

聚四氟乙烯改性水性聚氨酯自润滑涂料的制备与应用

杨静^{1,2}, 张吕^{1,2}, 章于川^{1,2,3}

(1. 安徽安大中鼎橡胶技术开发有限公司, 安徽 合肥 230088; 2. 高性能橡胶材料及制品安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230088; 3. 安徽省绿色高分子材料重点实验室, 安徽 合肥 230601)

摘要:通过向封闭型有机硅改性水性聚氨酯(PU)乳液中,加入聚四氟乙烯(PTFE)水性分散液及色浆、助剂等,制备三元乙丙橡胶(EPDM)制品用水性自润滑涂料,考察用其涂装EPDM硫化试样表面时涂层厚度、附着力和摩擦性能。试验结果表明:涂层为亚光黑色,厚度为5~10 μm,滑动摩擦因数在0.4以下,附着良好。加入10份PTFE水性分散液(以有机硅改性水性PU乳液为100份计)时,在满足涂层附着力要求的前提下,显著降低了涂层表面滑动摩擦因数,达到自润滑和耐磨的使用要求。

关键词:聚四氟乙烯水性分散液;耐磨性;三元乙丙橡胶;聚氨酯;水性涂料

中图分类号:TQ63;TQ334.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2018)07-0752-04

某些橡胶制品由于装配和使用要求需要在其硫化后表面喷涂功能性涂层^[1],赋予制品低的表面摩擦因数,从而提高耐磨性能;或是提高防护性能,使其耐介质腐蚀和抗氧化老化等。此外,涂层设计指定颜色,可起识别作用,便于装配不同产品或不同部位。为了在环境友好的前提下提高橡胶制品表面自润滑与耐磨性能,一方面选用耐磨性、附着力和柔韧性好的交联成膜树脂,如有机硅改性封闭型聚氨酯水性树脂^[2-4],另一方面则通过加入减摩功能填料来降低涂层的表面摩擦因数^[5]。减摩填料种类繁多,聚四氟乙烯(PTFE)树脂具有优异的低摩擦和耐高低温性能^[6],其水性分散液中PTFE粒径为0.2~0.4 μm,稳定性极好。

以往,橡胶表面涂装的涂料均为挥发性有机化合物含量高的溶剂型,使用中用溶剂稀释喷涂,在干燥成膜过程中产生较大的环境污染。为了符合环保要求,本研究自制了ZD-2有机硅改性水性PU乳液和亚光黑色浆料,制备PTFE改性水性PU

自润滑涂料。

本研究涂装的橡胶产品为某型轿车门把手处三元乙丙橡胶(EPDM)橡胶圈,要求涂层表面摩擦因数低、手感光滑、耐磨,呈亚光黑色。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM橡胶圈,安徽中鼎密封件股份有限公司产品;PTFE水性分散液D-1E,大金氟化工(中国)有限公司产品;底涂剂primer 94,深圳市崇信科技发展有限公司产品;无水乙醇,天津市光复精细化工研究所产品;ZD-2有机硅改性水性PU乳液和亚光黑色浆,自制。

1.2 主要设备和仪器

JK300B型超声波清洗机,合肥金民克机械制造有限公司产品;WM-1.5型实验室卧式砂磨机,合肥华派机电有限公司产品;U450/80-220型多功能电动搅拌机,上海微达工贸有限公司电机分厂产品;W-71型涂料喷涂工具,日本岩田公司产品;JSM-6501型扫描电子显微镜(SEM),日本电子公司产品;AL-7000S型电子拉力试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;QXD型刮板细度计,天津市精科材料试验机厂产品。

基金项目:安徽省绿色高分子材料重点实验室资助项目(2015kf05)

作者简介:杨静(1986—),女,安徽宿州人,安徽安大中鼎橡胶技术开发有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶制品表面水性涂料研究。

