-11.
- [5] Dip R, Gnanamurthy R. Friction and wear behaviour of vinyl ester resin matrix composites filled with fly ash particles [J]. Journal of Reinforced Plastics Composites, 2007, 26(1): 5-12.
- [6] Suresha B, Shivakumar K N. Investigations on mechanical and two-body abrasive wear behaviour of glass/carbon fabric reinforced vinyl ester composites [J]. Materials & Design, 2009, 30(6): 2056-60.
- [7] Suresha B, Kumar K S, Seetharamu S, et al. Friction and dry sliding wear behavior of carbon and glass fabric reinforced vinyl ester composites [J]. Tribology International, 2010, 43(3): 602-609.
- [8] 宋明斌, 张立祥, 沈兆龙, 等. 聚丙烯腈填充聚四氟乙烯复合材料摩擦磨损性能研究 [J]. 材料工程, 2006(10): 52

-55.

- [9] 胡志彪, 李贺军, 付前刚, 等. 低摩擦因数固体润滑涂层研究进展 [J]. 材料工程, 2006(3): 60-63.
- [10] 韩晓燕, 陈旭. 聚四氟乙烯防腐涂层的进展 [J]. 塑料, 2007, 36(2): 52-90.
- [11] 周兆福, 田军, 徐锦芬. 常温固化耐磨重防腐涂料 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1994, 6(4): 370-371.
- [12] 田军, 周兆福, 薛群基. 聚氨酯/聚四氟乙烯耐磨防腐涂层表面结构的研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1997, 9(3): 182-186.
- [13] 汪萍. 聚四氟乙烯防腐衬里的生产和应用技术 [J]. 工程塑料应用, 2001, 29(6): 23-26.
- [14] 梅启林, 胡卫斌, 黄志雄. 乙烯基酯树脂的合成与性能研究 [J]. 国外建材科技, 2002, 23(4): 15-16.
- [15] Gaur B, Rai J S P. Curing and decomposition behavior of vinyl ester resins [J]. Polymer, 1992, 33(19): 4210-4.
- [16] Sultania M, Rai J S P, Srirastava D. Studies on the synthesis and curing of epoxidized novolac vinyl ester resin from renewable resource material [J]. European Polymer Journal, 2010, 46(10): 2019-32.
- [17] Sultania M, Yadaw S B, Rai J S P, et al. Laminate based on vinyl ester resin and glass fabric: A study on the thermal, mechanical and morphological characteristics [J]. Materials science and Engineering, 2010, 527(18/19): 4560-70.
- [18] Tewari U S, Sharma S K, Vasudevan P. Solid lubricant additives for bismaleimide resin [J]. Journal of Synthetic Lubrication, 1987, 4(2): 147-158.
- [19] 王云霞, 王鸿灵, 阎逢元. PTFE 复合材料与其转移膜的摩擦学对应性研究 [J]. 中国表面工程, 2009, 22(3): 49-53.
- [20] Tanaka K, Uchiyama Y. Friction, wear and surface melting of crystalline polymers [J]. Wear of Materials, 1977, 499-530.
- [21] Makinson R K, Tabor D. The friction and transfer of Polytetrafluoroethylene [J]. Proceedings of the Royal Society of London, 1964, 281(1384): 49-61.

作者地址: 兰州市天水中路 18 号

730000

中国科学院兰州化学物理研究所

Tel: (0931) 4968 284 (冶银平)

E-mail: yeyinping585@sina.com