

# 氧化铝形貌和粒径对环氧-聚酯 纳米复合耐磨涂层性能的影响

王好盛 丁 飞 薛 杨 张婧坤 张冬海 陈运法\*

(中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室,北京 100190)

**摘 要** 分别采用纳米气相氧化铝( $F-Al_2O_3$ , 平均粒径 13nm)和纳米球形氧化铝( $Q-Al_2O_3$ , 平均粒径 100nm)与环氧-聚酯粉末涂料熔融挤出复合,经静电涂装的方式制备环氧-聚酯纳米复合耐磨涂层。在多功能摩擦实验机上对不同填充量的两种纳米氧化铝颗粒复合涂层进行耐磨性测试,采用电子扫描显微镜观察纳米氧化铝颗粒在涂层中的分散情况,采用激光共聚焦扫描显微镜观察磨损面的形貌,并对涂层的表面粗糙度、光泽度进行测量。结果表明: $F-Al_2O_3$  两种氧化铝颗粒都可改善涂层的耐磨性能,在相同填充量的情况下, $F-Al_2O_3$  复合涂层的比磨损速率都低于  $Q-Al_2O_3$  体系。 $F-Al_2O_3$  颗粒质量含量为 10% 时,磨损速率变为纯树脂涂层磨损量的 1/3; $Q-Al_2O_3$  颗粒质量含量为 30% 时,磨损速率变为纯环氧-聚酯涂层的 1/52。两者的颗粒都增加了涂层的表面粗糙度, $F-Al_2O_3$  对涂层表面光泽度无影响, $Q-Al_2O_3$  含量越高,表面粗糙度提高,光泽度下降。

**关键词** 耐磨,纳米复合涂层,气相氧化铝,球形氧化铝

## Influence of morphology and particle size of alumina on property of epoxy-polyester nanocomposite wear-resistant coating

Wang Haosheng Ding Fei Xue Yang Zhang Jingkun Zhang Donghai Chen Yunfa

(State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

**Abstract** Two kinds of aluminum nanoparticles, i. e. fumed aluminum with average particle size of 13nm and spherical aluminum with average particle size of 100nm produced by high frequency thermal plasma, were applied to improve the wear resistant of epoxy-polyester powder coatings. Epoxy-polyester hybrid powder coatings were prepared with fumed and spherical aluminum nanoparticles respectively by melting mixing through twin screw extruder and the coating were deposited on steel substrates by electrostatic spraying and then cured at 160°C for 15min. The morphology and wear resistance of the two kind of coatings were systematically investigated. The sliding wear resistance behavior was evaluated using a universal micro-tribological (UMT) tester under certain conditions. The worn surfaces were examined by confocal laser scanning microscopy. The surface roughness and glossiness of the coating were also measured. The results showed that both  $F-Al_2O_3$  and  $Q-Al_2O_3$  particles all can improve the wear resistance. The specific wear rate of  $F-Al_2O_3$  was lower than that of  $Q-Al_2O_3$  system at the same filling amount. When the content of  $F-Al_2O_3$  particles was 10wt%, the wear rate decreased to 1/3 of the wear rate of epoxy-polyester coating. However, when the content of  $Q-Al_2O_3$  particles was 30wt%, the wear rate decreased to 1/52 of epoxy-polyester coating. Besides, both  $F-Al_2O_3$  and  $Q-Al_2O_3$  particles increased the surface roughness of the coating.  $F-Al_2O_3$  had no effect on the glossiness of the coating. The higher the content of  $Q-Al_2O_3$ , the higher the surface roughness, the lower the glossiness.

**Key words** wear, nano-composite coating, fumed aluminum, spherical aluminum

粉末涂料是一种新型不含溶剂的固体粉末状涂料,由树脂、固化剂、无机填料、颜料和助剂等组成,

各组分经熔融挤出方式复合,经静电喷涂方式在基材表面形成涂层,具有无溶剂、无污染、可回收、环

基金项目:国家重点研发计划(2016YFC0204600)

