

有机固体润滑剂MCA的性能评价

汪涛锋 章德胜

(杭州化工厂)

【摘要】作者对有机固体润滑剂MCA的摩擦学性能作了综合评述。认为其润滑性能优于一般有机固体润滑剂, 类似于 MoS_2 。是一种具有广阔用途的、廉价的特种固体润滑材料的添加物。

Performance Evaluation of an Organic Solid Lubricant—MCA

Wang Taofeng Zhang Desheng

(Hangzhou Chemical Plant)

【Abstract】 The tribological properties of an organic solid lubricant MCA are reviewed. It is considered that the lubricating properties of MCA are similar to MoS_2 and better than general organic solid lubricants. MCA is a cheap lubricant and has wide application. It can be as an additive for special lubricating materials.

一、序 言

无机固体润滑剂主要是六方晶系或斜方晶系的层状结构物质。其中如二硫化钼与石墨等的润滑性能优良, 但因色黑价贵, 因此应用范围有某些局限性; 又如二硫化钨、氮化硼、氟化石墨、氮化硅及少数金属氧化物、氟化物等都是合成产物, 价格贵、产量少, 难以普遍推广。有机材料中, 聚四氟乙烯(PTFE)、聚甲醛、尼龙66、聚酰亚胺等一般只用作复合材料的基材或填料。八十年

代新开发的有机固体润滑剂三聚氰胺氰尿酸络合物(complex of melamin cyanuric acid)(以下简称为MCA), 它洁白、粒细、摩擦系数较低, 且随温度升高而下降, 润滑特性与 MoS_2 相仿, 可以粉末、固体润滑膜和复合材料的填料等形式使用, 而且价格低廉(仅为 MoS_2 的 $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{3}$), 是一种颇受重视的新品种。

MCA是一种具有滑腻感的白色固体粉末。1980年, 日本油化密胺公司申请了生产专利, 并由津谷裕子首先推荐作为润滑性添加剂使用^[1]; 随后平江俊之用其作了固体

润滑膜的试验〔2〕。同时,美、苏、联邦德国等也进行了技术开发。北京第一轻工业研究所是1981年开始研究的〔8〕,至今国内已有几个工厂生产这种产品。作者试图对MCA的润滑性能作一综合评述,以便读者对它有个比较全面的了解。

二、理化性质

MCA的分子结构尚无定论,但从电子理论来看,作者认为它属于面型结构〔4〕,如图1所示。分子晶格的层间距离为0.06~0.408nm。

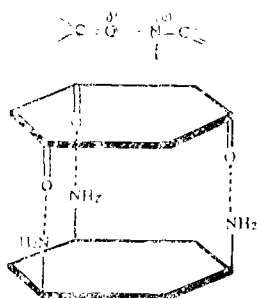


图1 MCA的分子结构

MCA的一般性质〔1〕如下:

分子量: 255.2

比重: 1.52

粒径(μm): 0.5~5

0.1~1.5*,其中87%为0.25~1.25
(杭州化工厂产品)

细度: 过300目

酸度(pH值): 成品为中性,悬浮于水中为6.5~7.5

干燥失重(wt%): 0.5

受热失重(wt%):

常温常压: 0

350℃, 5h: 3.5

真空(267Pa), 250℃, 1h: 10

热分解点(升华温度,℃): 440~450

428~433(杭州化工厂产品)

溶解度(g/m^3):

在93℃的水中: 10

在70℃二甲基亚砷中: 11

毒性: 小白鼠试验 $\text{LD}_{50} > 10\text{g}/\text{kg}$

纯度: 可控制在99.0%以上

三、润滑性能评价

MCA在高载荷、高温、低温、低速、冲击载荷、高温高压等条件下具有良好的润滑性能,且适用于大气、水或高真空等各种环境。

1. 摩擦系数

MCA在常温下的摩擦系数是用面接触式的栓-盘试验机于大气中测定的。试验负荷为 10^6Pa ,线速度为0.3m/s,试验样品为在1Cr18Ni9Ti盘上撒MCA粉末和涂含MCA的固体润滑膜,其结果列于表1。可以看到,在不同时间内,摩擦系数随时间的变化不大(在0.15左右)。图2是在同样条件

表1 MCA的摩擦系数(栓-盘试验机)

试验时间 (min)	开始	5	10	20	30
粉末	0.13	0.13	0.15	0.15	0.16
涂膜	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15

