

聚苯硫醚/氟树脂共混改性防腐涂层结合强度的研究

边洁¹, 王威强², 管从胜³, 马长江³

1. 山东大学材料科学与工程学院; 2. 机械工程学院; 3. 化学与化工学院, 济南 250061

摘要:采用拉开法测定了 PPS/FEP 共混改性防腐涂层的结合强度, 研究了共混组分 PPS 对复合防腐涂层结合强度的影响. 结果表明, PPS 明显改善了单纯氟树脂涂层对金属的不粘性, PPS/FEP 共混单层涂层(中间层 1)的结合强度可达 8.31MPa; 对于 PPS/FEP 五层复合涂层, 涂/基结合强度可达 11.8MPa. 电子探针分析结果显示, 五层体系中各组分沿横截面呈梯度分布, 有效加强了层间结合.

关键词:聚苯硫醚(PPS); 氟树脂; 共混改性; 结合强度

中图分类号: TG174.46 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2004)06-0357-03

STUDY ON BONDING STRENGTH OF BLENDED PPS/FEP ANTI-CORROSION COATINGS

BIAN Jie¹, WANG Wei-qiang², GUAN Cong-sheng³, MA Chang-jiang³

1. School of Materials Science and Engineering, Shandong Univ, Ji'nan 250061;

2. School of Mechanical Engineering, Shandong Univ, Ji'nan 250061;

3. School of Chemical Technology, Shandong Univ, Ji'nan 250061

ABSTRACT: The bonding strength of blended PPS/FEP anti-corrosion coatings was determined by pull-off test. The effects of the blending component PPS on the bonding strength were studied. The results indicated that the poor adhesion of fluoro-resin coatings to metallic substrates was changed obviously by PPS, the bonding strength of single coating of blended PPS/FEP(interlayer 1) was 8.31MPa; for five-layer of PPS/FEP composite coatings, the bonding strength reached up to 11.8 MPa. The EP-MA(electron probe microanalysis) results showed that the distribution of main components was graded in the five-layer system, which enhanced the interfacial bonding between layers.

KEY WORDS: polyphenylene sulfide(PPS); fluoro-resin; blending modification; bonding strength

针对化工及石油化工业中严酷环境下的腐蚀, 若采用新型高分子防腐涂料—氟树脂涂层为表面防腐层, 就其耐腐蚀性而言, 完全可以满足要求. 但氟树脂普遍具有不粘性, 和金属基体的结合力很低, 降低了防腐效果; 聚苯硫醚是一种综合性能优异的高分子材料, 其耐热性高于氟树脂, 它具有和金属良好的粘接性, 可在金属表面形成牢固的涂层, 其缺点是涂层脆, 不耐冲击. 因此, 将聚苯硫醚和氟树脂共混改性, 实现优势互补, 获得性能优异的耐热防腐涂层是目前的一个重要研究方向^[1,2]. 本文以聚苯硫醚为共混改性组分, 利用其对金属良好的粘接性, 与氟树脂共混形成复合材料粉末涂料, 在普通碳钢表面制备单层及多层防腐涂层, 研究了共混改性组分对氟树脂复合防腐涂层结合强度的影响.

1 实验方法

试样材料选用普通低碳钢 Q235-A(Φ 20 mm×30 mm)

收稿日期: 2003-08-05 初稿; 2003-11-10 修改稿

作者简介: 作者简介: 边洁(1969-), 女, 在读博士, 讲师, 主要从事金属材料表面改性及氟树脂涂层的研究.

Tel: 0531-5903582 E-mail: sdubj@163.com

涂层原料: 聚全氟乙丙烯树脂(FEP), 白色粉末, 熔点 250℃~280℃, 上海有机氟研究所生产; 聚苯硫醚树脂(PPS), 黄色粉末, 熔点 280℃~290℃, 美国杜邦公司生产; 填料: 化学纯 TiO₂; 分散介质: 去离子水、工业酒精、正丁醇.

