

核电装备防护用核壳橡胶增韧酚醛环氧涂层研究

贾小权

海军装备部 四川 绵阳 621000

【摘要】：核电装备泵、阀及管路局部接触部位长期面临腐蚀、载荷与摩擦磨损等多因素作用，对防护涂层的韧性、界面稳定性及摩擦学性能提出较高要求。针对酚醛环氧树脂脆性大、摩擦过程中易产生微裂纹的问题，采用乳液聚合法制备核壳橡胶进行增韧，并引入经表面处理的聚四氟乙烯微粉和氧化铝，构建增韧—减摩—硬质承载复合涂层。结果表明，涂层结构致密、与铝合金基体结合良好；随核壳橡胶含量增加，涂层韧性和结合强度提高，15%添加量时结合强度由大于 13.0 MPa 提高至大于 14.3 MPa，提升约 10%。其平均摩擦系数约为 0.41，仍保持稳定的摩擦行为。核壳橡胶、聚四氟乙烯和氧化铝的协同作用可改善涂层界面结合、抗裂及摩擦学性能，为核电装备复合防护涂层设计提供参考。

【关键词】：核壳橡胶，酚醛树脂，高温高压环境，聚四氟乙烯微粉

DOI:10.12417/2705-0998.26.13.017

核电装备长期运行过程中，泵、阀、管路及辅助系统中的部分金属构件需要承受温度、压力、介质腐蚀和机械载荷等多因素作用；对于存在启闭、滑动、配合或局部接触的部位，摩擦磨损还会造成表面材料持续损耗，并可能与腐蚀介质共同促进涂层减薄、微裂纹扩展和界面剥离。因此，用于此类部位的表面防护涂层不仅需要具有良好的耐热、耐蚀和界面结合性能，还应兼顾韧性、减摩及抗磨损能力，以维持长期服役条件下的结构完整性。目前主要使用的内涂层主要成分是酚醛环氧树脂^[1]。酚醛环氧树脂交联强度高，耐热温度达 300℃，耐蚀性良好，但是固化后存在内应力高、耐冲击性和脆性差^[1]。为了克服以上缺陷，采用有机硅^[2]、纤维^[3]、果壳油、橡胶^[4]等物质对酚醛环氧树脂进行耐高温或增韧等处理，增加了其涂层的使用寿命。核壳结构聚合物作为改性剂可以显著提高材料性能^[4,5]，在增韧的同时对材料的模量、强度降低程度小。

本文通过对聚四氟乙烯微粉和氧化铝进行表面极性处理，可改善其在酚醛环氧树脂中的润湿与界面结合，形成“核壳橡胶增韧-聚四氟乙烯减摩-氧化铝硬质承载”的复合改性思路。本文利用乳液聚合反应制备了核壳橡胶，并将其作为增韧剂添加到改性酚醛环氧树脂中，考察了不同含量增韧剂添加量对改性酚醛环氧树脂性能的影响。

1 材料与涂层制备

1.1 核壳橡胶的制备

核壳橡胶的制备包括橡胶壳的制备与壳体制备。先制备橡胶核，然后枝接壳层。制备过程如下：

将 2.2g 焦磷酸钠、65mL 硫酸亚铁、650g 聚丁二烯乳胶、3.3mL 过硫酸钾、10mL 氢氧化钾加入三口洗净的三口烧瓶中，

置入恒温水浴锅（恒温 80℃），并加入适量去离子水进行搅拌，在搅拌同时氮气吹扫 30 分钟。继续加入 60g 苯乙烯和 180g 甲基丙烯酸甲酯单体，并补加少量引发剂 0.2mL 过硫酸钾，继续反应 50 分钟确保单体完全转化，反应结束后。将水浴锅温度降至 55℃，加入 15mL 抗氧化剂继续搅拌 30 分钟，最后加入硫酸镁进行破乳。过滤、水洗后，将获得的溶液在 60℃温度下进行烘干备用。

1.2 涂层制备

（1）聚四氟乙烯微粉、氧化铝预处理

将聚四氟乙烯微粉和氧化铝进行表面改性，引入极性基团，增强其润湿性。其步骤为将聚四氟乙烯微粉放入烧杯中，加入浓硝酸浸泡，将烧杯放入 60℃恒温水浴锅中浸泡 5 小时，结束后用去离子水冲洗至中性，然后加入硅烷偶联剂 KH550 和一定量的去离子水继续恒温 60℃浸泡 2 小时，待沉淀分层后，倒出澄清液，用去离子水进行过滤，过滤后放入 60℃恒温干燥箱进行干燥备用。其中氧化铝仅用 KH550 进行极性处理。

