

# 聚苯硫醚复合涂层性能的研究

张爱波 雷渭媛 方海洪(西北工业大学化工系 西安 710072)

**摘要** 聚苯硫醚复合涂料是一种新型的特种涂料。本文研究了材料的表面处理方法、交联工艺及各种填料种类和用量对涂层性能的影响。试验结果表明:采用化学方法处理基材表面,不同的程度下多层涂覆烧成膜可获得性能优异的涂层。

**关键词** 聚苯硫醚 涂料 填料

## STUDY ON THE PROPERTIES OF PPS COMPOSITE COATING

Zhang Aibo Lei Weiyuan Fang Haihong

(Chemical Department, North-Western Polytechnical University, Xi'an 710072)

**Abstract** PPS composites coating is one of new special coating. The effects of treating method, crossing technology, kind and content of filler have been studied. Tests show: with chemical treating on surface material at different temperature by several times coating and stoving, Avcoat film with good properties can be gotten.

**Key words** PPS coating filler

聚苯硫醚(PPS)是一种综合性能优异的热塑性树脂。它可以与许多金属、非金属很好地粘合,并具有特殊的耐高温和化学稳定性,优良的物理机械性能,电性能和自燃性以及很好的加工性,因此,它是一种综合性能比较全面的耐热防腐材料<sup>[1]</sup>。

而PPS复合涂料是以PPS树脂为基材,与特殊的高性能填料的复合物<sup>[2]</sup>。通过涂敷和烧结在物体表面形成特殊性能的保护层,改变金属表面的理化特性,可以提高物件的抗蚀性和耐磨性<sup>[3]</sup>,因而可广泛地应用于汽车工业、机械制造、轴承工业、石油化工和电子工业等领域。本文主要讨论材料的表现处理、交联工艺和各种填料用量对PPS复合涂层的附着力、冲击强度、韧性、硬度等性能的影响。

### 1 实验部分

#### 1.1 主要材料和仪器

PPS 熔融指数为 30,四川联合大生产;  
石墨,钛白粉,工业品,过 200 目筛;  
乙醇化学品,西安化学试剂厂;

RM-28 茂福电阻炉;

QFH 型附着力测试仪,天津实验材料厂;

漆 53-3 型漆膜冲击仪,天津实验材料厂;

QHQA 型涂膜铅笔划痕硬度仪,天津实验材料厂。

#### 1.2 试件制备

(1)标准试件经表面处理后,干燥待用。

(2)将 PPS 粉末搅拌均匀分散于乙醇中,然后将适量无机填料 TiO<sub>2</sub>、石墨等加入其中制成适当粘度的悬浮液。

(3)将涂料悬浮液喷涂于试件上,然后放于马沸炉中于不同温度下烧成膜,然后淬火,测试性能。

#### 1.3 性能测试

附着力:按 GB1720-79 在 QFH 型附着力试验仪上用划圈法测定;

抗冲强度:按 GB1732-79 在 QCJ 型冲击试验机上测定;

韧性:在 0.3mm 厚的马口铁片上涂层后,以耐 180°反复对折不产生裂纹的次数来量度。韧性好的

大于 10 次;

硬度:按 GB6739-86 用 QHQ-A 型硬度仪测定;

涂层的氧化交联分析:用 SPECORD-75 型红外光谱仪测试涂层的氧化交联情况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 基材表面处理对涂层性能的影响

基材的表面性能对涂层的附着力有很大的影响,基材表面涂敷前达到无锈、无油、干燥和有合适的粗糙度,可有助于提高涂层的附着力。本文在基材表面除油除锈后,采用机械打磨和化学洗液处理两种不同的方法对基材表面进行处理,所得到的涂层(PPS:石墨:TiO<sub>2</sub>=100:5:10)性能如表 1 所示。

表 1 基材表面处理对涂层性能的影响

| 性能          | 处理方法   |      |
|-------------|--------|------|
|             | 砂纸机械打磨 | 洗液处理 |
| 附着力(级)      | 2      | 0    |
| 冲击强度 kg, cm | 19     | > 50 |
| 韧性(次)       | 1      | > 50 |
| 硬度          | 2H     | 2H   |

由表 1 可见,基材经化学方法处理后,所得到的涂层的附着力、冲击强度等性能比机械打磨要好。这是由于基材经化学处理后增加了基材的比表面积和表面活性,从而提高了涂层的性能。表面积增大,易产生锚固效应,使涂层牢牢地镶嵌在基材表面。