对所有试样经除油除锈后均以 30# 砂布粗化表面, 然后进行涂装. 为了研究共混改性组分聚苯硫醚对氟树脂复合防腐涂层结合强度的影响, 本实验设计了如下 6 种涂层体系(各层涂料配方见表 1): ①纯氟树脂涂料涂层(面层); ②聚苯硫醚树脂涂料涂层(底层); ③氟树脂与聚苯硫醚共混改性

Table 1 Formula of coatings

coatings	component		
	FEP	PPS	TiO ₂
top layer	100	0	0
under layer	0	75	25
inter layer1	35	50	15
inter layer2	60	30	10
inter layer3	85	10	5

涂料涂层(中间层 1);④底层+面层;⑤底层+中间层 2+面层;⑥底层+中间层 1+中间层 2+中间层 3+面层。

首先按照各层涂料配方,将 FEP 和 PPS 原粉与填料 TiO₂ 及分散介质按比例混合,在球磨机中球磨 48 小时,以保证各组分混合均匀,然后将制得的悬浮液涂料烘干,即得到粉末涂料。

试样(经表面处理)→预热→粉末涂敷→熔融固化→淬火。对于多层复合涂层,需重复进行粉末涂敷及熔融固化。

涂层的结合强度测试采用粘结拉伸法,在 LYS-50000 数显式拉压力试验机上进行。对于氟树脂涂层,由于很难找到合适的胶粘剂,因此本实验参照文献^[3]的做法,将两个试样在涂装过程中涂层熔融状态下对接粘合,淬火后得到对偶试样,然后进行拉伸测试,以单位涂层/试样界面上的拉断载荷来表征涂层与基体的结合强度。对于拉伸实验拉断的试样,观察其断面特征,并用 Nikon COOLPIX995 型数码相机进行实物拍照。

为了了解多层复合涂层体系中各组分的实际分布情况,采用 JXA-8800R 型电子探针及所附能谱仪对五层体系横截面上的成分分布进行了分析。

2 结果与讨论

经拉伸法测试,得到本实验研究的 6 个涂层体系的结合强度如表 2 所示。

2.1 PPS/FEP 共混单层涂层的结合强度

为了便于比较,实验首先测定了单层条件下面层(纯 FEP 涂层)和底层(PPS 涂层)与基体的结合强度。由表 2 可知,面层与基体的结合强度只有 3.62 MPa,而拉断形式为涂层与基体光滑开裂(图 1),这一结果证实了氟树脂分子无极性,与金属的粘结仅为机械附着,结合力差的特点;底层是以 PPS 为主,加入适量填料形成的涂层,该涂层在 12025N 的载荷下内聚开裂(图 2),表明其与金属基体的结合强度高于 38.3 MPa,文献^[4]通过研究 PPS 和金属的界面结合机理,初步解释了 PPS 与金属的牢固结合是由于 PPS 中 S 原子的孤对电子和金属基体的 Fe³⁺发生配位,生成具有一定数量的多核大分子配合物所致。

中间层 1 是 50% PPS 与 35% FEP 及适量填料组成的共混改性涂层,和面层相比,其结合强度由 3.62 MPa 提高到 8.31 MPa。可见,共混组分的加入,明显改善了涂层与金属的结合,但由于涂层中 FEP 组分的影响,共混改性涂层仍表现出一定的不粘性,拉断形式为涂层/基体界面开裂。可以推测,随着 PPS 组分的增加,PPS/FEP 共混改性涂层的结合强度将进一步提高,但从应用角度考虑,由于 PPS 不耐强氧化性介质的腐蚀,作为严酷环境下的腐蚀防护涂层,共混组分 PPS 的增加将在一定程度上降低氟树脂涂层卓越的耐蚀性。为此,本实验接下来研究了 PPS/FEP 多层复合涂层体系,试图在不降低氟树脂涂层耐蚀性的条件下尽量提高涂层体系的结合强度。