作者简介:王好盛(1983-),男,博士,副研究员,主要从事有机无机复合材料研究。

联系人:陈运法。

保、节能等特点<sup>[1-4]</sup>, 广泛应用于家电、建材、工程机械、电子电气及一般工业领域。在工程机械、电子电气等领域通常对涂层耐磨性要求较高, 但是, 受基体树脂较低分子量和交联密度的限制, 现有粉末涂料还无法满足其对高耐磨性的要求, 在使用后产生易脱落、破损的现象。常规微米无机填料如碳酸酐、硫酸钡、硅微粉对涂层的耐磨性能改善效果亦不明显, 无法满足需求。通过物理或化学的方法将无机纳米颗粒引入到有机聚合物基体中, 是一种制备耐磨涂层的有效方法。常用纳米颗粒有氧化硅、氧化铝及氧化锆等, 制备方法有机械共混法<sup>[5-7]</sup>和溶胶-凝胶法<sup>[8-10]</sup>。纳米颗粒的表面形貌、粒径、分散性以及纳米复合涂层的制备方法等都对涂层的性能有重要影响。

本研究选用纳米气相氧化铝( $F\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 平均粒径 13nm)和纳米球形氧化铝( $Q\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 平均粒径 100nm), 与环氧-聚酯粉末涂料熔融挤出复合, 经静电喷涂制备不同含量的  $F\text{-Al}_2\text{O}_3$ /环氧-聚酯纳米复合涂层及  $Q\text{-Al}_2\text{O}_3$ /环氧-聚酯纳米复合粉末涂层, 利用纳米氧化铝高硬度高模量的特点, 以期改善涂料耐磨损性, 从而增强材料的使用性能, 并且比较两种纳米氧化铝形貌和粒径对涂层耐磨性能、表面粗糙度及光泽度的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

环氧树脂(CYD-014), 巴陵石化有限公司; 羧基聚酯树脂(DSM)、流平剂 588、安息香, 宁波南海化学有限公司;  $F\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 赢创德固赛公司;  $Q\text{-Al}_2\text{O}_3$  采用高频热等离子体法制备<sup>[11]</sup>, 平均粒径 100nm。

### 1.2 耐磨粉末涂料的制备

将环氧树脂、羧基聚酯树脂、助剂以及上述  $F\text{-Al}_2\text{O}_3$  或  $Q\text{-Al}_2\text{O}_3$  按照一定比例加入高速混合机使其混合均匀, 之后加入双螺杆挤出机中在 105℃ 熔融挤出, 压片, 破碎, 研磨, 分级制得纳米氧化铝/环氧-聚酯粉末涂料。其中  $F\text{-Al}_2\text{O}_3$  含量为 5% (wt, 质量分数, 下同) 和 10%, 标记为 FA5 和 FA10;  $Q\text{-Al}_2\text{O}_3$  含量分别为 5%、10%、20% 和 30%, 标记为 QA5、QA10、QA20 和 QA30。

### 1.3 耐磨涂层的制备

将上述分级得到的两种纳米氧化铝/环氧-聚酯粉末涂料在 60kV 电压下采用电晕式静电喷枪喷涂于马口铁表面, 之后在 160℃ 的烘箱中烘烤 15min, 固化。

## 1.4 测试与表征

采用多功能摩擦试验机(UMT-2 型, 美国 Center For Tribology Inc. 公司)检测涂层耐磨性能, 对磨面为直径 4mm 的钢球(GCr15, 初始粗糙度  $R_a$ ,  $R_q \leq 10\text{nm}$ ), 载荷为 4N, 磨损面是涂敷于马口铁片上的环氧-聚酯/纳米氧化铝复合粉末涂层, 滑动摩擦速度为 120mm/s, 往复摩擦行程为圆形, 时间为 1h, 滑动摩擦过程如图 1 所示。

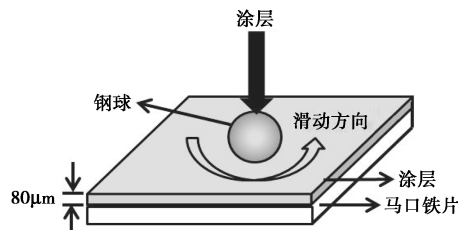


图 1 涂层的滑动摩擦过程示意图

采用激光共聚焦扫描显微镜(Zeiss710 型, 德国蔡司公司)观测涂层的磨损面形貌, 得到最大磨损宽度和最深磨损深度; 通过扫描软件可直接快速获得扫描区域的三维形貌, 通过软件计算可获得涂层表面的粗糙度(算术平均粗糙度  $R_a$ , 均方根粗糙度  $R_q$ ); 采用扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型, 日本 HITACHA 公司)对纳米复合涂层形貌进行观察; 采用透射电镜(TEM, JL2510 型, 日本电子公司)对氧化铝形貌进行观察; 采用光泽度计(AG-4435 型, BYK 公司), 根据标准 GB/T 9754—2007 对涂层表面 60° 的光泽进行测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $F\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $Q\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 SEM 及 TEM 分析

