

切削液中聚合酯取代氯化石蜡的性能研究

洪 泾

(上海路博润国际贸易有限公司,上海 200120)

摘要:文章主要探讨了高分子量聚合酯在乳化型和纯油型两种金属切削液中的应用,分别使用攻丝扭矩(MicroTap)、四球极压和四球抗磨试验机作为评价手段对相应配方进行了润滑性能对比,探讨了使用聚合酯取代氯化石蜡开发无氯型切削液的可行性和机理。

关键词:金属切削液;聚合酯;氯化石蜡

中图分类号:TE624.82 文献标识码:A

Study on Replacement of Chlorinated Paraffin with Polymeric Ester in Metal Cutting Fluids

HONG Jing

(Shanghai Lubrizol International Trading Co., Ltd., Shanghai 200120, China)

Abstract: The possibility of the replacement of chlorinated paraffin by high molecular weight polymeric ester in metal working fluids was mainly discussed. Some polymeric esters, traditional lubricity and EP additives were evaluated by using tapping torque (MicroTap), 4-ball EP and 4-ball wear testing methods in soluble oil type and neat oil type cutting fluids. The results showed that high molecular polymeric ester has comparative performance of chlorinated paraffin. A lubrication mechanism of polymeric ester was also proposed.

Key words: metal cutting fluid; polymeric ester; chlorinated paraffin

0 前言

长期以来,氯化石蜡作为一种传统的含氯极压剂,由于具有原料易得和廉价等优点,与其他添加剂复配用于调制金属加工液和车辆齿轮油。通常认为,含氯极压剂是通过与金属表面的化学吸附或与金属表面反应,分解出的氯或 HCl 与金属表面反应,生成 $FeCl_2$ 或 $FeCl_3$ 保护膜而显示出抗磨和极压作用。

一般来讲,氯化石蜡通过石蜡和氯由氯化工艺制得。按照所选用的石蜡原料的碳链长短,可以将制得的氯化石蜡相应地区分为短链(碳数在 10~13 之间)、中链(碳数在 14~17 之间)和长链氯化石蜡(碳数在 18 以上)。在中国,商品氯化石蜡主要有两种,一种由中、短链石蜡制得,氯含量 50% 左右;一种由长链石蜡制得,含氯 43% 左右。但是氯化石蜡除了容易降解产生氯化氢外,在采用焚烧法处理废

油时,经常由于焚烧的温度不是足够高而产生致癌的二恶英(Dioxin),这是到目前为止被发现的一种危害人体健康最厉害的化学物质,因此二恶英被称为“世纪之毒”,对环境和水生物的危害极大。所以氯化石蜡是环境中致癌物和水生物毒性的潜在污染源,尤其以短链氯化石蜡对淡水和海水的污染最为严重。在欧盟化学品注册、评估、许可和限制的咨询文件(REACH 法规)中,短链氯化石蜡被列入对环境、人体毒性较大且风险高的 16 种物质之一,中链氯化石蜡也正在被严格加以限制使用。在欧盟,含有氯化石蜡的金属切削液不仅要加贴“严重海洋污染物”等标签,而且处理含氯化石蜡的废金属加工液时,也受到严格管理和控制。而在加拿大,更是把包括长链氯化石蜡在内的所有氯化石蜡均列为有毒物质加以禁用。

近年来,随着金属加工和制造业的飞速发展,不

仅对与之配套的金属加工液相关性能的要求越来越高,而且由于禁氯法规或条例的实行,对无氯型金属切削液的需求也变得更加迫切。开发和使用无氯型切削液,正在成为金属加工液和金属加工制造业不可逆转的发展趋势,如何使用对环境友好的极压剂或润滑剂来取代氯化石蜡成为金属加工液制造商和添加剂供应商的热门研究方向。

研究表明,使用高分子量的聚合酯可以在金属加工液中有效地取代氯化石蜡,已成为配方工程师开发环境友好无氯型金属加工液的有效途径之一,同时也逐渐为最终客户所接受。本文调配了一些含聚合酯或氯化石蜡、含硫以及高碱值磺酸盐的乳化型和纯油型切削液配方,借助 MicroTap 攻丝扭矩和四球极压以及四球抗磨性能等试验方法,分别对乳化型和纯油型两种类型的切削液进行了润滑性能评定,探讨了金属切削液中使用聚合酯取代氯化石蜡的可行性,并讨论了取代机理。

