

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^{1,3}, 张 吕^{1,3}, 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. 安徽省绿色高分子材料重点实验室, 安徽 合肥 230601; 3. 高性能橡胶材料及制品安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230088)

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)00-0000-04

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,使各组分充分混合均匀,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: 2017-05-24

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

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

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

Abstract: The wear-resisting self-lubrication coatings for EPDM goods were prepared by adding the PTFE aqueous dispersion, color paste and additives into organosilicone modified waterborne PU emulsion, the thickness, adhesive force and wear-resistance of the coating on the surface of EPDM vulcanized sample

were studied. The test results showed that the thickness of the matte black coating with strong stickness was about $5 \sim 10 \mu\text{m}$, and the sliding friction coefficient was under 0.4. When the addition level of the PTFE aqueous dispersion was 10 phr (the addition level of organosilicone modified waterborne PU emulsion was 100 phr), the adhesive force of the coating was met the requirements, the sliding friction coefficient was significantly decreased, the user's demands on self-lubrication and wear-resistance could be reached.

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