图 2 为  $F\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $Q\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 SEM 和 TEM 图。由图可见,  $F\text{-Al}_2\text{O}_3$  的原生粒径比较小, 呈絮状团聚在一起, 且较难分散, 为无规则状, 并以团聚体的形式存在, 互相搭连形成网状结构, 原生粒径为 13nm 左右。  $Q\text{-Al}_2\text{O}_3$  的颗粒呈球形, 分散均匀, 平均粒径为 100nm 左右。

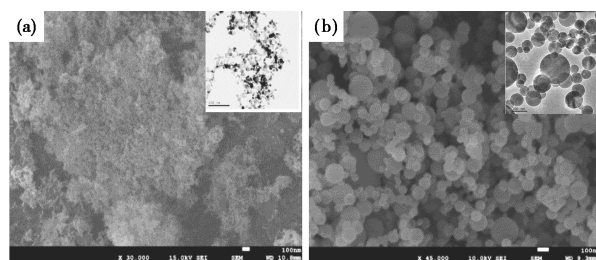


图 2  $F\text{-Al}_2\text{O}_3$  (a) 和  $Q\text{-Al}_2\text{O}_3$  (b) 的 SEM 图  
(右上角插图为 TEM 图)

## 2.2 纳米氧化铝/环氧-聚酯复合涂层形貌分析

F10 和 QA10 所制复合涂层的断面 SEM 图见图 3。由图可知, F- $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒在环氧-聚酯基体中仍以团簇体分布, 团簇体的粒径在 30~50nm 左右; Q- $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒在环氧-聚酯基体中分散均匀, 基本呈单个球状分散, 粒径在 100nm 左右。

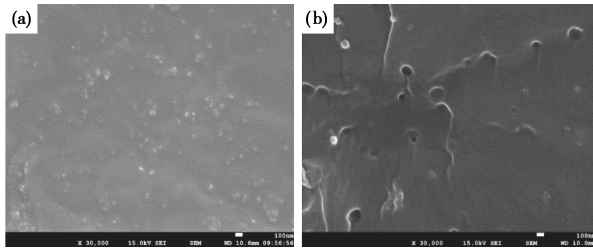


图 3 F10(a)和 QA10(b)所制复合涂层的断面 SEM 图

## 2.3 涂层的滑动摩擦测试

图 4(a)为经过滑动摩擦实验后的涂层表面图片。由图可见, 涂层表面留下了圆形磨损痕迹。

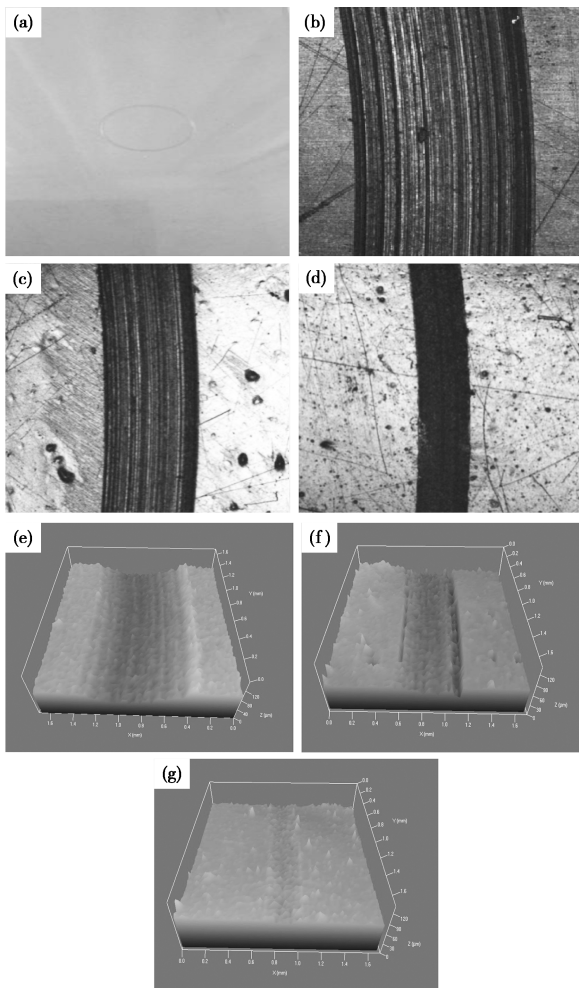


图 4 经过滑动摩擦实验后的涂层表面图(a)、EP(b,e)、FA10(c,f)和 QA30(d,g)的磨损面二维图(b—d)及三维图(e—g)