2.2 PPS/FEP 复合涂层体系的结合强度

为了充分发挥 PPS 对金属基体良好的附着性和 FEP 优异的耐蚀性,本实验研究了底层+面层两层体系,实验表明,该类复合涂层均在小载荷下发生底层/面层层间开裂(图 3),层间结合强度只有 2.72 MPa,低于纯 FEP 涂层与基体的结合强度。显然,在该两层体系中,从 PPS 涂层到 FEP 涂层,底层/面层界面上成分与性能的突变使其成为薄弱环节。

依据梯度功能材料的设计思想,要使涂层体系从底层的牢固附着过渡到面层突出的耐蚀性,需要在底层与面层间加入 PPS/FEP 共混改性过渡层。

首先研究了底层+中间层 2+面层体系,由表 2 可以看出,加入中间过渡层后,结合强度有所提高(2.72 MPa→4.34 MPa),但仍较低,开裂方式为底层/中间层 2 层间开裂(图 4),表明底层/中间层 2 之间成分跨度仍然较大。

Table 2 Bonding strength of coatings

coating system	average thickness, mm	average bonding strength, MPa
1. top layer	0.17	3.62
2. under layer	0.18	38.3
3. inter layer1	0.15	8.31
4. layer + under layer	0.26	2.72
5. top layer + interlayer2 + under layer	0.32	4.34
6. top layer + inter layer1 ~ 3 + under layer	0.51	11.8

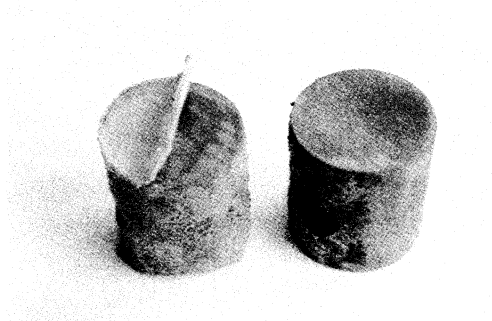


Fig. 1 Adhesive failure between FEP coat and steel substrate

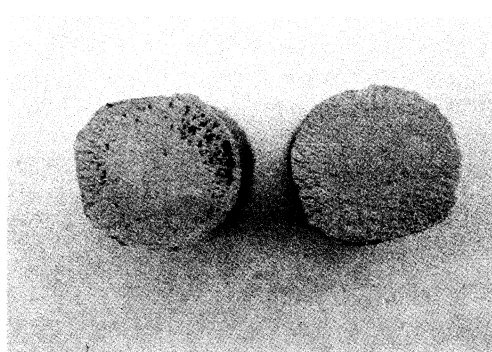


Fig. 2 Cohesive failure of PPS coat

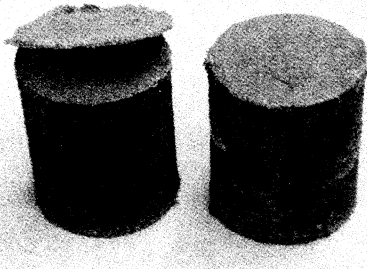


Fig.3 Interfacial failure of primer/topcoat

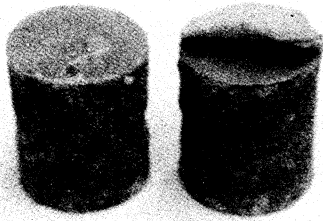


Fig.4 Interfacial failure of primer/ interlayer 2

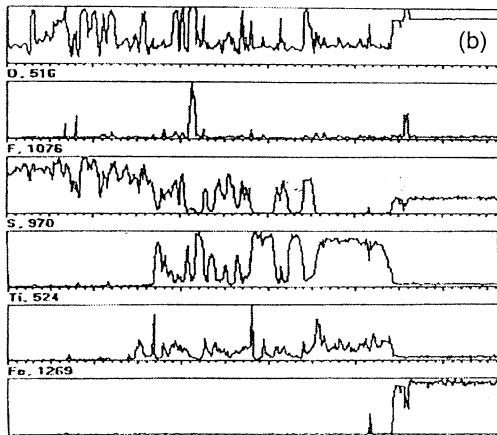
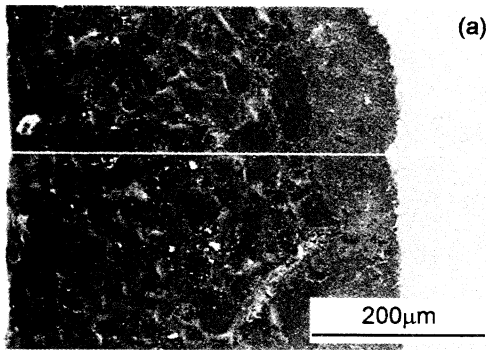


