

可生物降解润滑剂载荷添加剂的分子设计、合成及构效关系研究

摘要

随着环境保护意识的不断加强,人类把越来越多的注意力集中在赖以生存的自然环境所面临的问题上,为了减少传统润滑剂对环境造成的污染,可生物降解润滑剂的开发研究工作在国内外得到了越来越多的重视。

本文通过分子设计合成了6个系列共21个化合物,其中7个化合物为新化合物,较系统的研究了分子结构中含有不同官能团、不同活性元素的载荷添加剂在可生物降解润滑剂基础油中的摩擦学性能,在此基础上归纳总结了添加剂分子结构与其摩擦磨损性能之间规律性的关系,主要的工作内容和结论如下:

1. 为了改善含氮杂环化合物在菜籽油中的溶解性,合成了苯并三氮唑、苯并咪唑的酰基衍生物,首次考察并比较了引入酰基后含氮杂环化合物在菜籽油中的摩擦学性能。结果表明,苯并三氮唑在菜籽油中具有一定的抗磨作用,但对基础油的减摩、极压性能影响不大;苯并三氮唑和苯并咪唑的酰基衍生物在菜籽油中有良好的溶解性,但是不能起到抗磨减摩作用。
2. 对几类传统添加剂进行了分子结构改造,合成了硫代磷酸酯、磷酸酯、硼酸酯等分子中含有S、P、B等活性元素的添加剂,评价了它们在菜籽油中的抗磨减摩作用,首次较全面地研究了含有活性元素的化合物作为可生物降解润滑剂的载荷添加剂的摩擦学性能和边界润滑机理。
3. 为了得到多功能的、适用于可生物降解润滑剂的添加剂,通过分子设计在含氮杂环基团如苯并三氮唑基团、三嗪环上分别引入硫代磷酸酯、磷酸酯或脲氨酸酯等官能团的衍生物,采用合适的合成技术进行了合成,并考察了含氮杂环衍生物在菜籽油中的摩擦学性能。
4. 硫代磷酸酯及其苯并三氮唑的衍生物均具有良好的极压性能,分子中的烷基链越

短，则抗磨性能越好；而只有在低负荷下，添加剂才具有一定的减摩作用。

5. 磷酸酯及其苯并三氮唑衍生物也表现出了良好的极压性能，且分子中烷基链越短，极压性能越好；两类添加剂均具有良好的抗磨作用，且随着烷基链增长，抗磨能力降低；只有在低负荷下，添加剂才具有一定的减摩作用。
6. 荒氨酸的苯并三氮唑衍生物和三嗪衍生物都具有优异的极压性能，且分子中 S 元素含量降低，极压性能下降；两类化合物不能改善基础油的抗磨能力，且随着烷基链长度增加，钢球磨斑直径增大，即对抗效应增大。
7. 硼酸酯具有一定的极压性能，与 S、P 元素不同的是，硼酸酯在较高负荷下才表现出一定的抗磨减摩作用，且分子中烷基链越长，抗磨减摩性能越差。
8. 在摩擦过程中，添加剂均发生了分解，S、P 元素和金属表面发生化学反应，生成硫酸铁和磷酸铁；N 元素仍以有机氮化合物的形式吸附在金属表面。

关键词：可生物降解润滑剂、载荷添加剂、摩擦学性能、构效关系

Molecule Design, Synthesis and the Relationship between Structure and tribological properties of additives used in Biodegradable Lubricant

Abstract

During the past twenty years, there has been an increasing interest in “environmentally acceptable” lubricants in Europe and North America. Vegetable oils are potential replacements for mineral oil as base stocks for environment friendly lubricants because they have high biodegradability, low toxicity and their resources can be recycled. Meanwhile extensive effort is being made to find suitable additives that can be used in biodegradable lubricants. According to the “Blue Angel Regulation” for such additives, these compounds can’t contain element Cl because of its toxicity; at the same time, element S, P or N can be introduced in additives because they have little toxicity.

This dissertation focuses on the relationship between molecular structure and their tribological properties of additives used in vegetable oil. To study the affections of active elements such as S, P, N and functional groups on tribological properties of additives, six series, 21 kinds of additives have different molecular structure were designed and synthesized, their tribological properties in rapeseed oil were also evaluated, the chemical changes of additives molecular structure after sliding were studied using modern surface analysis instruments.

Based on the experimental results and theory analysis, the relationship between molecular structure and their tribological properties of additives used in biodegradable lubricant were advanced. The major conclusion of this thesis are as follows:

1. To improve the dissolve ability of heterocyclic compounds in rapeseed oil, the acyl derivatives of two typical kinds of heterocyclics, benzotriazole and benzimidazole, were synthesized. The results indicate benzotriazole as an additive increase the antiwear ability of rapeseed oil to some extent but has no effect on the extreme pressure properties, while the derivatives with long chain alkyl decreases the antiwear ability of the base stock though it has better solubility therein.

2. A series of dialkyldithiophosphate esters and a benzotriazole derivative suitable for biodegradable lubricants were synthesized, and the tribological properties of these additives in rapeseed

oil were investigated using four-ball tester. The compounds show good EP properties in rapeseed oil, and the antiwear property increases along with the alkyl chain length decreases. Only under lower applied load, the additives have friction-reducing ability. The additive molecule decomposed during sliding, the active elements such as S, P reacted with metal surface and formed FeSO_4 FePO_4 while other organic compounds containing N is only adsorbed on metal surface.

3. Phosphate esters and their benzotriazole derivatives possess excellent load-carrying capacities and good antiwear properties as additives in rapeseed oil, and the properties increases along with the alkyl chain length decreases. The compounds only show friction-reducing properties under low load (200 N). Tribochemical reactions occurred between the additives and the metal surface during the sliding processes. The phosphate esters were decomposed, and P element reacted with metal surface to produce $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ or FePO_4 .

4. Three S-(1H-benzotriazole-1-yl) methyl N,N-dialkyldithiocarbamates were prepared and evaluated as additives in rapeseed oil. The compounds have excellent load-carrying capacity, but they don't show antiwear and friction-reducing properties. XPS analyses of the worn surface show the evidence of the formation of a protective film containing Fe, N, S, C, and O elements, and suggest the existence of sulphate. S in these compounds reacts with the metal surface and produces a protective film on friction surface, and N element is adsorbed on the lubricating surface only, not reacted with the metal.

5. Three novel triazine derivatives of dialkyldithiocarbamate were synthesized by reaction of N, N-dialkyldithiocarbamates with 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine. The structures were established by elemental analysis, IR, MS and ^1H NMR. The possible mechanism of these reactions is discussed. This kind of compounds shows excellent load-carrying capacity, but don't have antiwear and friction-reducing properties.

6. Boric acid esters improve the load-carrying ability of rapeseed oil at a certain extent. Different from compounds containing S, P elements, boric acid esters have antiwear and friction-reducing abilities under high load.

7. The active elements that compound containing have significantly effect on the tribological properties of additive. S, P and B elements contained in the compound decide the load-carrying capacity

of the additives, and the rank of the influence of three elements is $S > P > B$, N element have no affection. The load-carrying property of the compound containing S, P and B elements increases along with alkyl chain length decreases.

Key Words: Biodegradable Lubricant, Antiwear additive, Tribological property, Molecule design

上海交通大学

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：李久盛

日期：2002年3月15日

上海交通大学

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权上海交通大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

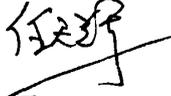
保密 ，在 3 年解密后适用本授权书。

本学位论文属于

不保密 。

(请在以上方框内打“√”)

学位论文作者签名: 

指导教师签名: 

日期: 2002年 3月 15日

日期: 2002年 3月 18日

第一章 绪 论

1.1 可生物降解润滑剂的研究背景

众所周知，性能优良的润滑剂可以减少机械运行时的摩擦和磨损、防止胶合，从而提高机械效率，减少能源消耗，延长机械寿命，所以润滑剂在机械运转时是不可缺少的，在国民经济的各部门中均有广泛的应用^[1]。

润滑剂主要是由两部分组成的：基础油和添加剂。人们所熟悉和大量使用的传统润滑剂，大都是以从石油中提炼的矿物油作为基础油，其主要成分是烃类分子混合物。在某些特殊的使用场合，如液压油、锯链油、舷外二冲程发动机油、开放式齿轮油等开放系统或一次性循环系统，由于运输、泄漏、溅射、自然更换等原因，润滑油会不可避免地直接排放到环境中去，而矿物基润滑油在自然环境中降解能力很差，在环境中积聚起来，对动植物和人类的生存环境造成很大的污染，尤其是在森林、水源、农田、矿山等环境敏感地域^[2-3]。即使是在润滑剂高复原率（ $\geq 60\%$ ）的国家，仍有 4%-10% 润滑剂进入环境。数据统计表明，欧共体每年就有 60 万吨润滑剂进入环境^[3]，德国每年渗入到森林土壤中的链锯用润滑剂就高达 5000 吨^[4]。这不仅对环境造成极大的污染，而且是自然资源的巨大浪费。表 1-1 所示是德国每年进入环境的润滑剂的种类及数量。

表 1-1 进入环境中的润滑剂，德国，1990 年
Table 1-1 Lubrication in Environment, German, 1990

	t/a	%
润滑剂及相关产品	1,044,973	100
回收废品润滑剂	608,269	52
润滑剂消耗	436,704	48
润滑剂流失总量（不含二冲程发动机油）	65,000	
不能燃烧的发动机油	125,000	
工业润滑剂与汽车齿轮油	182,000	
环境中的润滑剂	372,000	36

随着现代工业的迅速发展,近二十年来,人类把越来越多的注意力集中在赖以生存的自然环境所面临的问题上,提出了可持续发展的概念,强调在发展经济技术的同时注重生态与环境效应,科技发展战略不应该单从经济和技术角度出发,同时还应从保护生态环境角度考虑,“绿色工程”已成为将来科技发展的主方向。

为了减少传统润滑剂对环境所造成的污染,不少国家相继制定了有关环境保护的法律^[5],如瑞士就通过立法,禁止超过 7.5 千瓦的舷外二冲程发动机在瑞士湖上使用矿物油润滑剂,可生物降解润滑剂的研究开发正是在这种背景下开始进行的。欧洲对可生物降解润滑剂的使用比较重视,如德国政府在 80 年代初,就制定了有关可生物降解润滑剂的第一个标准——“Blueangel”^[6]环保标志,对一些润滑剂产品提出了可生物降解的性能要求,进一步促进了这类新型润滑剂的研究开发。

1.2 可生物降解润滑剂的定义和发展现状

所谓可生物降解润滑剂,包含了两个涵义,一是其使用性能必须满足机器设备在一定工况条件下对润滑作用的要求;二是润滑油及其耗损产物不应对环境造成危害,或在一定程度上为环境所容许的,即要符合生态效应的要求。按照德国“Blue Angel”对可生物降解润滑剂的定义,生态效应包括以下几个部分:

- 生物降解性 (Biodegradability): 是指物质在较短时间内能被活性有机体通过生化作用分解为简单化合物 CO_2 和 H_2O 的能力;
- 生物积累性 (Bio-accumulation): 是指降解后的物质在生物体内的积累能力;
- 毒性和生态毒性 (Toxicity and Ecotoxicity): 即化学物质对环境(人、动物、细菌、水和植物等)的有害影响;
- 耗损产物 (Exhausted Emissions): 降解后生成的物质不会产生新的污染;
- 可再生性资源 (Renewable Resource): 最好为可再生资源。

欧洲一些国家在 70 年代就开始研究开发可生物降解润滑剂,70 年代末,在欧洲市场上就出现了生物降解润滑油(即环境友好润滑剂),80 年代早期研制出了与环境兼容的舷外二冲程发动机油^[7],它采用合成酯作基础油,其主要性能见表 1-2:

表 1-2 一种合成酯的主要性能
Tab. 1-2 Property of a Kind of Synthetic Ester

	Ester C
Viscosity 100°C (mm ² /s)	13
Viscosity 40°C (mm ² /s)	88
VI-E	146
Pour point (°C)	-25
Flash point COC (°C)	270
Relative density (25/25)	0.92
Biodegradability (%)	95

表 1-3 国外主要可生物降解润滑剂的商品牌号
Tab. 1-3 Some Biodegradable Lubricants in Abroad

产品	生产公司	商品牌号	主要性能
二冲程发动机油	Total	Neptuna	合成润滑油, 粘度指数 142, 40°C 粘度 55mm ² , 倾点 -36°C, 生物降解能力大于 90%, 产品性能超过 TC-W3
液压油	Mobil	Mobil EAL 224H	菜籽油基础油, 粘度指数 216, 40°C 粘度 38mm ² , 生物降解能力大于 90%
	Funchs	Plantohyd 40N	菜籽油基础油, 粘度指数 210, 40°C 粘度 40mm ² , 适用于液压油
链锯油	Funchs	Plantotac	菜籽油基础油, 含有抗氧及改进抗磨性能的生物降解性的添加剂, 粘度指数 228, 400°C 粘度 60mm ²
齿轮油	Cstrol	Careluble GTG	三甘油酯基础油, 粘度指数级别有 150 和 220
润滑脂	Bechem	Biostar LFB	优质高性能酯基润滑脂
金属加工液	Binol	Filium 102	植物油沥青乳液

1986 年, 用于森林开发的生物降解链锯油进入市场, 现在年使用量已达 30,000 吨。1988 年, 生物降解液压油投入使用, 它最初采用价廉的菜籽油作为基础油, 后来逐渐被性能更佳的合成酯替代。

近十年来,可生物降解润滑剂的发展更为迅速,到目前为止,已有大量成熟产品问世,其类型以合成酯、植物油等基础油为主,其主要品种和牌号见表 1-3^[9]。

我国对可生物降解润滑剂的研究起步较晚,目前尚无成熟的产品,也未见相关的研究报导,,仅有数篇对国外可生物降解润滑剂发展状况的综述^[10-12]。但随着我国国民经济的迅速发展,环境保护问题已经越来越受到社会的重视,尤其是近几年来,我国政府相继制订了多部关于环境保护的法律。在这种要求下,国内可生物降解润滑剂的开发研究也提上了日程。

自 1997 年起,本课题组在国家自然科学基金的资助下,对可生物降解润滑剂进行了连续的研究开发,经过近 4 年时间的工作,取得了大量有价值的数据和一些理论结果,无疑将推动我国可生物降解润滑剂的研究开发工作的进展。总结起来,主要是在以下几个方面取得了一些进展:

1. 通过文献调研,对国外绿色润滑剂的研究历史、发展现状、评价标准及方法有了十分详细的了解,为进行国内这一领域的研究打下了坚实的基础;
2. 以菜籽油为对象,对绿色润滑剂的基础油改性进行较为深入的研究,分别采用酸解、酯交换、低聚和环氧化等化学方法对基础油进行结构改造,实验结果表明:酸解反应和低聚反应可以有限地提高菜籽油的氧化稳定性;酯交换反应基本上不能够改善菜籽油的氧化稳定性;环氧化反应可以大幅度提高菜籽油的氧化稳定性,达到了预期的指标;
3. 摩擦学实验的结果表明,环氧化菜籽油都具有优良的摩擦磨损性能,可以作为很有潜在应用价值得可生物降解润滑剂的基础油(表 1-4);

表 1-4 环氧油与几种润滑剂基础油的性能比较

Tab. 1-4 Comparison of tribological properties of several base oils

基础油	极压值 (P_B^* , N)	磨痕直径 (d^{**} , mm)
HP-3 (精制矿物油)	392	0.68
三羟甲基丙烷酯 (C7~C9)	441	0.69
季戊四醇酯 (C5~C8)	392	0.71
癸二酸二-2-乙基己酯	313.6	0.65
环氧油	794	0.712

*四球试验条件: 1500r/min, 室温; **负荷 196N, 30min

4. 利用 PDSC 对不同分子结构的抗氧化剂在菜籽油中的抗氧化效果进行了评价(表 1-5), 并筛选

得到了一些具有良好效果的抗氧化添加剂的配方。另外,根据阿仑尼乌斯公式计算了不同油样氧化反应的活化能(表 1-6),对菜籽油的氧化机理和不同抗氧剂的作用机理进行了初步探讨。

表 1-5 不同温度下各种油样的氧化诱导时间

Tab. 1-5 The inductive time of oil samples under different temperature

温度	菜籽油	VAZ	二胺	苯并三氮唑	2246	四种添加剂
131℃	9.9	7.1	17.5	8.2	>120	130.2
138.6℃	6.6	4.9	11.5	5.6	114.4	76.7
145.2℃	5.0	4.1	8.3	4.4	71.7	47.3
150.3℃	4.2	3.5	6.9	4.0	48.6	35.5

* 氧化诱导时间单位: min

表 1-6 不同油样的氧化反应活化能

Tab 1-6 The active energy of oxide reaction of some oil samples

油样	菜籽油	VAZ	二胺	苯并三氮唑	2246	4 种添加剂
活化能(KJ/mol)	64.44	51.48	69.6	53.97	101.43	97.4

5. 对菜籽油、环氧化菜籽油和加入添加剂的菜籽油、环氧化菜籽油,采用 CEC L-33-A-93 方法进行了生物降解性能的评定(表 1-7)。结果表明,加入所选择的复合抗氧剂,菜籽油和环氧化菜籽油的生物降解率虽略有下降,但仍然高于可生物降解润滑剂所规定的指标。

表 1-7 不同油样的生物降解率*

Tab. 1-7 Biodegradabilities of several oils

试验编号	样品名称及组成	生物降解率
BHF-49	低芥酸菜籽油	98.8
BHF-27	低芥酸菜籽油+复合抗氧剂	93.1
BHF-28	环氧化菜籽油 1+复合抗氧剂	99.4
BHF-47	环氧化菜籽油 2+复合抗氧剂	96.4
BHF-48	环氧化菜籽油 3+复合抗氧剂	88.6

* 生物降解性能的评定委托北京石油化工科学研究院完成

1.2.1. 可生物降解润滑剂的基础油

当前国外对可生物降解润滑剂进行的研究开发工作，主要集中在基础油、添加剂和生物降解性试验方法等三个方面的内容。

一般基础油在润滑剂中约占 95%，所以是影响润滑剂生物降解性能的决定因素。作为可生物降解润滑剂的基础油主要有聚醚、合成酯和天然植物油，它们的理化性能各有特点，(各类基础油的性能对比见表 1-8)^[9]，目前广泛应用的基础油主要是合成酯和植物油。

表 1-8 不同基础油的理化性能(平均值)
Tab. 1-8 Properties of different base stocks (average value)

项 目	矿物油	聚醚	合成酯	植物油
密度(20℃) kg/m ³	880	1100	930	940
粘度指数	100	100-200	120-220	100-250
剪切安定性	好	好	好	好
倾点/℃	-15	-40-20	-60—20	-20-10
低温流动性	好	很好	很好	差
与矿物油混溶性		不溶	好	好
水溶性	不溶	可混溶	不溶	不溶
密封膨胀趋势	轻	收缩	差	差
生物降解率(%)	10-30	11-99	60-100	70-100
氧化安定性	好	好	好	差
水解安定性	好	-	差	差
成污趋势	好	好	一般	差
相对价格	1	2-4	5-20	2-3

1 合成酯^[14, 15]

合成酯作为高性能润滑剂的基础油在航空领域已得到广泛的应用，近年来也被应用于内燃机润滑油领域以弥补矿物油在某些性能上的缺陷。合成酯的热稳定性及低温性能突出，粘度指数高，粘温性能好，挥发性很低，而且具有优良的摩擦学性能，大多数易生物降解，毒性低。

合成酯的生物降解性与其化学结构有很大关系。通常支链和芳环的引入会降低基础油的生物降解性，如邻苯二甲酸酯、1, 2, 4-苯三甲酸酯、1, 2, 4, 5-苯四甲酸酯的生物降解率分别为

38%、6%和 0%，所以用作可生物降解润滑剂的合成酯一般是双酯和多元位阻醇酯。双酯是由二元羧酸，如己二酸、壬二酸、癸二酸等与一元醇，如 2-乙基己醇、异辛醇、壬醇、异癸醇等直接酯化而成，而多元醇酯是由新戊基多元醇，如季戊四醇、三羟甲基丙烷 (TMP)等与长链羧酸(一般 C₆—C₁₃ 或者油酸)酯化而得，其化学结构式如图 1-1 所示。

Randles S. J.^[30]对不同结构的酯类化合物的生物降解性进行了研究，结果见表 1-9。可以看出，由同种酸和不同链长的异构醇反应生成的酯类化合物，生物降解性随支链醇分子量的增加而降低；由不同二元酸和同种醇反应生成的酯，其生物降解性不随酸分子量的增加而变化；在酯类化合物中，引入芳环会降低其生物降解性。总之，线型、非芳环和无支链的短链分子的生物降解性通常较好。

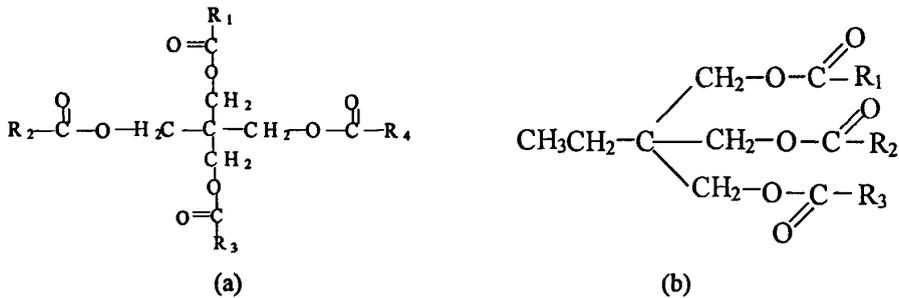


Fig 1-1 Chemical structures of hindered polyols esters

(a) pentaerythritol and (b) trimethylolpropane ester

图 1-1 位阻型多元醇酯的化学结构式 (a) 季戊四醇酯 (b) 三羟甲基丙烷酯

表 1-9 酯类化合物的生物降解率

Tab.1-9 Biodegradability of ester compounds

醇	己二酸	癸二酸	壬二酸	十三烷基二酸	邻苯二甲酸酐	1,2,4-苯三酐
异庚醇	97	96		100	92	17
2-乙基己醇	100	96	99	96	94	14
异壬醇	94	97		53		
异癸醇	84	72	80	93	69	13

合成酯的缺点是水解安定性较差，而且相对价格较高，与天然植物油相比，其相对成本比较高^[16]，这在很大程度上限制了其进一步的推广使用。

2 植物油

早在公元前 1650 年，橄榄油、菜籽油、蓖麻油和棕榈油等植物油已经被用作润滑剂。但是

由于这些天然油脂有氧化安定性差等缺点，导致使用过程中发生腐败和变质，一部分会转化成酸性物质，对金属表面造成腐蚀^[17]。因此，十八世纪到十九世纪的工业革命，使人们开始依赖石油基矿物油或者天然油脂混合物形成的产品来满足对廉价、耐热、抗氧化润滑剂的需求。1920年以来发展起来的汽车工业进一步推动了润滑剂的发展，而石油基润滑剂也得到了更广泛的应用。

近年来由于环保的需求，将植物油用作可生物降解润滑剂的基础油又逐渐引起人们的重视。植物油具有优良的润滑性能，粘度指数高，无毒，易生物降解（生物降解率在90%以上），而且可再生，对环境没有不良影响，价格比合成酯低廉，所以有着很大的应用前景^[18]。现在市场上有许多品牌的可生物降解润滑剂采用植物油作基础油。但它的热氧化稳定性、水解稳定性和低温流动性差是其最大的缺点^[19]。

可用作可生物降解润滑剂基础油的植物油有菜籽油、大豆油、棕榈油、葵花籽油、蓖麻油、花生油等种类，其主要成分是三脂肪酸甘油酯，如图 1-2 所示：

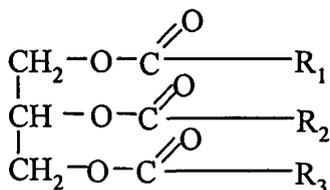


Fig 1-2 Chemical structure of vegetable oil

图 1-2 植物油的化学结构式

构成植物油分子的脂肪酸有油酸、亚油酸、亚麻酸、棕榈酸、硬脂酸以及羟基脂肪酸如蓖麻酸、芥酸等，而且不饱和酸含量越高，其低温流动性就越好，但氧化安定性就越差。一般在植物油中，含有大量的 C=C 不饱和键(碘值一般在 100 以上)，所以在植物油分子中存在大量活泼的烯丙基位，而氧化的机理一般是自由基反应机理，这正是其氧化安定性差的主要原因，尤其是含二个和三个双键的亚油酸和亚麻酸的成分，在氧化初期就被迅速氧化，同时对以后的氧化反应起到一个引发作用。