图 4(b—g)为通过激光共聚焦扫描显微镜对磨损面观察的二维及三维形貌情况图。图 5 为从三维形貌图计算获得的不同纳米氧化铝含量对涂层最大磨损宽度及磨损深度的影响。由图 4—图 5 可见, 环氧-聚酯涂层具有最大的磨损宽度和最深的磨损深度, F- $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 Q- $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒均可降低涂层的磨损宽度和深度。由于熔融挤出加工条件的限制, F- $\text{Al}_2\text{O}_3$  的最大填充量只有 10%, 而 Q- $\text{Al}_2\text{O}_3$  的添加量达到了 30%。在相同含量(10%)下, 含有 F- $\text{Al}_2\text{O}_3$  的涂层磨损宽度和深度均低于 Q- $\text{Al}_2\text{O}_3$  体系。从 F- $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 SEM 图可知, F- $\text{Al}_2\text{O}_3$  具有较小的原生粒径, 比表面积较大, 因此实际填充体积较大, 并且以“絮状”结构存在, 在含量较高时易形成“网状”结构, 与环氧-聚酯基体具有较大的界面作用, 能够有效阻止磨损的产生。而 Q- $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒径相对较大, 与环氧-聚酯基体界面较小, 低含量下耐磨性能提高有限, 但其为球形颗粒, 流动性好, 故可以有较大的填充量, 在其添加量增加到 30% 的情况下涂层的磨损宽度和深度都优于 10% 含量的 F- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

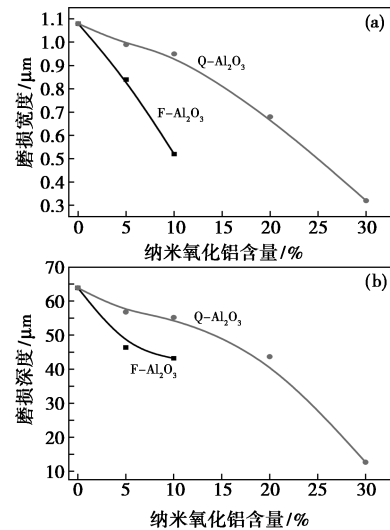


图 5 纳米氧化铝含量对涂层磨损宽度(a)和深度(b)的影响

比磨损速率  $\omega$  是在单位接触压力下, 单位滑动距离上的磨损体积( $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{mm}$ ), 可按式(1)计算。

$$\omega = \frac{\Delta m}{\rho F_N L} (\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{mm}) \quad (1)$$

式中,  $F_N$  和  $L$  为摩擦过程中施加在涂层表面的载荷(N)和摩擦总距离(cm);  $\rho$  为纳米复合涂层的密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;  $\Delta m$  为总的磨损质量, mg;  $\Delta V = \Delta m / \rho$  为总的磨损体积,  $\mu\text{m}^3$ 。

纳米氧化铝含量对涂层比磨损速率的影响见

图 6。由图可见,随着纳米氧化铝含量的增加,涂层的比磨损速率增加,涂层耐磨性提高。在相同填充量的情况下,F-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合涂层的比磨损速率都低于 Q-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系。F-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒含量为 10% 时,磨损速率变为纯树脂涂层磨损量的 1/3;Q-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒含量为 30% 时,磨损速率变为纯环氧-聚酯涂层的 1/52。

