

耐磨润滑涂料的研究

刘启新 展恩学 丁淑珍

(化工部涂料工业研究所)

摘 要

本文对几种高聚物的耐磨性及摩擦系数和它们的化学结构与填料的关系进行了初步探索。具有较长脂肪链结构和具有酰胺键、氨基键主链结构的高聚物,其耐磨性较好;尤其是具有软段和硬段两相结构的聚氨酯聚合物的耐磨性更好。

加入填料可以改变聚合物的耐磨性和摩擦系数。加入一定量的石墨、二硫化钼等固体润滑剂,可降低聚合物的摩擦系数;加入一定种类的金属粉和金属氧化物,可提高聚合物的耐磨性,改善聚合物的物理机械性能和耐介质、耐环境条件性能。根据上述探索结果,设计了六种耐磨润滑涂料,并列出了它们全性能检测结果。

一、前 言

耐磨润滑涂料,可以用作航空仪表的耐磨润滑材料,例如直升飞机自动倾斜仪球铰的耐磨涂料。航天器中的仪器仪表,一般不宜采用液体润滑。因为庞大复杂的液体润滑系统,增加航天器的重量和操作的复杂性,同时,在高真空条件下,液体润滑很难适应要求。因此,一般采用固体润滑为宜。野外设备,如铁轨道岔滑板,采用润滑涂料代替液体润滑剂,不仅减少维修次数,避免发生事故,同时还具有防腐保护作用。

涂层的耐磨性(Abrasion Resistance)^[1],可以定义为涂层对机械作用的抵抗能力。从这个定义出发,涂层的耐磨性可以用单位厚度涂膜被磨穿时的行程,或体积和重量的磨损以及涂层被擦伤的程度如光泽的变化来表示。

摩擦磨损发生在两个相对运动物体的界面上,因此,高分子材料表面性质与摩擦磨损有着重要的关系。自然,高分子材料的表面特性,又同它自身的化学结构及物理机械性能有着密切的关系。例如高分子材料,由于同时具备塑性和弹性,会产生粘、弹性效应。这样使高分子材料能吸收一部分摩擦功,当形变恢复时又可将其能量释放出来,因此,减轻了材料表面的磨损。

本文主要讨论聚合物自身的结构及填料对涂层的耐磨和润滑性的影响,并介绍几种耐磨润滑涂层的性能。

二、实 验

1. 主要设备及仪器

主要性能测试在JM—1型漆膜耐磨仪和Timken摩擦磨损试验机上进行。

2. 实验方法

(1) 试样

耐磨试验板：直径100毫米，中心孔径9毫米，厚度2.5毫米的圆形LC₄超硬铝合金板；

摩擦磨损试验块：尺寸为17.2×17.2×19毫米LC₄硬铝合金或不锈钢块。

(2) 涂膜的制备

上述样板和样块用金相砂纸打磨，用丙酮擦洗干净后将搅拌均匀（如果为两组份涂料，则按比例调配涂料），并经180目筛过滤的涂料，用喷枪喷涂于表面（压力4公斤/厘米²，距离为200~250毫米）。

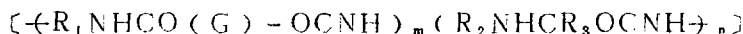
涂层经烘干或常温干燥后即可进行性能测定。

三、实验结果及讨论

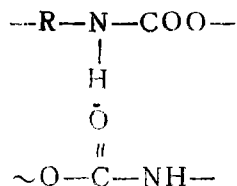
1. 几种高聚物的耐磨性及讨论

新井辰夫认为^{〔2〕}，聚合物的耐磨性与其结构有密切关系，主链具有较长的脂肪链结构的聚合物，其耐磨性较好。侧链引入的原子或基团，对耐磨性有较大影响，在主链上具有酰胺键、胺脂键结构的聚合物如尼龙和聚氨基甲酸酯，因为可以形成氢键，其耐磨性也较好。依照上述观点，我们选择七种聚合物测定了它们的耐磨性，其结果见表1。

