

# 酚醛改性环氧树脂交联结构对涂层 摩擦磨损性能的影响

严兴兴<sup>1,2</sup>, 陈磊<sup>1,2</sup>, 徐海燕<sup>2</sup>, 崔海霞<sup>2</sup>, 雷自强<sup>1</sup>, 张岳<sup>2</sup>

(1. 西北师范大学 化学化工学院, 兰州 730070;  
2. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000)

**摘要:** **目的** 从应力的角度探究树脂交联结构与所制备涂层摩擦磨损性能之间的关系。**方法** 以不同环氧树脂/酚醛树脂 (EP/BPF) 的配比制备了不同交联密度的固化物试样。通过热力学性能测试, 获取储能模量和玻璃化转变温度, 计算得到树脂交联结构参数。通过往复摩擦试验机和三维轮廓仪测试, 确定树脂涂层的摩擦磨损性能。通过力学性能测试, 获取树脂材料的应力应变测试曲线, 进一步计算出了树脂材料的弹性模量和抗张强度。通过有限元数值模拟计算, 获取了树脂涂层的应力大小和分布。**结果** 随着酚醛改性环氧树脂交联密度的增大, 树脂材料的弹性模量、抗张强度先增大后减小, 其中弹性模量最大值为 1 572 MPa, 但树脂涂层的磨损率呈现相反趋势。有限元模拟计算结果显示, 随交联密度的增大, 涂层的应力变化不明显 (33.7~47 MPa), 但是应力裕度先增大后减小 (0.04~1.07)。**结论** 改性环氧树脂涂层的应力裕度和磨损率成负相关, 通过调控树脂交联密度可有效调节涂层的应力裕度, 从而控制涂层的摩擦磨损性能。文中酚醛改性环氧树脂的交联密度为 936 mol/m<sup>3</sup> 时, 涂层的应力裕度最大, 抗磨损性能最佳。

**关键词:** 环氧树脂; 酚醛; 交联密度; 应力; 磨损

中图分类号: TH117 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2023)02-0206-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.02.018



扫码查看文章讲解

## Effect of Cross-linked Structure on Mechanical and Tribological Properties of Phenolic Modified Epoxy Coatings

YAN Xing-xing<sup>1,2</sup>, CHEN Lei<sup>1,2</sup>, XU Hai-yan<sup>2</sup>, CUI Hai-xia<sup>2</sup>, LEI Zi-qiang<sup>1</sup>, ZHANG Yue<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China;  
2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics,  
Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

收稿日期: 2021-12-03; 修订日期: 2022-05-06

Received: 2021-12-03; Revised: 2022-05-06

基金项目: 国家自然科学基金 (52105228)

Fund: National Natural Science Foundation of China (52105228)

作者简介: 严兴兴 (1996—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为功能高分子。

Biography: YAN Xing-xing (1996-), Female, Postgraduate, Research focus: functional polymer.

通讯作者: 雷自强 (1958—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为阻燃和生态高分子材料。

Corresponding author: LEI Zi-qiang (1958-), Male, Doctor, Professor, Research focus: flame retardant and ecological polymer materials.

通讯作者: 张岳 (1987—), 男, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为黏结固体润滑涂层。

Corresponding author: ZHANG Yue (1987-), Male, Master, Assistant engineer, Research focus: bonding solid lubricant coating.

引文格式: 严兴兴, 陈磊, 徐海燕, 等. 酚醛改性环氧树脂交联结构对涂层摩擦磨损性能的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(2): 206-214.

YAN Xing-xing, CHEN Lei, XU Hai-yan, et al. Effect of Cross-linked Structure on Mechanical and Tribological Properties of Phenolic Modified Epoxy Coatings[J]. Surface Technology, 2023, 52(2): 206-214.

**ABSTRACT:** In this paper, cured samples with different crosslink densities was prepared by epoxy resin/boron resin (EP/BPF), at the same time, the relationship between the cross-linked structure and the friction and wear properties of the prepared coatings was investigated from the perspective of stress. The thermomechanical properties were tested to obtain the energy storage modulus and glass transition temperature, and the resin cross-linked structure parameters were also calculated based on the crosslink density calculation equation; The friction coefficient and wear rate of the coatings were tested by a reciprocating friction tester and a three-dimensional profiler. It was found that the elastic modulus and tensile strength of the resin material increased and then decreased as the crosslink density of the boron phenolic modified epoxy resin increased, with the maximum elastic modulus being 1 572 MPa. It was found by finite element simulation that the stress of the coating did not change significantly (33.7-47 MPa) under the same load, but it showed a pattern of increasing and then decreasing with the increase of the crosslink density. Further calculations showed that the stress margin of the coating also showed an increase and then decrease with the increase of the crosslink density (0.04-1.07). In addition, the finite element simulation results and the mechanical property test results of the coating show that the wear rate of the coating is negatively correlated with the stress margin, namely the stress margin of the coating increases and then decreases as the crosslink density of the resin increases, while the wear of the coating decreases and then increases. Among them, the stress margin of the coating is the largest and the wear resistance is the best when the crosslink density of the boron phenolic modified epoxy resin is  $936 \text{ mol/m}^3$ . Therefore, by adjusting the crosslink density of the resin system, the mechanical strength of the resin can be effectively regulated, thus achieving optimization of the friction and wear properties of the coating and laying the foundation for the design and preparation of high-load and long-life lubricant coatings.