通过对植物油的化学改性可以提高其某些方面的性能，如氧化稳定性、粘度等，但要使植物油在做润滑剂基础油时的各方面性能趋向完善，就需要加入具有不同作用的各种添加剂来实现。不同植物油的组成结构和性质列于表 1-10 和 1-11。

表 1-10 植物油的组成结构
Tab.1-10 The composition of vegetable oils

植物油	含油量 /%	粘度、 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$		粘度指数	油酸/%	亚油酸/%	亚麻酸/%
		40℃	100℃				
棉籽油	14~15	24	-	-	22~35	10~52	痕量
椰子油	60~70	27	5	132			
亚麻油	32~43	24	6	207	20~26	14~20	51~54
玉米油	3~6	30	6	162	26~40	40~55	<1
橄榄油	38~49	34	6	123	64~86	4~5	<1
棕榈油	35~40	37	7	171	38~41	8~12	痕量
菜籽油	35~40	35	8	210	59~60	19~20	7~8
蓖麻油	50~60	23.2	17	72	2~3	3~5	-
豆油	18~20	27.5	6	175	22~31	49~55	6~11
葵花油	42~63	28	7	188	14~35	30~75	<0.1

表 1-11 主要植物油的性质及消耗
Tab.1-11 The properties and consumption of vegetable oils

种类	稳定性	碘值 $/\text{gI} \cdot (100\text{g})^{-1}$	浊点/℃	全世界消耗量/ 10^6t
可可油	顺	10	25	3
棕榈油		60	30	15
橄榄油	序	90	0~10	-
花生油		90	25	-
菜籽油	降	120	0~10	10
大豆油		130	0~10	19
葵花籽油	低	140	-5~5	8
亚麻油		190	-10	-

1.2.2. 可生物降解润滑剂的添加剂

为了使润滑油能够满足实际工况的需要，就要添加各类添加剂。由于可生物降解润滑剂的基础油和传统的矿物油在化学结构上有很大的区别，以及要考虑到环境保护的问题，所以传统使用的润滑油添加剂绝大部分不能直接用于可生物降解润滑剂^[20]。具体来说，主要有以下几个因素：

- 传统的润滑油添加剂都是针对矿物基油而设计的，而可生物降解润滑剂一般采用生物降解性

比较好的酯类结构的基础油，它与烃类结构的矿物油在化学结构、物理性质方面存在很大的不同，所以在添加剂的响应性上会有很大的差异，而且作用机理也有所不同；

- 可生物降解润滑剂要求添加剂具有低毒性、低污染，可生物降解的特点，而传统的添加剂分子设计主要从满足润滑油的使用性能的角度出发，很少考虑到环保和健康的因素；
- 添加剂的加入对基础油本身的生物降解性能会有所影响，尤其有些添加剂会对基础油降解过程中的活性微生物或酶有危害作用，从而影响基础油的生物降解率。

基于以上几条原因，可以看出对适用于可生物降解润滑剂的添加剂的研究是可生物降解润滑剂课题中一个必不可少的组成部分，而这一工作在世界范围内还刚刚起步。德国的“Blue Angel”标准对可生物降解润滑剂的添加剂作了以下规定^[21]：

- 无致癌物、无致基因诱变、畸变物。
- 不含氯和亚硝酸盐。
- 不含金属。（除了钙）
- 最大允许使用 7%的具有潜在可生物降解性的添加剂。（生物降解率>20%，OECD302B 法）
- 除了以上 7%的添加剂，还可添加 2%不可生物降解的添加剂，但必须是低毒性的。
- 对可完全生物降解的添加剂的使用无限制。（根据 OECD301A-E）

目前国外对可生物降解润滑剂添加剂的研究，主要集中在抗氧化剂、防锈剂和极压抗磨剂这几个方面。研究表明，只有很少一部分的传统添加剂适用于可生物降解润滑剂，一般含有过渡金属元素的添加剂和某些影响微生物活动和营养成分的清静分散剂会降低润滑剂的可生物降解性，而含氮和磷元素的添加剂因为能提供有利于微生物的成长的营养成分，可提高润滑剂的生物降解性^[22]。

表 1-12 所示是一些现在使用的生物降解液压油、润滑脂所用添加剂类型^[23]。

从文献中可以知道^[24]，抗氧剂的选择对可生物降解润滑剂来讲是最为重要的，尤其对于植物油。这是因为基础油本身含有大量的双键结构，容易被氧化，而且容易水解生成酸性物质，对氧化过程有催化作用。

现有的研究表明，在较低温度下，酚型抗氧剂比胺型的感受性要好，而胺型抗氧剂在高温下抗氧效果较为突出，但是胺型抗氧剂有一定的毒性，而且色泽比较深^[25]。

同时,还应当重视抗氧助剂的协同效应,大量研究发现,乙二胺四乙酸部分碱金属盐、含卤羧酸碱金属盐、有机酸的碱金属盐、酚和磺酸的碱金属盐以及乙酰丙酮碱金属盐等多种碱金属盐与苯基- α -萘胺、二异辛基二苯胺等有良好的协同效应;有机胺可以提高酯类油的水解安定性,从而改善其氧化安定性^[26]。

表 1-12 可生物降解润滑剂使用的添加剂类型
Tab. 1-12 The types of additives used in biodegradable lubricants

添加剂种类	主要的代表化合物
抗氧化剂	胺型; 酚型 (如 BHT); 维生素 E
抗磨/极压剂	硫化脂肪
抗腐蚀剂	胺类; 咪唑啉; 间二氮杂环戊烯; 三唑
消泡剂	硅酮; 硅氧烷; 丙烯酸脂
增粘剂	聚丙烯酸酯; 聚异丁烯; 天然树脂/聚合物

在抗氧化剂的筛选研究中还可以选择一些天然抗氧化剂,如从绿茶、生姜、大蒜等中提取的茶多酚、维生素 E、单宁等物质,天然抗氧化剂具有无毒、高效、生态效应好、来源丰富等优点,在食用油中已被广泛应用,但其缺点是有效使用温度低,而且油溶性有待提高^[27-29]。

对防锈剂来说,由于植物油和合成酯易水解生成酸性物质,同样由于竞争吸附的原因,要达到良好的效果,必须增加防锈剂的用量^[30]。

极压抗磨剂的研究,主要集中在硫化脂肪类的添加剂,这类添加剂在实际应用中得到了不错的效果。但是由于植物油或合成酯的酯类结构具有比较强的极性,与添加剂在摩擦表面形成竞争吸附,所以相对添加的浓度要比较大^[31-33]。而对于其他类型的极压抗磨剂,现在的研究还很不深入,仅有少量文献对个别化合物的摩擦学性能和机理进行了考察。

表 1-13 列出的,是目前在可生物降解润滑剂中得到应用的几类添加剂的常见品种及其水污染等级和生物降解性^[34]。

表 1-13 各类常用添加剂的水污染等级和生物降解率

Table 1-13 Water pollution class and biodegradability of conventional additives

Additive Type	Class of Substance	WPC*	Label	Biodegradation	Test Method
Extreme Pressure/Antiwear (EP/AW)	Sulfurized Fatty Material	0(tested)	No	>80%	CEC-L33-T82
	10%S	0(tested)			
	18%S				
Corrosion Protection (Steel & Yellow Metal)	Ca-Dialkylbenzene Sulfonate	1	No	Ca. 60%	CEC-L33-T82
	Ashless Sulfonate	1	No	Ca. 50%	CEC-L33-T82
	Ashless Sulfonate	1	No	>80%	CEC-L33-T82
	Succinic Acid Derivative	1	No	n.e.**	-
	DMTD-Derivative	1	Xn	Ca. 70%	mod. Zahn-weller (OECD 302B)
	Toluenetriazole				
Antiwear/Corrosion Protection	Phosphoric Acid Partial Ester	2	Xi	n.e.	-
Antioxidants	BHT	1	No	17% after 28 days	MITI II
	Phenolic AO(dimer)	1	No	24% after 35 days	n.e. MITI
	Alkylated Diphenyl Amine	1	No	n.e.	(OECD 301D)
Hydraulic Package	Oil Package(AW/AO/CI)	2	No	39%	CEC-L82-T82 (OECD 302B)
		2	Xn	n.e.	n.e.

*WPC = Water Pollution Class

**n.e. = not evaluated

1.3 可生物降解润滑剂载荷添加剂的研究现状

从目前的文献来看,除硫化脂肪外,对于其他类型载荷添加剂在可生物降解润滑剂中的摩擦学性能,研究工作进行的还很不系统,有关的文献报道很少。如对分子中含有 S、P、N 等活性元素以及其他官能团的添加剂,只有少量的文献对个别添加剂的性能进行了考察。特别是对于添加剂分子结构与其摩擦学性能之间的相互关系,更是缺乏深入的了解。

1.3.1 载荷添加剂的定义、分类

润滑油的基本功能,就是减少机械的摩擦和磨损,防止因为摩擦生热而导致的胶合。为了提高其润滑性能,除了改善基础油的各种理化性质外,更为重要的是向基础油中加入不同类型的添加剂。所谓的“载荷添加剂”,就是可以达到降低摩擦系数,减少磨损的化学物质^[35]。

载荷添加剂从其功能上来分,习惯上分为油性添加剂、抗磨添加剂和极压添加剂三大类,这种分法实际上是按照它们所能起作用的工作条件为标准的^[36]。

油性和粘度一样,是润滑油的重要性质,它所指的是润滑油中化合物极性的强弱。在低负荷下,这些极性化合物可以通过物理作用牢固地吸附在摩擦表面,形成一层油膜,从而起到降低摩擦系数、减少机械磨损的作用。这种利用物理吸附作用达到润滑效果的添加剂就称为“油性添加剂”。

在中等负荷及速度条件下,摩擦表面因大量放热而温度可以高达 150℃,这就使得摩擦表面吸附的油性剂发生脱附,进而失去减摩抗磨的作用。所以,在这种工作条件下,要使用那些在较高温度下能与新生金属表面作用生成化学吸附膜的表面活性物质,才能起到防止摩擦表面胶合的作用,这样的化学物质就是“抗磨添加剂”(Antiwear additive)。

当机械运转的工况条件进一步苛刻,如在低速高负荷或高速冲击的摩擦条件下,即所谓极压工况下,抗磨添加剂也会失去润滑效用。这时,就需要在润滑油中加入可以与摩擦表面的金属发生化学反应,能够生成剪切力和熔点都比金属低的化合物,从而构成极压固体润滑膜,起到防止胶合的作用,这类化合物就是所谓“极压添加剂”(Extreme pressure additive)。

1.3.2 传统载荷添加剂的研究概况

从文献来看,对传统矿物油基润滑油载荷添加剂的研究,主要集中在抗磨剂和极压剂的工作。按照作用机理的不同,大致可以分为两大类:活性和非活性添加剂。活性添加剂主要是指分子结构中含有硫、磷、氮等活性元素,可以与金属表面发生化学反应形成保护膜的化合物;非活性添加剂主要是通过自身或其分解产物在摩擦表面形成保护膜的添加剂,如硼化合物、硅化合物、铝化合物等。

下面对一些典型的抗磨极压添加剂做简单的介绍。

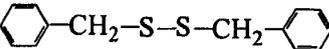
1、有机硫化物

这类添加剂国外称为“含硫承载添加剂”,主要用作极压剂或油性剂,当然,有的也具备抗磨作用。就其种类而言,主要包括硫化动植物油、硫化烃、硫代酯、多硫化物等^[37-42](见表 1-14)。含硫化合物在一定温度下,就会发生分解,生成的活性硫再和铁反应形成保护膜。一般来说,分子中硫的含量越高,就越易分解,与金属的反应也就越容易,而单硫化物对热不敏感,很难分解,所以不宜作为极压添加剂。

1970 年底禁止捕鲸以前,国内外大量使用硫化鲸鱼油作为油性剂。鲸鱼油经过磺化、氧化、硫化、硫氯化而制成各种工业用途的润滑剂和极压剂、油性剂,具有优异的润滑性能,曾被广泛地用于自动传动液、金属加工液、工业齿轮油和各种液压油等油品中。禁止捕鲸后,各国大力发展硫化鲸鱼油的代替品。国内研制了硫化烯烃(T405),也生产了硫化棉籽油(T404)。国外也发展了各种硫化酯、硫化动植物油用于齿轮油、液压油、导轨油、金属加工液、润滑脂等。

硫剂的化学结构,对其极压抗磨性有很大的影响。Mortier R. M 等人^[43]首先用四球机研究了硫醚和二硫醚的极压性,发现二硫醚的性能优于对应的硫醚,二苻二硫和二叔丁基二硫的极压性优于其它的硫醚、二硫醚。单从化学结构的角度,虽然也能对这些现象作出简单的解释,但是,有些深层次的问题,只有研究表面反应和表面膜,才能做深入的探讨。

表 1-14 典型含硫极压剂和油性剂
Table 1-14 Many typical S-containing AW/EP additives

种 类	实 例
硫化动植物油	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{S}_2}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_x\text{CO}-\text{OR}$ 硫化鲸鱼油: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_x\text{CO}-\text{OR}$ 硫化棉籽油 (T404), 硫化猪油, 硫化松节油
硫化烃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \qquad \text{S} \end{array}$ 硫化异丁烯: 硫化三聚异丁烯, 烷基硫化烃
硫代酯	黄原酸乙二醇酯: $\text{RO}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$
多硫化物	二苳二硫:  二乙醇基二硫醚, 有机多硫化物
磺酸盐	磺酸钙: Lubrizol 公司的 LZ5283 磺酸钠: Lubrizol 公司的 LZ5318

2、有机磷化物

含磷添加剂常用作抗磨剂, 当然, 抗磨、极压和减摩性是互相关联的, 作为抗磨添加剂也需要有一定的承载能力, 也就是有一定的极压性。一般而言, 含磷剂的极压性不如含硫添加剂, 但磷对于钢质摩擦副有良好的抗磨作用。

按照化学结构, 含磷载荷添加剂可以分为亚磷酸酯、磷酸酯、硫代磷酸酯、硫代磷酸金属盐、磷酸酯或硫代磷酸酯的含氮衍生物等^[44] (见表 1-15)。

国外从 30 年代就开始研究含磷载荷添加剂, 积累了大量的数据^[45]。但是从文献来看, 系统性的研究报道并不多, 这主要是因为不同研究者采用的实验条件和方法大不相同, 导致不同的文献经常有矛盾的结果。如韦淡平等人^[46]用梯姆肯试验机考察了磷酸酯抗擦伤性能, 发现芳基磷酸酯的抗擦伤性能优于烷基磷酸酯, 但是四球机试验的数据^[47]却说明烷基磷酸酯的极压性比芳基磷酸酯更好。

表 1-15 含磷载荷添加剂的种类
Table 1-15 Examples of P-containing AW/EP additives

种类	分类	实 例
磷酸酯	芳基磷酸酯	磷酸三甲酚酯 (TCP), 磷酸三苯酯
	烷基磷酸酯	磷酸三乙酯, 磷酸十二烷基酯
	酸性磷酸酯	二月桂基磷酸酯
	其它	二烷基酰氧基烷基磷酸酯
亚磷酸酯		亚磷酸二正丁酯, 二月桂基亚磷酸酯
硫代磷酸酯		硫代磷酸三苯酯
氯代磷酸酯		三氯乙基磷酸酯
		二烷基二硫代磷酸锌 (ZDDP)
硫代磷酸金属盐		$\left(\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \\ \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{S} \end{array} \right) \text{-Zn}$
磷酸酯、硫代磷酸酯 或硫磷酸的含氮衍 生物	磷酸胺盐	十二烷基芳基酸性磷酸酯十八胺盐
	磷酰胺	二正丁基磷酰胺
	硫代磷酰胺	二癸基硫代磷酰乙二胺
	硫磷酸-甲醛-脂肪胺 缩合物	T305
膦酸、次膦酸的含氮 衍生物	膦酸、次膦酸胺盐	$\text{R}_m\text{-P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{c} \text{R}' \\ \text{R}'' \end{array} \quad m+n=3$

在含磷载荷添加剂中, 二烷基二硫代磷酸金属盐 (MDDP) 是一类性能极为突出的添加剂。由于分子中同时含有磷、硫元素, 几乎所有的 MDDP 都具有优异的抗氧化性能和极压抗磨性能, 围绕这一类添加剂所进行的研究工作, 也是目前最深入的。

多数的研究者认为^[48-53], ZDDP 的抗磨性能是由于在摩擦表面生成了覆盖层, 元素分析证明摩擦表面 Zn、S、P 的含量比例与原来添加剂中大不相同, 说明 ZDDP 在润滑过程中发生了解。对于 ZDDP 的热 (或氧化) 分解, 已有文献证明^[54-55]其分解产物主要有二硫代磷酸酯 (盐)。而最重要也是了解最少的, 是关于 ZDDP 的分解产物在摩擦表面反应或吸附而成膜的过程。有文献报道^[47-49], ZDDP 在某些情况下, 可以在摩擦表面生成几十到几百纳米厚度的润滑膜, 其中主要

由聚合物或胶状物组成。

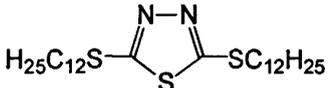
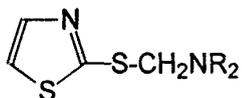
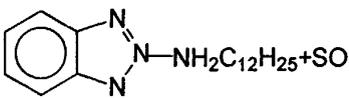
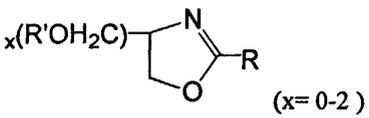
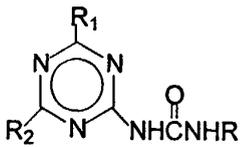
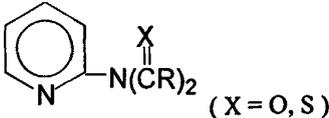
3、含氮化合物

对于含氮化合物在润滑油中的作用，最初主要作为腐蚀抑制剂、分散剂和抗氧化剂等。如含氮杂环化合物苯并三氮唑及其衍生物，由于可以与金属铜生成苯三唑铜盐，从而在氧化亚铜的表面上形成覆盖膜，保护金属不受腐蚀^[56]。随后的研究发现，许多含氮/硫的化合物具有抗磨承载能力，如苯并三氮唑衍生物、烷基硫甲基苯并三氮唑、1,3,4-噻二唑等^[57,58]。

近 10 年来，国内外学者相继合成了很多在同一分子中具有致密结构的含氮杂环官能团与含极压抗磨活性元素的基团相结合的杂环衍生物，对它们的摩擦磨损性能和抗氧化、防腐蚀性能进行了研究，还对其极压抗磨减摩作用机理进行了探索。表 1-16 列出了一些典型含氮杂环化合物的结构及其所具有的摩擦学性能。

表 1-16 几类含氮杂环化合物的结构和性能

Tab. 1-16 Structure and properties of several kinds of N-containing Heterocyclic compounds

Molecular structure of additives	Main tribological properties
 $\text{H}_{25}\text{C}_{12}\text{S}-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_3-\text{SC}_{12}\text{H}_{25}$	Extreme pressure, antiwear
 $\text{C}_4\text{H}_3\text{NS}-\text{CH}_2\text{NR}_2$	Extreme pressure, antiwear
 $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3-\text{NH}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}+\text{SO}$	Antiwear, Antifriction
 $x(\text{R}'\text{OH}_2\text{C})-\text{C}_3\text{H}_3\text{NO}-\text{R}$ <p style="text-align: center;">(x= 0-2)</p>	Antifriction, Antiwear
 $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3-\text{R}_1-\text{R}_2-\text{NHCNHR}$	Antiwear
 $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{N}(\text{CR})_2$ <p style="text-align: center;">(X = O, S)</p>	Antiwear, anticorrosion

Angle”的标准，其中绝大部分不适用于可生物降解润滑剂，所以不再进行讨论。

1.3.3 可生物降解润滑剂载荷添加剂的研究现状

植物油和合成酯本身所具有的极性，使之比较容易在金属表面发生吸附，形成保护膜，因而有优异的润滑性能，而且具有相当强的溶解能力，能够清除摩擦表面的污物和磨屑，起到清净作用^[61]。所以一般情况下，对载荷添加剂的要求不是很高，只是在某些特殊工况下才需要添加性能更高的极压抗磨剂。但是从另一方面讲，基础油的极性又会导致其与添加剂之间在金属表面的竞争性吸附和反应^[63]，有时候为了达到同样的效果，就不得不加入更大浓度的添加剂。

对于可生物降解润滑剂基础油（主要为植物油）的摩擦学性能，国外的研究者从上世纪 70 年代就开始了研究，积累了不少的数据。但是从所查到的文献来看，可以用作系统比较的数据并不多，而且有些结论甚至是矛盾的。这主要是由于不同的研究者出于各自的目的，而采用的实验条件和实验方法有所不同。另外，植物油的化学组成十分复杂，也是造成这一现象的原因。

Steven 等人^[64]在四球机上考察了几种植物油脂的抗疲劳、抗磨、极压等摩擦学性能，并与矿物油进行了比较。结果证明经过硫化处理的植物油具有比矿物油更好的抗疲劳能力和优异的极压性，而植物油本身的极压性能并不优于矿物油，而且它们的抗磨能力普遍不好。油脂的抗疲劳能力，与其粘度并没有明显的因果关系，而是由分子结构中脂肪酸的化学组成所决定的^[65-67]。

Achim 等人利用四球机对几种含硫载荷添加剂在矿物油、Canola 油和合成酯 TMP（三羟甲基丙烷酯）中的抗磨减摩作用进行了研究^[68]。实验结果表明，对于矿物油和饱和的 TMP，磨斑随添加剂分子中活性硫含量的增大而变大；而对植物油和不饱和 TMP，添加剂分子中活性硫的含量越高，磨斑越小。另外，这类添加剂对于提高植物油和不饱和 TMP 的 OK 值也有一定的作用。

从文献报道来看，目前对于可生物降解润滑剂载荷添加剂的研究，主要集中在经过硫化处理的天然化合物上面^[62]，如硫化动植物油脂。这类添加剂的分子中，硫的含量一般在 15~12%左右，与石油磺酸钙配伍使用，可以达到很好的效果。

除了含硫添加剂外，Choi A. S^[69]对两种含磷的抗磨添加剂 TCP 和 DBP 在植物油中的效果进行了比较（分子结构见图 1-3）。四球机实验的数据表明，与传统抗磨添加剂 TCP 相比，在高速高温的条件下，DBP 表现出优异的抗磨性能。另外，DSC 热分解试验证明 DBP 还可以起到清除氢自由基，提高油脂热稳定性的作用。

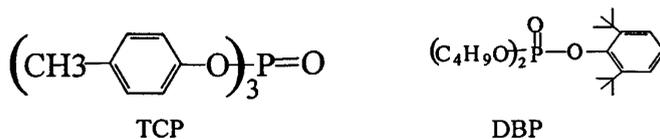


Fig 1-3 Chemical structure of two P-containing antiwear additives

图 1-3 两种含磷抗磨添加剂的分子结构

对植物油而言，载荷添加剂主要通过物理吸附、化学吸附、化学反应三种方式，在摩擦表面形成一层保护膜，而膜的强度和厚度就决定了抗磨减摩的效果^[70~72]。

总体来说，因为目前可生物降解润滑剂主要还是用作液压油、二冲程发动机油、开放式润滑剂、链锯油等，工作条件不是非常苛刻，对其摩擦学性能的要求也就不是很高。在这种情况下，采用硫化脂肪作为载荷添加剂，完全可以达到令人满意的润滑效果。

但是从可生物降解润滑剂的长期发展来看，为了扩大其应用范围，以求在更多的工况下取代传统的矿物油基润滑剂，更好地保护环境，就需要研究开发性能更好、能够满足更为苛刻的工作条件的载荷添加剂，这也正是本文研究的目的所在。

1.4 本文的研究思路和主要内容

在文献调研和理论分析的基础上，结合国内可生物降解润滑剂研究工作的现状，确定以适用于可生物降解润滑剂的极压抗磨添加剂分子设计及其合成、添加剂的构效关系和摩擦学机理为本文的主要研究内容。本工作的研究思路：

- 1、按照可生物降解润滑剂对添加剂的要求，进行添加剂分子结构的设计、合成；
- 2、对所合成的载荷添加剂在可生物降解润滑剂基础油中的摩擦学性能进行考察；
- 3、研究可生物降解润滑剂的载荷添加剂在摩擦过程中的边界润滑作用机理。
- 4、总结载荷添加剂分子结构及其摩擦学性能之间的规律性关系。