从表1中的实验结果看出，弹性聚胺酯的耐磨性最好，此结果和有关资料所报导的一致^{〔3〕}。其分子式如下：



其结构为两段，即软段（又称连续相）为聚酯或聚醚段；硬段（又称非连续相）由二异氰酸酯和二元醇反应产物组成。这种两相结构的聚合物形成一种物理交联，同时在聚合物主链上具有胺酯键结构，又会形成氢键。



因此，弹性聚胺酯具有良好的耐磨性，国外牌号为Daltmold的商品，即是此类聚合物。

由表1的实验结果可以看出，开环环氧聚氨酯耐磨性仅次于弹性聚氨酯。显然，开环环氧聚氨酯具有和弹性聚氨酯相似的化学结构，但软段结构没有弹性聚氨酯的链段长，故其耐磨性不如弹性聚氨酯好。

从表1还可看到，弹性聚氨酯的附着力差，因此作为耐磨润滑涂料的粘合剂有一定困

表 1

几种聚合物的耐磨性和附着力*

序号	名 称	结 构	磨损失重 (g)	附着力
1	弹性聚氨脂	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{[RNHCO(G)OCNH]}_n \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{[RNHCOR}_2\text{CONH]}_n \end{array}$	0.0030	差
2	开环环氧聚氨脂	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{[OCH}_2\text{CH-CH}_2\text{O-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{C-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{]}_n \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{CH}_3 \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{[OCH}_2\text{CHCH}_2\text{COOR}_1\text{CNH]}_n \\ \\ \text{OH} \end{array}$	0.0093	1 ~ 2
3	Sol-3 聚氨基甲酸脂	$\text{[R}_1\text{NHC(=O)O-R}_2\text{]}_n$	0.0105	2
4	聚己内酯聚胺酯	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{[CH}_2\text{OCR}_1\text{CH}_2\text{O]}_m \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{[CNHR}_2\text{NH-COR}_3\text{]}_n \end{array}$	0.0120	1 ~ 2
5	酚醛树脂	$\text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \quad \\ \langle\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{[}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{]}_n\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH)}_m$	0.0152	2
6	环氧-聚酰胺	$\text{[CH}_2\text{CHCH}_2\text{R}_1\text{CH}_2\text{NHR}_2\text{NH]}_n$	0.0183	1 ~ 2
7	有机硅聚胺脂	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{[NHCN CNHR}_1\text{NHCOR}_2 \\ \text{-OSi-[SiO]}_n \end{array}$	0.0556	2 ~ 3

*磨损失重按GB1769—79进行，测定负荷500克，行程500转；附着力按GB1720—79进行（画圈法）。

难。所以综合考虑，还是以开环环氧树脂为好。

2. 几种高聚物的摩擦系数及讨论

实验测定的几种高聚物的摩擦系数列入表 2。

由表 2 可以看出，聚四氟乙烯的摩擦系数最小，其值小于 0.2，因此，可直接用作 润滑

表2 摩擦系数的测定结果

序号	高聚物名称	金属—聚合物	聚合物之间
1	聚四氟乙烯	0.04~0.10	0.04
2	环氧树脂	0.4~0.8	—
3	开环环氧聚氨酯	0.4~0.6	—
4	聚己内酯聚氨酯	0.4~0.6	—
5	有机硅树脂	0.5~0.7	—

注：在Timken试验机上测定，条件为，负荷32公斤，速度1.25米/秒。

材料。

根据有关文献记载^[4, 5]，在高聚物中仅有聚四氟乙烯摩擦系数小于0.2，它的摩擦系数最小，表面张力也最小，可以直接用作润滑材料。而其它聚合物，需加入固体润滑剂来降低表面张力和摩擦系数。