**KEY WORDS:** epoxy resin; boron phenolic resin; crosslink density; stress; wear

摩擦磨损是导致机械零部件失效的主要原因, 大约 80% 的零件损坏都与之相关, 对机械设备的运行稳定性和精度造成很大影响, 也极大地缩短了设备的使用寿命<sup>[1-3]</sup>。为有效降低机械零部件的摩擦磨损问题, 人们发展了流体和固体两类润滑方式, 固体润滑材料由于其不受摩擦副几何形状的限制, 广泛应用于航空航天等领域<sup>[4-6]</sup>。黏结固体润滑涂层作为固体润滑材料的主要类型之一, 它是在有机树脂或无机黏结剂体系中分散部分固体润滑剂和填料, 再用喷涂的方法, 使其在摩擦部件表面形成一层固体涂层, 从而起到减摩抗磨作用的一种润滑技术。其中, 有机黏接固体润滑涂层品种最多, 应用最为广泛。树脂黏接剂作为有机黏接固体润滑涂层中的连续相, 其结构和性能是影响涂层摩擦磨损性能的重要因素<sup>[7-9]</sup>。树脂作为高分子材料, 其磨损是一个复杂过程, 包含了黏着磨损、磨粒磨损、犁沟磨损以及表面疲劳磨损等不同的磨损形式。为了明确高分子材料磨损的本质, 学者们针对不同的磨损形式探讨了相应的作用机制, 如: 针对磨粒磨损与犁沟磨损现象, Eiss 等<sup>[10]</sup>和 Rabinowicz 等<sup>[11]</sup>介绍了最简单化的犁沟模式, 其原理是基于一个硬质圆锥凸峰压入软质的理想光滑平面, 磨损体积是在滑动方向上的投影面积与滑行距离的乘积, 但该模型忽略了材料弹性、塑性变形所造成的影响, 也难以解释高分子材料在实际应用过程中其磨损并不一定与硬度呈反比关系。Ratner 等<sup>[12]</sup>进一步提出高分子材料在磨损过程中重要的参数是在滑动过程中为剪断表面凸峰而需要做的功, 即相当于应力-应变曲线下的积

分面积。针对疲劳磨损, Halling<sup>[13]</sup>认为材料的弹性模量及玻璃化转变温度是决定疲劳磨损的重要因素。针对黏着磨损, Gong 等<sup>[14]</sup>和 Steijn<sup>[15]</sup>认为其与材料本身特性密切相关, 在磨擦过程中转移膜的形成与结构特点往往决定了高分子材料的磨损特性。综上所述, 可以明确涂层整个摩擦磨损过程十分复杂, 其磨损是由不同的磨损形式相互交错、相互转化形成的, 不仅受外部工况的影响, 同时也与树脂自身特性, 如弹性模量、强度及玻璃转化温度等密切相关。一般而言, 连续相树脂材料的交联密度是决定其力学性能及玻璃化转变温度的关键因素<sup>[16-21]</sup>。为了进一步明确树脂结构特性对涂层摩擦磨损性能的影响规律, 本文拟通过对润滑涂层树脂连续相的力学性能、热力学性能、摩擦磨损性能评价并结合有限元模拟, 从应力的角度探究树脂交联结构与所制备涂层摩擦磨损性能之间的对应关系, 以期对固体润滑涂层的设计制备提供一定的理论指导。

本文拟选择硼酚醛改性环氧树脂作为研究对象, 其中环氧树脂 (EP) 是一种具有环氧基的热固性聚合物, 具有附着力高、力学性能好、耐化学性、耐溶剂、耐腐蚀、固化后收缩率低等优点<sup>[22-24]</sup>。硼酚醛树脂 (BPF) 具有物理化学性质稳定、黏结性能优良等优点<sup>[25-28]</sup>。BPF 不仅可以作为固化剂固化环氧树脂, 而且可以通过自身缩合改变环氧树脂的结构。两种不同结构的树脂可以相互交联形成致密的三维网状结构<sup>[29-31]</sup>。通过改变环氧树脂与硼酚醛树脂的质量比<sup>[20, 32-33]</sup>, 可得到不同交联密度的改性环氧树脂。该方法不仅可使

捷且精确地调整树脂体系的交联密度,而且获得的树脂固化物的组成不变<sup>[32]</sup>。本文将不同 EP/BPF 配比的树脂制备成浇注体和摩擦试样,通过动态热力学性能、摩擦磨损性能、力学性能测试,获取硼酚醛改性环氧树脂的交联结构参数、磨损率、力学参数,并结合 Comsol 有限元软件进行磨损模型的受力分析,进一步通过理论模拟建立交联密度-应力-磨损率之间的关系。

## 1 试验

### 1.1 原料

原材料包括:环氧树脂(EP), NPSE 607(环氧值 0.06), 福州腾远科技有限公司;硼酚醛树脂(BPF),

THC-400, 陕西太航阻燃聚合物有限公司;乙醇、丁酮、甲苯(质量比为 5:3:10), 化学纯, 混合溶剂, 东方仪器化学试剂有限公司。

### 1.2 试样制备

环氧树脂和硼酚醛树脂的化学结构和化学反应如图 1 所示。将环氧树脂与硼酚醛树脂按照质量比 3:1、5:1、7:1、9:1、11:1 加入适量混合溶剂中分散均匀, 分别编号为 1#、2#、3#、4#、5#。将环氧酚醛混合液倒入模具, 于 150 °C 下固化 30 min 和 200 °C 下固化 120 min, 固化后裁剪为试验所需形状, 制备成热机械试验浇注体和力学试验浇注体。在摩擦试块上滴涂环氧酚醛混合液, 于上述固化条件下固化, 制备成摩擦试验所需树脂涂层试样, 涂层厚度为 400 μm 左右。

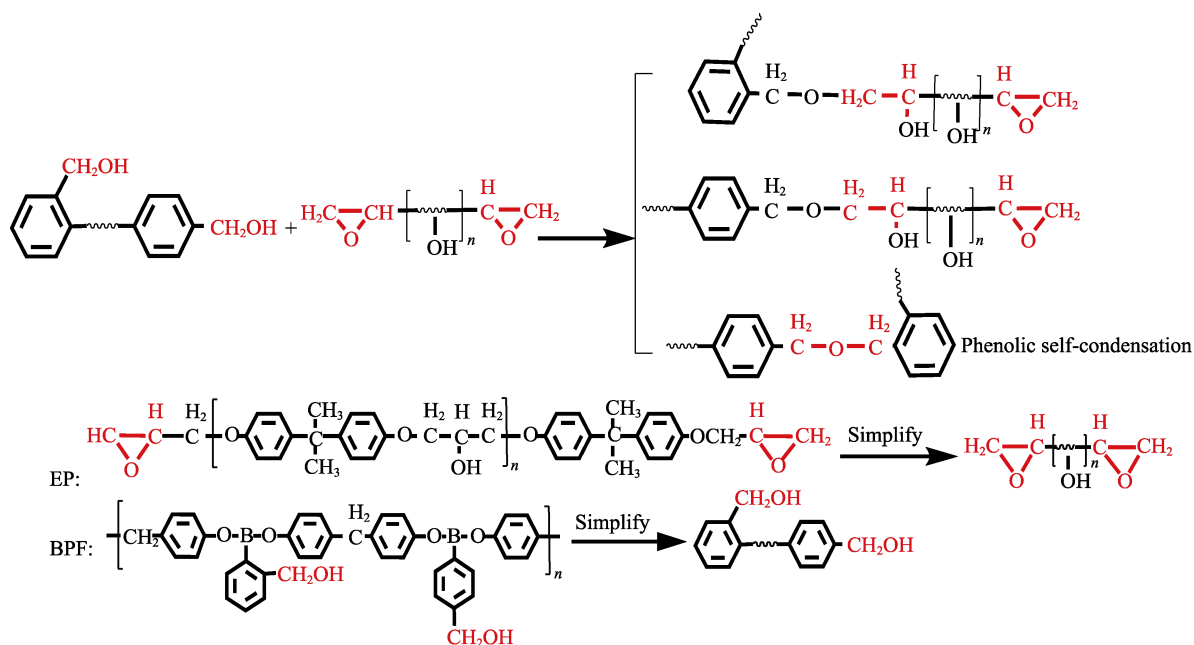


图 1 EP/BPF 的化学结构式及反应方程式  
Fig.1 The chemical structural formula and reaction equation of EP/BPF

