

紫外光固化的润滑涂料

刘启新

(化工部海洋涂料研究所)

鄂吉胜

(中国科学院兰州化学物理研究所)

【摘要】 本文介绍了紫外光固化润滑涂料主要组分(基料、光敏剂、润滑性添加剂以及活性稀释剂等)的主要品种、性能和发展,还介绍了典型的紫外光固化润滑涂料的配方,并概括了光固化涂层的主要特点和在金属加工中的应用,指出了其在摩擦学领域中的应用潜力。

The UV Curable Lubricating Coating

Liu Qixin

(Marine Paint and Coatings Research Institute)

E Jisheng

(Lanzhou Institute of Chemical-Physics, Chinese Academy of Sciences)

【Abstract】 The development tendency and the main kinds of the composition, basic components, photosensitizers, lubricant additives and active diluents etc., as well as the performance of UV curable lubricating coatings are introduced. The composition and the properties of the typical UV curable lubricating coatings are listed. The characteristics and the application of these coatings to metal working are presented in broad outline. Their service potential in the field of tribology is indicated.

前言

近年来,涂料的辐射固化技术日益被人们所关注。紫外光固化、电子束固化和远红外光固化是辐射固化技术的三个重要方面。其中,紫外光固化技术是从1968年西德拜耳

(Bayer)公司生产紫外光固化聚酯涂料开始发展起来的,现已在美国等各国推广应用。紫外光固化涂料由于它具有不污染空气、固化迅速和能耗低等优点,已被广泛地应用于木材、塑料、金属、纸张、皮革、织物、玻璃、水泥瓦、印刷电路板等许多领域

中。然而,紫外光固化润滑涂料在国内外尚处于开发和研制的阶段。从已有的文献报道来看,紫外光固化润滑涂料多用于金属加工,並重点评价其防护性能和加工工艺性能,而尚未引起摩擦学界的足够重视。作者希望通过对现有的某些紫外光固化润滑涂料的组成、性能、特点、施工工艺和应用范围的介绍,能推进紫外光固化润滑涂料在摩擦学领域中的开发和应用。

一、涂料的组成

紫外光固化润滑涂料,一般由活性齐聚物、光敏剂、各种性能的添加剂,如润滑剂、活性稀释剂等组成。现分别作如下介绍:

1. 活性齐聚物

活性齐聚物又称作紫外光固化树脂,是涂料的基料,其主要类型和品种见表1〔1,2〕。目前常用的游离基聚合的紫外光固化树脂有以下几种:

表1 紫外光固化树脂品种

类型	树脂品种	备注
游离基聚合	不饱和聚酯	受氧阻聚明显
	丙烯酸系树脂	受氧阻聚小
	聚硅氧烷	
阳离子聚合	环氧树脂	不受氧阻聚
游离基加成	聚硫醚——聚烯烃	受氧阻聚小
	聚硫醇——螺环烃	不要光敏剂

(1) 不饱和聚酯:一般由二元醇和不饱和羧酸或不饱和酸酐通过缩合反应制得。如马来酸酯、富马酸酯以及衣康酸酯等都有加热或光照发生反应的交联点(双键)。不饱和聚酯价格低廉,但其交联点的含量对它的固化速度和柔韧性有很大的影响。

(2) 丙烯酸系树脂:丙烯酸系树脂是光固化涂料中应用最广泛的基料,是由丙烯酸或含羟基的丙烯酸酯单体与醇类酯化、与酯类进行酯交换或与树脂反应制得。主要

有:多元醇(甲基)丙烯酸酯,这是一种早期的光固化树脂;聚醚(甲基)丙烯酸酯,它具有粘度低、价格便宜、耐化学药品性好等优点,但物理机械性能欠佳;聚酯(甲基)丙烯酸酯,其流平性好、光泽高、附着力优良;聚氨酯丙烯酸酯,它具有良好的物理机械性能和耐化学药品性能;环氧(甲基)丙烯酸酯,其光固化性良好,制得的涂层硬度高、光泽性好、附着力和耐化学药品性均较突出;丙烯基磷酸酯,它具有良好的防锈性能。另外,还有氨基树脂初级缩合物的丙烯酸酯、羧基丙烯酰胺的丙烯酸酯以及丙烯酸酯的齐聚物等。

(3) 聚硅氧烷:它是一种最近几年发展起来的新型紫外光固化树脂。由它组成的光固化涂层,其表面能低、憎水性强、可以耐-50~200℃的冷热冲击。特别是在常温下弹性模量很低,甚至在温度下降到-60℃时,其弹性模量增加也很缓慢。它是一种很有发展前途的抗摩防腐涂层的基料。