3. 填料系统的实验结果及讨论

在开环环氧聚氨酯中加入不同填料后的摩擦磨损性能测试结果见表3。

表3 填料对摩擦磨损性能的影响

序号	填 料	摩擦系数 (μ)	磨损失量 (克)	序号	填 料	摩擦系数 (μ)	磨损失量 (克)
1	无	0.4~0.6	0.0183	9	氧化铁红	0.22	0.0390
2	二硫化钼	0.12	0.0456	10	氧化铬绿	0.37	0.0170
3	石 墨	0.15	0.0395	11	三氧化二铝	0.39	0.0078
4	润滑型氮化硼	0.21	0.0157	12	气相二氧化硅	0.21	0.0327
5	酞 菁 绿	0.22	0.0082	13	碳化硅	0.24	0.0074
6	氧 化 铝	0.20	0.0160	14	铜 粉	0.24	0.0156
7	三氧化二锑	0.25	0.0910	15	铁 粉	0.26	0.0160
8	钛 白 粉	0.33	0.0360	16	铝 粉	0.27	0.0156

* 本试验采用开环环氧聚氨酯为基料

表3中的填料大致可以分为三类，第一类填料为固体润滑剂（表中2~5号），可以降低摩擦系数；第二类为金属氧化物（表中6~13号），一般均为高硬度磨料，因此可以提高耐磨性和物理机械性能；第三类为金属粉（表中14~15号），可以提高耐磨性和强度。

由表3中数据表明，添加适当的填料，可以改善聚合物的摩擦系数，耐磨性以及物理机械性能和化学稳定性。因此，可按照使用要求，进行合理的配方设计，以求获得不同性能的涂料。

四、几种耐磨润滑涂料的性能

我们根据上述试验结果，选择了主链上具有两段结构的开环环氧聚氨酯和聚己内酯聚氨酯为基料，配合以固体润滑剂二硫化钼、石墨，硬质磨料氧化铬、钢玉和金钢砂，金属粉以及助剂等制得耐磨润滑涂料。涂料性能列于表4。

由表4对不同类型涂料作比较时可见，HZCm47—1、2两种涂料具有较好的耐磨性，耐化学介质和耐环境条件性能，因此它可以作为耐磨涂料使用。而HZf52—1、2，具有较好的润滑性能，其摩擦系数为0.2以下，并且具有较长的磨损寿命，可以作为耐磨润滑涂料使用。其中HZf52—2的耐化学介质和环境条件性能也较好，因此，还可以作野外设施如铁轨道岔的润滑涂料使用。