### 1.3 设备及方法

采用 Netzsch 242C 型动态热机械测试仪, 按照 GB/T 36800.1—2018 测试硼酚醛改性环氧树脂的动态力学性能, 升温速率为 5 °C/min, 升温范围为 30~220 °C。根据交联密度计算公式(1)获得交联密度<sup>[34]</sup>。

$$V_e = \frac{E_r}{3(R \cdot T_r)} \quad (1)$$

式中:  $V_e$  为交联密度 ( $\text{mol}/\text{m}^3$ );  $E_r$  为温度高于玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 30 K 时的储能模量值 (Pa);  $T_r$  为温度高于玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 30 K 时的开氏温度值 (K);  $R$  为摩尔气体常量 (普适气体常量),  $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

采用 Shimadzu AD- X 型万能材料试验机, 按照 GB/T 2567—2008 对树脂片状浇注体的拉伸性能进行测试, 获取硼酚醛改性环氧树脂的应力应变曲线。

采用 Tribo-S-D-0000 型摩擦磨损试验机测试硼酚醛改性环氧树脂涂层的摩擦学性能, 进行往复摩擦试验, 对偶球直径 6 mm, 载荷 5 N, 计数频率 17 Hz, 最大速度 10 cm/s, 摩擦距离 300 m。摩擦试验后的试样采用 MicroXAM-800 型三维表面轮廓仪对涂层的磨损体积进行测试。

利用公式(2)计算磨损率:

$$K = \frac{\Delta V}{FL} \quad (2)$$

式中:  $K$  是磨损率;  $\Delta V$  是磨损体积 ( $\text{mm}^3$ );  $F$  是施加载荷 (N);  $L$  是摩擦距离 (m)。

利用 Comsol 有限元软件的固体力学模块建立摩擦磨损模型, 模型与摩擦磨损试验试样保持一致。由于有限元中“接触”属于高度边界条件非线性, 会消耗大量的计算机内存, 容易导致内存溢出, 为有效简化模型, 将不锈钢对偶球简化为刚体且只保留底部。不锈钢基材赋予钢的力学参数, 树脂涂层材料赋予万能材料试验机测试的结果参数, 计算树脂涂层模型的应力。

## 2 结果与讨论

### 2.1 交联密度的测定

不同 EP/BPF 比例改性环氧树脂的温度-损耗因子 ( $T\text{-}\tan\delta$ )、温度-储能模量 ( $T\text{-}E'$ )、温度-损耗模量 ( $T\text{-}E''$ ) 关系如图 2 和图 3 所示。由图 2 可知,  $T\text{-}\tan\delta$  曲线出现 2 个峰, 这是由于高分子共混物中硼酚醛树脂与环氧树脂表现出 2 个玻璃化转变温度。随着环氧比例的增大, 两峰之间的距离呈减小趋势, 逐渐出现了交叉的峰。这说明 2 种树脂能够发生交联, 且大部分已经达到了分子级的复合, 分子链出现了类似 IPN 的网络结构。可以预测随着环氧树脂比例的进一步增加, 在反应官能团等当量比时, 最终表现出一个玻璃化转变温度 (介于  $T_{g\text{ 环氧}}$  与  $T_{g\text{ 酚醛}}$  之间)。

根据公式 (1), 计算可得到不同 EP/BPF 的交联密度, 见表 1。由表 1 可以看出, 随着 EP/BPF 比例的增大, 交联密度逐渐减小。2 种树脂分子链的化学反应交联点和物理缠绕点的多少与反应活性点的比例成正相关。

由图 3a 可知, 当环氧树脂比例增大时, 树脂固化物的储能模量呈现降低趋势。说明随着环氧树脂含量的增加, 交联密度逐渐减小, 材料受力时, 应力传递能力变差, 应力弛豫作用增强, 导致储能模量下降, 材料的使用温度最好是在 80 ℃ 以下。由图 3b 可知, 当温度低于 70 ℃ 时, 随着环氧树脂含量的增加, 损耗模量值逐渐减小。这是因为随着交联密度的减小,

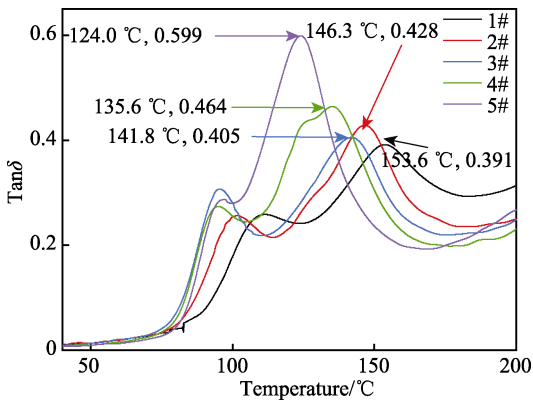


图 2 EP/BPF 树脂固化物的  $T\text{-}\tan\delta$  曲线  
Fig.2 The  $T\text{-}\tan\delta$  curves of EP/BPF resin cured substance