2. 光敏剂

光敏剂又称光聚合引发剂,是一种在紫外光照射下可激发产生游离基,引起光聚合反应的物质,按引发原理可分为两类。紫外光固化润滑涂料中常用的是在紫外光照射下产生电子跃迁,然后分解成游离基,致使树脂和单体产生光聚合反应的一类。常用的有酚类(如2,2-二甲氧基-2-苯基乙氧苯酚)、蒽类、砞类、醌类、黄原酸的衍生物、有机硫化物、卤化物以及含氮化合物等。

3. 添加剂

紫外光固化润滑涂料中,为满足润滑性能的要求应含有润滑性添加剂;为改善施工工艺应加入活性稀释剂、流平剂、稳定剂和表面活性剂;为改善涂层使用性能应加入高聚物,还可以加入热阻剂、偶联剂、防氧化剂、紫外光吸收剂和防锈剂等,以满足涂料的各种性能要求。这里主要介绍:

(1) 润滑剂: 紫外光固化润滑涂料采用汞灯、氙灯、电碳弧灯作为辐照光源, 其能量为 $3 \sim 10 \text{ eV}$, 仅吸收与光敏剂吸收带一致的波长的能量, 其光能仅能透过透明、半透明和 $50 \mu\text{m}$ 以下的不透明涂层。因此, 润滑剂的选择必须考虑紫外光固化润滑涂料的特殊性。一般除选择石墨、二硫化钼等传统固体润滑剂之外, 还采用高分子量碳氢化合物、脂肪酸系物、脂肪酸酰胺类、酯类、高级醇类和金属皂类。

(2) 活性稀释剂: 为了降低涂料的粘度, 需要加入活性稀释剂。可作为稀释剂的有单官能度和多官能度的丙烯酸酯。单官能度的稀释剂有: 丙烯酸和单环氧化物反应生成的含羟基丙烯酸酯 (如甲基丙烯酸 β -羟乙酯、甲基丙烯酸 β -羟丙酯和甲基丙烯酸 2-乙基己酯)、丙烯酸羟烷基酯

R_1

($\text{CH}_2 = \overset{\text{R}_1}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{COOR}_2\text{CH}_2\text{O}$) 和酸酐反应的生成物 (所用的酸酐有马来酸酐、琥珀酸酐、苯酐、四氢苯酐、六氢苯酐等)、乙二醇单乙醚丙烯酸酯、一缩乙二醇单乙醚丙烯酸酯、甲氧基丙 (乙) 二醇丙烯酸酯、苯氧基甲 (乙) 基丙烯酸酯、苯酚聚乙烷基丙烯酸酯、甘油丙烯酸酯等。双官能度和多官能度的活性稀释剂有: 二元醇的二丙烯酸酯, 多元醇 (如三羟甲基丙烷、季戊四醇) 的三丙烯酸酯等。

活性稀释剂不仅可以降低涂料的粘度, 而且它可以参与活性齐聚物的光固化反应。同时, 因其沸点在 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 中温度范围内, 挥发性很小, 故可避免普通稀释剂 (如有机溶剂) 挥发时产生的空气污染。

(3) 高聚物: 为了提高紫外光固化润滑涂层的工艺性能和使用性能, 常在润滑涂料中加入某些高聚物, 如聚 (甲基) 丙烯酸酯、聚碳酸酯、羟甲基纤维素、聚乙烯醇、环氧树脂、石油树脂、缩醛、氯磺化聚乙烯等。例如, 在金属加工中应用时, 因为在轧

制、冲压过程中金属材料与加工模具之间产生摩擦热, 最好加入软化点在 $30 \sim 130^\circ\text{C}$ 范围内的高聚物, 使涂层在加工时具有良好的可塑性。如果软化点太高, 则相溶性差可塑性也欠佳。如果软化点太低, 则在卷材或板材堆积时将发生粘着现象。

以下举例说明紫外光固化润滑涂料的组成及大致配比 (3~5)。

1. 活性齐聚物: 由丙烯酸系树脂作活性齐聚物。它和单官能度活性稀释剂的总含量为 $75.3 \sim 85.7\%$ 。

2. 光敏剂: 用 2, 2-二甲氧基-2-苯基乙氧苯酚, 含量为 $4.3 \sim 4.7\%$ 。

3. 添加剂: 以硬脂酸钙、 MoS_2 、石蜡或硬脂酸作润滑性添加剂, 含量为 $2.8 \sim 11.4\%$, 以松香改性的马来醇酸树脂作改进工艺性添加剂, 含量为 $6.4 \sim 12.8\%$; 以对甲基苯酚作稳定剂, 含量为 0.02% 。