（2）共混物的制备

将预处理的聚四氟乙烯微粉 150g，双酚 A 型环氧树脂 20g，纳米氧化铝 85g，核壳粒子分别为 25g，50g 和 75g，剩余重量为酚醛环氧树脂，共混物重量为 500g。将以上共混物加入装有含搅拌器的烧瓶中，80℃下恒温反应时间为 1 小时。

（3）涂层制备

基体材料为 5A10 铝合金，在铝合金上进行涂覆涂料形成表面涂层。共混物与固化剂（氯化烃：偶联剂 KH570=4:1）的混合比例为 4:1。

表 1 主要原料表

核壳橡胶原料表		涂层制备主要原料	
原料	厂家	原料	厂家
焦磷酸钠	国药集团化学试剂	苯醛树脂	蓝星化工 无锡树脂厂
硫酸亚铁	国药集团化学试剂	浓硝酸	国药集团 化学试剂
苯乙烯	国药集团化学试剂	硅烷偶联剂 KH550/570	湖北新四 海化工厂
聚丁二烯乳胶	国药集团化学试剂	双酚 A 型环氧 树脂	蓝星化工 无锡树脂厂
抗氧化剂	国药集团化学试剂	聚四氟乙烯微 粉	大金氟化 工(中国)有 限公司
过硫酸钾	天津化学试剂三厂	碳化硅	国药集团 化学试剂
甲基丙烯酸甲酯	上海卓锐化工	氯化烃	国药集团 化学试剂
硫酸镁	国药集团化学试剂	纳米氧化铝	国药集团 化学试剂

2 结果与讨论

2.1 涂层微观形貌分析

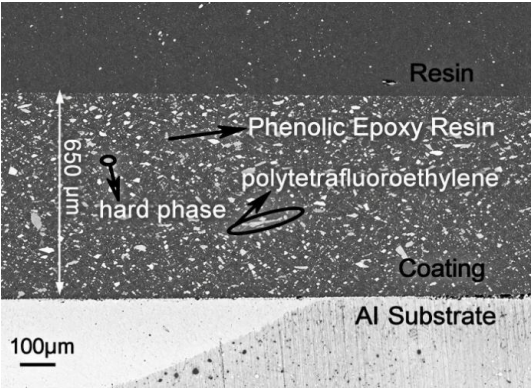


图 1 涂层截面形貌

基于以上分析，涂层的致密性对防护作用有着重要的作用。本文对涂层的界面进行微观分析，如图 1 所示，长条状和棒状物质是聚四氟乙烯，灰色的球状物是氧化铝硬质相，黑色的酚醛环氧树脂。涂层与铝合金基体接触紧密，涂层无明显孔隙，表明涂层的致密性极佳，可以起到防止盐酸及氯离子侵害的作用。经过预处理的聚四氟乙烯微粉和氧化铝填料具有极好的极性，表面枝接了羟基，有效增加了与酚醛树脂的相容性，使得界面的结合力升高，聚四氟乙烯由于具有较长的分子链，像骨架一样贯穿于酚醛树脂中，保证了涂层优良的耐热性，并兼具聚四氟乙烯的优点。

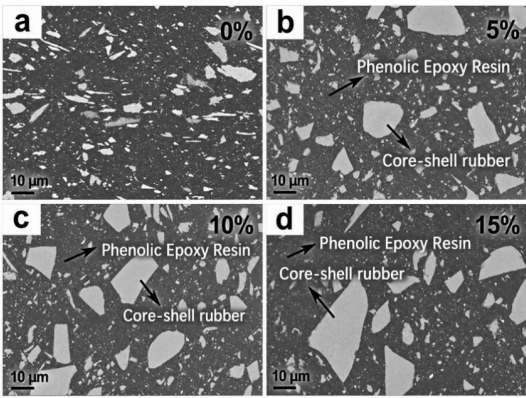


图 2 不同核壳橡胶添加量下微观形貌图:(a)0%,(b)5%,(c)10%,
(d)15%

图 2 是不同核壳橡胶添加量下的微观形貌。图中棱角分明的灰色物质是核壳橡胶，黑色的物质是酚醛环氧树脂基体，可以看出为添加核壳橡胶后明显改变了涂层的结构。可以发现随着核壳橡胶随着添加量的增多，核壳橡胶作为韧性相明显增大，可以推断涂层的韧性会进一步增加，这些柔性大分子链的物质会在涂层受外力时，吸收更多的外力冲击，通过变形从而抵消掉外力，最终阻止了固化交联程度高的酚醛树脂以微裂纹的形式吸收外力，增强了涂层的韧性，进而减缓了涂层的微裂纹的生成，不会发展为宏观开裂。