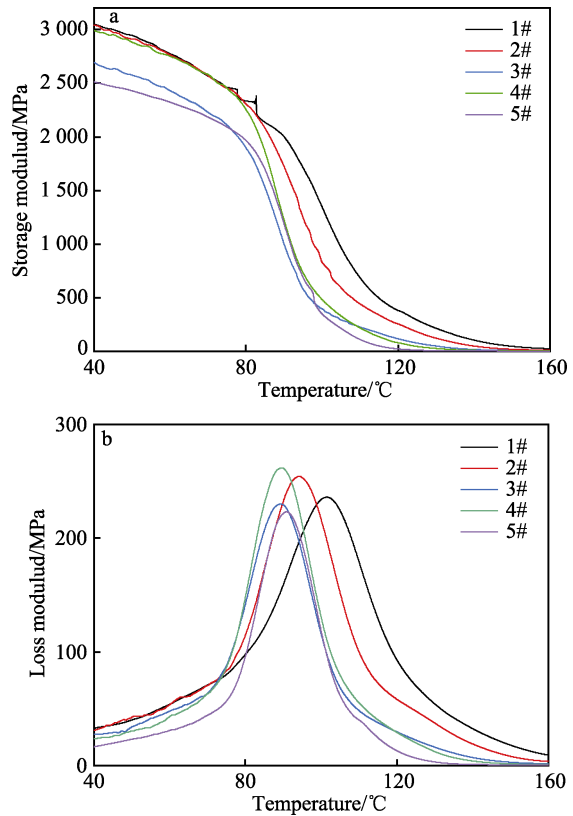


图 3 EP/BPF 树脂固化物的  $T\text{-}E'$  曲线 (a) 和  $T\text{-}E''$  曲线 (b)

Fig.3 The  $T\text{-}E'$  curves (a) and  $T\text{-}E''$  (b) of EP/BPF resin cured substance

分子链间距离逐渐增加, 降低了分子链运动时链与链之间的内摩擦力, 从而使得材料的损耗模量降低<sup>[35]</sup>。

1#样品的比例下, 高分子共混物表现出最佳的热力学性能。这是由于本文选择的环氧树脂是长链结构, 而选用的酚醛树脂是低分子量的短链结构, 环氧含量越少, 越倾向于形成均匀致密的网络结构, 进而表现出更高的  $T_g$  以及更低的  $\tan\delta$ , 此时分子链段运动更困难, 树脂交联部分的力学强度更高, 且共混物中与内部阻尼特性相关的能量耗散能力较高。

表 1 不同质量比的 EP/BPF 树脂固化物的交联密度值  
Tab.1 The crosslink density values of EP/BPF resin cured substance with different mass ratios

No.	EP/BPF ratios	Crosslink density/(mol·m <sup>-3</sup> )
1#	3 : 1	1 266
2#	5 : 1	936
3#	7 : 1	538
4#	9 : 1	390
5#	11 : 1	261

从试验结果得出的趋势来看, 目标产物应具有的特性是高  $T_g$ 、低  $\tan\delta$  以及高交联度。研究表明<sup>[36-37]</sup>, 硼酚醛相对含量越高, 对于高分子共混物的  $\tan\delta$  半峰宽贡献越大, 从而使大阻尼温域变宽, 即所需材料

的  $\tan\delta$  半峰宽越大, 其性能越好。此外, 更大的半高宽使树脂固化物的使用温度区间更大, 更有利于实际应用。

## 2.2 磨损率的测试

通过摩擦试验机测试, 1#—5#试样的摩擦因数如图4所示。从图4中可以看出, 不同试样的摩擦因数位于0.40左右。由公式(2)对磨损率进行计算可得(图5), 2#试样磨损率最小, 1#试样磨损率最大, 3#、4#、5#试样磨损率逐渐增大。总体而言, 磨损率随交联密度的增大而先减小后增大。涂层磨损受材料自身性质的影响, 即涂层自身结构的稳定性及涂层对基材的黏基力。而涂层对基材的黏基力又受涂层内应力的影响, 即内应力越大, 附着力越差<sup>[38]</sup>。环氧树脂固化后的体积收缩率小于酚醛树脂的体积收缩率。当酚醛含量增加时, 随着交联密度的增大, 材料的体积收缩逐渐增大, 涂层的内应力逐渐增大<sup>[39]</sup>。此外, 涂层和基材的热膨胀系数是不同的, 在外力作用下涂层表面温度升高, 体积增大, 而基材热膨胀系数一般较小, 体积基本没有变化, 涂层内部受到的拉伸或压缩应力逐渐增大。涂层的附着力因界面应力增大而减小。材料

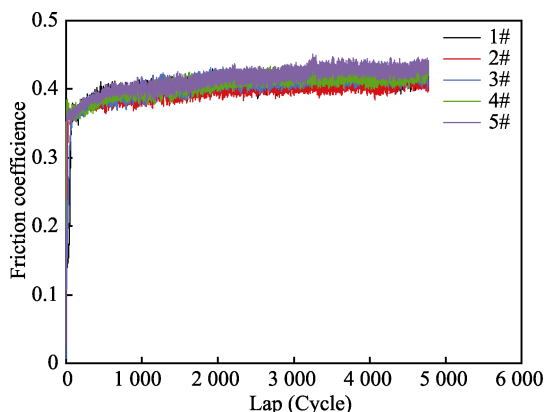


图4 不同交联密度的 EP/BPF 树脂涂层的摩擦因数  
Fig.4 The friction coefficient of EP/BPF resin coatings with different crosslink densities

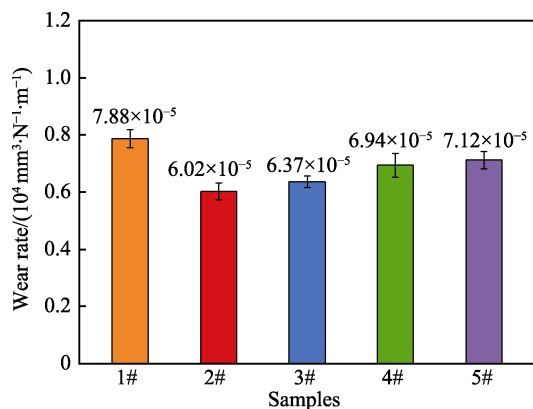


图5 不同交联密度的 EP/BPF 树脂涂层的磨损率  
Fig.5 The wear rate of EP/BPF resin coatings with different crosslink densities

对应力的承载和传递能力随树脂交联密度的增加而增强。因此, 当交联密度较小时, 虽然涂层附着力较强, 但其较低的交联密度使得材料对应力的承载和传递能力变差, 分子链易发生断裂, 磨损率较大。当交联密度过高时, 涂层的内部结构极不均匀且出现应力集中, 与较低附着力共同作用导致涂层磨损率增大<sup>[40-41]</sup>。

## 2.3 应力应变曲线及弹性模量的测定

不同交联密度的树脂的应力-应变曲线如图6所示, 随着交联密度的增大, 改性环氧树脂的抗张强度先增大后减小, 2#、3#试样的抗张强度较高, 1#、5#试样的抗张强度较低, 即改性环氧树脂的抗张强度在试验范围内随交联密度的增大先增大后减小。