Fig.5 EPMA results: (a) Cross - section micrograph and (b) Line scan profiles of main elements of a five - layer coating

为此,本实验在三层体系基础上,又增加了中间层 1 和 3,形成底层+中间层 1,2,3+面层五层复合涂层体系.从表 2 来看,该体系的结合强度可达 11.8 MPa,较前面讨论的两层、三层体系有明显提高.

图 5(a)是五层涂层体系横截面的显微形貌(右边浅色部分是基体),可以清楚的观察到涂层沿横截面分布的 3 个区域:底层、过渡层和面层.图 5(b)是涂层体系中各主要组成元素沿(a)图中亮线的线扫描结果,可以看出,从基体沿横截面向左,F 和 S 的含量呈现出相反的变化趋势,F 的含量变化代表了 FEP 组分在涂层体系中的分布,在紧靠基体的底层基本没有 F,而后 F 的含量呈连续的梯度增加;S 代表了涂层中的 PPS 组分,在底层中 S 的含量较高,呈一平台,随后开始逐渐下降,最终减少到零,标志着进入了面层.元素 O 和 Ti 的含量变化显示出涂层中填料的分布情况,也大致可以看出其梯度分布的特点,其中 O 在线扫描分布图的中间位置有一高峰,对应于(a)图中亮线中央的白点,据此判断该白点是涂层中的填料点.

电子探针分析结果表明,3 个中间过渡层的引入,使得复合涂层体系中形成了从底层到面层的梯度涂层结构,有效减少了层间差别,提高了结合强度.

由上述分析可知,共混组分的加入,在具有梯度结构的涂层体系中,随着过渡层数的增加,确已有效改善了氟树脂涂层的不粘性,提高了结合强度.但另一方面,本实验中,五层体系条件下,拉断方式为底层与基体间开裂,而结合强度值 11.8 MPa 与底层在单层条件下与基体的结合强度(> 38.3 MPa)相差甚远.究其原因,多层涂层的涂装,每道涂层涂敷后均须在高温下烧结固化,对底层来讲,固化时间过长可能产生过度交联而降低了与基材的结合力.

3 结论

1. 在 PPS/FEP 共混改性防腐涂层中,PPS 明显改善了单纯氟树脂涂层对金属的粘结性,本次实验条件下,共混改性单层涂层的结合强度可达 8.31 MPa.

2. 在底层+中间层+面层体系中,随着中间过渡层数的增加,形成了各组分连续变化的梯度结构涂层体系,结合强度也随之提高,五层涂层体系可达 11.8 MPa.但涂层层数的增加,增加了涂装工序,给施工带来困难,同时多次涂装也给涂层与基体的结合带来不利影响.

参考文献:

- [1]管从胜,张明宗,熊金平,等.有机氟聚合物涂料及其在防腐中的应用[J].腐蚀科学与防护技术,2000,12(3):164.
- [2]Toshifumi Sugama, Keith Gawlik. Anti - silica fouling coatings in geothermal environments[J]. Materials Letters, 2002, 57: 666.
- [3]董剑鹏,田芝瑞.拉应力作用下塑料涂层断裂机理分析[J].表面工程杂志,1997,(1):41.
- [4]李继红,侯灿淑,余自力,等.聚苯硫醚涂层/金属基体的界面研究[J].高分子材料科学与工程,1998,11(5):94.