二、涂层的性能与特点

润滑涂层是固体润滑的一种重要的应用方式, 现已研制出了数以百计的不同用途的固体润滑涂层, 并且在很多领域中得到了使用。随着它的不断发展, 固体润滑涂层的性能应满足更高的要求, 不仅要具有良好的摩擦学性能, 还要使制备工艺简便易行。紫外光固化润滑涂料具有的特点正是进一步发展润滑涂层所希望的。其特点如下 (6):

1. 固化时间短 (数秒钟), 生产效率高;

2. 固化温度低, 可以在许多不能或不便加热烘烤的部件上使用, 从而扩大了固体润滑涂料的使用范围;

3. 紫外光固化过程中可以避免固体润滑剂 (如 MoS_2) 被氧化或热解;

4. 紫外光固化润滑涂料的固体组分高 (可达 99% 以上), 减低了挥发性溶剂所引起的空气污染;

5. 热效率高, 可节省能量, 与常规的烘

烤技术相比, 紫外光固化润滑涂料的能量消耗约为前者的1/5(见表2);

表2 两种固化方式的能量消耗

分类	能耗量(kW/h)	热效率(%)
紫外光固化	61	18
烘烤	120℃×15min	5~15
	160℃×15min	5~15

6. 紫外光固化润滑涂料的活性齐聚物呈交联型, 因此润滑涂层的性能优异;

7. 固化设备的占地面积小;

8. 可以制成贮存性能好的单组份涂料。

以上特点使紫外光固化润滑涂料成为固体润滑涂料发展的重要方向。特别是在世界能源短缺和要求保护环境的今天, 它显示出了独特的优点。但是, 从已有的文献报道看, 紫外光固化润滑涂料目前的应用尚不广泛, 主要用于金属加工领域。

表3介绍了一些目前评价金属加工用的紫外光固化润滑涂层的试验方法和评价标准。本文所举紫外光固化润滑涂层的例子, 在以表3中所列的方法进行试验评价后的结果如下:

表3 紫外光固化润滑涂层的评价方法及指标

项 目	试 验 方 法	评 价 标 准
1. 盐雾试验	JIS—5400 GB—1771—79	(1) 生锈时间(h) (2) 规定时间内的生锈面积(%)
2. 户外暴露试验	60°角面向南方	(1) 生锈时间(d) (2) 规定时间内的生锈面积(%)
3. 干湿交替试验	50℃、RH=98%、2h 60℃、热风干燥2h	(1) 生锈循环周期(次) (2) 规定循环次数内的生锈面积(%)
4. 冲压试验	冲头直径: 50mm 冲压深度半径: 5mm 压 力: 4900N	五级 涂层无剥离、无粘附 四级 涂层微有剥离、微粘附 三级 涂层有少许剥离、少许粘附 二级 涂层有中等剥离、中等粘附 一级 涂层有较多剥离、较多粘附 零级 涂层剥离、粘附
5. 防粘性	涂层面在 5×10^7 Pa的压力下接触	一级 涂层无剥离和压痕 二级 涂层无剥离有压痕 三级 涂层剥离面积<10%、有压痕 四级 涂层剥离面积<90% 五级 涂层剥离面积>90%
6. 对聚氨酯的粘接性	将聚氨酯涂在涂层表面发泡, 然后将泡沫除掉, 计算残留在表面的聚氨酯面积百分比	五级 残留面积95~100% 四级 残留面积95~100% 残留面积中有连根拔起的地方 三级 残留面积90~94% 残留面积中无连根拔起的地方 二级 残留面积90~94% 残留面积中有连根拔起的地方 一级 残留面积90% 残留面积中有连根拔起的地方

在冷轧钢板上涂敷 2 g/m^2 的紫外光固化润滑涂层, 盐雾试验2小时后生锈, 4小

时的生锈面积在30~50%; 户外试验4天后生锈, 6天后的生锈面积为30~40%; 干

湿交替试验循环10~12次后生锈,循环31次后的生锈面积为5~10%;冲击试验的剥离等级为4~5级,粘着等级为4~5级;对聚氨酯的粘接性的等级均为5级。

三、施工工艺和应用

应用于金属加工中的紫外光固化润滑涂层,初期的施工工艺是分两次涂敷,即先在金属上涂一层紫外光固化涂料,待其固化后再涂一层润滑剂和未固化的润滑涂料。现在已研制和使用了将固体润滑剂直接加入紫外光固化树脂的基料中,经紫外光照射后迅速固化的润滑涂层,其防锈性能、附着力、压制成型性能均很优良。