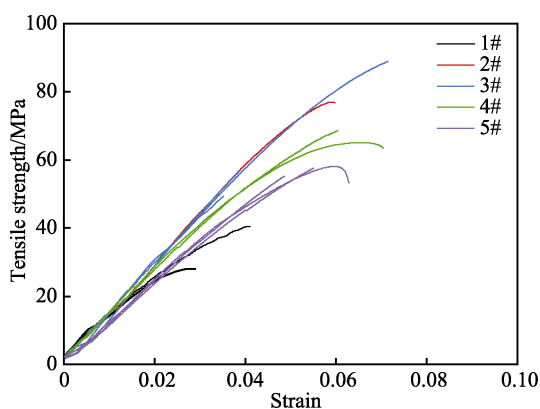


图6 不同交联密度的树脂固化物的应力/应变曲线  
Fig.6 The stress-strain curves of resin cured substance with different crosslink densities

由图6 应力-应变曲线可以计算出对应的弹性模量, 如图7所示。随交联密度的增大, 弹性模量先增大后减小。产生这一现象的原因是随着交联密度的增大, 分子链间距逐渐减小, 分子链间的非键作用及分子链内的键合作用逐渐增大, 使得树脂材料受力不易断裂。但过高的交联密度又使得固化物在受力时, 分子链间自由体积过小, 分子链迁移受到抑制, 当其所受外力大小超过其抗张强度时, 容易发生断裂<sup>[42-43]</sup>。

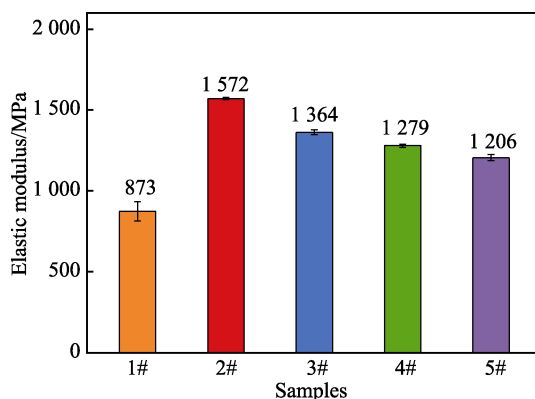


图7 不同交联密度的 EP/BPF 树脂固化物的弹性模量  
Fig.7 The elastic modulus of EP/BPF resin cured substance with different crosslink densities



## 2.4 应力的计算

根据 Comsol 有限元模型计算, 接触应力结果如图 8 所示, 可以看出, 1#—5#试样的接触应力先增大后减小, 即随着交联密度的增大, 接触应力先增大后减小, 2#试样的接触应力最大, 大小为 72.4 MPa。

接触应力有限元计算结果的准确性可以用赫兹接触应力公式 (3) 进行侧面验证。由于赫兹应力公式假设前提是均匀材料, 因此假设对偶块为单一材料。为计算简便, 取树脂弹性模量的中间值 1 GPa, 当对偶块为纯树脂材料时, 根据公式 (3) 计算得到  $\sigma_{\max}$  为 38.83 MPa; 当对偶块为纯不锈钢材料时, 根

据公式 (3) 计算得到  $\sigma_{\max}$  为 830 MPa。根据环氧涂层实际模型, 可以推测出其接触应力应略大于 38.83 MPa 而小于 830 MPa。从图 8 接触应力结果可以侧面印证有限元结果的准确性。

$$\sigma_{\max} = \frac{1}{\pi} \sqrt[3]{6F \left( \frac{\frac{1}{R}}{\frac{1-\mu_1^2}{E_1} + \frac{1-\mu_2^2}{E_2}} \right)^2} \quad (3)$$

式中:  $\sigma_{\max}$  为最大接触应力;  $F$  为载荷;  $R$  为对偶球半径;  $\mu$  为泊松比;  $E$  为弹性模量。

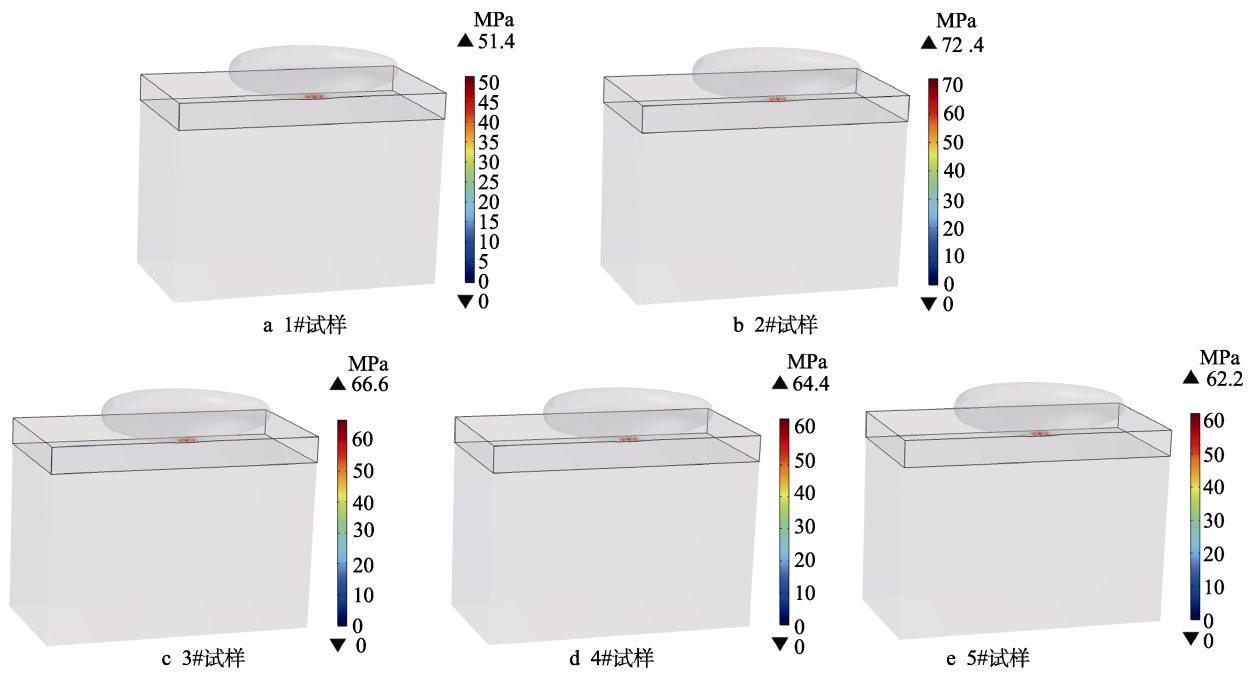


图 8 不同交联密度树脂涂层的接触应力

Fig.8 The contact stress of resin coatings with different crosslink densities

继续考察环氧涂层和对偶块的内部应力水平。图 9 是 1#试样的米塞斯应力云图, 可以看出, 由于环氧涂层和基材处有材料突变, 导致该处的应力也发生突变, 最大应力出现在涂层上, 因此只需要考虑树脂涂层的应力水平。图 10 是 1#—5#试样涂层的应力云图, 可以看出, 1#—5#试样的应力先增大后减小, 即随着