E-mail:yangjing_412@163.com

1.3 试样制备

1.3.1 亚光黑色浆

亚光黑色浆基本配方为:水性树脂 30~40, 炭黑 10~15, 消光剂 5~10, 去离子水 35~55, 润湿分散剂和消泡剂 0.1~0.5。

按照上述配方用实验室卧式砂磨机研磨0.5 h左右,用刮板细度计测量色浆粒径至10 μm 以下时出料,制得所需亚光黑色浆。

1.3.2 PTFE改性水性PU自润滑涂料

PTFE改性水性PU自润滑涂料基本配方为:ZD-2有机硅改性水性PU乳液 100,PTFE水性分散液D-1E 10~30,亚光黑色浆 5~6,成膜助剂 2~4,流平剂 2~4。

按照上述配方将ZD-2有机硅改性水性PU乳液、亚光黑色浆以及选定比例的PTFE水性分散液D-1E加入分散罐中,用多功能搅拌机以300 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度搅拌10~15 min,搅拌过程中缓慢加入成膜助剂和流平剂,使各组充分混合均匀,制得PTFE改性水性PU自润滑涂料。

1.3.3 橡胶圈表面涂装

硫化胶表面用乙醇超声清洗5 min,先喷底涂剂primer 94,稍干后喷PTFE改性水性PU自润滑涂料,烘干、热固化。

1.4 测试分析

按照安徽安大中鼎橡胶技术开发有限公司企业标准Q/AZD02—2015进行下列项目测试。

(1)涂装厚度。应用SEM观察涂装样品的侧面,测量其厚度。

(2)附着力。应用电子拉力试验机对试样进行定伸100%的拉伸,观察其涂层有无裂纹产生或脱落。

(3)滑动摩擦因数。应用电子拉力试验机以180 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度平行拉动底座,在涂装样品表面上匀速滑动,计算涂层的滑动摩擦因数。

2 结果与讨论

2.1 表面处理对涂层附着力的影响

通过酒精超声清洗可以除去EPDM制品表面灰尘及残留脱模剂等物质。虽然PU涂料含有一NCO, —NHCOO—等活性基团,但是由于EPDM为非极性橡胶,没有能与其键合的基团,PU

涂料直接喷涂烘干后,涂层在制品表面的附着力较差,因此必须对制品表面进行底涂处理。经过筛选,选用底涂剂primer 94,该底涂剂专门用于天然橡胶和EPDM等极性弱、难粘合橡胶的表面处理。底涂剂Primer 94含有多种活性很强的基团,喷涂到橡胶表面后,会迅速与橡胶表面大分子链发生化学反应,改变表面大分子结构,并引入含活泼氢的基团,与自润滑涂料中ZD-2水性PU的封闭异氰酸根在热固化时进行化学键合,从而显著改善涂层对制品表面的附着力。

2.2 PTFE水性分散液用量对涂层附着力和滑动摩擦因数的影响

PTFE水性分散液用量对涂层附着力和滑动摩擦因数的影响如表1所示。

表1 PTFE水性分散液用量对涂层附着力和滑动摩擦因数的影响

项 目	PTFE水性分散液用量 ¹⁾ /份			
	0	10	20	30
附着力	合格	合格	合格	不合格
滑动摩擦因数	0.919	0.364	0.305	0.263

注:1)以ZD-2有机硅改性水性PU乳液为100份计。

从表1可以看出,在涂料中添加PTFE水性分散液,能够明显降低涂层表面的滑动摩擦因数,且随着PTFE含量的增大,滑动摩擦因数逐步减小。但是当PTFE水性分散液用量提高至30份时,涂层的附着力变差,满足不了使用要求。

由于企业在使用要求中提及滑动摩擦因数小于0.4即可,而PTFE水性分散液成本较高,因此选择PTFE水性分散液用量为10份,从而实现最佳性价比。后续试验涂料中PTFE水性分散液用量为10份。

2.3 涂层厚度对滑动摩擦因数的影响

橡胶圈表面喷涂自润滑水性涂料后,水分蒸发、成膜树脂高温交联固化,在橡胶圈表面形成致密、紧固且完整的固体涂层。将涂层厚度不同的产品烘干后任取3个(记为试样A、B和C),通过SEM进行厚度测试,取其最大和最小值,测试不同涂层厚度试样对应的滑动摩擦因数大小,如表2所示。