### 2.2 无机填料种类和用量对涂层性能的影响

用纯 PPS 树脂进行喷涂,表面容易出现针眼和空穴,也容易出现流坠现象。PPS 涂料中加入各种无机填料,不仅能够消除涂层表面针眼、空穴,使涂膜平整、光滑,而且还可提高使用温度,增加附着力,同时还可降低成本。常用的无机填料有二氧化钛、三氧化铬、三氧化二钴、二硫化钼、石墨、云母等。实验研究了石墨和二氧化钛填料对涂层性能的影响(如表 2、表 3 所示)。

表 2 石墨用量对涂层性能的影响

| 石墨含量(%)     | 0 | 5  | 10 | 15 | 20 |
|-------------|---|----|----|----|----|
| 附着力(级)      | 6 | 0  | 0  | 1  | 2  |
| 冲击强度 kg, cm |   | 20 | 19 | 17 | 16 |
| 韧性(次)       | 1 | 7  | 6  | 6  | 6  |
| 硬度          |   | 2H | 2H | 2H | 2H |

由表 2 可见,在 PPS 涂层中加石墨后,大大改善了涂层的柔韧性,但是若石墨含量太高,则会使涂层

变软,附着力降低。石墨含量为 5% 性能最佳。

表 3 TiO<sub>2</sub> 含量对涂层性能的影响

| TiO <sub>2</sub> 含量(%) | 0   | 4   | 6   | 8  | 10 | 12.5 | 15 |
|------------------------|-----|-----|-----|----|----|------|----|
| 附着力(级)                 | 0   | 0   | 0   | 0  | 0  | 0    | 0  |
| 冲击强度 kg, cm            | 20  | 50  | 50  | 50 | 50 | 50   | 50 |
| 韧性(次)                  | 7   | 50  | 50  | 50 | 50 | 50   | 50 |
| 外观                     | 光亮  | 亮   | 亮   | 亮  | 亮  | 略暗   | 暗  |
|                        | 有针孔 | 有针孔 | 有针孔 | 平整 | 平滑 | 平滑   | 平滑 |

由表 3 数据看出, TiO<sub>2</sub> 含量为 10% 时, PPS 复合涂层的综合性能最佳。

### 2.3 热处理工艺对涂层性能的影响

PPS 为线型热塑性高聚物,当加热至熔点以上时,才能熔融而牢固地与基材粘附,因此,热处理工艺对涂层性能影响很大。当 PPS 树脂在空气中加热时,其性能和分子量均发生变化。

由涂层在空气中氧化交联的红外光谱图发现, PPS 树脂空气氧化交联后在 1242cm<sup>-1</sup> 出现芳香醚的特征吸收峰,这说明空气中的 O<sub>2</sub> 起了交联作用。随着热处理温度的升高,树脂的交联程度增大,结晶度下降,柔韧性、耐高温性提高。但是氧化交联却增加了 PPS 分子链的空间位阻,削弱了与金属基材的粘接,使 PPS 涂层的粘结力下降<sup>[4]</sup>。对此,实验采用多次涂敷和在不同温度下多层次固化的处理工艺来提高涂层的性能:第一涂层在较低温度下 320℃ 固化,交联度较低,可得到较好的粘结力;中间层于 340℃ 下熔融成膜,可增加涂层厚度;面层采用高温处理,则有利于熔体流动,交联度加大,可得到致密、耐高温、耐弯曲的涂层。表 4 显示了不同热处理工艺对涂层(PPS:石墨:TiO<sub>2</sub>=100:5:10)性能的影响。

表 4 不同热处理工艺对涂层性能的影响

| 试片 |             | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
|----|-------------|------|------|------|------|------|
| 温度 | 底层℃         | 320  | 340  | 390  | 320  | 320  |
|    | 中间层℃        | 320  | 340  | 390  | 340  | 320  |
|    | 面层℃         | 320  | 340  | 390  | 390  | 390  |
| 性能 | 外观          | 暗、平整 | 亮、平整 | 亮、平整 | 亮、平整 | 亮、平整 |
|    | 附着力(级)      | 0    | 0    | 2    | 0    | 0    |
|    | 抗冲击性 kg, cm | 50   | 50   | 50   | 50   | 50   |
|    | 韧性(次)       | 30   | 30   | 18   | 50   | 50   |

### 2.4 冷却方式对涂层性能的影响

PPS 结晶度很高,其最大结晶区温度在 230~

(下转第 34 页)

在水中稳定不起泡;与钢材附着力和涂膜层间附着力好;使用简便,涂刷性好,成本低。选用软化点为 50℃左右的煤焦沥青制的船底防锈涂料,在水温高的海区涂膜不软,在严寒水温低的情况下不发脆,能适应船底板受温度变化的考验。实验结果表明,煤焦沥青与树脂质量比为 1:1 时,涂膜性能较好。