交联密度的增大, 改性环氧树脂涂层的应力先增大后减小。2#试样的应力最大, 但是 5 个试样的应力差别不明显, 处于 33.7~47 MPa 的范围, 结合图 6 可以看出, 树脂涂层的应力水平没有超过抗张强度。

有限元模型的材料为理想材料, 不考虑材料缺陷等问题, 但实际上材料是非均匀的, 微裂纹等缺陷处会产生应力集中问题, 导致材料局部应力过大, 甚至破坏。所以, 从应力裕度系数的角度考察树脂涂层的性能, 应力裕度系数越大, 表示材料抵抗破坏的能力越强。应力裕度的计算公式见式 (4)。

$$y = \frac{\sigma_b}{\sigma_m} - 1 \quad (4)$$

式中:  $\sigma_b$  为强度极限;  $\sigma_m$  为涂层应力。经过计算可以得出, 1#—5#试样的应力裕度系数分别为 0.04、0.60、1.07、0.52、0.35。从裕度系数分布可以看出, 2#、3#试样的应力裕度系数较大, 1#、5#试样的应力裕度系数较小。

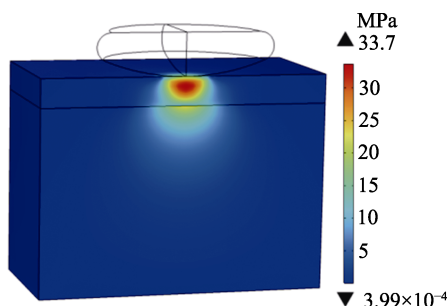


图 9 对偶块应力分布云图

Fig.9 The dualistic block Mises stress distribution cloud maps

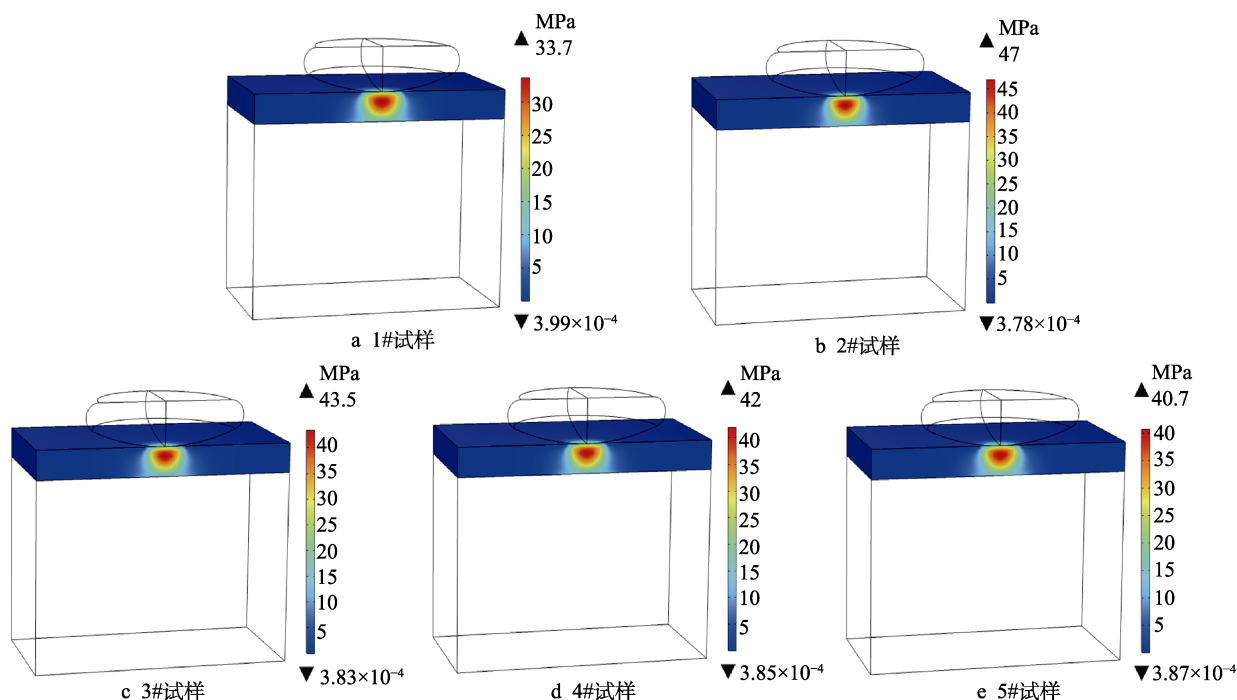


图 10 不同交联密度的环氧树脂涂层应力分布云图

Fig.10 The Mises stress distribution cloud images of resin coatings with different crosslink densities

同时结合图 5、图 6、图 10 可以发现,随着交联密度的增大,改性环氧树脂涂层的应力先增大后减小,但是未超过材料的抗张强度。其中 2#、3#试样的应力裕度较大,对应的磨损率较低;1#、5#试样的应力裕度较小,对应的磨损率较大。

### 3 结论

以不同质量比的环氧树脂/硼酚醛树脂制备不同交联密度的改性环氧树脂,对其进行热力学性能、摩擦磨损性能、力学性能测试及有限元分析。结果发现,随着酚醛树脂含量的增加,过量的短链硼酚醛树脂与长链环氧树脂中的反应官能团碰撞几率变大,使得共聚物的交联密度越来越大,但此时高分子共混物的相分离程度也在逐渐增大。当相分离程度与交联密度达到平衡时,高分子共混物中环氧与酚醛保持较高的交联密度,同时过量的酚醛树脂对体系的影响也较弱,使得最终的树脂固化物的机械强度较高,较难发生弹性变形,因此表现出较高的弹性模量。随着交联密度的持续增大,相分离水平也高到一定程度时,体系的过度不均匀会使材料内部出现应力集中,从而导致材料对外界应力的抵抗能力降低,较小的应力下就能发生较大的变形,反而产生较低的弹性模量。当树脂涂层受到摩擦应力的作用时,其抵抗应力变形损伤的能力与其摩擦学特性息息相关,因此,树脂涂层的摩擦学性能与弹性模量的变化趋势维持一致。