1 试验部分

本文使用 MicroTap 攻丝扭矩润滑性能评定试验机以及四球极压和四球抗磨试验机等润滑性能评定方法,分别对乳化型和纯油型切削油进行润滑性能对比考察。

1.1 MicroTap 攻丝扭矩润滑性能试验机及试验件

本研究用来评价乳化型金属切削液的攻丝扭矩试验机是从德国 MicroTap 公司引进的 MicroTap G8 型试验机(参见图 1),主要包括一台攻丝试验机、一个自动试验台、攻丝丝锥(分成型和切削两种)以及可以灵活选用的不同材质的试验用标准板材等,见图 1。MicroTap 试验机通过使用丝锥在实验板材上进行攻丝试验,通过选用不同的切削液作为冷却介质,采集攻丝过程中产生的扭矩,参照 ASTM D-5619 方法进行数据处理,即选取其中的一个样品作为参比样品,采用相对效率来比较润滑性能的优劣。

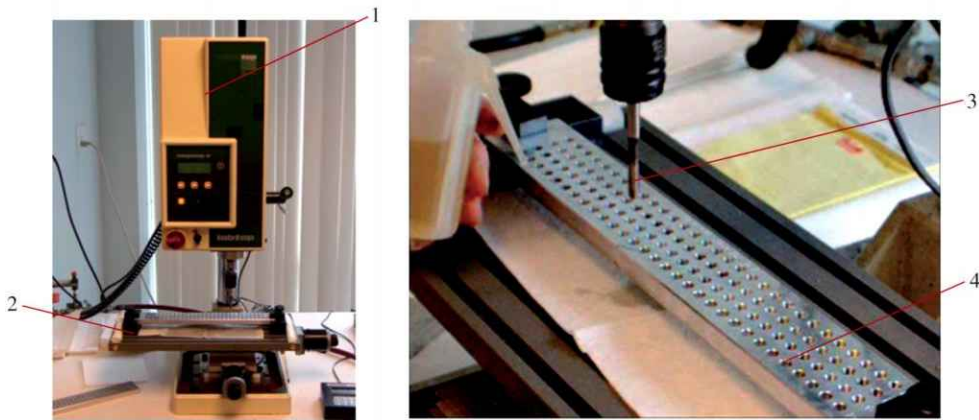


图 1 MicroTap G8型攻丝扭矩试验机结构

1. 攻丝试验机; 2. 自动试验台; 3. 丝锥; 4. 标准试验材质

1.2 四球极压和四球抗磨试验机

使用四球极压和四球抗磨试验机,分别按照 ASTM D-2782 和 D-4172 标准测定纯油型切削油的烧结负荷(P_d 值)和磨斑直径,来考察纯油型切削油的润滑性能,是目前国内外金属加工油行业常用的一种评价手段。

2 试验结果与讨论

本文所讨论的聚合酯主要是以季戊四醇作为合成酯中醇的官能团部分,先和某些脂肪酸按照常规方法合成低分子量的季戊四醇脂肪酸酯,再通过专有技术使这些低分子聚合形成高分子量聚合酯。通过这种方法合成的聚合酯不仅具备较高的粘度指数、优异的热稳定性和高油膜强度,而且抗水解稳定性也大大优于目前通常使用的三羟甲基丙烷(TMP)

三油酸酯或季戊四醇脂肪酸酯类等低分子酯,从而使聚合酯具备了在金属加工液中用作润滑剂和以及作为氯化石蜡替代品的性能。一般来讲,这种聚合酯的分子量可以高达 25000,40 的运动粘度介于 2100~12000 mm²/s 之间,粘度指数能够达到 200~260,热失重温度介于 450~475 之间。

2.1 乳化型切削油中聚合酯的应用

近年来,在乳化型切削液中,三羟甲基丙烷(TMP)三油酸酯等低分子量酯类被用作取代氯化石蜡生产无氯型切削液的手段之一。但是 TMP 的酯类从润滑性能和自身的结构特点来看,仅可以满足轻度到中等负荷的加工要求,而聚合酯除了具备低分子量合成酯的加工性能以外,还可以满足重负荷等苛刻加工的要求。