同类型的填料，加有金属粉者（如表中HZf52—1，HZf58—1），其耐磨性较高，但耐介质性能较差。

表4

涂料全性能试验结果

		HZCm 47-1 耐磨涂料	HZCm 47-2 耐磨涂料	HZf52-1 润滑涂料	HZf52-2 润滑涂料	HZf58-1 润滑涂料	HZf58-2 润滑涂料
颜色及外观		绿黑	墨绿	钢灰	钢灰	钢灰	钢灰
细度(微米,刮板细度计)		60~70	20~30	60~70	20~30	60~70	20~30
固体份%, (125℃/25小时)		55±2	53±2	52±2	52±2	52±2	52±2
粘度(涂4°杯, 25±1℃, 秒)		17~22	17~22	15~20	15~20	15~20	15~20
干燥性 25±1℃ RH=65%	表干(分钟)	20~30	20~30	10~15	10~15	20~30	20~30
	实干(小时)	1~1.5	1~1.5	0.5~1.0	0.5~1.0	1~1.5	1~1.5
全固化时间(25±1℃, 天)		>8	>8	>8	>8	>8	>8
适用期(小时, 25±1℃)		2~3	2~3	2~3	2~3	2~3	2~8
摩擦 性能	磨损失重(克)	0.0021	0.0025	0.0100	0.1540	0.0038	0.0072
	摩擦系数(μ)	0.384	0.369	0.198	0.168	0.193	0.169
	磨损寿命(米/微米*)	—	—	210.0	140.9	83.5	45.6
物理 机械 性能	附着力(画圈法)	1~2	1~2	1~2	1~2	1	1
	硬度(摆杆硬度计)	0.68	0.65	0.67	0.65	0.66	0.65
	弹性(毫米)	3	3	3	3	3	3
	冲击(公斤·厘米)	50	50	30	30	50	50
	剪切强度(公斤/厘米)	<125	<125	<100	<125	<105	<125
耐蒸馏水(25±1℃, 天)		>7	>7	<3	>3	<3	>3
耐3%盐水(25±1℃, 天)		>7	>7	<3	>3	<3	>3
耐10%硫酸(25±1℃, 天)		>1	>1	—	>1	—	>1
耐10%碱(25±1℃, 天)		>1	>1	—	>1	—	>1
耐60°汽油(25±1℃, 天)		>1	>1	—	>1	—	>1
耐润滑油(25±1℃, 天)		>7	>7	<7	>7	>7	>7
耐20°机油(25±1℃, 天)		>7	>7	>7	>7	>7	>7
耐液压油(25±1℃, 天)		>7	>7	>7	>7	>7	>7
耐温变性(七个周期)		涂层无变化	涂层无变化	有锈点	通过	有锈点	通过
耐湿热性(45±2℃, RH>95%, 3天)		涂层无变化	涂层无变化	有锈点	通过	有锈点	通过
耐盐雾(40±2℃ RH>95%, 3天)		通过	通过	有锈点	通过	有锈点	通过

试验条件:

1. 磨损寿命用每一微米厚度涂层被磨穿时的行程(米)来表示;
2. 弹性、硬度、冲击强度、剪切强度分别按GB1731—79、GB1730—78、GB1732—79、GB1742—79进行;
3. 耐温变性为-52℃ 1小时→常温0.5小时→+60℃ 1小时→常温0.5小时为一周期

五、结 论

1. 具有较长脂肪链和含有酰胺键或胺脂键主链结构的聚合物具有较好的耐磨性, 尤其是含有氨基酯两段结构的聚合物。

2. 在聚合物涂层中, 加入二硫化钼、石墨等固体润滑剂, 可降低其摩擦系数; 加入金属粉和金属氧化物可提高其耐磨性, 而后者还可提高其耐化学介质及耐环境条件性能。

3. 所研制的六种以开环环氧聚氨酯或聚己内酯聚氨酯为基料, 加以不同配比的固体润滑剂和金属氧化物(或再加有金属粉)的涂料, 均具有良好的耐磨性、润滑性以及物理机械性能, 除HZf52—1和HZf58—1以外, 还都具有良好的耐化学介质及耐环境性能。

参 考 文 献

- [1] Sward, G.G., Paint Testing Manual, 13, 301—313.
- [2] 新井辰夫等 色材(日), 43, 4 : 163.
- [3] 《高分子材料译文集》, 上海科学技术出版社, 1979年, 29。

A Study on Wear-Resistant Lubricating Pastes

Liu Qixin Zhan Enxue Ding Shuzhen

(The Institute of Paste, The Department of Chemical Industry)

Abstract

A preliminary investigation of the effects of chemical structure of polymer and filler on the friction wear behavior of some pastes has been carried out. The polymers with long fatty chain structure or main chain structure of amide bond or amido-ester bond show good wear resistance, especially polyamidoesters with two-phase structure of flexible segment and rigid segment.

The wear resistance and friction coefficient of the pastes are affected by the addition of fillers into polymer matrix. The friction coefficient is decreased by adding a certain amount of lubricant such as graphite or MoS_2 . The wear resistance, physico-mechanical behavior, and medium-surrounding resistance are improved by adding some kinds of metals or metal oxides. Based on above study, six kinds of wear-resistant lubricating pastes have been developed. The results of examination of all kinds of properties for these pastes are presented.