随着酚醛树脂比重的增加,代表 2 种树脂交联共聚物部分的  $\tan\delta$  及其半高宽也与交联密度相关。具

体表现为:交联密度越大,  $\tan\delta$  峰值越低,半峰宽越宽。而与酚醛树脂相关的  $\tan\delta$  及其半峰宽则与交联密度关系不大,呈现无规律变化,可能的原因是过量的酚醛同时会与体系中的酚醛/环氧交联树脂发生缠绕或者包裹,导致其结构具有较大的不确定性。

有限元模拟计算结果表明,改性环氧树脂涂层的应力随交联密度的变化不明显,但是应力裕度系数随交联密度的增大先增大后减小,与磨损率成负相关关系,即应力裕度系数越大,磨损率越小。在本文中,当硼酚醛改性环氧树脂的交联密度为  $936 \text{ mol/m}^3$  时,树脂涂层的抗磨损性能最好。

### 参考文献:

- [1] 刘正林. 摩擦学原理[M]. 北京: 高等教育出版社, 2009.  
LIU Zheng-lin. Principles of Tribology[M]. Beijing: Higher Education Press, 2009.
- [2] 廖孟德, 许文举, 吉利, 等. 氧气流量对电弧离子镀制备氧化铬薄膜结构及摩擦学性能的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(5): 168-176.  
LIAO Meng-de, XU Wen-ju, JI Li, et al. Effect of Oxygen Flow Rate on Structure and Tribological Properties of Chromium Oxide Films Prepared by Arc Ion Plating[J]. Surface Technology, 2021, 50(5): 168-176.
- [3] 李荣泽, 赵晓琴, 段文山, 等. 等离子喷涂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层与高硬配副的摩擦学性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(9): 184-195.  
LI Rong-ze, ZHAO Xiao-qin, DUAN Wen-shan, et al.

- Study on Tribological Properties of Plasma Thermal Spraying  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Coating Sliding Against Counterparts with High Hardness[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(9): 184-195.
- [4] 黄哲伟, 林强, 吉喆, 等. 不同尺度下石墨烯的磨损行为及其机制[J]. *表面技术*, 2021, 50(4): 18-42, 85.  
HUANG Zhe-wei, LIN Qiang, JI Zhe, et al. Research on Wear Behaviors and Mechanisms of Graphene at Different Scales[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(4): 18-42, 85.
- [5] 刘小龙, 陈海杰, 乔旦, 等. 氧化石墨烯对锂基润滑脂摩擦学性能的影响[J]. *表面技术*, 2021, 50(4): 70-78.  
LIU Xiao-long, CHEN Hai-jie, QIAO Dan, et al. The Influence of Graphene Oxide on the Tribological Properties of Lithium-Based Grease[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(4): 70-78.
- [6] 谈庆瑶, 曹同坤, 徐英涛. 电火花间隔沉积石墨-硬质合金自润滑涂层及其摩擦学性能[J]. *表面技术*, 2021, 50(6): 265-271.  
TAN Qing-yao, CAO Tong-kun, XU Ying-tao. Tribological Properties of Self-Lubricating Coating Prepared by ESD with Graphite and Cemented Carbide Alternately Deposited on Substrate Surface[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(6): 265-271.
- [7] 薛群基, 陈建敏. 黏结固体润滑涂层的研究及其应用[C]//1999 摩擦学表面工程学术会议论文集. 北京: 中国机械工程学会, 1999: 13-18.  
XUE Qun-ji, CHEN Jian-min. Study and Application of Bonded Solid Lubricating Coatings[C]//Proceedings of the 2nd International Conference on Surface Engineering in 1999. Beijing: Chinese Society of Mechanical Engineering, 1999: 13-18.
- [8] 王林江, 高卓, 张树友, 等. 润滑涂层用树脂黏结剂的研究进展[J]. *热固性树脂*, 2018, 33(6): 66-68.  
WANG Lin-jiang, GAO Zhuo, ZHANG Shu-you, et al. Research Progress in Resin Binders for Lubricating Coatings[J]. *Thermosetting Resin*, 2018, 33(6): 66-68.
- [9] 彭仁苹. 有机树脂基润滑涂层的设计、制备及摩擦学性能研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2013.  
PENG Ren-ping. Design, Preparation and Tribological Behaviors of Organic Resin Lubricating Coatings[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2013.
- [10] EISS N. Characterization of Surfaces in Wear Tests[J]. *Astm Special Technical Publication*, 1979(701): 14.
- [11] BALAMUTH L. Friction and Wear of Materials[J]. *Ultrasonics*, 1965, 3: 204.
- [12] JAMES D I, JOLLEY M. Abrasion of Rubber[J]. *Polymers*, 1967, 25: 354.
- [13] HALLING J. Introduction to Tribology[M]. London: Wykeham Publications, 1976.
- [14] GONG De-li, XUE Qun-ji, WANG Hong-li. Physical Models of Adhesive Wear of Polytetrafluoroethylene and Its Composites[J]. *Wear*, 1991, 147(1): 9-24.
- [15] STEIJN R P. The Sliding Surface of Polytetrafluoroethylene: An Investigation with the Electron Microscope[J]. *Wear*, 1968, 12(3): 193-212.
- [16] SHENOY M A, D'MELO D J. Effect of Cross-Linking Density on Coating Properties of a Polyurea Coating System[J]. *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, 2006, 89(3): 221-230.
- [17] GUO Qiang, LUO Wei-li. Mechanisms of Fretting Wear Resistance in Terms of Material Structures for Unfilled Engineering Polymers[J]. *Wear*, 2001, 249(10-11): 924-931.
- [18] DAGDAG O, SAFI Z, HAMED O, et al. Comparative Study of some Epoxy Polymers Based on Bisphenolic and Aromatic Diamines: Synthesis, Viscosity, Thermal Properties Computational and Statistical Approaches[J]. *Journal of Polymer Research*, 2021, 28(5): 165.
- [19] SCHROEDER J A, MADSEN P A, FOISTER R T. Structure/Property Relationships for a Series of Crosslinked Aromatic/Aliphatic Epoxy Mixtures[J]. *Polymer*, 1987, 28(6): 929-940.
- [20] LEVITA G, DE PETRIS S, MARCHETTI A, et al. Cross-link Density and Fracture Toughness of Epoxy Resins[J]. *Journal of Materials Science*, 1991, 26(9): 2348-2352.
- [21] CHANG T D, CARR S H, BRITAIN J O. Studies of Epoxy Resin Systems: Part B: Effect of Crosslinking on the Physical Properties of an Epoxy Resin[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1982, 22(18): 1213-1220.
- [22] BRAND S, VEITH L, BAIER R, et al. New Methodical Approaches for the Investigation of Weathered Epoxy Resins Used for Corrosion Protection of Steel Constructions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 395: 122289.
- [23] 吴险峰. 耐热环氧树脂涂层的制备及摩擦学性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2015.  
WU Xian-feng. The Preparation and Research on Tribological Properties of Heat-Resistant Epoxy Coating[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2015.
- [24] HUANG Zhi-ping, ZHAO Wen-jie, ZHAO Wen-chao, et al. Tribological and Anti-Corrosion Performance of Epoxy Resin Composite Coatings Reinforced with Differently Sized Cubic Boron Nitride (CBN) Particles[J]. *Friction*, 2021, 9(1): 104-118.
- [25] KAWAMOTO A M, PARDINI L C, DINIZ M F, et al. Synthesis of a Boron Modified Phenolic Resin[J]. *Journal of Aerospace Technology and Management*, 2010, 2(2): 169-182.
- [26] 田鑫. 硼酚醛树脂对环氧树脂的改性及其复合材料研究[D]. 太原: 中北大学, 2016.  
TIAN Xin. Research on Epoxy Resin Modified by Boron Phenolic Resin and the Composites[D]. Taiyuan: North