在论文的实验工作中，设计并合成了 6 大类共计 21 个化合物，其中有未见文献报道的新化合物 7 个。以菜籽油为基础油，首次全面考察了这些化合物的摩擦磨损性能，并利用现代表面分析手段如 XPS、SEM 对金属磨损表面进行了分析，研究了分子结构中含有不同官能团、不同活性元素的载荷添加剂的边界润滑机理，并在此基础上，第一次总结了可生物降解润滑剂中载荷添加剂的分子结构与其摩擦学性能之间关系的规律或理论，为今后开发这类添加剂积累大量实验数据，并提供了一定的理论依据。

参 考 文 献

- 1、颜志光, 杨正宇. 合成润滑剂. 中国石化出版社. 1996:1~2
- 2、赵兴中. 国外生物降解润滑剂的现状及发展趋势, *润滑油*, 1994(1):24~26
- 3、By Marc Jackson, Environmentally Compatible Lubricants:Focusing on the Long-term, NLGI, 1993(9):233~239
- 4、Kuhrt W. and Wang T. H., Environmentally Acceptable Lubricants and Legislation, Deutsches Schmierstoff-Forum, Frankfurt, 1990
- 5、Randels S. J., and Wright M., Environmentally Considerate Ester Lubricants For the Automotive and Engineering Industries, *Jour. Synth. Lub*, 1992, 9(2):145~161
- 6、Marc Jackson, Environmentally Compatible Lubricants:Focusing on the Long-term, NLGI, 1993(9):233~239
- 7、Van der Waud G, and Kenbeek D., Testing, Application, and Future Development of Environmentally Friendly Ester Base Fluids, *Jour. Synth. Lub.*, 1993, 10(1):67~83
- 8、RAL-UZ (umwelt zeichnen) 48:Readily Biodegradable Chain Lubricants for Chainsaws
- 9、黄文轩, 环境兼容润滑剂的综述, *润滑油*, 1997, 12(4): 1~8
- 10、李荡, 生物降解性润滑剂基础液的种类与应用, *合成润滑材料*, 1997(2):28~32
- 11、李芬芳, 董浚修, “绿色”润滑剂—21世纪润滑剂的发展趋势, *合成润滑材料*, 1997(4):18~22
- 12、王大璞, 乌学东, 张信刚等. 可生物降解润滑剂的发展概况. *摩擦学学报*. 1999, 19(2):181~186
- 13、Caylord N. G. Polyethers. New York, Interscience Publishers, 1963
- 14、王汝霖. 润滑剂摩擦化学. 中国石化出版社. 1994:390~404
- 15、Gunderson and Hart. Synthetic Lubricants. Reinhold Publishing Co. 1962
- 16、李荡, 生物降解性润滑剂基础液的种类与应用, *合成润滑材料*, 1997(2):28~32
- 17、Huseyin Topallar, Yuksel Bayrak, and Mehmet Iscan, A Linetic Study on Autoxidation of Sunflowerseed Oil, *JAACS*, 1997, 74(10):1323-1327
- 18、Jorsmo M. Vegetable oils as a base for lubricant. 9th Int Coll Ecological and Economical Aspects of Tribology, 1991:1~9
- 19、Stere O O. Tribological properties of some vegetable oils and fats. *Lubr Eng.*, 1989,

- 45(11):685~690
- 20、Ingo R., Achim F. A new additives for the hydralytic and oxidative stabilization of ester based lubricants and greases. NLGI Spokesman, 1997, 61(3):10~16
 - 21、Fessenbecker A, Rohrs I. and Pegnoglou R. Additives for environmentally acceptable lubricants. NLGI Spokesman, 1996, 60(6):9~25
 - 22、Kroff J, Fessenbecker A. Additives for biodegradable lubricants. NLGI Spokesman, 1993, 57(3):107~112
 - 23、Stempfel E. M. Practical experience with highly biodegradable lubricants, especially hydraulic oils and lubricating greases. NLGI Spokesman, 1998, 62(1):8~23
 - 24、Shun Wada, Chiaki K. Influence of unsaturated fatty acid esterified glycerol on the oxidation rate of triglyceride. JAOCS, 1983, 60(6):1105~1109
 - 25、Kroff J, Fessenbecker A. Additives for biodegradable lubricants. NLGI, 59th Meeting, Oct. 1992
 - 26、黄文轩, 韩长宁. 润滑油与燃料添加剂手册. 中国石化出版社. 1994:30~33
 - 27、Karen J. D., and Pameld J. W., Extraction and Identification of Antioxidants in Oats, JAOCS, 1991, 68(6):365-370
 - 28、王洪新, 邵云天, 陈志华, 茶多酚对精炼菜籽油的抗氧化作用, 中国油脂, 1994, 19 (5): 36-38
 - 29、Pin-Der Duh, Dong-Bor Yen, Extraction and Identification of a Antioxidation Component from Peanut Hulls, JAOCS, 1992, 69(8):814-818
 - 30、Randels S.J. Wright M. Environmentally considerate ester lubricants for the automotive and engineering industries. Synt. Lubr., 1992, 9(2):145~161
 - 31、Stere O. O. Tribological properties of some vegetable oils and fats. Lub. Eng., 1989, 45(11):685~690
 - 32、Stempfel E. M. and Schmid L. A. Biodegradable lubricating greases. NLGI Spokesman, 1991, 55(2):313~321
 - 33、Lal K. and Carrick V. Performance testing of lubricants based on high oleic vegetable oils. 9th Int Coll Ecological and Economical Aspects of Tribology, 1991, 2(9):1~14
 - 34、Fessenbecker A, Rohrs I. and Pegnoglou R. Additives for environmentally acceptable lubricants.

- NLGI Spokesman, 1996, 60(6):9~25
- 35、櫻井俊男. 石油制品添加剂. 石油出版社, 1980
 - 36、张景河. 现代润滑油与燃料油添加剂. 中国石化出版社, 1991
 - 37、Raney M. W. Lubricant additives. Noyes Data Co., 1978:165~202
 - 38、Soul D. M. Lubricant additives, their application, performance, and limitations. Tribology Series 8, Industrial Tribology, Elsevier, P: 242
 - 39、O'Brien J.A. Lubricating oil additives. CRC Handbook of lubrication (Theory and Practice of Tribology), II:301
 - 40、Kajdas. Additives for metalworking lubricants-A review. 6th Int Colloq on Industrial Lubricants. West Germany. 1988
 - 41、Obolentsev R. D. Suffo-organic compounds in oil of USSR. Proc. of seventh world petroleum congress. Elsevier, 1967, 9:109
 - 42、黄文轩, 韩长宁. 润滑油与燃料添加剂手册. 中国石化出版社. 1994
 - 43、Mortier R. M. and Orszulik S. T. Chemistry and technology of lubricants. Blackie, Glasgow and VCH, New York, 1992:62~281
 - 44、王汝霖. 润滑剂摩擦化学. 中国石化出版社. 1994:214~215
 - 45、世界精细化工手册, 化工部情报所, P749
 - 46、Wei Danpin, Tribochemistry of load carrying additives. The proc. of C-MRS int. 1990, 5:527~536
 - 47、Barber R. I. The preparation of some phosphorus compounds and their composition as load-carrying additives by the four-ball machine. ASLE Preprint 75-LC-2D-1
 - 48、Loeser E.H., Wiquist R. C. and Twiss S. B. Cam and taper lubrication IV radioactive study of sulfur in the E.P film. ASLE Trans., 1959, 2:199~207
 - 49、Bennett P. A. and Kabel R. H. The antiscuff performance of metal organodithiophosphate additives. Lubr. Eng. 1963, 19:365~370
 - 50、Rounds F. G. Some factors affecting the composition of three commercial Zinc organodithiophosphates. ASLE Trans., 1975, 18(2):79~89
 - 51、Barcroft F. T., Bird R. J. etc. The mechanism of action of zinc thiophosphates as extreme pressure agents. Wear, 1982, 77:355~384

- 52、Watkins R. C., The antiwear mechanism of ZDP's, part II. *Tribol. Int'l*, 1982, 15(1):13~15
- 53、Fred R., Contribution of phosphorus to the antiwear performance of zinc dialkyldithiophosphates. *ASLE Trans.*, 1984, 28(4):475~485
- 54、Jones R. B. and Coy R. C., The chemistry of the thermal degradation of zinc dialkyldithiophosphate additives. *ASLE Trans.*, 1981, 24(1):91~97
- 55、Spreding H., Watkins R. C. The antiwear mechanism of ZDDP's. *Tribology Int'l*, 1982, 15(1):9~12
- 56、黄文轩, 韩长宁. 润滑油与燃料添加剂手册. 中国石化出版社. 1994:31~32
- 57、任天辉, 薛群基, 含氮杂环化合物及其衍生物用作多功能润滑油添加剂的研究发展现状. *摩擦学学报*, 1994, 14: 370~381
- 58、T. Ren, Q. Xue, H. Wang, A study of the tribological properties of S-(1H-benzotriazol-1-yl)-methyl,O,O'-dialkyldithiophosphats as additives in liquid paraffin. *Wear*, 1994, 173: 167~170
- 59、James F. C. etc., USP 2975134 (1961)
- 60、Horodysky A. G. etc., USP 4410438 (1983)
- 61、Rebecca L. G., Rogere E. M., etc. Biodegradable lubricants. *Lubr. Engi.*, 1998, 1:10~17
- 62、Theo Mang, Environmentally harmless lubricants. *NLGI Spokesman*, 1993, 57(6):9~15
- 63、Stempfel E. M. Practical experience with highly biodegradable lubricants, especially hydraulic oils and lubricating greases. *NLGI Spokesman*, 1998, 62(1):8~23
- 64、Steven Odi-Owei, Tribological properties of some vegetable oils and fats. *Lubr. Engi.*, 1989, 11:685~690
- 65、Gisser H., Messina J., Jojoba oil as a sperm oil substitute. *Wear*, 1975, 34:53~63
- 66、Scott D., Study of the effect of lubricants on pitting failure of balls. *Proc. Conf. Lubrication and wear*, 1957:465~468
- 67、Sakural T., Role of chemistry in the lubrication of concentrated contacts. *ASME Trans.*, 1981, 103:473~485
- 68、Fessenbecker A, Rohrs I. and Pegnoglou R. Additives for environmentally acceptable lubricants. *NLGI Spokesman*, 1996, 60(6):9~25
- 69、Choi A. S., Ahn B. G., etc. Tribological behavior of some antiwear additives in vegetable oils. *Trib. Int'l*, 1997, 30(9):677~683

第二章 含氮杂环化合物及其衍生物在菜籽油中的摩擦学性能

含 N 杂环化合物由于具有紧凑的结构和良好的热稳定性,且 N 元素的电负性高、原子半径小,当作为抗磨添加剂吸附于金属表面时,其分子之间易形成氢键,使横向引力增强,从而提高油膜强度,能有效增强润滑油的抗磨性能^[1-3]。

对含 N 杂环化合物抗磨性能的研究始于 70 年代。韦淡平^[4-6]等通过热丝法对一些含 N 杂环化合物与金属的反应活性及其在摩擦过程中生成的磨屑进行分析,指出纯含 N 杂环化合物在摩擦过程中与金属表面作用形成具有高电阻的聚合物膜,或金属皂膜而具有抗磨性。任天辉等^[7]对吡啶、咪唑和苯并三氮唑在十二烷基苯中的抗磨性能进行了研究,发现杂环化合物通过 N 原子的孤对电子与金属表面氧化物或摩擦过程中的新生金属表面配位,形成配合物保护膜,从而抑制金属表面的磨损。

另外,含氮杂环化合物如苯并三氮唑添加到基础油中,在使用过程中可以和 Fe、Cu 等金属离子结合生成络合物,降低其对基础油氧化过程的催化,从而起到金属致钝剂的作用^[8]。

在本课题组前期的研究工作中,发现把苯并三氮唑作为抗氧添加剂配方中的一个重要组分,可以和其他几种传统的抗氧剂起到了很好的协同作用^[9]。而且通过对添加了苯并三氮唑的菜籽油进行生物降解性实验证明,含氮杂环化合物的加入,对基础油的生物降解性没有大的影响(>85%)。

在本文的工作中,一个重要的设想就是把一种含氮杂环的官能团引入到添加剂的分子结构中,一方面利用其抗磨作用,改善基础油的摩擦学性能,另一方面在摩擦过程中添加剂分子分解生成的含氮杂环官能团,可以起到抑制金属离子对油脂氧化反应的催化效应^[10],目的是要得到一种具有多种作用的多功能添加剂。

为了考察不同分子结构的含氮杂环化合物在菜籽油中的摩擦学性能,以选取一类效果比较好的杂环分子作为以后研究的对象,本文首先选择了苯并三唑(Benzotriazole)、苯并咪唑(Benzimidazole) 2 种分子结构中含有苯并五元杂环,而 N 原子数与位置不同的化合物进行了摩擦学性能对比实验。由于它们在植物油中的溶解度较差,为了提高其溶解性,通过酰化反应在分子中引入长的碳链,合成了 2 种化合物的酰基衍生物,考察了它们在菜籽油中的摩擦学性能并初步探讨了其抗磨减摩机理。

2.1 试验部分

2.1.1 含氮杂环衍生物的合成

1. 主要原料

所用原料苯并三氮唑、苯并咪唑、吲唑、十六酰氯、四氢呋喃、吡啶均为分析纯试剂。

2. 合成方法

以四氢呋喃作为溶剂，在搅拌下溶解十六酰氯，然后加入等摩尔苯并三氮唑的吡啶溶液，回流反应 5 小时，过滤除去生成的吡啶盐酸盐，水洗得到的粗产物溶于乙醇，用水再洗两次，有机层用无水 $MgSO_4$ 干燥，过滤后蒸去水分，经柱层析分离得到产物 Btz-R。

苯并咪唑的酰基取代产物参照上述方法合成，利用元素分析对所得产物进行表征（数据见表 2-1），证明化合物的结构分别如图 2-1 所示。

表 2-1 所得化合物的元素分析数据
Tab. 2-1 The element analysis results of three compounds

Comp.	%C	%H	%N
Btz-R	73.75 (73.95)	9.75 (9.80)	11.88 (11.76)
Bmz-R	77.35 (77.53)	10.13 (10.11)	8.05 (7.87)

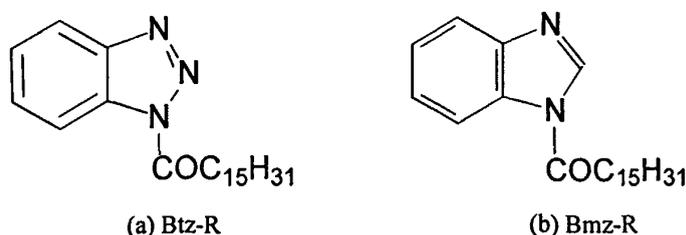


Fig. 2-1 Molecule structures of Synthesized Additives

图 2-1 添加剂的分子结构

2.1.2 摩擦学性能试验

在四球机上对苯并三氮唑及所合成的 2 种化合物的摩擦学性能进行了评价。试验条件为：转速 1450r/min，室温，试验时间 30min，所用钢球为 GGr15 二级标准钢球，直径 12.7mm，HRC59~61。用读数显微镜（精度为 0.01mm）测量 3 个下试球的磨斑直径，取平均值，两次试验磨斑直

径误差不超过 5%。最大无卡咬负荷 (P_B 值) 按照 GB3142-82 测定。

以市售精制菜籽油(Rapeseed Oil, 简称 RSO, 下同)作为基础油, 它的脂肪酸组成见表 1。

表 2-2 菜籽油的脂肪酸组成
Table 2-2 Fatty acid composition of RSO

Fatty acid	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C20:0
Content(%)	5.1	0.3	2.0	55.0	25.9	0.5

2.1.3 表面分析

XPS 分析在 PHI-5700 型多功能 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 上进行, 操作选用 MgK α 线, 通过能量为 29.35 eV, 用 C_{1s} 的电子结合能 284.60 eV 作内标。SEM 分析采用 EPM-810 电子探针进行。

2.2 试验结果与讨论

2.2.1 添加剂的极压性能

表 2-3 分别给出了菜籽油及添加 1% 的添加剂 (以质量分数计) 菜籽油的 P_B 值。可以看出, 菜籽油由于分子具有弱的极性和好的油性, 容易在摩擦表面形成吸附膜, 所以 P_B 值明显高于石蜡油等矿物油。

分别加入苯并三氮唑和所合成的 2 种化合物后, 菜籽油的极压性能并没有得到明显的改善, 说明这 3 种添加剂不具有提高菜籽油极压性能的作用。分析原因, 主要是因为 3 种化合物的分子结构中均不含 S、P 等活性元素, 而其中苯并三氮唑由于在菜籽油中的溶解性很差, 且不含有长的碳链, 反而影响了基础油的吸附膜有序性, 进而降低了其 p_B 值^[9]。

表 2-3 菜籽油及加入添加剂菜籽油的 p_B 值
Table 2-3 p_B values of different lubrication systems

Compound	p_B/N
RSO	549
Btz	510
Btz-R	549
Bmz-R	549
HP-3 (精制矿物油)	392

2.2.2 添加剂的抗磨减摩性能

图 2-2 是菜籽油和分别加入 1%质量的苯并三氮唑及其酰基生物体的菜籽油抗磨性能随负荷变化的关系曲线。从图中可以看出,随着负荷的增加,钢球磨斑直径都趋于变大。添加苯并三氮唑提高了菜籽油的抗磨能力,降低了钢球的磨损;而环上引入长链的苯并三氮唑,虽然在菜籽油中的溶解性有了一定的改善,但是却不能降低磨损,反而使得钢球表面的磨斑增大。这一方面是因为分子中引入长链烷基,降低了活性元素 N 的含量;另一方面还由于添加剂与基础油之间存在着竞争吸附。与菜籽油相比,苯并三氮唑酰基生物体的极性很弱,较难在摩擦表面形成吸附,反而破坏了原来的植物油吸附层,影响了抗磨性能。

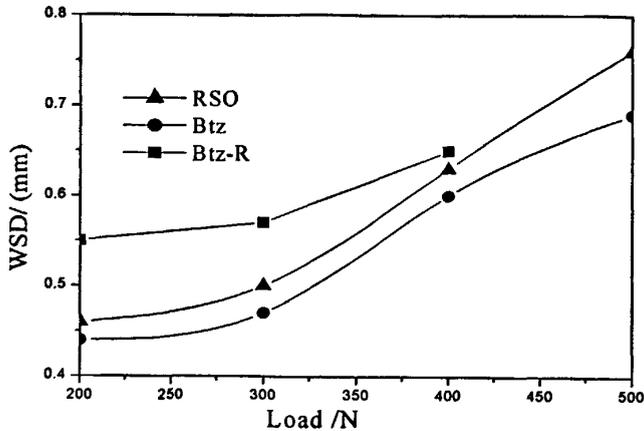


Fig 2-2 Antiwear properties of additives under different load

图 2-2 不同负荷下添加剂的抗磨性能

图 2-3 所示是 3 种油样润滑下的摩擦系数随负荷变化的关系曲线。从中可以看出,摩擦系数出现不规则的变化趋势。较低负荷下 (<400N), 添加剂的加入并没有明显改变菜籽油的减摩性能; 在较大负荷 (500N) 下, 菜籽油润滑下摩擦系数有明显增加, 与其相比, 加入苯并三氮唑及其酰基生物体的摩擦系数明显降低。这说明, 随着负荷的增加, 2 种添加剂与摩擦表面金属发生化学吸附或者化学反应, 生成边界润滑膜, 从而起到减小摩擦的作用。

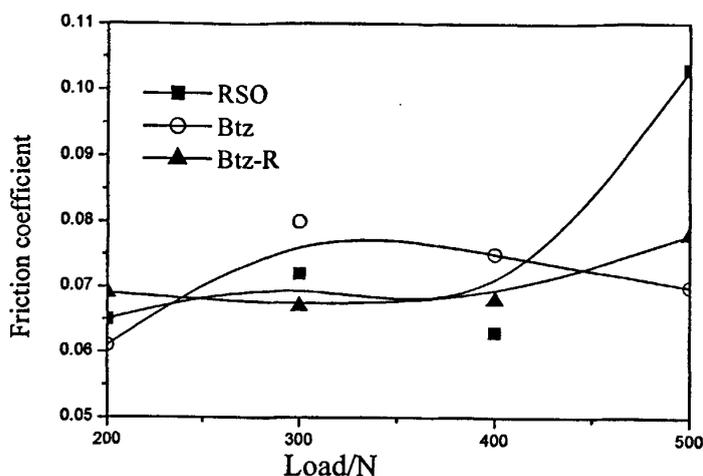


Fig 2-3 Friction coefficient under different load

图 2-3 不同负荷下添加剂的减摩性能

对于苯并咪唑的酰基取代产物，加入菜籽油后在 200N 的负荷下即出现卡咬现象，且摩擦表面有明显的擦痕，说明这种添加剂不但没有提高基础油的抗磨减磨性能，反而很大程度上降低了其性能。可以看出，与苯并三氮唑的酰基衍生物相比，苯并咪唑的酰基取代产物在菜籽油中的摩擦学性能存在显著的差别。任天辉等人曾经对分子中含不同氮原子数目以及氮原子位置不同的 5 种化合物的摩擦学性能进行了研究^[10]，结果证明，含氮杂环化合物环上的 N 原子个数及其位置是影响其摩擦学性能的重要因素。

Kajas 曾经提出负离子自由基的概念^[11]，认为在边界润滑条件下引发化学反应的最重要因素是外逸电子与润滑剂作用而形成负离子，再与金属表面的正电荷点作用。从结构上分析，N 原子带有一对孤对电子，可以直接和带正电荷的物质反应。在摩擦过程中，N 原子既可以和金属原子的空 d 轨道发生络合，又可以与金属表面电子外逸后剩下的正电荷位结合，形成比较稳定的表面膜。杂环化合物环上的 N 原子数目增加后，电子云密度增大，更容易和金属的空 d 轨道或者正电荷位结合，形成的过渡态更稳定，因此吸附速度更快，摩擦学性能也就越好。比较苯并三氮唑、苯并咪唑和吲哚的分子结构，可以发现其中的氮原子数目依次递减，这就是导致它们在菜籽油中的摩擦学性能存在很大差异的根本原因。

2.2.3 表面分析

图 2-4 给出的是分别加入 1% 苯并三氮唑及其酰基衍生物的菜籽油润滑下（四球机，负荷 400 N，时间 30 min）钢球磨斑表面的 XPS 分析结果。

可以看出，对应于 2 种添加剂，摩擦过程中 N_{1s} 的结合能发生了变化。对应苯并三氮唑添加剂，N 元素的电子结合能为 400.2 eV，说明添加剂与金属表面发生了摩擦化学反应，生成了含有机氮的复合边界润滑膜；对应苯并三氮唑的酰基衍生物，N 元素的电子结合能为 399.6 eV，这表明 N 元素主要以未分解的苯并三氮唑本身或摩擦分解的有机胺和腈等化合物的形式吸附在金属表面或与金属原子络合。结合能的差异是由于反应类型的不同导致的，这也解释了两种添加剂摩擦学性能不同的现象。

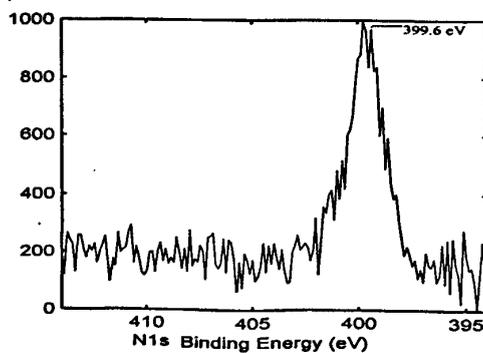
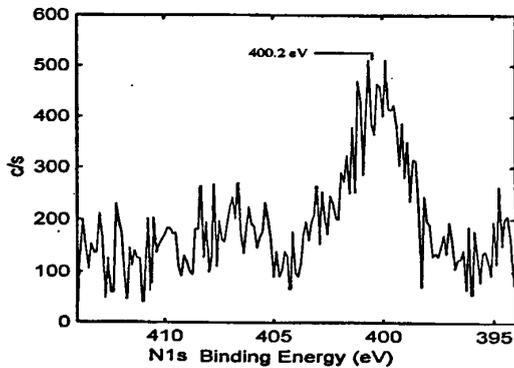
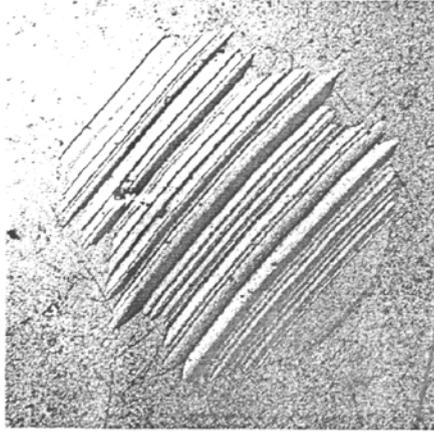
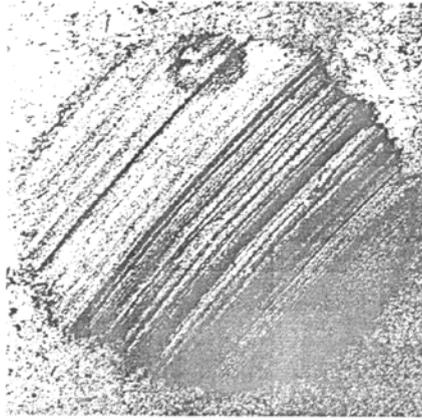