## 2.4 颜料用量的影响

每种涂料都有最适宜自己的颜料用量。按此用量,涂膜对介质的吸附性小,而电绝缘性和保护性最好。WK.Asbeck 等提出了涂膜所含“临界颜料体积浓度”(CPVC)和“颜料体积深度”(PVC)概念。颜料用量在 CPVC 以下时,防锈性能随 PVC 的增加而提高;超过 CPVC 时,基料不能完全充填颗粒间的空隙,使腐蚀因子及腐蚀产物容易透过,增加了腐蚀趋势,而且也会影响涂膜的机械性能。因此,颜料用量应在 CPVC 以下。实验结果表明,在聚氨酯-沥青涂料中,颜料含量为涂料总质量的 30%(PVC 大致为 30%~35%)时,涂料性能优良。

## 2.5 溶剂的影响

聚氨酯涂料的溶剂选择,除了要考虑溶剂的溶解能力、挥发速率等溶剂的共性外,还须考虑其对涂料中异氰酸基团影响的特性。因为溶剂应不能与异

氰酸基团反应,如醇、醚类溶剂都不可采用。

酯类与酮类溶剂对聚氨酯与环氧树脂的溶解能力都强,挥发速率适宜,最为适用。烃类溶剂如甲苯、二甲苯性质稳定,但溶解能力不强,需使之与其它溶剂并用。本此研究采用的混合溶剂为甲苯:环己酮:二甲苯:醋酸丁酯=4:3:2:1。重要的一点是溶剂中不能含有水分。因为水与异氰酸基团反应会生成 CO<sub>2</sub>。

## 3 结论

(1)用相对分子质量为 2000 的 PTHF 和羟值为 158 的蓖麻油与甘油酯交换物作为羟基成分,与 TDI 合成的聚氨酯(预聚物的重复单元数 n=0),涂膜有较优的性能。

(2)聚氨酯-沥青防锈涂料中,环氧树脂作为促进剂,其与聚氨酯预聚物的 mol 比为 1.3/1。

(3)颜料配比为氧化铁红:铬黄:铝粉:云母粉=4:2:2:2,颜料含量为涂料总质量的 30%。

(4)沥青与树脂的质量比为 1:1。

(5)该涂料为双包装。树脂、颜料、溶剂,煤焦沥青 A 组分,固化剂为 B 组分。

(上接第 30 页)

240℃之间,因而经过热处理固化后的涂层,采用何种冷却方式,将对涂层的性能有很大的影响。本实验对比了涂层自然冷却至室温和将涂层迅速在冷水中冷却两种不同的冷却方式对涂层性能的影响,对比结果如表 5 所示。

表 5 不同冷却方式对涂层性能的影响

| 性能        | 冷却方式 | 淬火   | 自然冷却 |
|-----------|------|------|------|
| 外观        |      | 亮、平整 | 暗、平整 |
| 附着力(级)    |      | 0    | 1    |
| 抗冲击 kg·cm |      | 50   | 12   |
| 韧性(次)     |      | 50   | 1    |
| 硬度        |      | 2H   | 2H   |

由表 5 中数据可看出,经过热处理固化后的涂层迅速地放入冷水中淬火处理后,所得到的性能比自然冷却要好,这是因为淬火处理使涂层在最短的时间内通过结晶温度区域,从而降低了 PPS 复合涂层的结晶度,韧性提高。而自然冷却的涂层二次结

晶的作用使结晶度提高,抗冲击性降低。

## 3 结论

(1)基材的表面处理对涂层的性能有很大的影响,采用化学洗液处理可增加基材的比表面积和表面活性,有利于提高涂层的性能。

(2)PPS 中加入无机填料可消除表面针孔、空穴,使涂膜平整光滑,同时还可降低成本。PPS 中加入 5%石墨、10%TiO<sub>2</sub> 时,涂层的综合性能较好。

(3)热处理工艺和冷却方式对涂层的性能有很明显的影响,采用多层涂覆,不同温度下固化,然后在冷水中冷却的工艺所获得的涂层的性能良好。

## 参考文献

- 川大 PPS 科研组,聚苯硫醚—耐热防腐新材料,国外化工(Foreign Chemical Engineering),1975(5),17-28
- 马海华等,耐磨复合材料涂料研究与发展,材料科学与工程,1995(2),34-36
- 茅素芬等,聚苯硫醚复合涂层力学性能的研究,高分子材料科学与工程,1995(1),64-68.
- 张富慎等,聚苯硫醚石油钻杆涂层,塑料工业,1984(4),39-42