由表2可知,涂层厚度对滑动摩擦因数基本无影响,而且涂层厚度增大会导致涂料用量增大,使得产品附加成本提高,因此涂层厚度一般控制为

表2 不同涂层厚度橡胶圈对应的滑动摩擦因数

项 目	试样A	试样B	试样C
涂层厚度/ μm	5.6~8.7	9.8~12.5	13.1~16.3
滑动摩擦因数	0.367	0.358	0.362

5~10 μm 。

2.4 PTFE改性水性PU自润滑涂料对产品外观的影响

涂装PTFE改性水性PU自润滑涂料前后产品外观如图1所示。

从图1可以看出,涂装烘干后产品外观为亚光黑,表面光滑均匀,无凸起,无气泡、起皮及堆积,



(a) 涂装前产品



(b) 涂装烘干后产品

图1 涂装PTFE改性水性PU自润滑涂料前后产品外观

表明制备的水性自润滑涂料配合底涂剂能满足EPDM制品表面涂装及自润滑的要求。

3 结论

(1) 在自制的ZD-2有机硅改性水性PU乳液中,加入一定比例PTFE水性分散液D-1E、自制的亚光黑色浆及相应助剂,通过高速剪切混合制备出的PTFE改性水性PU自润滑涂料符合企业标准要求。

(2) 应用该涂料涂装经过乙醇超声清洗和底涂剂primer 94处理的EPDM橡胶圈,可在制品表面获得滑动摩擦因数低、自润滑和附着力好的亚光黑涂层,满足轿车门把手EPDM橡胶圈的使用要求。

参考文献:

- [1] 王惠中. 二硫化钼对丁腈橡胶的聚酰胺包覆层摩擦性能的影响[J]. 世界橡胶工业, 2017, 44 (1): 22-24.
- [2] 余学康, 陈昕, 王武生. 有机硅改性水性聚氨酯分散体的制备与表征[J]. 涂料工业, 2017, 47 (3): 44-48.
- [3] Du Y, Zhang J S, Zhou C. Synthesis and Properties of Waterborne Polyurethane-based PTMG and PDMS as Soft Segment[J]. Polymer Bulletin, 2016, 73 (1): 293-308.
- [4] Zhang M, Wu Y J, Wu H Y, et al. Study on Reactive Polydimethylsiloxane-modified Waterborne Polyurethanes[J]. Journal of Polymer Research, 2012, 19 (1): 9807-9816.
- [5] 张铃欣, 关跃, 张立群, 等. 含氟涂料表面喷涂改性HNBR的摩擦性能[J]. 橡胶工业, 2011, 58 (5): 261-267.
- [6] Chuanqi Fu, Xu He, Zhou Wang. Effects of Surfactant Agent and PTFE Content on Surface Morphology and Microstructure of Ni-P-PTFE Composite Coating[J]. Advanced Materials Research, 2013, 625: 198-201.

收稿日期: 2018-01-24

Preparation and Application of PTFE Aqueous Dispersion Modified Waterborne Polyurethane Self-lubrication Coatings

YANG Jing^{1,2}, ZHANG Lyu^{1,2}, ZHANG Yuchuan^{1,2,3}

(1. Anhui ADZD Rubber Technology Development Co., Ltd., Hefei 230088, China; 2. Anhui Key Laboratory of High Performance Rubber Materials and Products, Hefei 230088, China; 3. Anhui Province Key Laboratory of Environment-friendly Polymer Materials, Hefei 230601, China)

Abstract: Wear-resistant self-lubrication coatings for EPDM goods were prepared by adding the PTFE aqueous dispersion, color paste and additives into organosilicone modified waterborne PU emulsion, and the thickness, adhesive force and wear-resistance of the coating on the surface of vulcanized EPDM sample were studied. The test results showed that the thickness of the matte black coating with strong adhesion was about

5~10 μm , and the sliding friction coefficient was under 0.4. When the addition level of the PTFE aqueous dispersion was 10 phr (when the addition level of organosilicone modified waterborne PU emulsion was 100 phr), the adhesive force of the coating met the requirements, the sliding friction coefficient was significantly decreased, and the self-lubrication property and wear-resistance could reach the requirements of application.