Fig 2-4 XPS spectra of N_{1s} of the wear scar

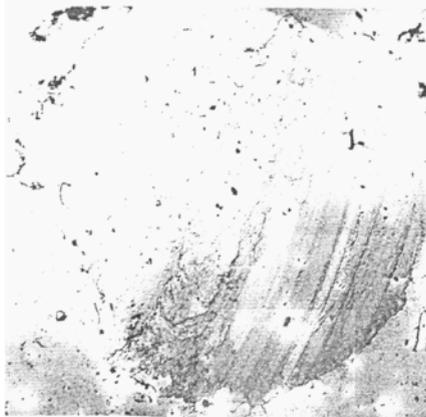
图 2-4 两种添加剂润滑下钢球磨斑的 N_{1s} 电子结合能



(a) RSO(50X)



(b) Btz (50X)



(c) Btz-R (50X)

Fig 2-5 SEM morphologies of wear track

图 2-5 钢球磨斑形貌的 SEM 照片

图 2-5 是菜籽油和分别加入 1%Btz、Btz-R 菜籽油润滑下（负荷 400N，时间 30min）钢球磨斑表面形貌的 SEM 分析结果。从中可以看到，Btz 的磨斑最为规则，其次是菜籽油的磨斑，而 Btz-R 的磨斑上有明显的擦伤斑痕，说明它反而降低了菜籽油的抗磨性能。根据 SEM 照片，可以得到与磨斑直径一致的抗磨能力的大小顺序。

苯并咪唑的酰基取代产物由于摩擦学性能很差，没有进行表面分析实验。

2.3 本章总结

在这一章的工作中，对两种含有不同氮原子数目的含氮杂环进行了分子结构的改造，通过引入长链烷基，改善了它们在菜籽油中的溶解性。首次把含氮杂环的衍生物用作可生物降解润滑剂的载荷添加剂，考察了这些化合物在菜籽油中的摩擦学性能，并与原来的含氮杂环化合物进行了对比，可以得到以下的结论：

- a. 苯并三氮唑由于在菜籽油中的溶解性较差，虽然具有一定的抗磨性能，但对其减摩性能和 p_B 值影响不大。
- b. 分子中引入长链的烷基后改善了苯并三氮唑在菜籽油中的溶解性，但由于和植物油存在着竞争吸附，不能起到抗磨减摩的作用。
- c. 苯并三氮唑具有抗磨性的主要原因是与金属表面发生摩擦化学反应生成含有机氮的复合边界润滑膜。
- d. 苯并咪唑的酰基衍生物不但不可以改善菜籽油的摩擦学性能，反而具有一定的对抗效应。

参考文献

- [1] 任天辉, 薛群基. 含 N 杂环化合物及其衍生物用作多功能润滑油添加剂的研究发展现状. 摩擦学学报, 1994, 14(4): 370~381.
- [2] T. Ren, Q. Xue, H. Wang, A study of the tribological properties of S-(1H-benzotriazol-1-yl)-methyl,O,O'-dialkyldithiophosphates as additives in liquid paraffin. Wear, 1994, 173: 167~170
- [3] 乔玉林, 一些磷~N 型极压抗磨添加剂性能的研究. 摩擦学学报, 1995, 15(3): 248~256.
- [4] Wei Danping, Han Xian, Wang Rulin. The influence of chemical structure of certain nitrogen-containing organic compounds on their antiwear effectiveness-the critical role of Hydroxy

- Group. *Lubrication Science*, 1989, 2 (1): 63~87
- [5] 韦淡平. 燃料油润滑性的研究 (II) 模型化合物试验. *石油学报 (石油加工)*, 1988, 4 (1): 90~99
- [6] Wei Danping, Song Haiqing. The behavior of steel lubricated by some oxygen-containing derivatives of heterocyclic nitrogen-containing compounds (HNCC) under boundary lubrication conditions. *Lubrication Science*, 1992, 4 (3): 219~232
- [7] 沙国平, 王卫, 任天辉, 含活性元素硫磷苯并三氮唑衍生物的极压抗磨作用机理, *摩擦学报*, 1996, 16: 362~369
- [8] 张景河. 现代润滑油与燃料添加剂. 中国石化出版社, 1991
- [9] 李久盛, 任天辉, 张雁燕等. 苯并三氮唑及其衍生物在菜籽油中的摩擦学性能研究. *摩擦学报*, 2001, 21 (3): 187~190
- [10] 饶文琦, 任天辉, 李久盛等. 六元含氮杂环化合物的分子结构对其抗磨性能的影响. *摩擦学报*, 2001, 21 (2): 118~121
- [11] Kajdas C. *ASLE Trans.*, 1985, 28: 21~30

第三章 二烷基二硫代磷酸酯及其苯并三氮唑衍生物在菜籽油中的摩擦学研究

从第二章的实验结果可以看出,分子结构中除 C、H 外,只含有活性元素 N 的添加剂对于提高菜籽油的摩擦学性能,作用是非常有限的。为了提高基础油的极压、抗磨和减摩性能,就需要在载荷添加剂分子中引入诸如 S、P、B 等活性元素。

二烷基二硫代磷酸的金属盐和二芳基二硫代磷酸的金属盐,特别是其中的二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP),由于分子中同时含有 S、P 元素,具有很好的抗氧化、抗腐蚀、抗磨作用,中等的极压性和较好的热稳定性,而且毒性低,价廉,所以从 20 世纪 40 年代以来,MDDP,特别是 ZDDP,得到了极其广泛的应用,至今尚未找到可完全替代 ZDDP 的添加剂^[1~3]。

但是由于分子中含有金属离子,MDDP 不适用于可生物降解润滑剂,所以有必要对其结构进行改进,使其能够满足环境保护的要求^[4,5]。

为此,本章的工作就是分别以烃基、苯并三氮唑基团替代 MDDP 中的金属离子,合成了 2 类不同结构的二硫代磷酸酯:三烷基二硫代磷酸酯(RDDP)、二硫代磷酸酯的苯并三氮唑衍生物(BMDDP)。2 类添加剂的分子结构中均不含有金属离子,符合了作为可生物降解润滑油添加剂的环保要求。

以菜籽油为基础油,在四球机上考察了 2 类硫代磷酸酯类添加剂的摩擦学性能,并与基础油进行了比较。此外,利用 DSC 评价了添加剂的热稳定性。利用 X 射线光电子能谱(XPS)和扫描电镜观察分析了钢球磨损表面的形貌和边界膜的组成,探讨了硫代磷酸酯在菜籽油中的摩擦学机理。

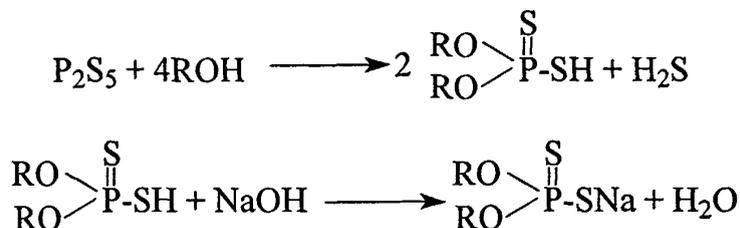
3.1 实验部分

3.1.1 二烷基二硫代磷酸钠盐的合成

所用的试剂均为市售分析纯。添加剂按照文献^[6]合成:准确称量一定量的五硫化二磷置于配有搅拌器、冷凝管和温度计的三颈瓶中,连上气体吸收装置(NaOH 的水溶液)。微微冷却下加入

相应的一元醇 (摩尔比 = 4:1), 反应剧烈进行, 放热并伴有大量 H_2S 气体放出, 反应平缓后, 在 $70\sim 100^\circ\text{C}$ 温度下继续反应 2 小时, 过滤除去沉淀后得到二硫代磷酸酯粗品。

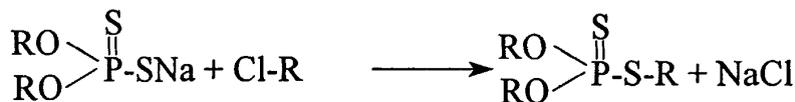
冰水冷却下, 用 2.5mol/L 的 NaOH 溶液中和二硫代磷酸酯粗品, 分出有机相, 水相用苯萃取 2 次, 即得到澄清的二硫代磷酸钠盐的水溶液。反应方程式如下:



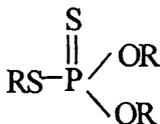
3.1.2 二烷基二硫代磷酸酯的合成

将二烷基二硫代磷酸钠盐的水溶液蒸馏浓缩, 除去大部分的水分, 加入一定量的苯作反应溶剂, 然后加入定量的氯代烷烃, 加热回流反应 4 小时。反应结束后, 水洗 2 次, 蒸馏除去溶剂, 就得到最终产物。

上述合成反应的方程式为:



第一步反应采用正丁烷制备二硫代磷酸钠盐, 然后分别取氯代正丁烷、氯代正己烷和氯代正辛烷与之进行反应, 可以得到碳链长度不同的三种二硫代磷酸酯。产物用元素分析进行结构表征 (数据见表 3-1), 分析得到的数据和根据分子结构式计算的数据基本吻合, 可以证明添加剂的结构为:



A: $\text{R} = -\text{C}_4\text{H}_9$; B: $\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_{13}$; C: $\text{R} = -\text{C}_8\text{H}_{17}$

表 3-1 所得化合物的元素分析数据(*为理论计算值)

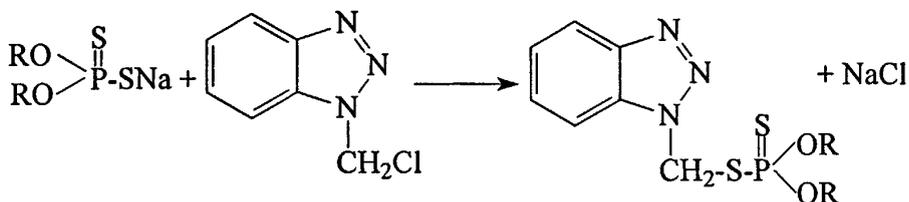
Tab. 3-1 The element analysis results of three compounds

Comp.	P (%)	S (%)
A	9.89 (10.40) *	21.23 (21.48)
B	9.02 (9.51)	19.34 (19.63)
C	8.23 (8.76)	17.96 (18.08)

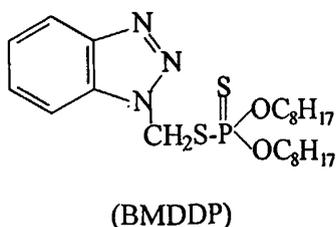
3.1.3 二烷基二硫代磷酸酯苯并三氮唑衍生物的合成

用氯甲基苯并三氮唑与二烷基二硫代磷酸钠盐在苯做溶剂的条件下回流反应 4 小时, 结束后水洗 2 次, 蒸馏除去溶剂, 层析柱分离, 就可以得到二烷基二硫代磷酸酯的苯并三氮唑衍生物。

反应方程式如下:



以二正辛基二硫代磷酸钠盐为原料进行反应, 用元素分析对产物进行结构分析。元素分析结果为 N: 8.70%, H: 8.34%, C: 57.25%, S: 12.6%和 P: 6.6%, 与理论计算值基本符合, 可以确定所得化合物的分子结构为:



3.1.4 摩擦磨损实验

添加剂分别以质量分数添加于菜籽油中, 摩擦学性能在四球机上进行评价, 所用条件为: 转速 1450 r/min, 时间 30 min, 室温, 所用钢球为 GCr15(AISI52100)二级标准钢球, 直径 12.7 mm, 59~61 HRc, 用读数显微镜 (精度为 0.01mm) 测量 3 个下试球的磨斑直径, 取平均值, 两次试

摩擦斑直径误差不超过 5%。最大无卡咬负荷 p_B 值按照 GB3142-82 测定。

3.1.5 表面分析

摩擦实验结束后, 取上球在石油醚 (60~90℃) 中用超声波清洗 15min, 然后在 PHI-5702 型 X 射线光电子能谱仪上进行分析, 选用通过能量为 29.35 eV 的 MgK α 线为激发源, 用污染碳的 C $_{1s}$ (284.60 eV) 作参考内标。

3.1.6 热稳定性评价

为了评价 BMDDP 的热稳定性, 用 Perkin-Elmer 7 型热重分析仪 (TGA) 在静态氮气流中对其进行检测, 温度范围为室温至 500 ℃, 升温速率 10 ℃/min。

3.2 二烷基二硫代磷酸酯在菜籽油中的摩擦学特性

3.2.1 热稳定性

由 TGA 分析实验测得化合物 A 的分解温度为 176.5℃ (热分解曲线见图 3-1), 因为 3 种添加剂的分子结构极其相似, 可以知道这类添加剂是能够满足可生物降解润滑油的使用温度的。有文献报道^[8], 添加剂的热分解温度越低, 和摩擦表面的金属就越容易发生摩擦化学反应, 而形成具有保护作用的边界润滑膜的能力就越高。由此可见, 二烷基二硫代磷酸酯具有作为极压抗磨添加剂所需要的化学性质, 下面摩擦学实验的数据结果也证明了这一点。

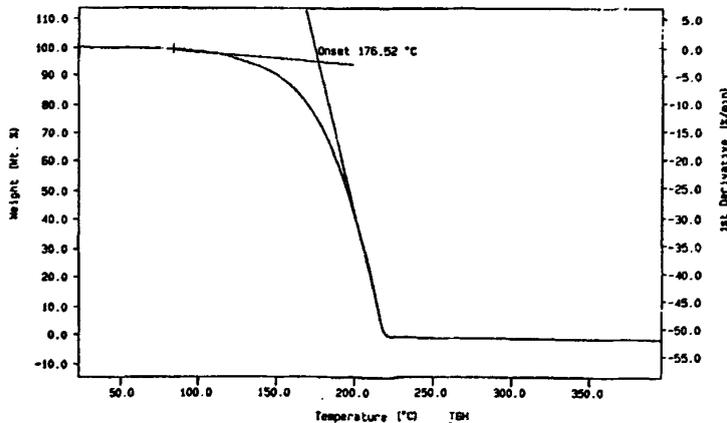


Fig 3-1 The TGA curves of compound A

图 3-1 添加剂 A 的 TGA 图谱

3.2.2 添加剂的承载能力

在四球机上对添加剂 A、B、C 在菜籽油中的承载能力进行了评价, 为了比较, 还考察了 ZDDP 在菜籽油中的极压值, 图 3-2 分别示出了它们的最大无卡咬负荷 (p_B 值)。从图中可以看出, 所合成的三种添加剂加入后在不同程度上提高了基础油的承载能力, 加入量为 1% 的情况下, 把基础油的承载力提高了至少 67.8%。与 ZDDP 相比, 添加剂 A 的承载力优于 ZDDP, 而 B 和 C 承载力基本一样, 比 ZDDP 略差一点。

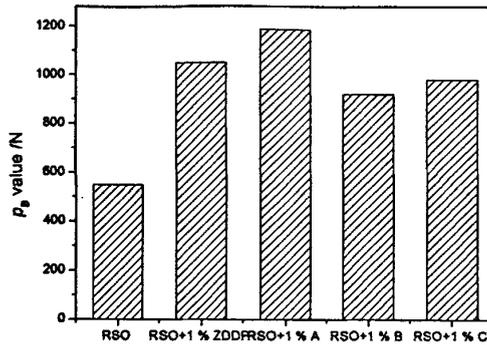


Fig. 3-2 The p_B value of different lubricant systems

图 3-2 不同添加剂的承载力

3 种添加剂的承载力之所以存在不同, 其原因主要是在极压状态下, 摩擦表面的压力、温度很高, 添加剂主要通过分子中活性元素 S、P 等和金属发生化学反应, 生成硬度小、易剪切的物质如 FeS、磷酸盐等, 可以防止烧结, 所以添加剂的极压性能就和其分子结构中活性元素的含量有关。化合物 A 的分子结构中活性元素含量最高, 所以承载力最大; B、C 的活性元素含量略低, 所以 p_B 值也稍有下降, 但是两者的差别并不是很明显。

3.2.3 负荷对添加剂抗磨减摩性的影响

图 3-3 是加入添加剂 A、B 和 C 的菜籽油润滑下钢球磨斑直径随负荷的变化曲线。可以看出, 在所采用的负荷范围内, 只有添加剂 A 表现出了良好的抗磨性能, 而添加剂 B 和 C 与基础油的磨斑直径相差不大, 也就是不具备抗磨能力。

二烷基二硫代磷酸酯的吸附先于它的化学反应, 是形成抗磨保护膜的重要步骤之一。在不同

温度、不同负荷下，添加剂的吸附模式是不同的。本实验中所采用的负荷是比较低的，而且摩擦过程中温度没有太大的升高，所以 3 种化合物的抗磨性能主要取决于它们的吸附能力。

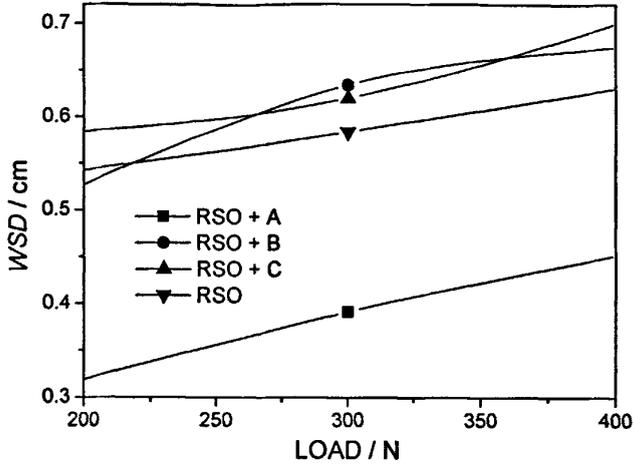


Fig 3-3 The WSD value of different lubricant systems

图 3-3 不同添加剂的磨斑直径随负荷的变化曲线

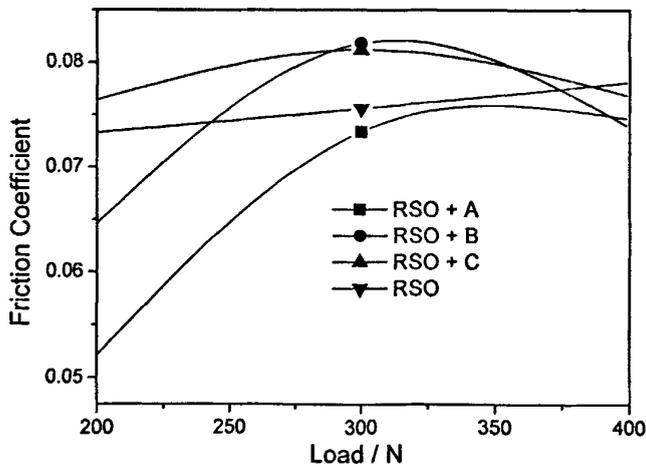


Fig. 3-4 The friction coefficient as a function of applied loads (30 min)

图 3-4 不同添加剂的摩擦系数随负荷的变化曲线

图 3-4 给出了分别加入 3 种添加剂后的菜籽油在不同负荷下的摩擦系数。可以看到，在较低

负荷下 (200N), 化合物 A、B 表现出了一定的减摩性能。随着负荷的进一步增大 (300、400N), 3 种添加剂的摩擦系数和基础油的趋于一致, 即失去了减摩作用。

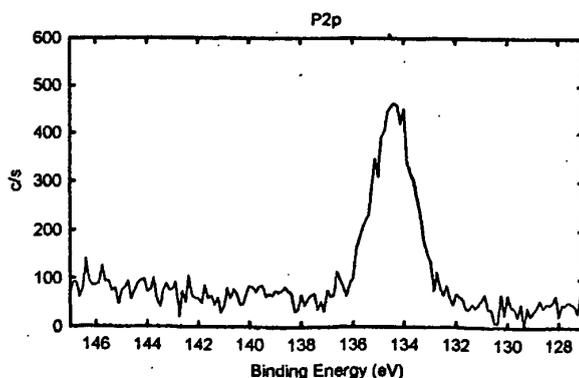
从以上的结果可以看出, 添加剂 A 具有良好得抗磨能力, 而且在低负荷下可以起到一定的减摩作用。这是因为, 添加剂 A 相对于 B、C, 一方面分子中碳链较短, 具有较大的极性, 更容易在金属表面形成物理吸附; 另一方面, 由于分子体积小, 其中的活性元素 S、P 等相对容易与金属成键, 形成化学吸附。两个方面的因素, 就决定了添加剂 A 在所采用的负荷范围内表现出较好的抗磨性能, 在较低的负荷下具有一定的减摩作用。

含 S、P 的有机化合物二烷基二硫代磷酸酯的摩擦作用机理, 已经研究的比较透彻^[9], 在低负荷下主要依靠物理吸附或者化学吸附形成吸附膜或者聚合物沉积膜, 进而起到抗磨减摩作用; 在高负荷下, 随着温度的升高, 二烷基二硫代磷酸酯分解成不同的产物, 主要的反应是失去烷基和活性元素 S, 而 S 与摩擦表面金属发生化学反应生成 FeS 、 SO_4^{2-} 、等低熔点的反应膜起极压抗磨作用。

3.2.4 二烷基二硫代磷酸酯类添加剂的摩擦表面分析

为了研究二烷基二硫代磷酸酯作为可生物降解润滑油添加剂的摩擦作用机理, 利用 XPS 和 SEM 研究了其摩擦表面元素的结合状态和磨损形貌。

图 3-5 示出了菜籽油中添加 1% 添加剂 A 于 400N 负荷下摩擦 30 分钟钢球表面的 XPS 谱图。



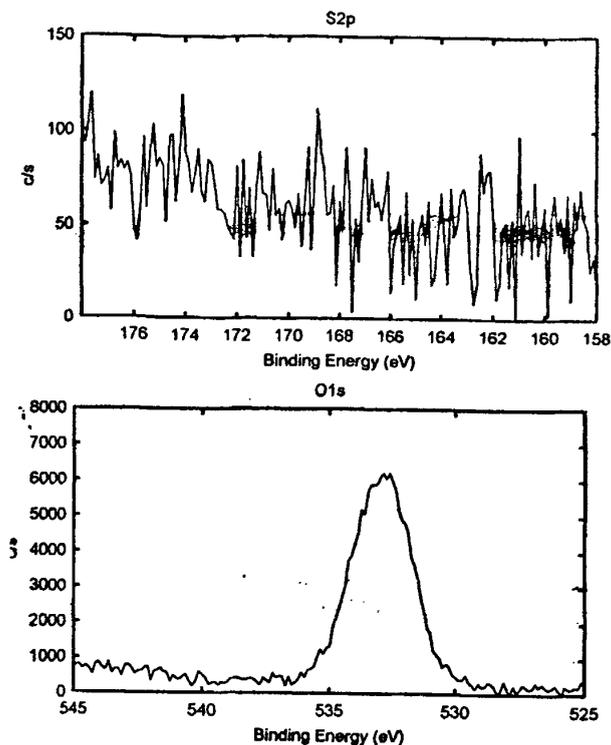


Fig. 3-5 XPS spectra of binding energies of P2p, S2p and O1s (four-ball, 400N, 30 min, 1wt.%)

图 3-5 加入添加剂 A 的菜籽油润滑下钢球磨斑表面的 XPS 谱

从图中可以看出，摩擦表面 P 元素的结合能为 134.3 eV，对应的存在形式为 PO_4^{3-} ；O 元素的结合能为 532.8 eV，进一步验证了磷酸根的存在。

由于 S 元素在 XPS 谱图中的信号比较弱，不能得到其结合能。造成这一现象主要是因为是在摩擦过程中，生成的含 S 化合物如 FeS 和 FeSO_4 等不断以磨屑的形式脱落^[9]，造成接触表面 S 元素不断的损失；其次，在较高温度下，吸附在金属表面的 S 元素将被活性更高的其他元素如 O、P 等通过分子异构化而取代，也使得磨斑表面 S 的浓度降低^[10]。

图 3-6 是菜籽油在 300N 负荷润滑下钢球磨斑的表面形貌。从图中可以看出，磨斑表面有很多较深的沟槽，说明菜籽油边界润滑下以磨粒磨损为主，其成因为表面微凸体以及摩擦过程中产生的磨屑对钢球表面的犁削作用^[11]。