用市售的乳化油复合剂将高分子量聚合酯、TMP三油酸酯和氯化石蜡等添加到 150SN 石蜡基础油中调配成乳化型切削液配方。为了调节部分配方的乳化液稳定性,适当添加了 0.3%~0.5%的三乙醇胺 (TEA)进行微调。所有的乳化液样品均在 MicroTap 攻丝扭矩润滑试验机上进行润滑性能对比试验,该试验选用了 1018 钢和 6061 铝两种试验材质,具体试验条件和结果分别参见表 1 和表 2。

表 1 乳化液在 MicroTap 攻丝扭矩试验机上的试验条件

项目	1018 钢试验材质	6061 铝试验材质
稀释水	自来水	自来水
乳化液浓度, %	10	5
丝锥类型	M6 ×1 挤压成型丝锥	M6 ×1 挤压成型丝锥
丝锥转速 /r · min ⁻¹	530	660

表 2 乳化型切削液攻丝扭矩试验结果

项目	参比样 R	配方 A	配方 B	配方 C	配方 D	配方 E
原料, %						
乳化油复合剂	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
吗啉类杀菌剂	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
硫化猪油 (10%, S)					10.0	
氯化石蜡 (52%, Cl)					4.0	
TMP 三油酸酯 (TMP - TO)						15.0
聚合酯		5.0	3.0	2.0		
三乙醇胺 (TEA)		0.5	0.3		0.3	
150SN 石蜡基础油	82.0	77.0	79.0	80.0	68.0	67.0
总计	100	100.5	100.3	100.0	100.3	100.0
1018 钢攻丝扭矩相对效率, %	100.0	105.0	103.9	99.9	107.4	99.3
6061 铝攻丝扭矩相对效率, %	100.0	120.6	108.0	102.8	119.3	114.8

为了更加直观地表示 MicroTap 攻丝扭矩试验结果,现将表 2 中攻丝效率以柱形图表示,见图 2 图 3。

从图 2 所示的乳化液样品在 1018 钢的攻丝扭矩相对效率示意图可以看出,在 1018 钢上,对添加了不同剂量聚合酯的样品 A、B 和 C 而言,随着聚合酯剂量的逐渐降低,其润滑性能随之降低;从样品 A 和 D 的结果可以看出,添加 5% 聚合酯样品 A 的

润滑性略微逊色于同时添加了 10% 硫化猪油和 4% 氯化石蜡的样品 D;而 TMP 三油酸酯对于 1018 钢的加工润滑性几乎没有帮助,和不含润滑剂组分的参比样 R 相当。可见,在乳化液中,一定剂量的聚合酯对于钢的加工过程,具有和含硫、氯类极压剂基本相当的润滑性能。这些实验数据从一个侧面,佐证了金属加工液中聚合酯作为含氯极压剂取代品的可行性。

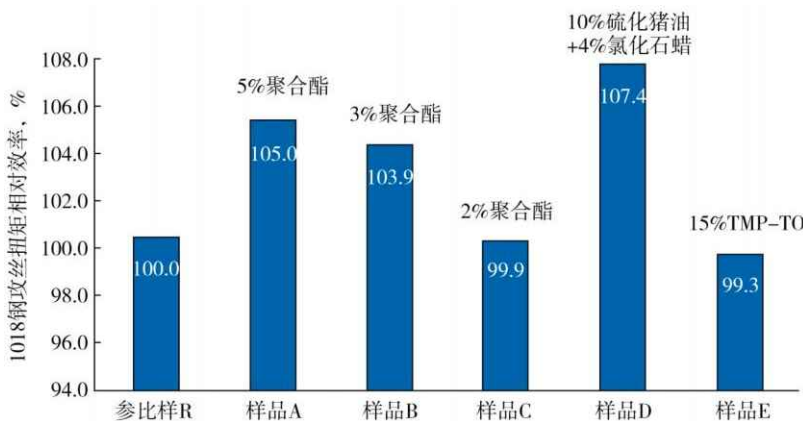


图 2 乳化液样品在 1018 钢上的攻丝扭矩相对效率示意

从图 3 所示的乳化液样品在 6061 铝的攻丝扭

矩相对效率示意图可以看出,对添加了不同剂量的

聚合酯的样品 A、B 和 C 而言,和 1018 钢上的结果类似,随着聚合酯添加量的逐渐降低,其润滑性能也随之降低。但是从样品 A 和 D 的结果可以看出,添加 5% 聚合酯的样品 A 对 6061 铝合金的加工而言,具有和添加了 10% 硫化猪油和 4% 氯化石蜡的样品 D 相当的润滑性能,同时润滑性也远优于含 15%