Key words: PTFE aqueous dispersion; wear-resistance; EPDM; polyurethane; waterborne coating

第五届国际多功能材料与结构学术大会 在沈阳召开

中图分类号: TQ31 文献标志码: D

第五届国际多功能材料与结构学术大会(MFMS)于2018年6月10—13日在历史文化名城沈阳召开,会议由沈阳市人民政府、沈阳化工大学和西班牙马德里高等材料研究院主办,来自美国、英国、新西兰、澳大利亚等10余个国家的材料科学与工程领域的专家、国内相关学者以及科研单位、企业 and 大专院校的研究人员近200人参加了会议。

MFMS始创于2008年,交流内容涉及智能材料与增强材料、纳米结构与纳米材料、生物基与仿生材料以及材料加工技术等。

开幕式由大会主席西班牙马德里高等材料研究院王德义教授主持,沈阳市市长姜有为和沈阳化工大学党委书记白炜分别致辞。姜有为市长热烈欢迎各位嘉宾在初夏时节来到沈阳。他介绍,目前沈阳正在积极实施国家东北振兴战略,筹建材料科学研究中心,积极打造材料公共技术和高端人才培养等平台,希望各位专家以本次大会为契机,以全新的理念、智慧思考、独特的见解推动材料科学技术的发展。姜有为市长、白炜书记以及王玉忠院士、阎秉哲副市长、美国工程院院士 Ray H Baughman 共同启动了开幕式水晶球。

本次会议共收到论文140多篇,王玉忠院士的“针对高阻燃性的聚合物基气凝胶”、英国工程院院士 Robert J Young 的“二维材料补强纳米复合材料的力学性能”、中国科学院院士成会明的“石墨烯的制造及应用研究”等11篇大会报告内容涉及阻燃聚合物、纳米复合材料、石墨烯材料和工程纤维。

会议针对“先进及增强复合材料、生物基及仿生材料、材料先进加工制造、纳米(复合)材料及应用、智能材料及结构、建筑及结构材料、先进

聚合物材料、阻燃及防火安全材料、天然及生物基材料”的主题安排了25篇主题报告,包括北京化工大学张立群教授的“节能、自修复和高耐磨弹性体材料”、中国科学院上海硅酸盐研究所王家成研究员的“新兴电催化材料”、西北工业大学张秋禹教授的“聚合物微粒制备及自修复物质反应”、东华大学刘天西教授的“碳纳米材料的杂化和协同分散”、中国科学院长春应用化学所唐涛研究员的“通过催化聚合物自身碳化改善聚合物的阻燃性”、香港科技大学罗正汤博士的“通过化学气相沉积控制石墨烯的合成”等。

同时,会议安排了30篇邀请报告,包括北京航空航天大学程群峰研究员的“生物感应石墨烯基纳米复合材料”、中南民族大学杨应奎教授的“合理利用双聚合制造储能纳米结构材料”、华侨大学陈国华教授的“石墨烯的绿色化制备及改性与应用”、德克萨斯大学达拉斯分校房少立教授的“多功能碳纳米管纤维/片材及其应用”等。

此外,会议还安排了35篇口头报告,未报告论文进行了海报展示。

3天的密集报告内容丰富、涉及范围广,同时具有一定的深度。本次会议为国际材料科学与工程领域的学术界和工业界同仁提供了一个广泛交流与深入合作的平台,可以深入探讨不同材料领域的创新性研究成果和前沿技术,把脉世界材料科技发展趋势。在会议期间,还洽谈了新材料项目与企业的合作,举行了新材料产业对接签约仪式。

《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》编辑部作为大会的特邀媒体支持单位出席了会议。本次集技术交流、成果展示、合作洽谈于一体的大会取得了预期效果,获得圆满成功。

(本刊编辑部 吴淑华 冯 涛)