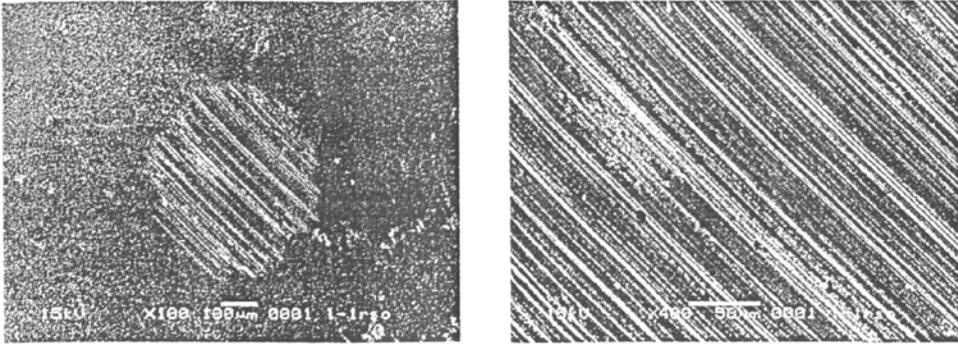


Fig. 3-6 SEM morphologies of the worn steel surface lubricated with RSO
图 3-6 菜籽油润滑下的钢球磨斑表面形貌

图 3-7 是菜籽油中加入 1% 添加剂 A 于 300N 负荷润滑下的钢球磨斑形貌。从图中可以看出，和菜籽油润滑下的磨斑形貌相比，表面较为平整，沟槽变浅，说明犁沟效应减弱。

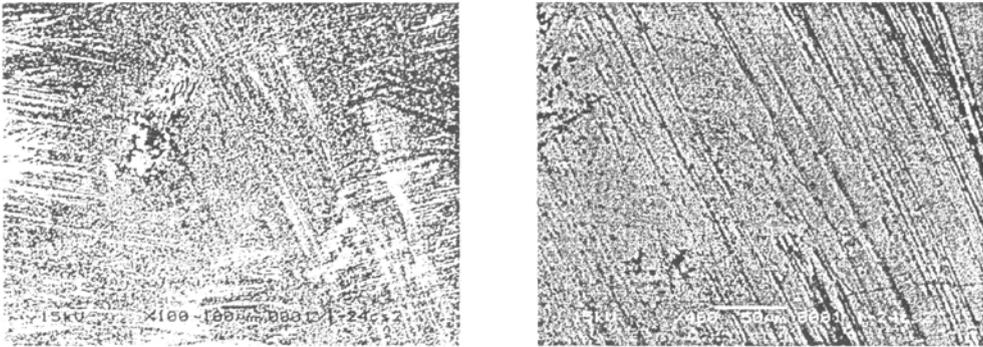


Fig. 3-7 SEM morphologies of the worn steel surface lubricated with RSO+1wt.%A
图 3-7 加入 1% 添加剂 A 的菜籽油润滑下的钢球磨斑表面形貌

3.2.5 小结

根据以上摩擦学性能分析可以得到以下的结论：二烷基二硫代磷酸酯用作可生物降解润滑油添加剂具有优异的极压性，可以显著提高基础油的 p_B 值；添加剂 A 表现出了良好的抗磨性，而 B 和 C 基本不具备抗磨性；在较低的负荷下，添加剂 A、B 具有一定的减摩性，但随着负荷的增大，减摩性降低。

3.3 BMDDP 在菜籽油中的摩擦学特性

3.3.1 热稳定性

由 TGA 分析实验测得 BMDDP 的分解温度为 243℃ (热分解曲线见图 3-8), 远远高于二烷基二硫代磷酸酯的分解温度, 说明苯并三氮唑基团的引入, 很大程度上提高了添加剂的热稳定性, 相对于可生物降解润滑油一般的使用温度, 这一添加剂完全可以满足工作条件的要求。

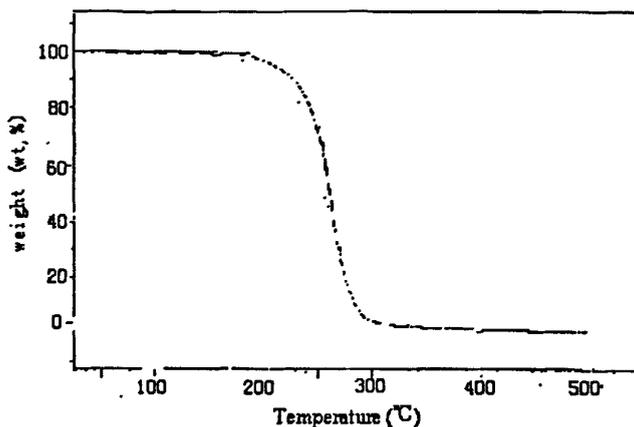


Fig 3-8. The TGA curves of BMDDP
图 3-8 BMDDP 的 TGA 热分解曲线

3.3.2 BMDDP 在菜籽油中的摩擦学性能

表 3-2 所示是菜籽油及添加了 1% BMDDP 的菜籽油的最大无卡咬负荷 p_B 值。从表中可以看出, BMDDP 在菜籽油中有良好的承载能力, 加入 1% 的 BMDDP 就可以使菜籽油 p_B 值提高 46.4%。但是与前面的二烷基二硫代磷酸酯比较, BMDDP 由于分子中引入了苯并三氮唑的官能团, 使得其中 S 元素的含量有所降低, 所以其极压性能也有所下降。

表 3-2 BMDDP 对菜籽油极压性的影响
Tab. 3-2 Effect of BMDDP on p_B value of RSO

	RSO	RSO+1%BMDDP
p_B /N	549	804
WSD /mm	0.36	0.41

图 3-9 所示为 BMDDP 的抗磨性能随负荷变化的曲线。可以看出: 钢球的磨斑直径随着负荷

的增加而增大；在给定的负荷下，BMDDP 加入到菜籽油中都能显著减小钢球的磨斑直径，表现出了良好的抗磨性能。值得注意的是，在低负荷（200N）下，BMDDP 的抗磨性能尤为突出，而在较高负荷（300 和 400 N）则有所下降。这是因为在低负荷下，BMDDP 主要通过吸附作用在摩擦表面形成润滑膜，随着负荷的增大，吸附膜被破坏，添加剂中的活性元素 S、P 等与金属发生摩擦化学反应，出现腐蚀磨损，从而使得磨斑直径变大。

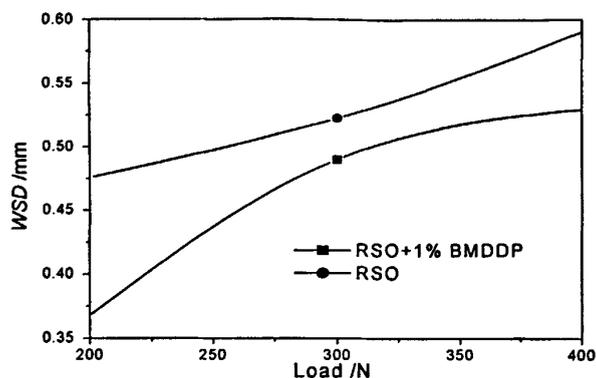


Fig 3-9 Effect of load on antiwear property of BMDDP

图 3-9 负荷对 BMDDP 抗磨性能的影响

图 3-10 示出了在不同负荷下，菜籽油和添加 1%BMDDP 的菜籽油润滑下的摩擦系数曲线。可以看出：在较低的负荷（200 N）下，BMDDP 表现出明显的减摩作用，这可能是由于极性较大的添加剂在摩擦表面形成了润滑性更好的吸附膜；在 300 N 的负荷下，2 个油样的润滑性能趋近相似，而当负荷增大到 400 N 时，这种添加剂在菜籽油中就失去了减摩效果。

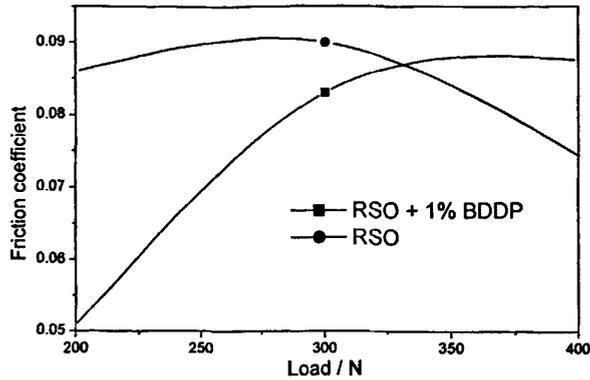


Fig 3-10 Effect of load on friction coefficient

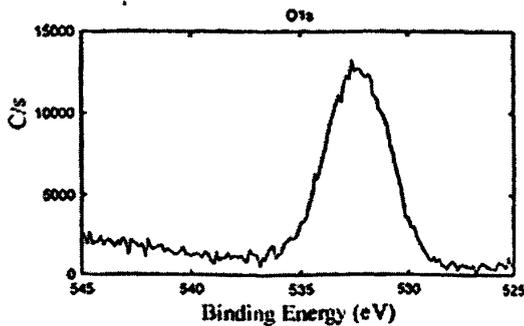
图 3-10 不同负荷下的摩擦系数曲线

从摩擦学实验的结果可以看出, 含氮杂环苯并三氮唑基团的引入, 一方面由于减少了 S 元素在添加剂分子中的含量, 导致极压性能有所下降; 另一方面, 具有一定抗磨能力的基团苯并三氮唑的引入, 也改善了二烷基二硫代磷酸酯的抗磨性能。

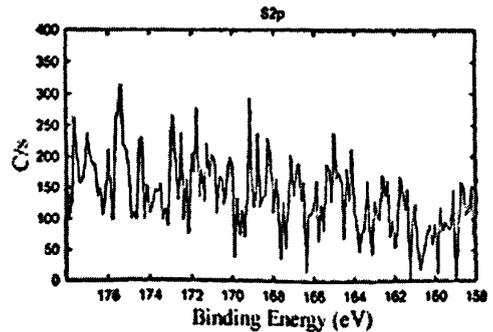
3.3.3 表面分析

图 3-11 给出的是上试球磨损表面的 XPS 分析结果 (300 N, 30 min, 1%)。可见: O_{1s} 的结合能是 532.3 eV, 对应于 SO_4^{2-} ; N_{1s} 的结合能是 400.5 eV, 对应于有机胺的存在形式, 这说明 N 元素在表面只发生了化学或物理吸附; P_{2p} 元素的结合能是 133.4 eV, 对应于 PO_4^{3-} 基团。

而对于 S 元素, 与二烷基二硫代磷酸酯摩擦实验中的现象十分相似, 没有收集到明显的 XPS 谱图信号。其原因在前文中已经加以说明。



(a) O1s



(b) S2p

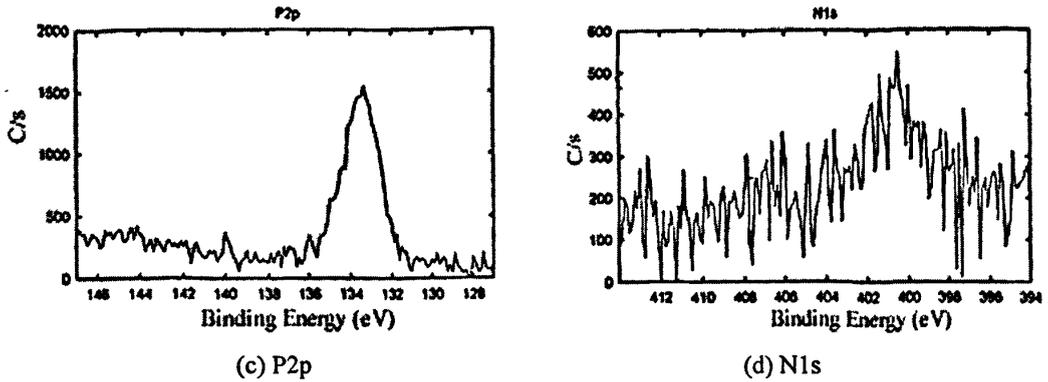


Fig 3-10 XPS spectra of O1s, N1s, P2p and S2p on the worn surface of steel balls

图 3-10 钢球磨损表面的 XPS 图谱

由 XPS 谱图分析可知, BMDDP 在摩擦过程中与表面金属发生了摩擦化学反应, 其中 S、P 元素分别生成 FeSO_4 、 FeS 和 FePO_4 等无机金属盐; N 元素主要以有机氮化合物的形式吸附在金属表面。它们共同组成边界润滑膜, 在摩擦过程中起到极压抗磨的作用。

3.3.4 小结

从上面的实验结果可以得出结论: 二烷基二硫代磷酸酯的苯并三氮唑衍生物 (BMDDP) 具有较高的热稳定性, 在菜籽油中表现出很好的极压性和良好的抗磨作用; 在低负荷 (200 N) 下, BMDDP 表现出良好的减摩性能, 而随着负荷的增大, 其减摩作用下降乃至失去; 在摩擦过程中, 添加剂 BMDDP 和金属表面之间发生了摩擦化学反应, 其中 N 元素在表面只以有机氮化合物的形式发生吸附, S 及 P 元素与金属反应生成了无机盐。

3.4 本章总结

在本章的工作中, 对性能优异的一类传统载荷添加剂 ZDDP 进行了分子结构改造, 合成了两类不含金属离子的化合物, 并首次在四球试验机上考察了二烷基二硫代磷酸酯衍生物作为可生物降解润滑剂载荷添加剂的摩擦学性能。

实验结果表明, 2 类二烷基二硫代磷酸酯衍生物作为载荷添加剂, 都可以大幅度地提高菜籽油的极压值; 在所采用的负荷范围内, 分子结构中不含有含氮杂环 (苯并三氮唑基团) 的二硫代磷酸酯, 只有碳链较短的化合物具有一定的抗磨性能, 引入含氮杂环后, 可以提高添加剂的抗磨

能力,使得长碳链的硫代磷酸酯衍生物也具有了很好的抗磨性能;2类二硫代磷酸酯在较低负荷下,可以表现出一定的减摩性能,但随着负荷的提高,添加剂的减摩能力减弱乃至失去。

参考文献

- [1] Jackson M. Environmentally compatible lubricants: focusing on long-term. NLGI Spokesman, 1995, 59(2): 16~20
- [2] Rhee In-sik. Evaluation of environmentally acceptable hydraulic fluids. NLGI Spokesman, 1996, 60(5): 28~35
- [3] Randles S. Environmentally considerate ester lubrication for the automotive and engineering industries. J. Syn. Lubri. 1992, 9(2): 145~161
- [4] 王大璞, 乌学东, 张信刚. 可生物降解润滑剂的发展概况. 摩擦学学报, 1999, 19(2): 181~186
- [5] Qunji X, Weimin L. Tribochemistry and the development of AW and EP oil additives – a review. Lubrication Science, 1994, 81(7): 1~7
- [6] Freenbecker A, Rohrs I, Pagnoglou R. Additives for environmentally acceptable lubricants. NLGI Spokesman, 1996, 60(6): 9~25
- [7] Joachim K, Achim F. Additives for biodegradable lubricants. NLGI Spokesman, 1993, 57(3): 19~24
- [8] Preparation of lubricating oil additives on the basis of derivatives of dialkyl(aryl)dithiophosphoric acid. Poland Patent 145,933 1988
- [9] Ren T, Xue Q, Wang H. A study of the tribological properties of S-(1H-benzotriazol-1-yl)-methyl, O,O'-dialkyldithiophosphats as additives in liquid paraffin. Wear, 1994, 173: 167~170
- [10] Weimin L, Zhishan J, Qunji X. The performance and antiwear mechanism of S-containing organic borate as an oil additive. Lubrication Science, 1994 (7):49~60

第四章 磷酸酯及其苯并三氮唑衍生物在菜籽油中的摩擦学性能

改善润滑油的性能，除了含硫添加剂外，还有含磷添加剂以及含其它活性元素的添加剂。含硫添加剂主要用作极压剂和油性剂，而含磷添加剂常用作抗磨剂。含磷极压抗磨剂按照化学结构可以分为亚磷酸酯、磷酸酯、硫代磷酸酯、硫代磷酸的金属盐、磷酸酯或硫代磷酸酯的含氮衍生物等^[1]。

为了研究磷剂的化学结构对其极压抗磨性能的影响，了解磷剂复杂的作用机理，开发新型的、多效性的含磷添加剂，国外从 30 年代开始就研究含磷添加剂，并积累了大量的数据。从文献报道可知^[2, 3]，磷剂的作用机理远比硫剂复杂。至上世纪 40 年代以来，国内外就进行了大量的研究，这些研究工作可以归纳为以下三个方面：

- a) 研究磷剂的分解过程；
- b) 研究磷剂在金属表面生成的保护膜的化学组成；
- c) 研究磷剂所生成的反应膜的流变学性质及其抗磨作用。

在这些研究工作中，所用的基础油主要为矿物油和合成油，对于含磷添加剂在植物油中的摩擦学性质，只有个别文献对个别的含磷化合物进行了研究^[4-6]。

为了考察含磷化合物作为可生物降解润滑油添加剂的摩擦学性能，本文合成了 2 类、6 个不同化学结构的含磷添加剂，一类是三烷基磷酸酯，一类是含有苯并三氮唑官能团的磷酸酯。首次考察了两类添加剂在菜籽油中的摩擦学性能，并和基础油进行了比较，利用 X-射线光电子能谱仪和扫描电镜等分析了钢球磨斑表面的边界膜的组成和形貌，研究了添加剂分子元素在摩擦表面的存在状态，初步探讨了含磷添加剂在菜籽油中的磨损机制和边界润滑机理。

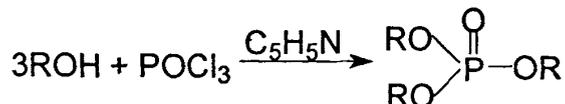
4.1 试验部分

4.1.1. 三烷基磷酸酯的合成

向配有搅拌器、回流冷凝管、滴液漏斗的三口瓶中投入一定量的醇、吡啶和苯，在冰盐浴冷却下搅拌，使反应物降温至-5℃。滴加三氯氧磷，保持滴加速度过程中温度不超过 10℃。加完后，

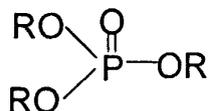
慢慢升温至沸，在此温度下保持 2 小时。

自然冷却至室温，向反应瓶中加入适量水，分层。苯层用少量水洗涤，用无水硫酸钠干燥。蒸馏干燥后的苯层，收集一定沸程的馏分，得到三烷基磷酸酯。反应方程式可以表示为：



在反应过程中，醇和吡啶的用量分别按化学计量关系相对于三氯氧磷过量 20% 的比例投料。

三种磷酸酯的沸程范围和文献数据基本一致，且在红外光谱图上分别显示：在 $1270\text{cm}^{-1} \sim 1285\text{cm}^{-1}$ 处有 $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagup \end{array}$ 的特征峰，在 $1030\text{cm}^{-1} \sim 1040\text{cm}^{-1}$ 处有 $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{P—O} \\ \diagup \end{array}$ 的特征峰，可以证明其化学结构为：

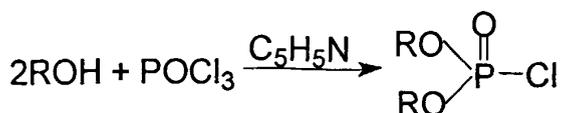


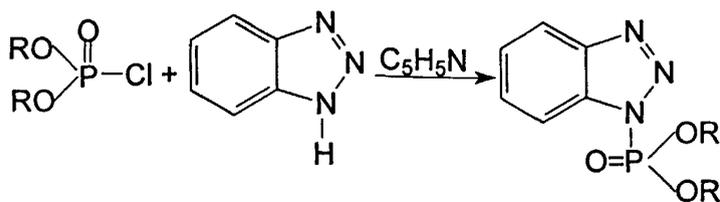
TTP: R=C₄H₉; THP: R= C₆H₁₃; TOP: R= C₈H₁₇

4.1.2. 磷酸酯苯并三氮唑衍生物的合成

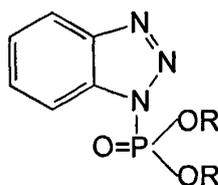
磷酸酯的苯并三氮唑衍生物按照文献^[7]的方法合成。所用化学试剂均为分析纯。在三颈烧瓶中加入 30 ml 作为溶剂的苯和 0.1mol 的三氯氧磷，在 10℃ 以下的温度下，滴加溶有 0.2 mol 醇和 0.2 mol 吡啶的苯溶液，逐渐升温至 50℃~70℃，反应 4 小时，抽滤除去生成的吡啶盐沉淀，滤渣用苯淋洗 2 遍。

滤液加入三颈烧瓶中，滴加溶有 0.1mol 苯并三氮唑的吡啶溶液，回流反应 5~7 小时，冷却后水洗 2 次，有机层加入无水 MgSO₄ 干燥 12~24 小时，过滤，蒸馏除去溶剂，即得产物。上述反应的方程式为：





得到的产物用薄层层析 (TLC) 验证其纯度, 在红外光谱 (IR) 上也显示了其主要特征峰的存在, 选择化合物 B 进行元素分析, 结果见表 4-1, 测量值与根据分子式计算得到的结果基本吻合, 可以证明所得产物化学结构为:



A: R=C₄H₉; B: R= C₆H₁₃; C: R= C₈H₁₇

表 4-1 化合物 B 的元素分析数据

Tab. 4-1 Element analysis results of compound B

元素	C	H	N	P
实测值(%)	53.16	6.50	16.23	10.73
理论值(%)	54.02	7.13	15.50	9.95

4.1.3. 摩擦学试验

摩擦学试验在济南试验机厂生产的 MRS-1J 型四球机上进行, 所用钢球是上海钢球厂生产的 GCr15 钢球, 直径为 12.7 mm, 硬度为 59~61HRC。实验条件为: 转速 1450 r/min, 测试时间 30 min, 温度为室温。最大无卡咬负荷 P_B 按 GB3142-82 测定。

4.1.4. 表面分析

摩擦试验结束后, 上球用超声波在石油醚 (60~90°C) 中洗涤 10 分钟, 在 PHI-5702 多功能 X 射线光电子能谱仪上进行钢球摩擦表面膜中元素的化学态分析, 选用通过能量为 29.35eV 的 MgK α 线为激发源, 用污染碳的 C1s (284.60 eV) 作参考内标。

4.2 三烷基磷酸酯在菜籽油中的摩擦学性能

4.2.1 添加剂的承载力

图 4-1 示出了三种磷酸酯 TTP(A)、THP(B)、TOP(C)和菜籽油 (RSO) 的最大无卡咬负荷。从图中可以看出, 三种磷酸酯的加入都大大改善了菜籽油的承载力, p_B 值至少提高了 46.1%。另外, 添加剂的承载力大小顺序为 $A > B > C$, 而添加剂分子结构中烷基链的长度顺序为 $A < B < C$, 两者的顺序正好相反。

前人的研究证明, 磷酸酯之所以具有良好的极压性能, 主要是因为其分子结构中的活性元素 P 在摩擦过程中可以与表面金属发生化学反应, 生成低熔点、易剪切的无机磷酸盐表面膜, 从而起到减少摩擦磨损、提高承载力的作用^[8]。根据这一理论, 可以推测添加剂分子结构中 P 元素的含量高低, 是决定其极压性能优劣的主要因素。在本实验中, 随着磷酸酯分子结构中碳链长度增大, 活性元素 P 的含量降低, 其承载力也随之减小。

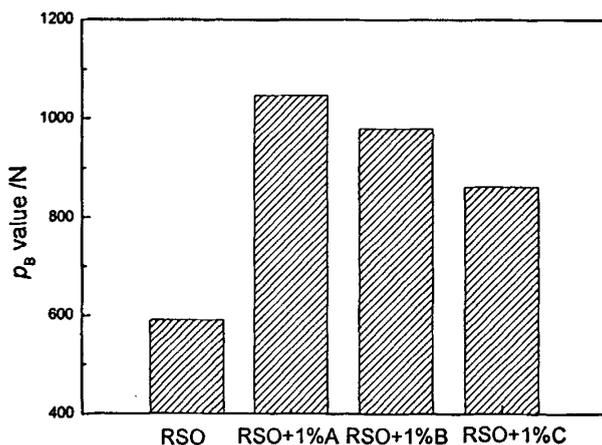


Fig.4-1 The p_B value of various lubricant systems

图 4-1 不同添加剂的承载力

4.2.2 添加剂的抗磨减摩性能

图 4-2 是三种磷酸酯添加剂和菜籽油润滑下的钢球磨斑直径随负荷的变化关系曲线。图中可见, 添加剂的加入都显著提高了基础油的抗磨性, 而且三种磷酸酯的抗磨性能相差不大, 在所用