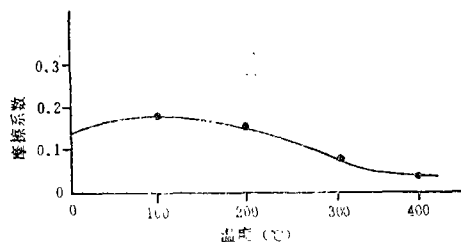


图2 MCA粉末的摩擦温度曲线

栓-盘试验机: 线速度0.3m/s; 负荷 10^6Pa

*作者用日立520扫描电镜测得。

下的升温试验结果,从图中可以看出,摩擦系数随温度的升高而逐渐下降,直至在0.04左右保持稳定。

表2列出了几种固体润滑剂的摩擦系数值,可见MCA的摩擦系数比其它有机固体润滑剂和石墨、氮化硼等的均低,仅高于MoS₂和氟化石墨的。

表2 几种固体润滑剂的摩擦系数*

材料名称	大气中的摩擦系数
石 墨	0.05~0.30
MoS ₂	0.006~0.25
WS ₂	0.05~0.28
氮 化 硼	0.30
氟化石墨	0.02~0.20
MCA	0.04~0.15
PTFE	0.04~0.20
聚 乙 烯	0.05~0.50
尼 龙	0.05~0.40

*MCA为图2所标条件下的测定值,其余均引自〔5〕附录。

2. 添加在润滑油、脂中的效果

MoS₂和石墨添加在油中的四球机试验结果表明,它们可以降低球的磨痕直径〔6〕,如图3所示。一般的添加量在10%以内。山口义夫〔7〕在黄油里加入由MCA、PTFE、ZnO及羟基钙石组成的白色固体润滑剂,在四球机试验中对降低磨痕直径也有显著效果。表3所列为MCA的添加量对润滑脂极压性能的影响。图4是在矿油中添加MCA对摩擦偶件磨损率的影响〔1〕。从图及表中

表3 MCA在润滑脂中添加量的影响

添加量 (wt%)	四球机试验		Falex试验	
	烧结负荷 (N)	磨损量 (mg)	烧结负荷 (N, × 4.4)	摩擦系数
0	500	3.0	50	0.25
1.15	600	0.7	500	0.12
1.92	700	0.6	500	0.11
2.69	950	0.5	750	0.11
3.85	1000	0.4	750	0.10
5.77	1050	0.3	750	0.09
7.69	>1050	0.3	1000	0.08

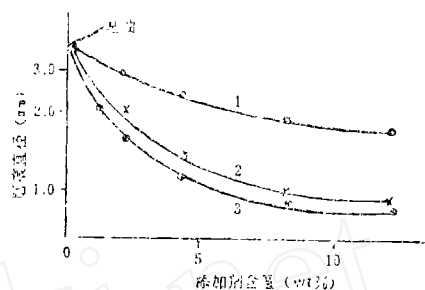


图3 三种固体润滑剂添加量与球磨痕直径的关系

1—石墨; 2—WS₂; 3—MoS₂
Shell四球机; 1500N; 1435r/min; 1min

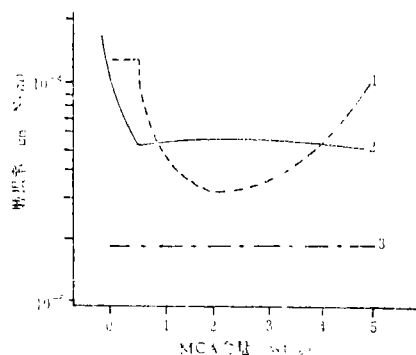


图4 MCA在油中含量与磨损率的关系〔6〕

1—机油; 2—内燃机油; 3—齿轮油
(Falex试验机按FED—STD 791B标准方法进行试验)

可以看出MCA作为油脂的添加剂可提高其极压性及耐磨性。

Bartz〔8〕将MoS₂分散在SAE粘度为90的矿油中,进行了各种负荷下MoS₂添加量与磨损量关系的试验。发现,在轻负荷(550N)下效果不大,在800N~1600N时,MoS₂的润滑效果才比较明显,直到200N以上,增加MoS₂的添加量才出现磨损量增加的趋势。与此相比,MCA从低负荷(500N)开始直到1850N烧结时为止,都显示润滑效果,摩擦系数比较稳定(见表4)〔9〕,但烧结负荷比MoS₂的低。

表5为MCA在不同油料中的磨损试验结果〔1〕。从表中可以看出,除齿轮油以

表 4 不同负荷下的四球试验的摩擦系数

载荷 (N)	500	600	700	800	900	1000	1200	1400	1600	1800	1850
锭子油	0.105	0.110	0.111	0.107	0.103	烧结					
锭子油 + MCA	0.091	0.090	0.085	0.083	0.080	0.082	0.092	0.083	0.091	0.104	烧结