2.2 涂层力学性能分析

2.2.1 摩擦性能

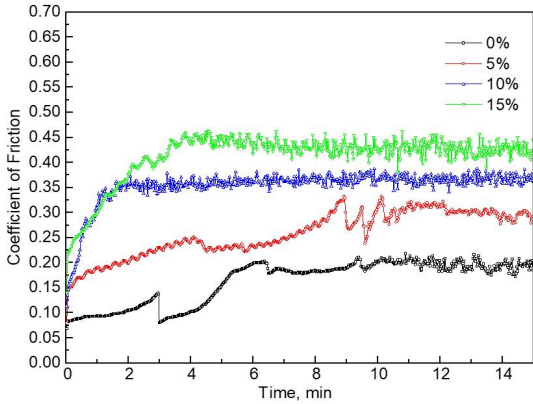


图 3 不同添加量核壳橡胶摩擦系数

摩擦系数是评价涂层耐磨性的重要指标，图 3 是与对磨副 Gr15 对磨 15 分钟后的摩擦系数变化曲线，图中 4 条曲线分别代表了添加核壳橡胶 0%、5%、10%、15%的实时曲线，从图中可以看出，摩擦前期的摩擦系数是逐渐增大的过程。值得注意的是，未添加核壳橡胶的涂层摩擦系数比添加后的摩擦系数要低，随着添加 5%、10%、15%核壳橡胶的加入，其摩擦系数是逐渐增大的趋势，添加 10%核壳橡胶后的涂层摩擦系数与未添加核壳橡胶的涂层摩擦系数为 0.35，添加 15%核壳橡胶后，其平均摩擦系数增大到了 0.41，但是其摩擦系数仍保持在比较

低的值。

2.2.2 结合强度

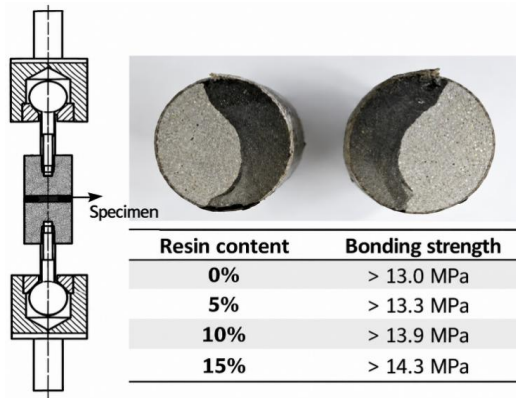


图4 拉伸机构及拉伸断裂后试样及强度

涂层结合强度是反应涂层性能的重要指标，高的涂层结合强度保证了涂层的服役安全性，不会发生与基体剥离的现象。将试样在拉伸试验机上进行拉伸测试，测试的试样机构与拉伸后的形貌及拉伸后强度数据如图4所示。可以发现，未添加核壳橡胶的涂层的结合强度为13 MPa，添加5%、10%、15%的

核壳橡胶后，结合强度逐渐增加，添加15%核壳橡胶后，结合强度达到14.3 MPa。当增韧剂添加较多时，涂层与基体的结合强度明显增加。

3 结论

(1) 经表面极性处理的聚四氟乙烯微粉和氧化铝能够较好地分散于酚醛环氧树脂中，涂层截面整体致密、与铝合金基体结合紧密。聚四氟乙烯低剪切相与氧化铝硬质相分别承担减摩和局部承载作用，为复合涂层兼顾耐蚀防护与摩擦磨损性能提供了结构基础。

(2) 核壳橡胶的引入明显改变了酚醛环氧树脂的微观组织，作为柔性韧性相缓解了高交联树脂中的应力集中。随着核壳橡胶含量增加，涂层结合强度由13.0 MPa逐步提高至14.3 MPa（15%添加量），性能提升约10%。

(3) 核壳橡胶含量增加使涂层摩擦系数升高，15%添加量时平均摩擦系数约为0.41，但整体仍保持在相对较低水平；在聚四氟乙烯减摩相和氧化铝硬质相共同作用下，复合体系仍能维持较稳定的摩擦学性能。

参考文献：

- [1] 孙曼灵.环氧树脂应用原理与技术[M].北京:机械工业出版社.2002:162-163.
- [2] 徐双双,李杰,郭安儒.有机硅改性耐高温环氧树脂研究进展[J].中国胶粘剂,2018,27(011):46-52.
- [3] 生健,敖玉辉.酚醛环氧乙烯基酯树脂碳纤维复合材料的制备及性能研究[J].应用化工,2012,41(4):735-738.
- [4] 傅雨祺.环氧树脂增韧改性技术研究进展[J].中国胶粘剂,2026,35(8):1-8.
- [5] 于郭,张鹏龙,钱海博,等.掺杂纳米 Al_2O_3 与改性植酸的复合环氧涂层的制备及其性能研究[J].涂料工业,2025,55(2):1-6.