的负荷范围内，随着磷酸酯分子中碳链长度的增加，其抗磨性也稍有改善。

之所以出现上面这种现象，可以认为主要原因是：在低负荷下（200~300N），磷酸酯的抗磨性能主要取决于其在金属表面发生吸附，进而形成吸附润滑膜的能力。而成膜能力一方面与添加剂分子极性大小有关，即其形成物理吸附膜的能力；一方面又和分子中的活性元素与表面金属生成化学键，形成化学吸附的能力大小有关。在较高负荷下（400N），添加剂与表面金属发生化学反应，生成一些较软的、低剪切强度的化合物，如磷酸盐。这些物质组成的边界膜可以减少边界润滑的摩擦磨损，正是极压润滑所需要的，但是在摩擦条件下达到一定厚度就会脱落，造成腐蚀磨损。而添加剂分子中 P 元素含量越大，越容易与金属发生摩擦化学反应，进而腐蚀磨损也就越严重，使得钢球磨斑直径增大。

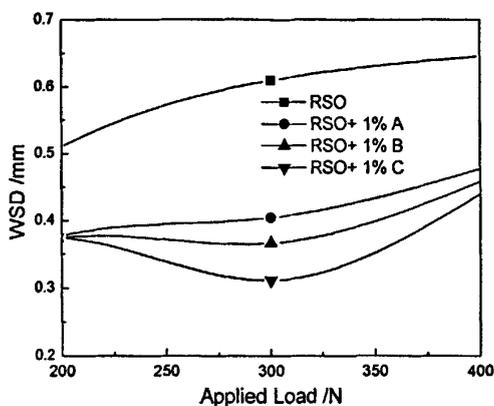


Fig 4-2. Effect of load on the wear scar diameter
图 4-2 不同添加剂的磨斑直径随负荷的变化曲线

图 4-3 是添加剂的摩擦系数随负荷的变化曲线。从图中可见，在所试验的负荷范围内，在低负荷下（200N），三种磷酸酯的摩擦系数和基础油相差不大，基本不具有减摩性；在较高的负荷下（300N），磷酸三己酯（B）表现出良好的减摩性，而磷酸三丁酯（A）和磷酸三辛酯（C）的摩擦系数和菜籽油基本一样；随着负荷的进一步增大（400N），三种添加剂的摩擦系数迅速上升，反而表现出了对抗效应，且大小顺序为：A>B>C。

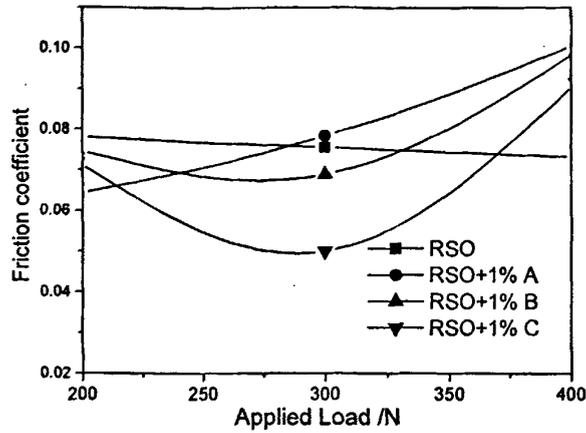
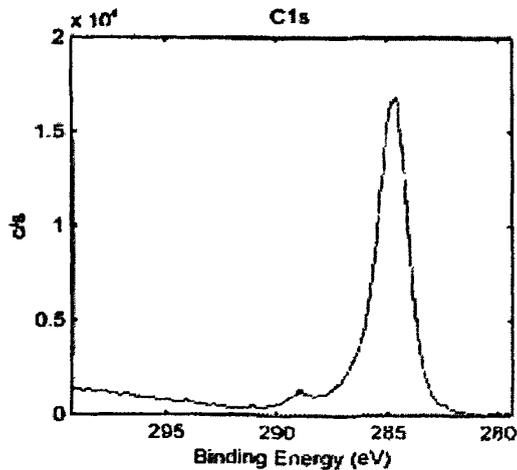


Fig. 4-3 Variations in the friction coefficient with load for different lubricant system

图 4-3 不同添加剂的摩擦系数随负荷的变化曲线

4.2.3 三烷基磷酸酯添加剂的摩擦表面分析

图 4-4 示出了菜籽油中加入磷酸三丁酯于 400N 负荷润滑下钢球磨斑表面的 XPS 谱。从图中可以看到，C1s 的电子结合能基本没有变化，仍然为 284.6 eV、288.9 eV，说明 C 原子主要以烷基碳和酯基碳的形式存在；P2p 的电子结合能为 133.3 eV，对应的 P 元素的存在形式主要为 PO_4^{3-} ，而 O1s 的结合能在 532.1 eV 左右，同样证明了磷酸根的存在^[9]。



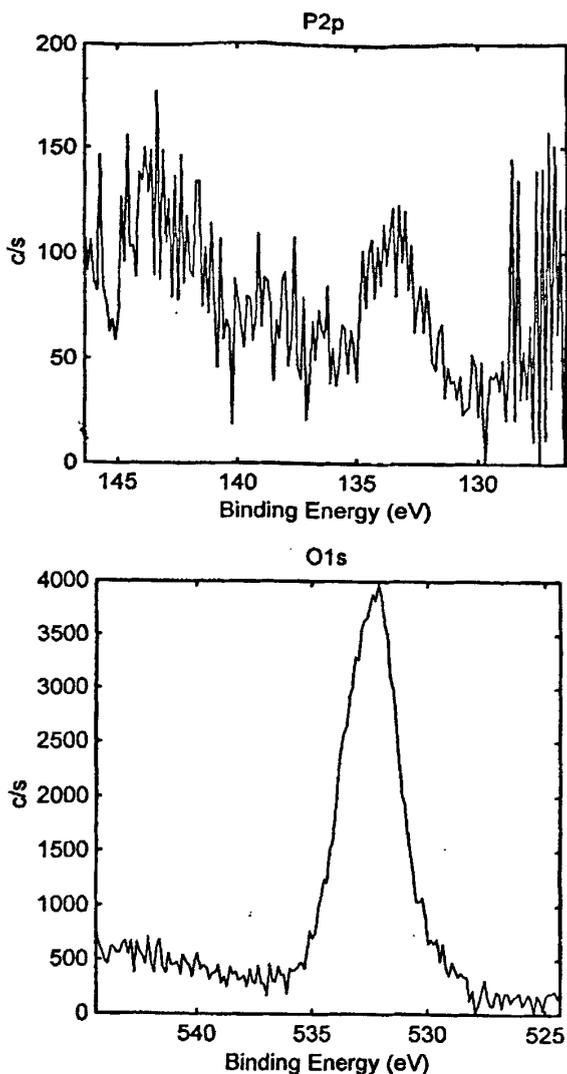


Fig.4-4 XPS Spectra of binding energy of O1s, P2p and C1s (four-ball, 400N, 30min, 1wt.%)

图 4-4 菜籽油中添加 1% 磷酸三丁酯润滑下磨斑表面的 XPS 谱

通过对磨损表面的分析,可以知道在摩擦过程中,添加剂发生了分解,其中的活性元素 P 与金属表面发生了化学反应,生成了 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 FePO_4 。也就是说,在摩擦表面 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 FePO_4 的生成,正是添加剂具有良好抗磨性能的主要原因。

磷酸酯的作用机理是很复杂的,受到了诸多因素的影响。现在比较统一的看法是:磷酸酯首先通过物理吸附或者化学吸附的方式,在金属表面形成吸附膜;随着摩擦过程的进行,磷酸酯发生水解或者热分解反应,生成了酸性磷酸酯和无机磷酸;添加剂分解所产生的酸性化合物进而与

金属反应，生成有机磷酸盐和无机磷酸盐所组成的边界润滑膜，从而起到极压、抗磨、减摩的作用^[2, 3]。

图 4-5(a) 是菜籽油在 400 N 负荷润滑下所得到的钢球磨损表面的形貌结果。可以看到，菜籽油润滑下的磨斑表面有很多明显的沟槽，说明菜籽油边界润滑下以磨粒磨损为主，其成因主要是金属表面的微凸体以及摩擦过程中产生的磨屑对钢球表面的犁削作用。

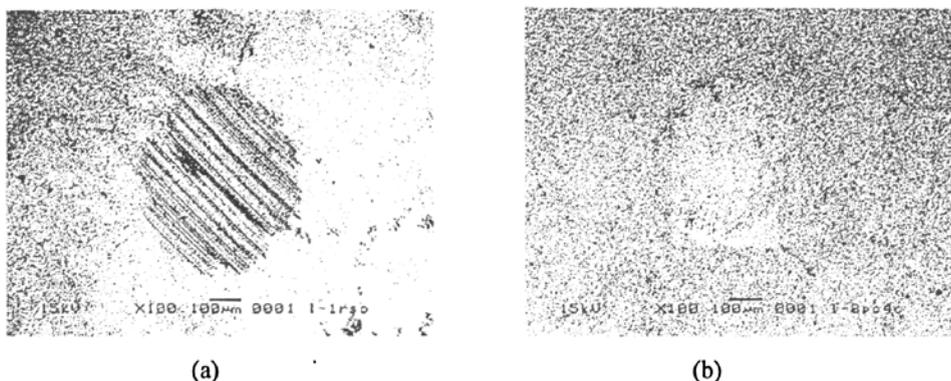


Fig. 4-5 SEM morphologies of the worn steel surface lubricated with (a) RSO and (b) RSO+1wt.%A
图 4-5 400 N 负荷润滑下钢球磨斑的形貌 (a)菜籽油 (b)添加 1wt% 的磷酸三丁酯的菜籽油

图 4-5(b) 是添加了 1 wt%磷酸三丁酯的菜籽油 400 N 负荷润滑下钢球表面磨斑表面的形貌。从图中可见，和菜籽油润滑下的磨斑形貌相比，加入添加剂后的表面磨损程度很小，几乎不存在明显的沟槽，说明犁沟效应基本上不存在了。结合 XPS 的分析结果可以知道，加入添加剂后，金属表面先与润滑剂中的化学活性物质（即添加剂）反应，生成一些较软的、低剪切强度的化合物（如磷酸无机盐），再经摩擦将反应物去除，就避免了摩擦副之间的粘着磨损和磨粒磨损，从而大大减少了犁沟效应，使得金属表面磨斑更加平整光滑。

4.2.4 小结

根据上面的实验结果，可以得到以下结论：

1. 三种磷酸酯添加剂具有良好的极压性能，且随着分子中碳链长度的增长，活性元素的含量下降，导致极压性能也随之降低。
2. 磷酸酯类的添加剂在所应用的负荷范围内表现出良好的抗磨性能，与极压性能大小顺序不同的是，随着碳链长度的增长，添加剂的抗磨性能提高。

3. 磷酸酯添加剂在摩擦过程中发生了分解, P 元素与金属表面发生了化学反应, 生成了磷酸盐, 是这类添加剂具有良好的抗磨性能的主要原因。

4.3 磷酸酯苯并三氮唑衍生物在菜籽油中的摩擦学性能

4.3.1 极压性能

图 4-6 给出了菜籽油 (RSO) 及分别添加 1% (以质量计) 添加剂 A、B 和 C 的菜籽油的 p_B 值。可以看出, 加入添加剂后, 菜籽油的 p_B 值都得到了明显提高, 其中尤以添加化合物 B 的极压性最好, 使得菜籽油的 p_B 值提高了 98%。这主要是因为在高负荷的条件下, 摩擦生热导致的高温促使添加剂分解, 其中的活性元素与表面金属反应生成极压膜, 在油膜破裂后起到承载作用, 防止摩擦副的接触点进一步划伤或烧结, 因而提高了基础油的极压性。

同时发现, 与磷酸三烷基酯相比较, 含氮杂环苯并三氮唑基团的引入, 改变了磷酸酯极压性能大小的顺序, 不再是随着碳链的增长而减小, 极压值的大小顺序为 $B > C > A$, 即随着烷基链增长, 极压值没有呈现有规律的变化。究其原因, 可能是因为烷基链的增长, 一方面可以改善添加剂在菜籽油中的溶解性和在金属表面的吸附能力, 并进而使得摩擦化学反应更加容易进行; 但另一方面碳链的增长又降低了分子中活性元素 P 的含量。两个因素综合作用的结果, 使得添加剂极压性能的变化比较复杂, 没有明显的规律。

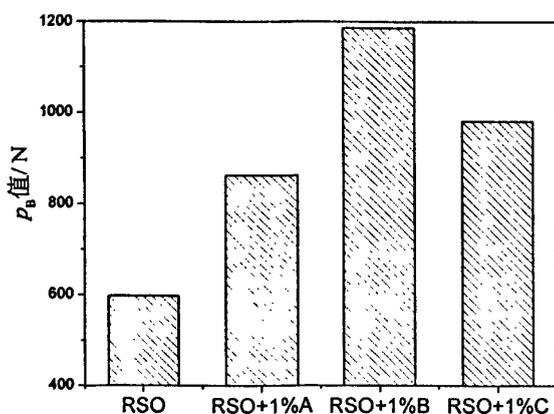


Fig 4-6 Effect of additives on p_B value of RSO

图 4-6 添加剂对菜籽油极压性能的影响

4.3.2 添加剂的抗磨减摩性能

图 4-7 为菜籽油和含 1%A、B、C 的菜籽油的磨斑直径。可以看出，在菜籽油中，添加剂的加入使得钢球磨斑直径有很大程度的减小，说明这一类化合物具有良好的抗磨能力。

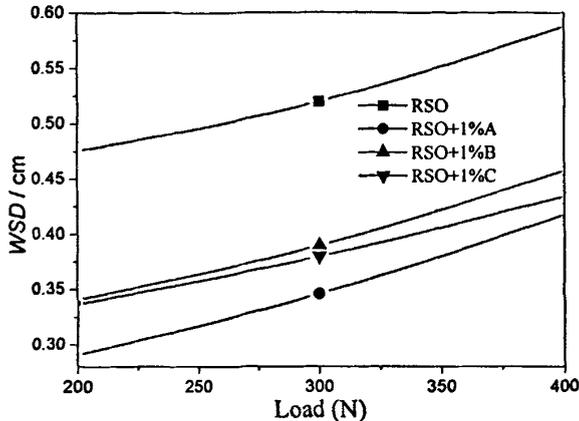


Fig 4-7 Effect of load on wear scar diameter of steel ball

图 4-7 负荷对钢球磨斑直径的影响

图 4-8 是添加剂的加入浓度对钢球磨斑直径大小的影响。结果表明，在 300N 的负荷下，三种苯并三氮唑磷酸酯衍生物的加入，都可以显著提高菜籽油的抗磨性能。对于添加剂 A，在达到最佳浓度 1% 以前，磨斑直径随添加剂浓度的增大而减小，当添加剂浓度大于最佳浓度时，磨斑直径有明显增大的现象；而对于 B 和 C，在浓度小于 2% 时，磨斑直径一直是随着添加剂浓度增大而减小的，表明其最佳浓度是大于 2% 的，这就说明随烷基碳链增长，添加剂的最佳浓度增大。这是因为在边界润滑条件下，当添加剂分子吸附于摩擦表面金属后，在机械压力、摩擦放热等作用下，添加剂分子中活性元素与表面金属发生反应形成抗磨膜而降低磨损。当有相同的活性元素存在时（这里活性元素为 P、N），活性元素含量增大，一方面容易形成化学反应膜，改善其抗磨能力，但是也存在一个不利的因素，即活性元素含量越高，则造成的化学腐蚀磨损也就越大。这就存在着一个平衡点，既要容易生成抗磨膜，又要将化学腐蚀磨损的副作用降低到最小，这时就存在着一个活性元素的最佳浓度。对于苯并三氮唑的磷酸酯衍生物，当烷基碳链增长后，化合物分子中活性元素 P、N 的含量下降，要达到活性元素的最佳浓度，需要加入的添加剂总量随之增大。

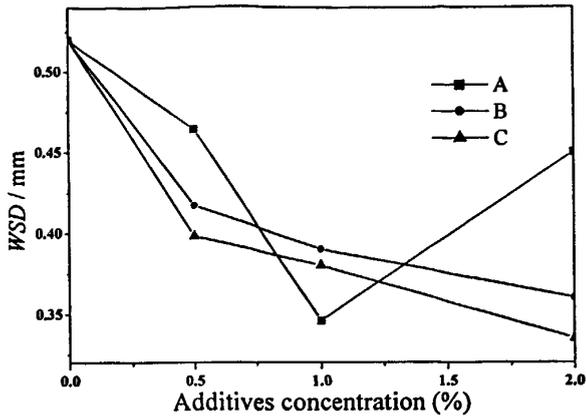


Fig 4-8 Variation in the wear scar diameter with concentration of additives

图 4-8 磨斑直径随添加剂浓度的变化关系曲线

图 4-9 是在不同负荷下, 3 种添加剂在菜籽油中的摩擦系数曲线。可以看出, 添加剂的加入使得摩擦系数有较大的改变, 但是没有明显的规律性。在低负荷 (200N) 下, 3 种添加剂都使摩擦系数有所减小, 在不同程度上提高了菜籽油的减摩能力; 在较高负荷 (300N) 下, 添加剂 A、C 表现出减摩性, 但是 B 反而增大了摩擦系数; 当负荷进一步增加到 400 N, 3 种添加剂在菜籽油中都出现了对抗效应, 使得基础油的摩擦系数反而出现了增大。

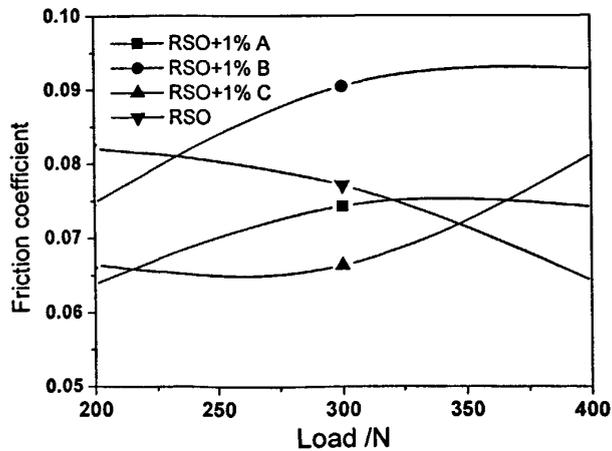


Fig 4-9 Variation in the friction coefficient with load

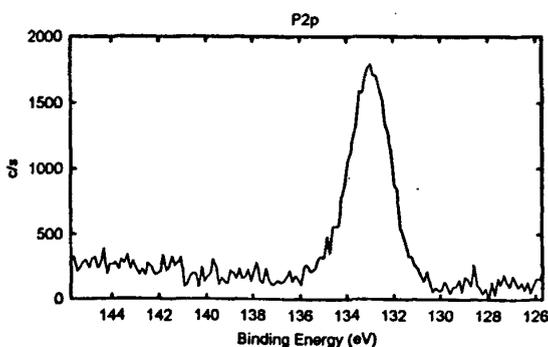
图 4-9 摩擦系数随负荷的变化曲线

4.3.3 表面分析

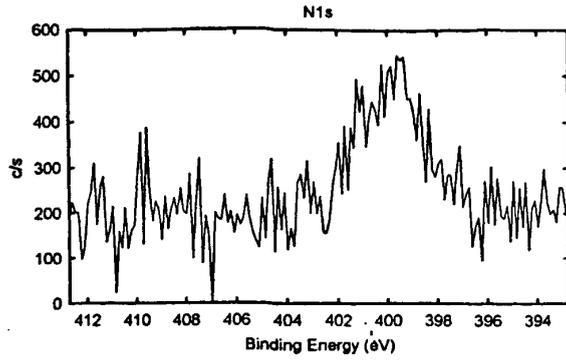
上面结果已经表明, 三种苯并三氮唑磷酸酯衍生物是具有良好抗磨性能的添加剂。为了研究添加剂分子在边界润滑条件下的作用机理, 就要用 XPS 对金属摩擦表面进行分析, 根据 P、N、O、Fe 等活性元素在摩擦表面的存在价态来判断添加剂分子与摩擦表面金属的作用方式或反应产物。选择二丁基磷酸的苯并三氮唑衍生物在 1.0% 的浓度、400 N 负荷下摩擦 30 min 后的摩擦表面作为研究对象, XPS 分析结果如图 4-10 所示。

从图中可知, 摩擦表面添加剂分子中 N1s 的结合能为 399.6 eV, 而在未摩擦前, N 原子的电子结合能为 399.2 eV, N 原子的电子结合能在摩擦前后没有发生较大的变化, 这表明添加剂分子中的 N 原子只是以有机氮化合物的形式吸附在摩擦表面, 与金属没有发生化学反应; P2p 的电子结合能为 133.0 eV, 显示了 P 元素的存在形式为无机磷酸根(PO_4^{3-}); O1s 的结合能为 530.7 eV, 也再次证明了 PO_4^{3-} 的存在; Fe2p 电子的化学结合能是 710.4 eV, 代表 Fe 元素的主要存在形式为 Fe_3O_4 。

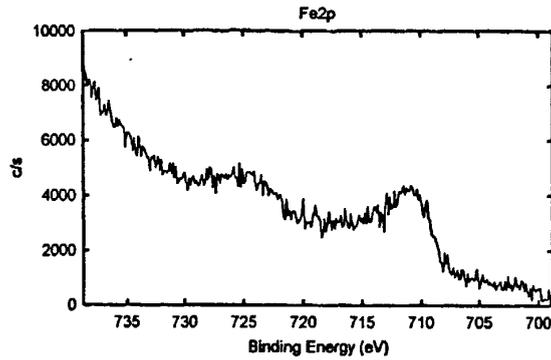
Fred^[2]曾经研究了 ZDDP 中 P 元素的作用, 并且发现主要由于 P 元素在摩擦过程中发生化学反应, 生成包含磷酸盐、硫化铁等的复杂润滑膜, 使得 ZDDP 具有优异的抗磨性能。由此可以推断, 本文所研究的化合物在摩擦过程中, 一方面与金属发生了化学反应, 生成了无机磷酸盐 (PO_4^{3-}); 另一方面苯并三氮唑的官能团以有机胺的形式吸附在摩擦表面, 二者结合形成了复杂的边界润滑膜, 从而使添加剂表现出优异的极压性能和良好的抗磨性能。



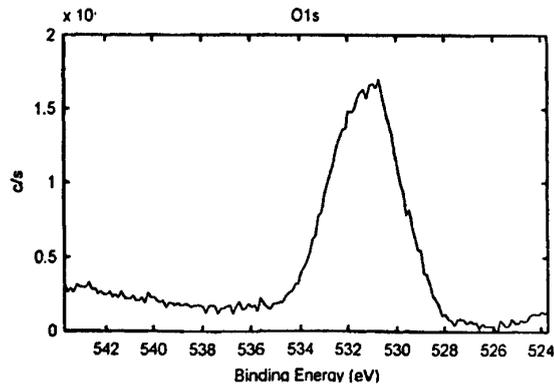
(a) P2p



(b) N1s



(c) Fe2p



(d) O1s

Fig 4-10 XPS spectra of some typical elements in the worn steel surfaces

图 4-10 钢球磨损表面典型元素的 XPS 图谱

4.3.4 小结

通过上述的实验工作，可以得到以下结论：

1. 本文合成的三种含苯并三氮唑官能团的磷酸酯添加剂在菜籽油中具有优异的极压性能;
2. 这三种含苯并三氮唑的磷酸酯添加剂在菜籽油中, 都表现出良好的抗磨作用, 并且存在一个 P 元素的最佳抗磨浓度。
3. 三种添加剂在菜籽油中的减摩作用不明显, 且没有规律性;
4. 在摩擦过程中, 添加剂与金属表面发生了摩擦化学反应。其中 N 元素仅以有机胺的形式吸附在金属表面, 而 P 元素与金属反应生成了无机磷酸盐, 二者结合形成了复杂的边界润滑膜。

4.4 本章总结

本章首先考察了磷酸三烷基酯在可生物降解润滑剂基础油中的摩擦学性能, 初步研究了这类化合物在菜籽油中的边界润滑机理。在此基础上, 将含氮杂环——苯并三氮唑官能团引入磷酸酯分子中, 合成了分子结构中含有活性元素 P、N 的一类化合物, 并率先将其作为潜在的可生物降解润滑剂的载荷添加剂, 考察了这类化合物在菜籽油中的摩擦学性能和作用机理。

2 类磷酸酯在菜籽油中都表现出了良好的极压性能和抗磨性能, 在较低的负荷下具有一定的减摩作用, 但这种作用随着所应用负荷的增大而减小乃至失去。

可以认为, 这 2 类添加剂由于具有良好的摩擦学性能, 且分子结构中不含金属离子和有害元素如 Cl 等, 所以都是适用于可生物降解润滑剂的、具有很大应用前景的添加剂。

参考文献

- [1] 王汝霖编. 润滑剂摩擦化学. 北京: 中国石化出版社, 1994: 208~211
- [2] Fred R. Contribution of phosphorus to the antiwear performance of Zinc dialkydithiophosphates. ASLE Transactions, 1984, 28 (4): 475~485
- [3] B. A. Baldwin. The effect of adsorption and molecular structure of antiwear additives on wear mitigation. ASLE Transactions. 1985, 28(3): 381~388
- [4] Ingo R., Achim F. A new additive for the hydrolytic and oxidative stabilization of ester based lubricants and greases. NLGI Spokesman, 1997, 61 (6): 10-16
- [5] 王大璞, 乌学东, 张信刚. 可生物降解润滑剂的发展概况. 摩擦学学报, 1999, 19(2):181~186

- [6] Freenbecker A, Rohrs I, Pegnoglou R. Additives for environmentally acceptable lubricants. NLGI Spokesman, 60(6): 9~25(1996)
- [7] USP, 4,626,368
- [8] 王汝霖编. 润滑剂摩擦化学. 北京: 中国石化出版社, 1994: 56~57
- [9] C. D. Wagner, Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Perkin-Elmer, Physical Electronic Division, MI, 1979.