曾田四球机: 6.35mm 钢球; 200r/min。

表 5 以 MCA 和 MoS_2 为分散体的润滑剂抗磨性能的比较

对磨材料	分散介质	润滑剂及其含量 (wt%)	磨 损 量 $\text{mm}^3/\text{Nm}, \times 10^{-5}$	负荷 (N)	时间 (s)
钢	内燃机油	— —	13.80	1350	10800
		MCA 2	5.31	1350	10800
		MoS_2 2	6.21	1350	10800
	齿轮油	— —	1.98	3375	10800
		MCA 2	1.57	3375	10800
		MoS_2 2	1.00	3375	10800
青铜	机械油	— 0	118.8	2250	900
		MCA 3	2.5	2250	900
		MoS_2 3	10.4	2250	900
	内燃机油	— 0	10.25	1350	1800
		MCA 5	2.80	1350	1800
		MoS_2 5	19.20	1350	1800
铝	内燃机油	— 0	0.64	1350	3600
		MCA 2	0.59	—	—
		MoS_2 2	0.73	—	—
	内燃机油	— 0	3.30	4500	1800
		MCA 2	3.58	4500	1800
		MoS_2 2	5.97	4500	1800

Falex 试验机, 条件同图 4。

外, 添加 MCA 的效果都比添加 MoS_2 的好, 特别是在内燃机油中添加 5% MCA 时, 要比加同样量的 MoS_2 的磨损率低得多。以 41° 壳牌矿物油或 TSF 451 东芝硅油作基油, 分别加入 30% (wt) 的 MCA 调制成润滑脂 A 与 B, 在 630922° 马达轴承中作运转试验 (转速

1450r/min), 运行 4 个月后的结果如表 6 所列, 说明含 MCA 的润滑脂可长期使用^[9]。

3. 添加在固体润滑膜及复合材料中的效果

由 MCA 和 PTFE 制成的涂层试验 (如

表 6 含 MCA 的润滑脂运转 4 个月后的结果

	润 滑 脂 A			滑 润 脂 B		
	外观	针入度 (1/10mm)	滴点 (℃)	外观	针入度 (1/10mm)	滴点 (℃)
试 验 前	白 色	256	>200	白 色	348	>200
试 验 后	白 色	351	>200	白 色	344	>200

轴承温升在 21~22℃ 之间;
润滑脂在试验后均无异常, 也无分油现象。

图5所示)表明,承载能力随MCA含量的增加而提高。这说明MCA具有良好的承载能力〔2〕。

以树脂作粘结剂, MCA作润滑剂喷涂在1Cr18Ni9Ti试块上的Timken试验结果列于表7。说明MCA在作固体润滑干膜使用时,不仅有较低的摩擦系数,而且耐磨性也较好。

与其它有机固体润滑剂相比,含MCA

表7 MCA固体润滑膜的摩擦性能

试验号	膜厚 (μm)	负荷 (N)	摩擦系数	耐磨寿命 (min)
12	23	500	0.08~0.10	231
F	16	200	0.15~0.25	165
680	13	500	0.15~0.20	180
1	13	500	0.13~0.25	123

*Timken试验机上测定,线速度为1.32m/s。

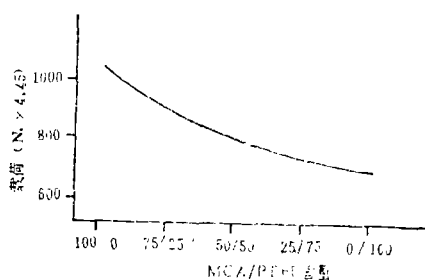


图5 MCA与PTFE的承载能力
(Falex试验机,条件同图4)

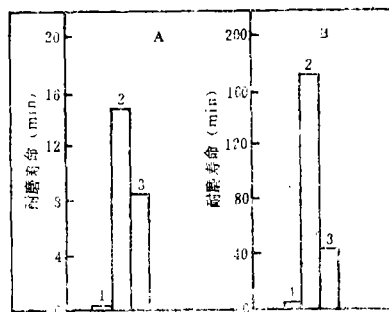


图6 几种有机固体润滑膜的耐磨性
(Falex试验机、条件同图4)

A—膜厚约20 μm , 载荷为600 $\times$ 4.448N
B—膜厚约32 μm , 载荷为800 $\times$ 4.448N
1—酚醛树脂加温固化成膜;
2—含MCA的酚醛树脂润滑膜;
3—含PTFE的酚醛树脂润滑膜