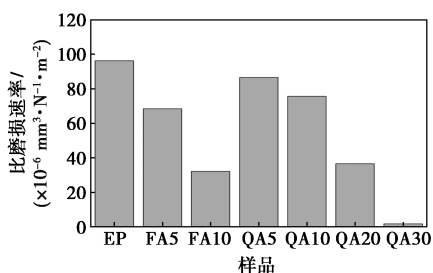


图 6 纳米氧化铝含量对涂层比磨损速率的影响

## 2.4 涂层的表面粗糙度

通过激光共聚焦显微镜扫描区域的三维形貌,由软件计算获得两种纳米复合涂层表面粗糙度数据以及由光泽度仪测得的涂层光泽度,结果见表 1。由表 1 可见,纯环氧树脂的表面比较平整( $R_a = 2.6\text{nm}$ ,  $R_q = 3.3\text{nm}$ ),随着纳米氧化铝颗粒含量的增加粗糙度都有所增加,F-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对涂层光泽度几乎无影响。在相同含量的情况下,Q-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/环氧-聚酯复合涂层的表面粗糙度要略高于 F-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/环氧-聚酯复合涂层。随着 Q-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加,表面粗糙度略有提高,光泽度则逐渐降低,在 Q-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量 30% 情况下,表面粗糙度提高到( $R_a = 3.9\text{nm}$ ,  $R_q = 4.9\text{nm}$ ),光泽度降低到 93.2。

表 1 涂层的表面粗糙度和光泽度

| 样品    | EP  | FA5 | FA10 | QA5  | QA10 | QA20 | QA30 |
|-------|-----|-----|------|------|------|------|------|
| $R_a$ | 2.6 | 3.0 | 3.3  | 3.2  | 3.4  | 3.5  | 3.9  |
| $R_q$ | 3.3 | 3.7 | 4.1  | 4.0  | 4.3  | 4.4  | 4.9  |
| 光泽度   | 99  | 101 | 102  | 99.0 | 98.6 | 96.2 | 93.2 |

## 3 结论

采用熔融共混法将 F-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Q-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒引入到环氧-聚酯复合涂层中,制备了不同氧化铝含量的环氧-聚酯纳米复合耐磨涂层。

(1)F-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Q-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒都可改善涂层的耐磨性能,在相同填充量的情况下,气相复合涂层的比磨损速率低于球形体系。Q-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒

具有高填充量,比磨损速率随含量的增加持续降低。F-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒含量为 10% 时,磨损速率变为纯树脂涂层的 1/3;Q-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒含量为 30% 时,磨损速率变为纯环氧-聚酯树脂涂层的 1/52。

(2)F-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Q-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒都增加了涂层的表面粗糙度,Q-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量越高,表面粗糙度提高,光泽度下降。

## 参考文献

- [1] 南仁植.粉末涂料与涂装技术[M].北京:化学工业出版社,2014,1-14.
- [2] 黄杰,郭露婷,黄世凯,等.功能性粉末涂料的研究进展[J].涂料工业,2018,48(10):61-65.
- [3] Mozumder M Z, Mourad A, Perinpanayagam H, et al. Nano-SiO<sub>2</sub> enriched biocompatible powder coatings[J]. Materials Today: Proceedings, 2015, 2(1): 147-152.
- [4] Kalaei M, Akhlaghi S, Nouri A, et al. Effect of nano-sized calcium carbonate on cure kinetics and properties of polyester/epoxy blend powder coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 71(2): 173-180.
- [5] Bauer F, Sauerland V, Glasel H J, et al. Preparation of scratch and abrasion resistant polymeric nanocomposites by monomer grafting onto nanoparticles, 3-effect of filler particles and grafting agents[J]. Macromol Mater Eng, 2002, 287(8): 546-552.
- [6] Chen Y, Lin A, Gan F. Improvement of polyacrylate coating by filling modified nano-TiO<sub>2</sub> [J]. Appl Surf Sci, 2006, 252(24): 8635-8640.
- [7] Kardar P, Ebrahimi M, Bastani S. Study the effect of nano-alumina particles on physical-mechanical properties of UV cured epoxy acrylate via nano-indentation[J]. Prog Org Coat, 2008, 62(3): 321-325.
- [8] Chen Y X, Zhou J F, Liu W M. Preparation and tribological properties of sol-gel TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> composite thin films[J]. Sci China Ser A, 2001, 44(sup): 381-386.
- [9] Zhang W G, Liu W M, Wang C T. Effects of solvents on the tribological behaviour of sol-gel Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films[J]. Ceram Int, 2003, 29(4): 427-434.
- [10] Wu L Y L, Chwa E, Chen Z, et al. A study towards improving mechanical properties of sol-gel coatings for polycarbonate [J]. Thin Solid Films, 2008, 516(6): 1056-1062.
- [11] 袁方利,金化成,侯果林,等.高频热等离子体制备特种粉体研究进展[J].过程工程学报,2018,18(6): 1139-1145.

收稿日期:2019-03-15