第五章 荒氨酸苯并三氮唑衍生物在菜籽油中的摩擦学性能

荒氨酸衍生物作为一种常见的润滑油添加剂，主要具有抗氧化、抗腐蚀的作用，近期的研究表明，这类添加剂由于分子结构中含有活性元素 S，还表现出较好的极压、抗磨性能，在某些方面具有代替 ZDDP 的潜在性^[1-3]。但是传统润滑油中所应用的荒氨酸类添加剂，由于分子结构中含有 Zn、Cu 等金属元素，不能符合可生物降解润滑剂的使用要求^[4]。

为了得到一类具有多功能的、能用于可生物降解润滑剂的添加剂，在本章的工作中，通过取代反应，在苯并三氮唑的分子中引入荒氨酸的官能团，得到了 3 种烷基碳链长度不同的、不含金属元素的荒氨酸苯并三氮唑衍生物，评价了其热稳定性，首次考察了这类化合物在菜籽油中的摩擦学性能，并研究了其抗磨减摩的作用机理。

5.1 实验部分

5.1.1 添加剂的合成

所用化学试剂均为分析纯。称取一定量的二烷基胺硫代甲酸钠溶于四氢呋喃，加入到三颈烧瓶中。用恒压漏斗将溶有等摩尔氯甲基苯并三氮唑的四氢呋喃溶液缓慢加到三颈烧瓶中，温度控制在 10℃ 左右，恒温反应 2hrs。缓慢升温至回流温度，回流反应 4hrs。反应结束后，浓缩溶液，然后用苯萃取，同时用水洗涤多次，苯层用无水硫酸镁干燥过夜，过滤，滤液减压蒸去溶剂苯，即得到粗产物，粗产物经层析柱分离即可得到产物。

这个反应可以用下面的方程式来表示：

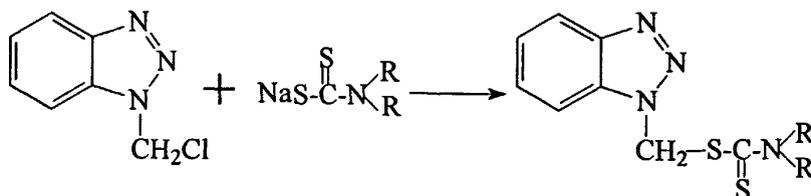
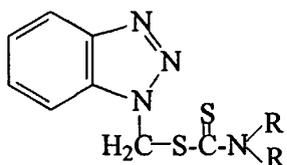


表 5-1 列出了所合成的三个苯并三氮唑荒氨酸酯衍生物的元素分析结果，可以看到，所合成

的化合物的元素分析结果与理论值基本符合。表 5-2 列出了上述三个化合物的主要红外光谱数据，图 5-1 给出了化合物 A、B 和 C 的红外光谱图。以上结果可以证明 3 个产物的结构式如下：



其中：R = -C₂H₅ (化合物 A)，-C₄H₉ (化合物 B)，-C₈H₁₇ (化合物 C)

表 5-1 所得化合物的熔点，收率和元素分析结果
Table 5-1 Data of elementary analysis for synthesized compounds

	C%	H%	N%
A	51.15(51.40)*	5.80(5.75)	20.33(19.98)
B	57.25(57.14)	7.30(7.14)	17.02(16.67)
C	64.56(64.24)	9.25(8.99)	12.85(12.49)

* () 计算值

表 5-2 化合物 A、B 和 C 的 IR 吸收峰值
Table 5-2 The Adsorption Wave of Compounds A,B and C

group	IR(KBr film, cm ⁻¹)
benzotriazolyl group	3063, 1610, 1590, 1450 864, 773, 745, 707, 596, 430
ν_{C-N}	1200~1225
ν_{C-S}	1477~1491
ν_{C-S}	663
$\nu_{-CH_3, -CH_2, =CH}$	2862~2995

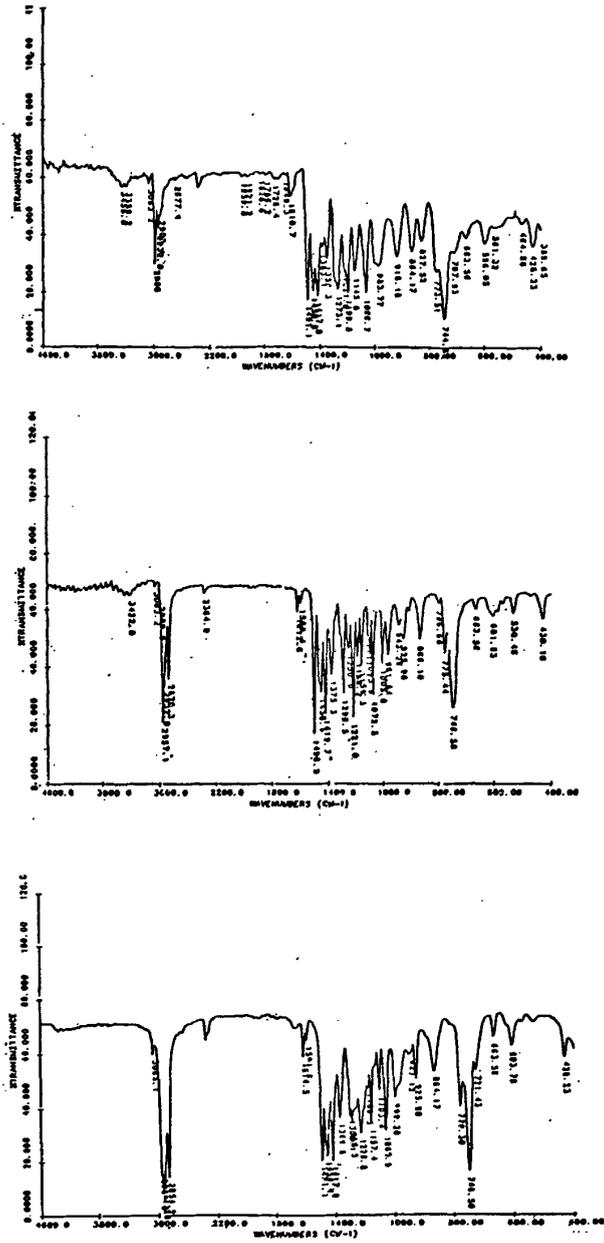


图 5-1 化合物 A、B 和 C 的红外图谱

Fig 5-1 The FT-IR Plots of Compounds A, B and C

5.1.2 热稳定性评价

添加剂的热稳定性是在 PE 公司生产的 TGA 7 型热分析仪上评价的。气氛为氮气，流速为 60 ml/min，升温速度为 20 °C/min。

5.1.3 摩擦学性能评价

以市售精制菜籽油(Rapeseed Oil, 简称 RSO, 下同)作为基础油, 在四球机上对 3 种添加剂的抗磨减摩性能进行了评价。试验条件: 转速 1450 r/min, 试验时间 30 min, 所用钢球为 GCr15 二级标准钢球, 直径 12.7 mm, 59~61 HRC, 用读数显微镜(精度为 0.01mm)测量 3 个下试球的磨斑直径, 取平均值, 两次试验磨斑直径误差不超过 5%。最大无卡咬负荷 p_B 值按照 GB3142-82 测定。

5.2 试验结果与讨论

5.2.1 热稳定性分析

为了考察这类添加剂的热稳定性, 选择化合物 A 进行 TGA 热分析实验, 结果见图 5-2。从图中可以看到, 就如同上一章中的 BMDDP, 荒氨酸分子中引入苯并三氮唑的官能团, 其热分解温度也大大提高, 达到了 243℃, 远高于润滑油的一般使用温度。由此可见, 含氮杂环官能团具有提高化合物热稳定性的作用^[5]。

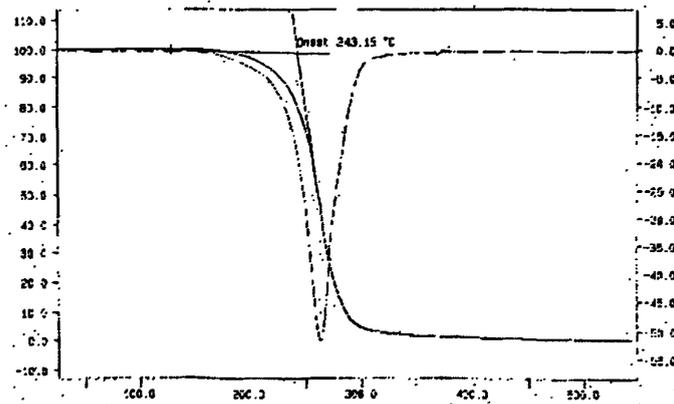


Fig 5-2 The TGA curve of compound A

图 5-2 化合物 A 的 TGA 曲线

5.2.2 承载能力

表 5-3 给出了菜籽油和分别加入 3 种添加剂的菜籽油的极压值数据。从表中可以看出, 3 个化合物的加入, 均大大提高了基础油的极压值, 且随着分子中碳链长度的增加, 极压值略有下

降。这主要是因为压力大、温度高的极压条件下，添加剂主要通过分子中活性元素 S 和金属发生化学反应，生成硬度小、易剪切的物质如 FeS 等，可以防止烧结，所以添加剂的极压性能就与其分子结构中活性元素的含量有关^[6]。添加剂分子中烷基碳链增长，则活性元素 S 的含量下降，其极压性能减小。

表 5-3 化合物 A、B、C 的 p_B 值
Table 5-3 The p_B value of compounds

	RSO	A	B	C
极压值 (N)	598	1049	1049	862

5.2.3 抗磨减摩性能

图 5-3 是 3 种荒氨酸的苯并三氮唑衍生物分别以 1% 的浓度加入到菜籽油中，在不同负荷下的磨斑直径。从图中可以看出，与菜籽油相比，3 种添加剂的加入，不但没有降低磨损，反而使钢球的磨斑直径增加，降低了基础油的抗磨能力，且不同负荷下磨斑大小的顺序并不一样。3 种添加剂进行比较，抗磨性的顺序和二烷基二硫代磷酸酯的苯并三氮唑衍生物还是一致的，即碳链较短的化合物 A，抗磨作用的对抗效应最小。

与前面研究的二烷基二硫代磷酸酯的苯并三氮唑衍生物、磷酸酯的苯并三氮唑衍生物相比，荒氨酸的苯并三氮唑衍生物分子结构中不含有 P 元素，而抗磨性能也大为下降。由此可以初步推断，适用于菜籽油中的载荷添加剂中：S 元素主要起到极压作用，而不具有抗磨能力，反而会与金属发生化学反应，产生腐蚀磨损，导致磨斑增大；P 元素具有很好的抗磨能力，但是其作用机理还有待研究。

图 5-4 所示是 3 种化合物作为菜籽油添加剂时，在浓度为 1% 时负荷和摩擦系数的关系曲线。从中可以看到，3 种添加剂基本上都不具有减摩作用。与抗磨性能一样的是，碳链越短，其摩擦系数越小。可以推断的是，碳链长度减小，一方面使得添加剂分子中活性元素的含量增大，另一方面也增大了分子极性，有利于提高添加剂在金属表面的吸附能力，从而相对改善了化合物的抗磨减摩性能。

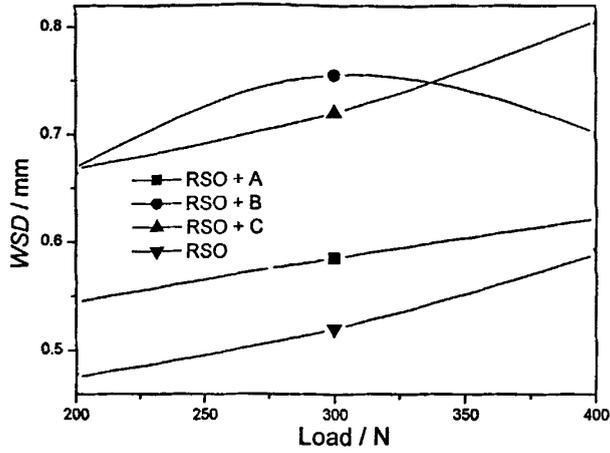


Fig. 5-3. The effect of load on wear scar diameter (1 wt.%)
图 5-3 不同添加剂的磨斑直径随负荷的变化曲线

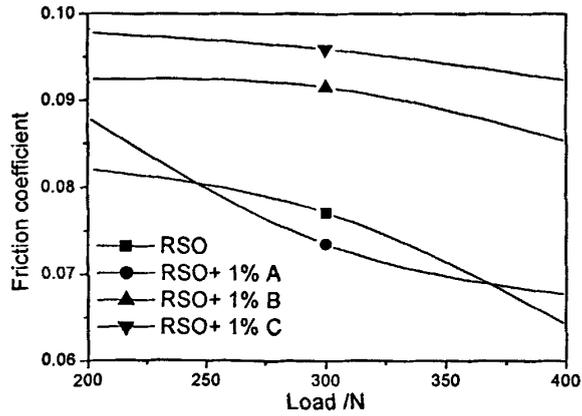


Fig. 5-4 Variations in the friction coefficients with load for various lubricant systems
图 5-4 不同油样润滑下负荷与摩擦系数的关系曲线

5.2.4 表面分析

在边界润滑条件下，抗磨、极压添加剂在摩擦过程中与摩擦表面金属发生化学反应，生成能够降低磨损的无机膜、吸附膜，组成了边界润滑膜。为了考察所合成化合物作为可生物降解润滑剂载荷添加剂的作用机理，选择化合物 A 在 1.0% 浓度，400N 负荷，30 分钟摩擦后的钢球表面进

行 XPS 分析, 分析了摩擦表面上 N、S 元素的化学状态, 结果图 5-5 所示。结果表明, N 原子的电子结合能在摩擦前后没有较大的变化, 为 400.1 eV, 表明 N 原子只是吸附在金属表面而未与之发生化学反应, 仍以有机胺的形式存在。摩擦表面的 S 原子的电子结合能为 168.8eV, 说明 S 元素以硫酸根的形式存在, 表明荒氨酸的苯并三氮唑衍生物在摩擦过程中发生了分解, 其中的 S 元素与表面金属发生了化学反应, 生成了 FeSO_4 。

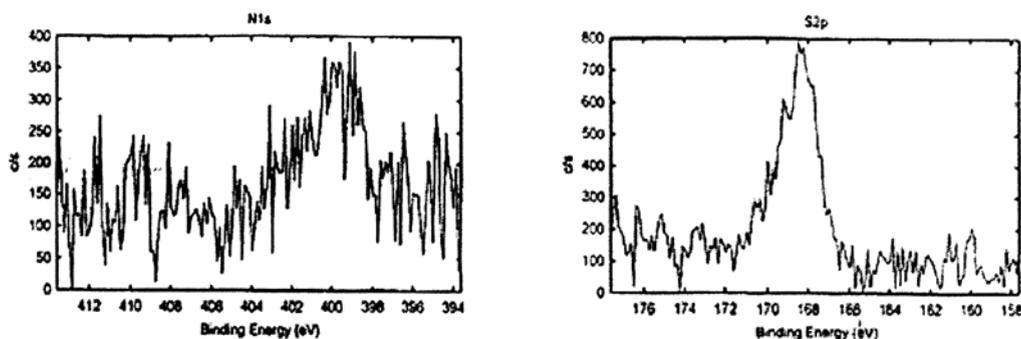


Fig 5-5 XPS spectrum of compound A in rapeseed oil

图 5-5 化合物 A 在菜籽油中的 XPS 谱图

为了进一步了解添加剂在菜籽油中的摩擦学机理, 用 EPMA 对菜籽油和分别加入 3 种添加剂的菜籽油在负荷 300N、时间 30min 润滑下钢球的磨斑形貌进行了分析, 结果如图 5-6 所示。从中可以看到, 与菜籽油比较, 3 个样品的磨斑都比较规整, 表明生成的边界润滑膜组成均匀, 覆盖了整个摩擦表面, 这层边界润滑膜是由添加剂分子与金属表面反应生成的无机抗磨膜与吸附膜组成的。与此同时, 在加入添加剂的菜籽油润滑下的钢球磨斑上, 也都存在明显的擦伤痕迹, 说明其抗擦伤能力也不好。



RSO



RSO+1%A

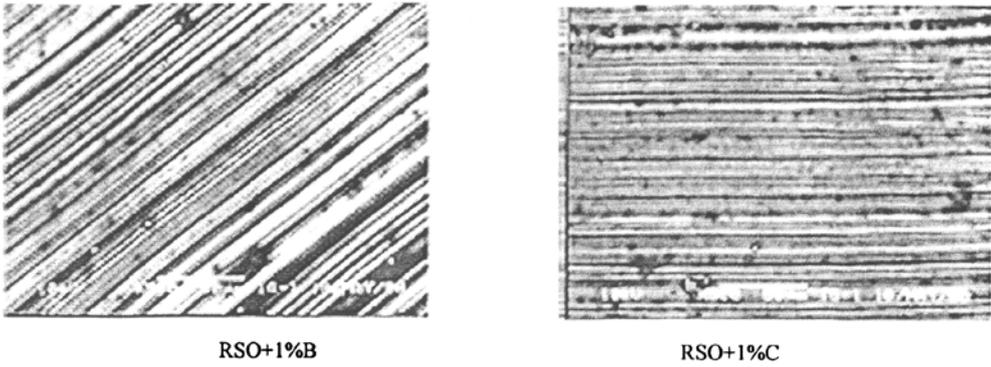


Fig 5-6 The SEM morphologies of wear track
图 5-6 不同油品的 SEM 形貌分析照片

5.3 本章总结

在前面几章的研究工作基础之上，选择具有极压、抗磨、抗氧化作用的官能团荒氨酸酯，将其引入不同的含氮杂环，希望得到具有多种功能的、适用于可生物降解润滑剂的新型载荷添加剂。本章的内容是在含氮杂环苯并三氮唑分子中引入荒氨酸酯，得到一类分子结构中含有活性元素 S、N 的化合物，并首次将其作为可生物降解润滑剂的载荷添加剂，考察了其在菜籽油中的摩擦学性能，由上述的实验结果和讨论可以得到以下结论：

1. 荒氨酸的分子中引入苯并三氮唑的官能团，可以大大提高其初始分解温度，改善了添加剂的热稳定性；
2. 3 种荒氨酸的苯并三氮唑衍生物均具有良好的极压性能，且性能相当；
3. 荒氨酸的苯并三氮唑衍生物不具有改善菜籽油抗磨能力的作用，且随着碳链增长，对抗效应增大，钢球磨损增大；同时，3 种添加剂也没有表现出减摩作用，摩擦系数也随着添加剂分子中碳链长度增大而升高；
4. 荒氨酸的苯并三氮唑衍生物在摩擦过程中发生了解，与表面金属发生化学反应，生成了含有 FeSO_4 的无机膜与含 N、S 的有机碎片吸附膜组成的边界润滑膜。由于存在基础油和添加剂之间的竞争性吸附^[7]，而所合成的 3 个化合物极性不是很强，所以没有表现出抗磨减摩性能。

参考文献

- [1] 张少丰. 润滑油添加剂—氨基羧酸衍生物[J]. 合成润滑材料, 1988, 15(2): 24~30.
- [2] 黄文轩, 韩长宁. 润滑油与燃料添加剂手册. 中国石化出版社.
- [3] 张景河. 现代润滑油与燃料油添加剂. 中国石化出版社, 1991
- [4] Freenbecker A, Rohrs I, Pegnoglou R. Additives for environmentally acceptable lubricants. NLGI Spokesman, 60(6): 9~25(1996)
- [5] 王汝霖编. 润滑剂摩擦化学. 北京: 中国石化出版社, 1994
- [6] 任天辉, 薛群基, 含氮杂环化合物及其衍生物用作多功能润滑油添加剂的研究发展现状. 摩擦学学报, 1994, 14: 370~381
- [7] Fessenbecker A, Rohrs I. and Pegnoglou R. Additives for environmentally acceptable lubricants. NLGI Spokesman, 1996, 60(6):9~25

第六章 荒氨酸三嗪衍生物在菜籽油中的摩擦学性能

随着现代机械设备性能的不断提高,以及对环境问题的重视,人们对润滑油添加剂提出了越来越苛刻的要求。对集多种重要作用(如:清净分散、抗氧化、抗腐蚀、抗磨损和耐负荷等)于一身的多功能添加剂的研究开发,日益成为研究工作的热点问题^[1, 2]。

有文献表明,含氮杂环化合物及其衍生物用作润滑油添加剂具有良好的极压、抗磨、减摩性能和高的热稳定性,以及良好的抗氧化性能和抗腐蚀性能,能满足现代机械设备和环境方面日趋苛刻的实用要求^[3]。

在前面的工作中,已经考察了分子中含有 S、P 等活性元素的几类传统润滑油添加剂如磷酸酯、二烷基二硫代磷酸酯、荒氨酸酯等在菜籽油中的摩擦学性能,还把一类含氮杂环官能团——苯并三氮唑分别引入上述添加剂的分子中,研究了含氮杂环对这些添加剂摩擦学性能的影响。

为了比较不同的含氮杂环官能团对载荷添加剂分子结构和摩擦学性能的影响,本章以价格低廉的三聚氯氰为含氮杂环母体,以荒氨酸基团为取代物,通过取代反应使两者结合起来,合成了 3 种低成本的、不含金属元素的化合物,并对其热稳定性以及在菜籽油中摩擦学性能进行了评价,希望得到一类能用在可生物降解润滑剂中的无灰型多功能添加剂。

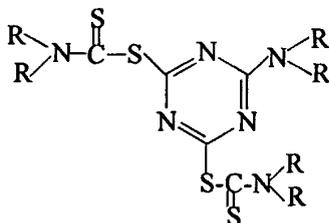
6.1 试验部分

6.1.1 添加剂的合成

所用化学试剂均为分析纯。称取一定量的二烷基胺硫代甲酸钠溶于四氢呋喃,加入到三颈烧瓶中。用恒压漏斗将溶有反应量三聚氯氰的四氢呋喃溶液缓慢加到三颈烧瓶中,温度控制在 10℃ 左右,恒温反应 2hrs。缓慢升温至回流温度,回流反应 4hrs。反应结束后,浓缩溶液,然后用苯萃取,同时用水洗涤多次,苯层用无水硫酸镁干燥过夜,过滤,滤液减压蒸去溶剂苯,即得到粗产物,粗产物经重结晶或过柱即可得到产物。

表 6-1 列出了所合成的三个三嗪荒氨酸酯衍生物的元素分析结果,可以看到,所合成的化合

物的元素分析结果与理论值基本符合；表 6-2 列出了上述三个化合物的主要红外光谱数据，图 6-1、6-2、6-3 给出了化合物 A、B 和 C 的红外光谱图；表 6-3 给出了三个化合物的 MS 和 ^1H NMR 数据，图 6-4、6-5 是化合物 A、B 的 ^1H NMR 谱图。以上结果可以证明 3 个产物的结构式如下：



其中：R = $-\text{C}_2\text{H}_5$ (化合物 A)， $-\text{C}_4\text{H}_9$ (化合物 B)， $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ (化合物 C)

表 6-1 所得化合物的熔点，收率和元素分析结果

Table 6-1 Melting points and data of elementary analysis for synthesized compounds

Compd.	m.p. /°C	Yield (%)	Elemental analysis (% Calcd)			
			C	H	N	S
A	142~143	20.4	40.81(41.35)	5.67(5.78)	16.07(16.07)	38.31(38.80)
B	Oil	81.6	56.46(56.63)	8.88(8.85)	14.42(13.66)	21.06(20.85)
C	Oil	50.2	65.42(66.95)	10.82(10.74)	8.95(8.84)	13.26(13.47)