的润滑膜的耐磨寿命比其中较好的PTFE还要高几倍(如图6所示)〔2〕。

MCA作为自润滑复合材料添加物的研究目前还没有深入开展,但已可从表8看到, MCA与其它润滑剂一样,也可使复合材料的特性得到改善。可作为复合材料基础树脂的有邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)、PTFE及聚缩醛等。

4. 化学稳定性和防腐抗蚀性

MCA的化学反应性稳定。它几乎不溶于任何有机溶剂,在300 $^{\circ}\text{C}$ 以内不发生氧化,不与任何周围气氛发生化学反应。正如图3所示,在室温到300 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内,其摩擦系数均有下降的趋势。

表8 填料对复合材料性能的改善

性能	MoS ₂	滑石	玻璃纤维	石墨	PTFE 纤维	MCA
耐药品性	/	○	○	○	/	○
耐热性	/	○	○	/	/	○
电绝缘性	/	○	○	/	/	○
耐冲击性	/	/	○	/	/	/
稳定性	/	/	○	○	○	○
刚性	○	○	○	○	○	○
硬度	○	○	○	○	○	○
润滑性	○	○	/	○	/	○
导电性	/	/	/	○	/	/
导热性	/	/	/	○	/	/
耐湿性	/	○	○	/	/	/
成形加工性	/	○	/	/	/	○

*表中○表示性能有所改善。

选择适当的防腐、防蚀剂,可使MCA润滑剂具有良好的存放稳定性。如在MCA水基润滑剂中加入0.2份N-羟甲基胺基乙醇,0.1份N-苯甲酰氨基己烷三乙醇胺盐和0.1份N-甲基苯基三唑,可以使成品的防腐和防锈性能分别由2天和1天延长到90天以上,其存放稳定性能也提高到90天〔10〕(见表9)。

5. 与其它物质的协同效应

表10为混入MCA和PTFE的羟基钙石、

表9 MCA水基润滑剂的稳定性*

项 目	名 称	实 例	比 较 例
润滑剂组分 (wt%)	蒸馏水	96.8	96.8
	MCA	3.0	3.0
	三氧树脂	0.2	0.2
	防蚀剂	0.2	/
	防腐剂	0.2	/
试验结果	存放稳定性(天)	>90	2
	腐蚀性(天)	>90	2
	防蚀性(天)	>90	1

*存放稳定性:用 $\phi 2 \times 30\text{cm}$ 的玻璃试管加试液至25cm高处,垂直置于 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 的培育箱中,以底部(平底)沉降物达1mm厚的天数来评定。

防腐试验:用 $\phi 2 \times 30\text{cm}$ 玻璃试管,加试液至20cm高处,如上述放置培养,以开始放出腐败臭味或出现液体分层时的天数来评定。

防锈试验:在装满试液的100ml玻璃烧瓶中浸入 $70 \times 20 \times 20$ 的软钢板,置于 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 的培养箱中8小时,再在室温中存放16小时,每天将钢板翻动一次,以软钢板与试液接触部分及与气体接触部分表面生锈的天数来评定。

ZnO 润滑脂的效果^[7],可使烧结负荷提高一倍,磨损量降低到原来的1/10。

表10 MCA与其它物质的协同效应

加入量(wt%)			烧结负荷 (N)	磨损量 (mg)
MCA	PTFE	ZnO+羟基钙石		
无	无	0.7	500	3.0
6.0	无	0.7	600	1.0
无	6.0	0.7	600	1.0
6.0	6.0	0.7	1050	0.3

四球试验机: $\phi 1/2$ 钢球; 50N; 1000r/min。

四、应用实例

如前所述, MCA作为固体润滑剂可以粉末、涂膜及复合材料等形式应用。粉末主要用作润滑脂的添加剂。在食品机械、纺织机械、缝纫机等要求无毒无污染的场合下使用的润滑脂; 在航空发动机与船舶上密封堵漏用的润滑脂; 或大型机械(落砂机)、机床及微型汽车用的润滑脂中应用。还可作水基润滑剂用。在涂膜方面可作防锈润滑膜和钢材拉丝、冲压的脱模剂, 以及普通机械的相对运动部位的润滑膜。在复合材料方面,

可以与PTFE、酚醛树脂、环氧树脂、聚苯硫醚树脂等组成复合材料。此外还可用作纺织行业中浸泡纱的润滑剂、化妆品增白霜的原料。MCA的缺点是摩擦系数比 MoS_2 的稍高, 分散性较差等。因此, MCA主要应用于有特殊要求的润滑材料中。以下列举几种已在国内推广应用的品种。