紫外光固化润滑涂层可采用连续自动化施工工艺。以在冷轧钢板上涂敷紫外光固化润滑涂层为例:先对钢板进行酸洗除锈和脱脂,然后在自动辊涂机上涂敷,通过热风干燥通道,再在集光型高压水银灯下固化,光源距钢板10cm,钢板以80m/min的速度通过光照区,使活性齐聚物交联,获得5~10 μ m厚的紫外光固化润滑涂层。

在金属压力加工过程中,往往要求表面润滑和防护。如在钢板的冷轧、热轧、冲压等过程中,要求减摩、抗磨、抗拉伤、防锈等。过去,多采用液体润滑剂,如矿物油等。因其具有润滑和防护效果差、污染严重等缺点,故现正在被固体润滑涂层所取代。但一般的固体润滑涂层往往要加热固化,施工工艺和效率不能满足要求,即使是常温固化的固体润滑涂层,也还存在着固化时间长等缺点,而紫外光固化润滑涂料既可以克服液体润滑剂的缺点,又可以克服一般润滑涂料的缺点,所以它是一种比较理想的金属加工用润滑涂料。作者认为,它除了具有前面所述的特点外,还具有以下优点:

1.在金属压力加工过程中可降低摩擦阻力,起润滑作用,使之得到最大拉深深度而

金属表面不开裂;

2.加工时润滑涂层不会附着在模具表面;

3.润滑涂层对金属材料也能起防锈作用;

4.在堆叠的板材料或加工零件之间以及成卷的钢板之间起防粘作用;

5.经简单处理,润滑涂层可以被清除掉,或留着作为防锈底漆使用,

由于紫外光固化润滑涂层具有这些独特的性能,以所作者认为可以期望在近期内于下述各方面得到开发和应用:

1.在金属压力加工中,不仅可以起润滑作用,而且可以起防锈作用。例如,在钢板轧制或钢丝拉制时涂敷紫外光固化润滑涂层,涂层不仅在未来的压力加工中可以起润滑作用,而且还能在钢板和钢丝的堆放和运输过程中减少微动磨损和防止钢材生锈;

2.用于那些加工中需要润滑,加工后需要除掉这些润滑涂层再进行涂装的零件上。如果将基料树脂的酸价控制在0.7毫克当量/克左右,便可采用弱碱性脱漆剂使其容易地被清除掉;

3.用于那些不易烘烤、需要较快固化的大型工件上,例如大型镶嵌轴承、飞机的零部件;

4.在使用中要求润滑,同时要求防锈和密封的工件上。如涂在煤矿液压支柱上的含环氧树脂或酚醛环氧树脂的丙烯酸树脂为活性齐聚物的紫外光固化润滑涂层,可同时起润滑、防锈和密封作用。

5.经金属压力加工后需涂敷面漆的工件上,可以把加工时用的紫外光固化润滑涂层直接用作底漆。例如,使用含磷酸丙烯酸酯的丙烯酸酯树脂作活性齐聚物的涂层可直接用作防锈底漆;

6.在需要抗摩、防腐的部件上,如照像机、办公机器、计算机、收录机等部件上涂敷以聚硅氧烷树脂为活性齐聚物的紫外光固

Ni-Mo-MoS₂ 自润滑复合材料的摩擦学性能之研究

张金生*

(中南工业大学粉末冶金研究所)

【摘要】本文研究了成份、工艺参数和试验条件对Ni-Mo-MoS₂自润滑复合材料的机械及摩擦学性能的影响,并探讨了它在真空和惰性气氛中用于700℃高温的可能性。

A Study on Tribological Properties Ni-Mo-MoS₂ Self-Lubricating Composites

Zhang Jinsheng

(Powder Metallurgy Research Institute of Central-South University of Technology)

【Abstract】 The effect of composition, processing parameter and testing conditions on mechanical and tribological properties of Ni-Mo-MoS₂ self-lubricating is investigated. The application possibility of these materials at 700℃ in vacuum or inert atmosphere is discussed, too.

* 参加过本工作的还有徐叶珍、钱崇梁、曹其光等同志。

化润滑涂层。这种涂层本身就具有优良的抗磨性能。

可见,紫外光固化润滑涂层将不仅在金属压力加工领域中使用,而且它还有很大的应用潜力,尚有待于广大摩擦学研究人员和工作人员的开发。

参考文献

- [1] 杉本俊夫, 涂装と涂料, (1980), 324, 45.
- [2] 王德中, 化工新型材料, 13(1985), 5, 18.
- [3] 安藤成海等, 日本专利, 昭59-9583(1984)。
- [4] 鈴木节夫等, 日本专利, 昭59-50249(1984)。
- [5] 岩本雅尾等, 日本专利, 昭59-12006(1984)。
- [6] 冯素兰, 丙烯酸树脂及涂料文集, 化工部涂料工业科技情报中心站编辑出版, 1984, P.245.