TMP 三油酸酯的样品 E。可见对于铝合金加工而言,得益于聚合酯自身的高粘度指数和高热分解温度,使得其在工件和刀具介面所形成的油膜强度远高于低分子量酯类形成的油膜强度,所以聚合酯对铝合金的加工性能要远好于低分子量的 TMP 三油酸酯。

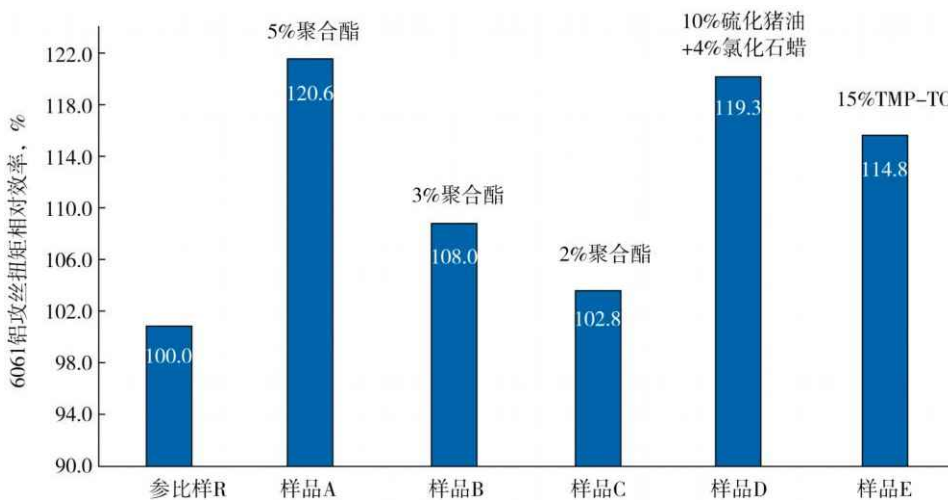


图 3 乳化液样品在 6061 铝上的攻丝扭矩相对效率示意

2.2 纯油型切削油中聚合酯的应用

为了考察聚合酯在纯油型切削油中的润滑性能以及取代氯化石蜡的可能性,使用了表 3 的几个纯油型切削油配方进行对比试验。该表列出了在基础油中的几个基于聚合酯和高碱值磺酸盐、硫化脂肪

以及氯化石蜡等极压剂的纯油型切削油配方,并分别在四球极压和四球抗磨试验机上,进行了烧结负荷 (P_d 值) 和磨斑直径的评定试验,结果也列于表 3。

表 3 纯油型切削油的四球极压和磨斑试验结果

项目	样品 F	样品 G	样品 H	样品 J	样品 K
原料, %					
100N 石蜡基础油	97.0	95.5	95.5	97.5	90
聚合酯	3.0	3.0	3.0		
高碱值石油磺酸钙 (400IBN)		1.5			
硫化脂肪 (10%, S)			1.5		10
氯化石蜡 (42%, C1)				2.5	
四球极压试验 (A SIM D - 2783)					
烧结负荷 P_d/N (kg)	1568 (160)	1960 (200)	2450 (250)	1960 (200)	2450 (250)
四球抗磨试验 (A SIM D - 4172)					
磨斑直径 /mm	0.56	0.50	0.56	0.80	0.86

从表 3 的四球极压和抗磨试验数据可以看出如下几点:

(1) 添加 3% 聚合酯的配方 F 的烧结负荷要略逊于添加 2.5% 氯化石蜡的配方 J, 但是从磨斑直径来看, 配方 F 明显小于配方 J。

(2) 从配方 G 和 H 可以看出, 当聚合酯和高碱

值石油磺酸钙或含硫极压剂复配使用时, 可以显著提高切削油的烧结负荷 P_d 值, 其 P_d 值达到或超过含氯化石蜡配方 J。

(3) 从配方 G、H 和 J、K 的对比还可以发现, 当使用聚合酯和高碱值石油磺酸钙或硫化脂肪复配时, 只需要使用少量的高碱值石油磺酸钙和硫化脂

肪就可以达到与含氯、硫配方 J、K 相同的润滑效果, 即相同的 P_d 值, 同时可以大大降低磨斑直径。

2.3 聚合酯的作用机理讨论

讨论润滑剂或极压剂的作用机理, 必须考察他们在金属表面的作用温度区间范围。图 4 是几种常用润滑剂和极压剂以及聚合酯在黑色金属表面的作用温度区间范围示意图。从该图并结合上述乳化型切削液配方在 1018 钢 MicroTap 攻丝扭矩和纯油型