1. 水基润滑剂

牌号为WSTL-0-20、WSTL-5-20, WSTL-10-20的水基润滑剂在船舶尾轴上代替润滑油, 可降低尾轴系统的温升、延缓尾轴密封圈老化及抗冻、防锈等。其主要成分由MCA、增粘剂及防腐剂、防锈剂等组成, 技术指标如下:

外观: 乳白色粘稠滑腻液体

比重: 1.02~1.03

沸点: 102~105 $^\circ\text{C}$

冰点: $-5 \pm 1^\circ\text{C}$ (WSTL-5-20)

粘度: $E_{50} = 15 \sim 20$

毒性: MLD 20ml/kg

防锈性: 铜、钢、巴氏合金等在其中浸泡两年不生锈

溶胀性(常温): 橡胶、塑料在其中浸泡两年不溶胀

热稳定性: 100 $^\circ\text{C}$ 与室温20次交变不变质

使用温度: $< 90^\circ\text{C}$

耐海水性: 以3%食盐配制、性能不变。

2. 润滑成膜膏 (中国科学院兰州化学物理所的研制产品)

MFC-1成膜膏由精炼矿物油、MCA及其它助剂经高温炼制而成, 用于高级数控机床的卡盘, 其夹紧力可达34200N, 优于其它材料(见表11)。

BL-1成膜膏由矿物油, MCA及多种特效添加剂配成, 用于铁路机车轮缘与曲线钢轨之间的润滑, 代替了频繁的供油润滑, 而且费用比用稀油时降低50%。表12比较了BL-1与稀油的使用效果。

3. MCA锂基脂

用MCA代替MoS₂制成的锂基脂可用于高速旋转的大型马达轴承的润滑。其主要性能如表13所列。

表11 几种润滑材料的夹紧力

	夹紧力 (N)	输入油压 (MPa)
MFC-1 成膜膏	24200	6.3
特种润滑脂	22000	6.5
1*极压锂基脂	22000	6.5
2*极压锂基脂	23000	6.5
3*极压膨润土	30000	6.5
85-ZB-79-2 减磨脂	22000	6.5
70*机油	17000	6.5

表12 稀油和BL-1成膜膏在铁路弯道上的使用结果

	平均磨损量 (mm)	使用时间
稀油	1.9	半年
BL-1 成膜膏	0.5	半年

表13 两种锂基脂的性能比较

	MCA锂基脂	3*MoS ₂ 锂基脂
外观	白色	黑色
针入度(1/10mm)	230	220~250
游离碱(NaOH%)	0.0523	0.2
水份	无	无
铜腐蚀(100℃, 3h)	合格	合格
滴点(℃)	180	175
分油量(%)	14.98*	8

*分油量偏高,但可以调整。

五、结 语

MCA的生产成本低,而且具有作为润滑材料的各种性质,如摩擦系数低,抗磨性好,与其它物质有协同效应。它的润滑性能优于常用的有机固体润滑剂,与某些黑色无机固体润滑剂相类似。如果MCA的分散效果得以很好的解决,则其适用范围将更进一步扩大。

致 谢

承蒙中科院兰州化物所、浙江省丝绸院、浙江省地质测试中心、上海炼油厂、杭州市防疫站等单位的协作,特别是周兆福、聂明德、党鸿辛和周定中同志的具体帮助,在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1]李明威摘译,固体润滑,2(1982),2:119.
- [2]平江俊之,涂装涂料(日),1983,9:64.
- [3]李明威、龚正义,化工技术,1984,1:15.
- [4]汪涛峰、周勤武,浙江化工,1986,2:45.
- [5]范煜等译,固体润滑手册,机械工业出版社,1986,p.566.
- [6]Stock, A.J., Lub. Eng., 22(1966), 4:146.
- [7]山口义夫,日本专利,特开昭57-65797.
- [8]Bartz, W.J., Wear, 17(1971), 421.
- [9]山本哲等,日本专利,特开昭55-31811.
- [10]西川武夫等,日本专利,特开昭57-8297.

杭州化工厂 产 品 介 绍

本厂主要生产精细化工产品,有固体润滑剂MCA、电石、石灰氮、双氰胺(根据国际标准达到八十年代国际先进水平)、固色剂Y.M.、玻璃纤维润滑剂、氨基胍碳酸盐、盐酸胍等十余种,欢迎订购,保证质量。

厂址:杭州莫干山路北大桥

电话:885715 电挂:9877

厂长:叶焕奎

业务联系人:周文