- University of China, 2016.
- [27] ZHANG Li, ZHANG Yi-he, WANG Lei, et al. Phenolic Resin Modified by Boron-Silicon with High Char Yield[J]. *Polymer Testing*, 2019, 73: 208-213.
- [28] MENAPACE C, LEONARDI M, SECCHI M, et al. Thermal Behavior of a Phenolic Resin for Brake Pad Manufacturing[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, 137(3): 759-766.
- [29] WANG Yong, WANG Shu-juan, BIAN Cheng, et al. Effect of Chemical Structure and Cross-Link Density on the Heat Resistance of Phenolic Resin[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 111: 239-246.
- [30] 曾莉. 环氧改性酚醛树脂的研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2015.
- ZENG Li. Study on the Phenolic-Epoxy Resin System[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2015.
- [31] ZHANG Da-bin, LI Can-li, CAO Yang, et al. Tribological Performance Comparison and Analysis on Friction Material: Four Modified Phenolic (PF) Resins[J]. *Key Engineering Materials*, 2016, 693: 653-661.
- [32] OGATA M, KINJO N, KAWATA T. Effects of Cross-linking on Physical Properties of Phenol-Formaldehyde Novolac Cured Epoxy Resins[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 48(4): 583-601.
- [33] 汪澎, 隋刚, 杨小平. 环氧树脂与胺类固化剂当量比对固化物性能的影响[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2013(2): 22-27.
- WANG Peng, SUI Gang, YANG Xiao-ping. The Effect of Stoichiometric Ratio of Epoxy and Amine on the Mechanical Property of Epoxy/Curing Agents Fabrications[J]. *Fiber Reinforced Plastics/Composites*, 2013(2): 22-27.
- [34] 王连毅. 耐高温异氰酸酯/环氧树脂体系的制备与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- WANG Lian-yi. The Preparation and Properties of Temperature Resistant Isocyanate/Epoxy Resin System[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015.
- [35] 钟金成. 界面特性对芳纶/丁苯橡胶疲劳行为作用的研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2020.
- ZHONG Jin-cheng. Effect of Interface Characteristics on Fatigue Behavior of Aramid/Styrene-Butadiene Rubber[D]. Guiyang: Guizhou University, 2020.
- [36] 焦成成. 双改性酚醛树脂/丁基橡胶阻尼复合材料的制备与性能[D]. 镇江: 江苏大学, 2020.
- JIAO Cheng-cheng. Preparation and Properties of Double Modified Phenolic Resin/Butyl Rubber Damping Composite[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2020.
- [37] LI Yan, CHENG Jue, ZHANG Jun-ying. A Newly Designed Dual-Functional Epoxy Monomer for Preparation of Fishbone-Shaped Heterochain Polymer with a High Damping Property at Low Temperature[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2017, 302(5): 1600574.
- [38] 郝朋, 闫林森, 东继莲. 环氧粉末涂层对金属基材附着力的影响因素[J]. *涂料工业*, 2020, 50(4): 26-30.
- HAO Peng, YAN Lin-sen, DONG Ji-lian. Factors Influencing the Adhesion of Epoxy Powder Coatings on Metal Substrates[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2020, 50(4): 26-30.
- [39] 钱佳怡, 李平, 魏玮, 等. 超支化聚硫醚改性环氧丙烯酸酯光固化涂层的制备及性能研究[J]. *表面技术*, 2021, 50(7): 337-344.
- QIAN Jia-yi, LI Ping, WEI Wei, et al. Synthesis and Properties of Hyperbranched Polythioether Modified Epoxy Acrylate UV Curable Coatings[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(7): 337-344.
- [40] KOENIG J L. NMR Imaging of Elastomeric Polymers[J]. *Macromolecular Symposia*, 1994, 86(1): 283-297.
- [41] 汤朋, 刘兰轩, 曹东萍, 等. 有机涂层附着机理及附着力提高方法综述[J]. *材料保护*, 2020, 53(2): 126-135.
- TANG Peng, LIU Lan-xuan, CAO Dong-ping, et al. Review on Adhesion Mechanism and Adhesion Enhancement of Organic Coatings[J]. *Materials Protection*, 2020, 53(2): 126-135.
- [42] SHIMBO M, OCHI M, OHYAMA N. Frictional Behaviour of Cured Epoxide Resins[J]. *Wear*, 1983, 91(1): 89-101.
- [43] OCHI M, SHIMIZU Y, NAKANISHI Y, et al. Effect of the Network Structure on Thermal and Mechanical Properties of Mesogenic Epoxy Resin Cured with Aromatic Amine[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1997, 35(2): 397-405.

责任编辑: 万长清