切削油配方四球极压性能对比结果, 我们可以做出如下假设, 即高分子量的聚合酯也和低分子酯类一样, 并非像含氯、硫或磷类极压剂那样在金属表面产生化学反应形成边界润滑膜, 而仅仅是在金属表面形成流体润滑膜。也就可以解释乳化型切削液配方 A 虽然在 1018 钢上的加工性能略逊于含硫、氯的乳化液配方 D, 而在 6061 铝的润滑性能评定中, 却又能和配方 D 相当。

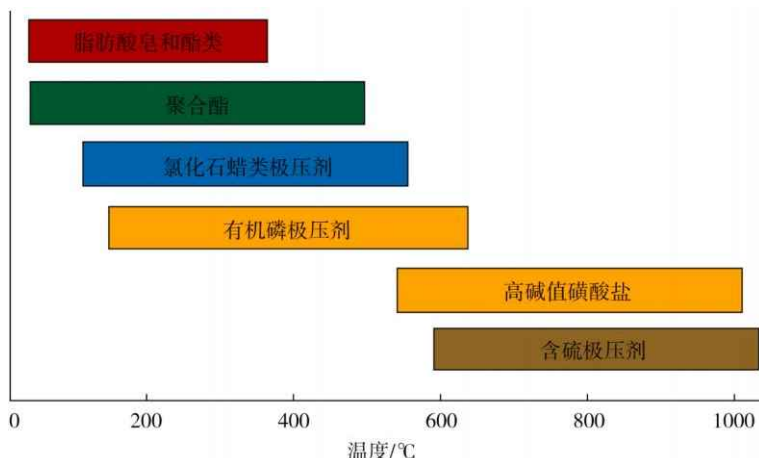


图 4 润滑剂和极压剂在黑色金属表面的作用温度区间范围示意

从图 4 还可以看出, 对于没有和黑色金属表面产生化学反应的润滑剂如脂肪酸皂和酯类以及聚合酯, 其失效温度有所差别, 聚合酯的失效温度要远高于低分子量的脂肪酸皂和酯类。因此, 我们通过热重分析法 (TGA) 对几种酯类的热分解温度进一步进行对比, 结果参见图 5。

307。这说明 TMP 三油酸酯和聚合酯在高温条件下能够比猪油甲酯提供更有效的润滑, 而猪油甲酯在较低的温度下就会产生分解。单纯从 TGA 的对比结果似乎看不出 TMP 三油酸酯和聚合酯之间存在润滑性能的明显差异, 因此有必要继续比较三种酯类在高温条件下的运动粘度。在此, 根据具体测得的三种酯类在 40、100 等条件下的运动粘度以及相应的粘度指数 VI, 推算出了三种酯类在高温度条件下的运动粘度, 对比结果参见图 6。

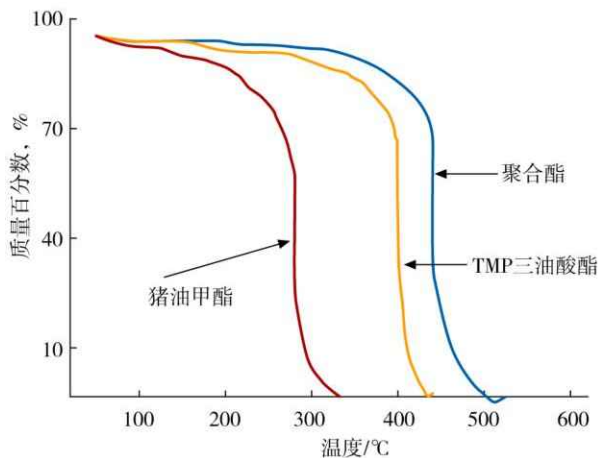


图 5 几种酯类的热重分析结果对比

图 5 是经常使用于金属切削油中的猪油甲酯、TMP 三油酸酯和聚合酯的热重分析对比结果。从图 5 可以看出, 产生 50% 失重时的温度, 聚合酯约为 450, TMP 三油酸酯约为 420, 而猪油甲酯约为

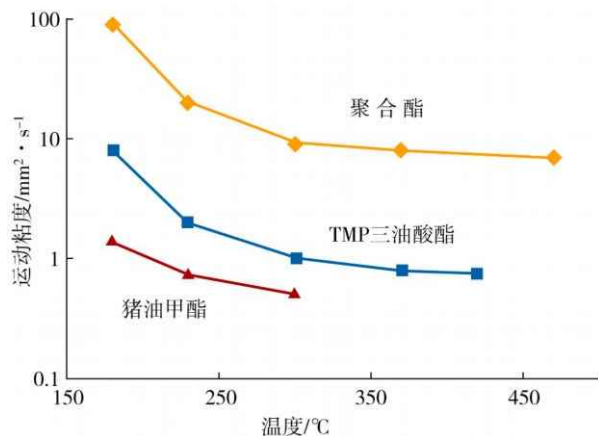


图 6 在不同温度下几种酯类的运动粘度对比

从图 6 可以看出, 在较高的温度条件下, 相对于低分子量的 TMP 三油酸酯和猪油甲酯, 聚合酯依然

能够维持一定的运动粘度。由于聚合酯类是基于季戊四醇制得的高分子酯类,通过一些特殊工艺将低分子季戊四醇脂肪酸酯类聚合形成大分子,所以具有相对较高的粘度指数(VI),可以达到200~260。在达到400~450的降解温度前,聚合酯依然能够保持相对较高的运动粘度,且聚合酯具有较强的极性官能团,对金属的亲合力较强,因此可以提供一定程度的流体润滑性能。这一独特的性能使得聚合酯在金属表面,能够达到与氯化石蜡相同的作用温度(参见图4),这可以从另一个方面解释聚合酯作为氯化石蜡替代品来调配无氯型金属加工液的可能性。

3 结论

(1)借助于MicroTap攻丝扭矩试验机和四球极压以及四球抗磨试验机等手段,考察了含有聚合酯和传统脂肪酸皂和酯类润滑剂、含硫和高碱值磺酸盐等极压剂的乳化型和纯油型两种金属加工液的润滑性能。结果表明:聚合酯可以代替氯化石蜡或低分子量的TMP三油酸酯类应用于铝合金或黑色金属加工;聚合酯和高碱值磺酸盐、含硫极压剂复配使用,具有协同效应,可以起到含硫、氯极压剂复配使

用时相当的润滑效果。

(2)聚合酯具有非常高的分子量,优异的粘温性能和高的热失重温度,其在黑色金属表面的作用温度区间基本涵盖了氯化石蜡的作用范围,从理论上解释了在金属加工液中取代氯化石蜡的机理。

致谢:本论文得到了路博润公司(The Lubrizol Corporation) Derek Phillips, Joe Pumphagen和 Phil Miller等同仁的大力协助,不仅提供相关参考资料,而且在润滑性能评定试验等方面给予了很多帮助;张二水老师帮助审阅了论文,并提出许多宝贵修改意见,在此一并表示衷心感谢!

收稿日期:2009-07-02。

作者简介:洪泾(1969-),男,工程师,1990年毕业于南京大学高分子合成材料专业,从事金属加工液以及添加剂的研发工作12年,目前在上海路博润国际贸易有限公司任工业添加剂技术经理。

世界首批煤制乙二醇投产成功

乙二醇主要用于生产润滑剂、聚酯产品、防冻剂、不饱和聚酯树脂、增塑剂、非离子表面活性剂以及炸药等。目前,全球乙二醇年需求量为2000多万吨,我国的需求量约600多万吨,国内产能仅能满足20%~30%市场需求,缺口400多万吨依赖进口。

2009年3月18日,由中科院福建物质结构研究所、丹化集团以及上海金煤化工新技术有限公司联合研发的“万吨级CO气相催化合成草酸酯和草酸酯催化加氢合成乙二醇成套工艺技术”(简称“煤制乙二醇”),通过了相关权威专家鉴定。2009年12月6日,年产能为20万吨的内蒙古通辽一期“金煤化工”生产车间内,全球第一批用褐煤制成的乙二醇正式下线,标志着我国在世界上率先实现了全套“煤制乙二醇”技术路线和工业化应用,结束了目前世界各国只能采用石油技术路线来生产乙二醇的历史。