表 6-2 所得化合物的红外吸收峰数据

Table 6-2 The IR data of the compounds

Compd.	IR, ν/cm^{-1}		
	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C-S}}$
A	2975,2933,2870	1499,1524	1472
B	2972,2930,2868	1490	1465
C	2958,2872	1495,1522	1472

表 6-3 化合物的核磁共振谱数据*

Table 6-3 The ^1H NMR data of compounds

Compd.	^1H NMR (δ , ppm)
A	1.30(t,9H), 1.35(t,9H), 3.80(q,6H), 4.05(q,6H)
B	0.95(m,18H), 1.33(m,12H), 1.53(m,4H), 1.68(m,4H), 1.78(m,4H), 3.45(t,4H), 3.76(t,4H), 3.93(t,4H)

*化合物 C 未做核磁共振分析实验

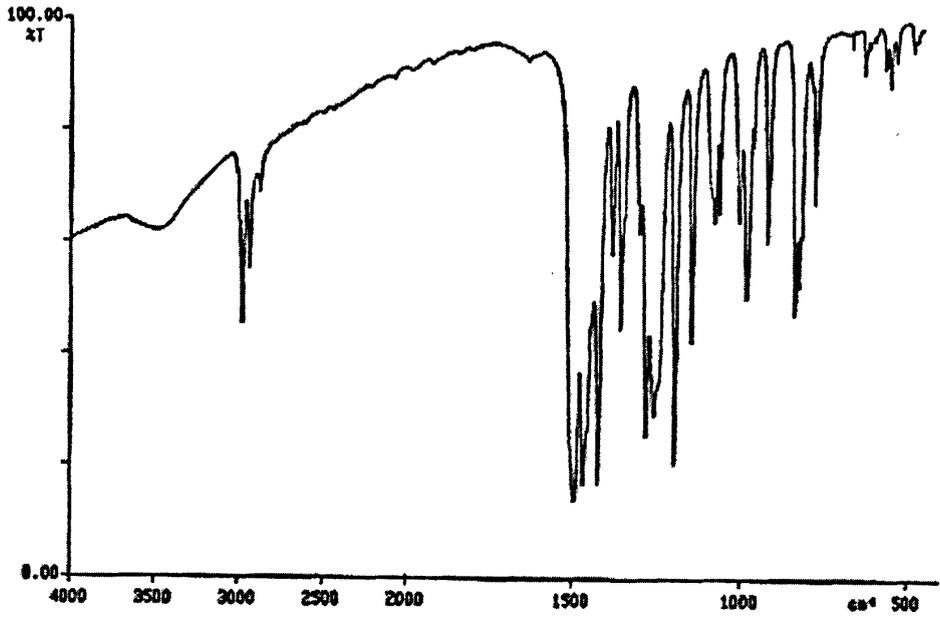


图 6-1 化合物 A 的红外图谱
Fig 6-1 The FT-IR Plots of Compounds A

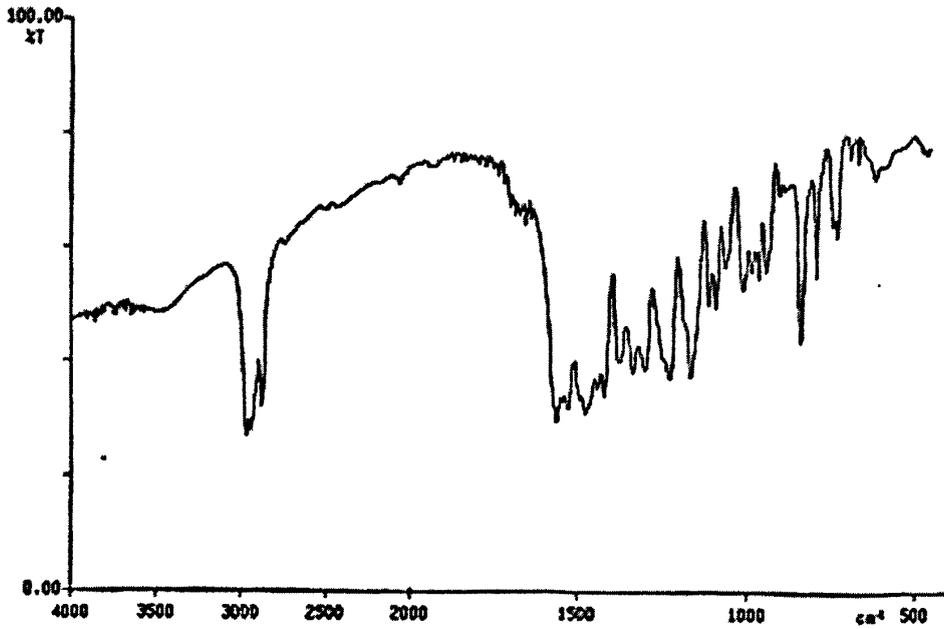


图 6-2 化合物 B 的红外图谱
Fig 6-2 The FT-IR Plots of Compounds B

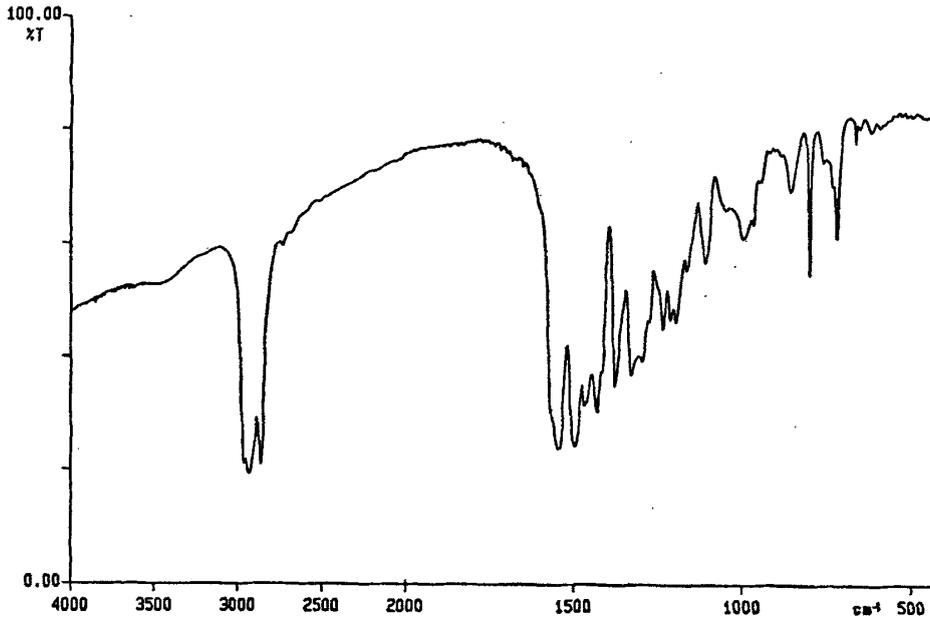


图 6-3 化合物 C 的红外图谱
Fig 6-3 The FT-IR Plots of Compounds C

6.1.2 热稳定性评价

添加剂的热稳定性能是在 PE 公司生产的 TGA 7 型热分析仪上评价的。气氛为氮气，流速为 60 ml/min，升温速度为 20 °C/min。

6.1.3 摩擦学性能评价

以市售精制菜籽油(Rapeseed Oil, 简称 RSO, 下同)作为基础油, 在四球机上对 3 种添加剂的抗磨减摩性能进行了评价。试验条件: 转速 1450 r/min, 试验时间 30 min, 所用钢球为 GCr15 二级标准钢球, 直径 12.7 mm, 59~61 HRC, 用读数显微镜(精度为 0.01mm)测量 3 个下试球的磨斑直径, 取平均值, 两次试验磨斑直径误差不超过 5%。最大无卡咬负荷 p_B 值按照 GB3142-82 测定。

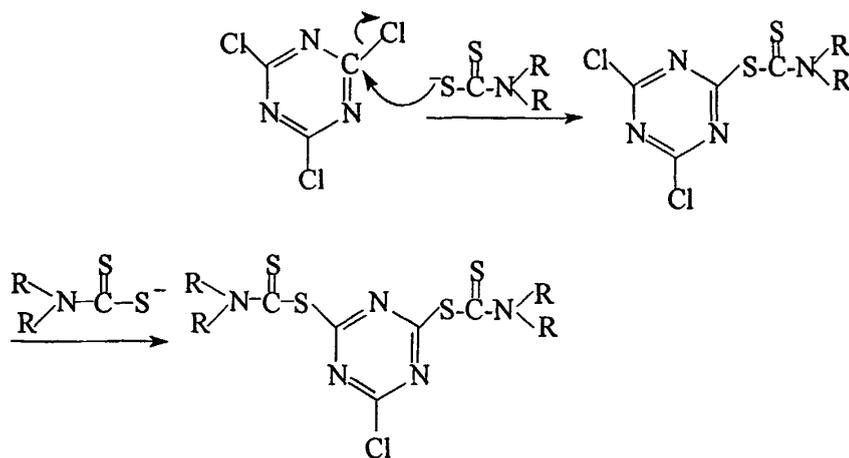
6.2 试验结果与讨论

6.2.1 均三嗪荒氨酸衍生物合成反应的讨论

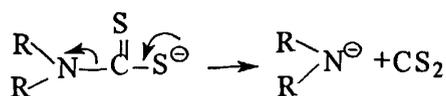
利用三聚氯氰与 3 种不同结构的 N, N-二烷基荒氨酸盐进行取代反应, 通过元素分析、IR、MS 和 ^1H NMR 等分析方法, 对产物结构进行了表征。结果表明, 得到的产物并不是预料中的三嗪的三荒氨酸取代物, 而是以二荒氨酸取代物为主要成分的混合物。经过分离纯化, 可以得到纯度很高的二取代产物进行摩擦实验。

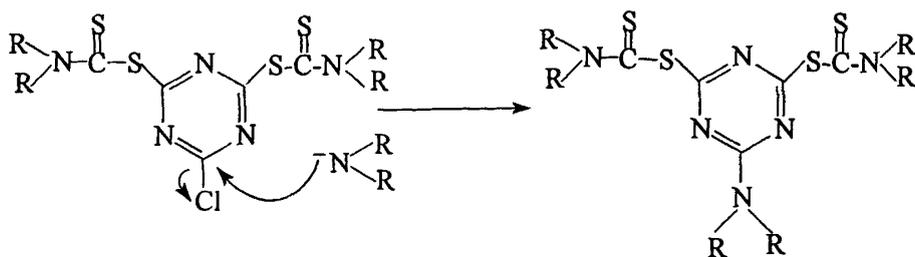
之所以出现这一结果, 可以认为大致是以下几条因素综合作用的结果:

1、三聚氯氰的第一、第二个氯原子具有很高的化学活性, 是比较容易离去的基团; 而荒氨酸盐解离所产生的 R_2NCS^- , 是一个亲核性较强的试剂。所以, 在文中的实验条件下, 二者很容易发生双分子亲核取代反应 ($\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$), 反应过程可用下式表示:



2、当三嗪环上已经接有两个取代基团后, 第三个氯原子的化学活性大大降低, 变得十分稳定。为了进一步反应, 就需要升高温度, 而荒氨酸基团不够稳定, 在较高的温度下就会发生分解^[4], 生成氨基和容易挥发而逸出的 CS_2 (bp. 46°C)。胺基继续与三嗪环上的第三个 Cl 原子发生 $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ 反应, 生成最终的产物。





3、当用水作为反应的溶剂时，荒氨酸钠解离程度比在 THF 中大的多，它的浓度增加，在较低的温度下就相对容易和三嗪环上的 3 个 Cl 原子进行取代反应，所以可以得到产率较高的均三嗪的三荒氨酸取代产物。

6.2.2 添加剂的溶解性

在菜籽油中，添加剂 A、B 和 C 以 1%（质量比）浓度加入，经过加热和搅拌，都可以完全溶解。但随着碳链的长度减小，添加剂的越难以溶解。这主要是因为随着碳链增长，化合物的油性得到了改善。

6.2.3 热稳定性分析

表 6-4 列出了添加剂 A、B 和 C 的 TGA 热分解温度。从中可以看到，与苯并三氮唑的荒氨酸衍生物不同的是，由于三嗪环上接了 3 个含有 S、N 元素的官能团，化合物的分解是分步进行的，且起始分解温度不高，都低于 210℃，而且随着分子中碳链的增长，第一分解温度呈下降的趋势，到 550℃ 左右时，添加剂完全分解。根据可生物降解润滑油的使用工况，可以知道三种添加剂都可以满足热分解稳定性的要求。

表 6-4 化合物的 TGA 分解温度

Table 6-4 The TGA decomposing temperature of compounds

化合物	第一分解温度/℃	第二分解温度/℃	第三分解温度/℃
A	209	281	
B	180	285	
C	172	271	372

表 6-5 菜籽油及添加 A、B、C 和 ZDDP 菜籽油的 p_B 值
Table 6-5 p_B values of A, B, C and ZDDP liquid

Compound	p_B/N
RSO	549
1%A	1049
1%B	1049
1%C	980
1%ZDDP	980

6.2.4 摩擦学性能

表 6-5 分别给出了菜籽油及添加 1% (以质量分数计) A、B、C 和 ZDDP 的菜籽油的 p_B 值。可以看出, 菜籽油由于分子具有弱的极性和好的油性, 容易在摩擦表面形成吸附膜, 所以即使不添加添加剂, 其 p_B 值也相当高; 加入添加剂后, 菜籽油的 p_B 值明显提高, 这主要是在高负荷的条件下产生高温促使添加剂分解, 金属表面反应生成无机硫化铁或铁的有机化合物。它们比金属软, 易剪切, 在油膜破裂后润滑金属表面, 防止摩擦副的接触点进一步划伤或烧结, 因而提高了试油的极压性。同时发现, 随着烷基链增长, 添加剂的 p_B 值降低, 这是因为随烷基链的增长, 使添加剂分子中活性元素 S 的含量降低, 进而摩擦表面 S 原子的浓度减小, 不利于硫与表面金属发生化学反应。

图 6-4 所示为添加剂含量为 1% 时菜籽油抗磨性能随负荷变化的曲线。从图中可以看出, 随着负荷的增加, 磨斑直径趋于变大, 与在石蜡油中所表现的一样; 添加 A、B 和 C 后, 磨斑直径反而都有所增大, 这说明添加剂降低了菜籽油的抗磨能力, 增大了钢球的磨损。根据 Baldwin 机理^[5], 这主要是发生晶间腐蚀, 含硫添加剂的硫元素沿金属的晶界扩散并偏析, 引起致脆和沿晶粒的晶界的断裂而产生磨损粒子; 另一方面, 在成膜过程中, 摩擦副表面的铁与硫元素反应, 由此而受到损伤, 发生腐蚀磨损。

同时可以发现, 随着碳链长度的增长, 硫的表面浓度虽然降低, 但是磨斑直径却变大。根据 Nakayama 和 Sakurai 的研究^[6], 这可能是由于元素 S 的浓度对添加剂的润滑性有很大的影响, 存在着一个最佳的硫浓度, 低于此浓度为粘着磨损, 高过此浓度则发生表面膜的剥离。

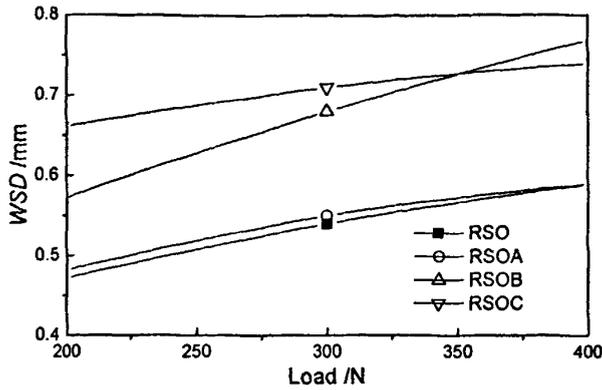


Fig 6-4 Effect of load on wear scar diameter of steel ball

图 6-4 负荷对钢球磨斑直径的影响

从图 6-5 可以看出, 在 200 N 的低负荷条件下, 加入添加剂 A 后, 菜籽油的摩擦系数明显下降; 加入添加剂 B 后, 菜籽油的摩擦系数变化不明显; 而加入添加剂 C 后, 菜籽油的摩擦系数增大。随着负荷增加, 加入添加剂 A、B 和 C 先使菜籽油的摩擦系数增大, 然后随着负荷的进一步增大, 摩擦系数有降低的趋势。这说明添加剂 A 只有在低负荷条件下具有一定的减摩作用, 而添加剂 B、C 无论在高负荷还是低负荷条件下都没有减摩作用。

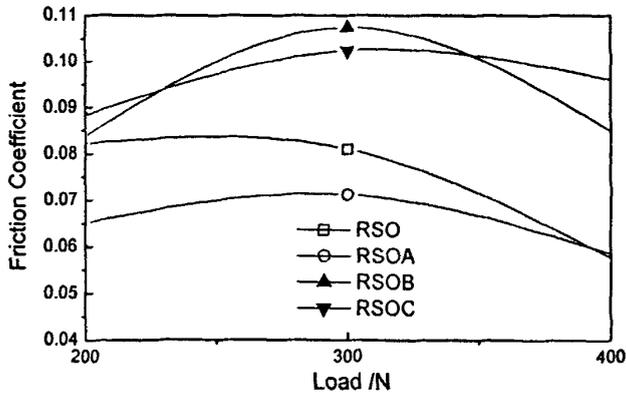


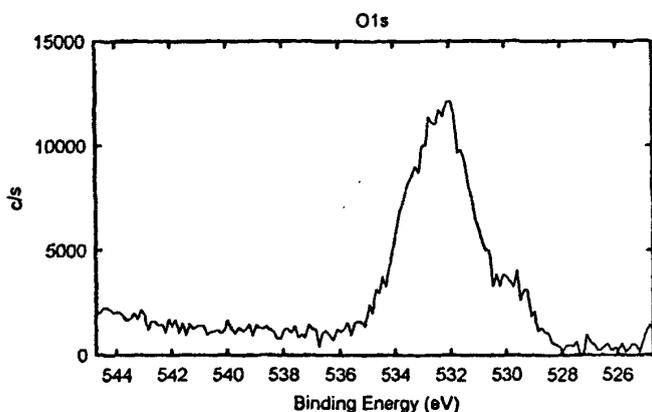
Fig. 6-5 Friction coefficient under different load

图 6-5 不同负荷下油样的摩擦系数

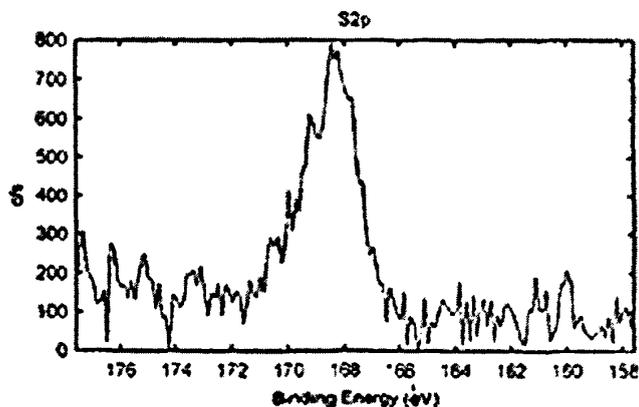
6.2.5 XPS 分析结果

选择化合物 A 在 1% 添加剂, 400N 负荷下摩擦 30min 后的摩擦表面进行分析, XPS 分析结果如图 6-6。从图中可以看到, 活性元素 S 的电子结合能为 168.8eV, 证明 S 元素主要以 SO_4^{2-} 的形式存在与摩擦表面, 也说明在摩擦过程中荒氨酸分子发生了分解, 其中的活性元素与金属发生了磨擦化学反应; O1s 原子的化学结合能为 532.1eV, 也证明了硫酸根的存在。

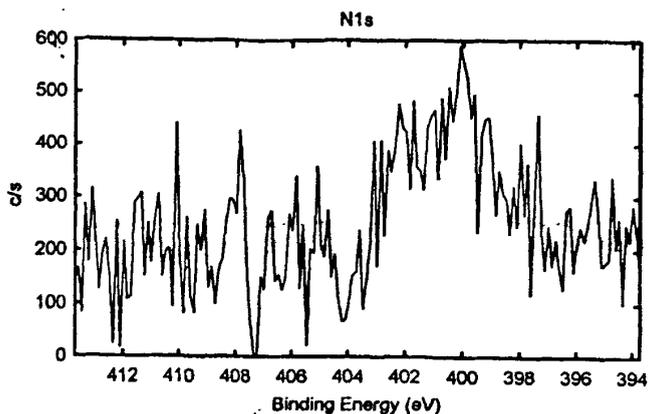
对于 N 元素, 其原子结合能和前面的苯并三氮唑衍生物类添加剂中一样, 在摩擦前后并没有发生变化, 说明在摩擦过程中, N 元素依然是以有机胺的形式吸附在金属表面, 并不与金属发生化学反应。因而可以得出, 在摩擦过程中形成的抗磨膜主要成分是 FeSO_4 , 这也是添加剂不具有抗磨能力, 反而造成化学反应腐蚀磨损的主要原因。



(a) O1s



(b) S2p



(c) N1s

Fig6-6 XPS spectra of some typical elements in the worn steel surfaces

图 6-6 钢球磨损表面典型元素的 XPS 图谱

6.3 本章总结

在上一章工作的基础上，选择了分子结构中同样含有三个氮原子的三嗪环基团，将荒氨酸官能团引入三嗪环，目的是得到另外一种含氮杂环的荒氨酸衍生物，并与苯并三氮唑的荒氨酸衍生物进行比较，以研究不同含氮杂环基团对同一类载荷添加剂官能团的影响。

对 N,N-二烷基荒氨酸钠盐与三聚氯氰的取代反应机理进行了深入的研究，结果表明反应所得到的不完全是预想的三嗪的三荒氨酸取代产物，而是得到了具有三种不同结构的化合物^[8]，其中有 4 个化合物为新的、未见报道的化合物。

第一次将这类化合物用作可生物降解润滑剂的载荷添加剂，考察了其在菜籽油中的摩擦学性能，得到的主要结论有：

- a、3 个化合物的分解温度都在 170℃ 以上，能够满足作为一般润滑油添加剂的温度使用要求，说明三嗪官能团也可以改善添加剂的热稳定性。
- b、均三嗪的荒氨酸衍生物分子结构中含有活性元素 S，可以大幅度提高菜籽油的承载能力。
- c、这类添加剂中，碳链较短的化合物在低负荷下具有一定的减摩作用，但是在较高负荷下不能起到降低摩擦系数的作用。
- d、由于在成膜过程中会发生腐蚀磨损，均三嗪荒氨酸衍生物不但不具有抗磨作用，还会使得磨斑直径增大，而且磨损随着碳链增长而下降。

参考文献

- [1] Karol T J, Norwalk C. Terpene derivatives of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazoles and lubricating compositions containing the same[P]. USP 4 761 482, 1988.
- [2] 王大璞, 乌学东, 张信刚. 可生物降解润滑剂的发展概况[J]. 摩擦学学报, 1999, 19(2):181~186
- [3] 任天辉, 薛群基. 含氮杂环化合物及其衍生物用作多功能润滑油添加剂的研究发展现状[J]. 摩擦学学报, 1994, 14(4): 370~381.
- [4] Kesari, R.; Gupta, V. K. Talanta 1998, 45: 1097
- [5] Baldwin, B. A. ASLE Trans., 1976, 19(4):335
- [6] Baldwin, B. A. ASLE Trans., 1983, 26(1):37
- [7] Nakayama, K. and Sakurai, T. Bulletin of Japan Petroleum Institute, 1973, 15(2):107

第七章 有机硼酸酯在菜籽油中的摩擦学研究

前面几章中,已经较系统的考察了分子中含有 S、P、N 等活性元素的添加剂在菜籽油中的摩擦学性能,研究了它们的边界润滑机理。为了全面考察不同活性元素作为可生物降解润滑油载荷添加剂的潜在能力,本章将对含有 B 元素的化合物在菜籽油中的摩擦学性能进行研究。

分子结构中含有 B 原子的有机硼酸酯,最初是被添加到基础油中,以提高油品的热氧化稳定性^[1]。进入 20 世纪 60 年代后,人们对硼酸酯作为润滑油抗磨、减摩添加剂进行了研究。这种添加剂具有两性离子表面活性剂的一些性质。它的沸点一般比较高,不挥发,不腐蚀金属,无毒无臭,具有优良的抗磨减摩性能^[2,3]。

虽然有机硼酸酯作为新型多功能润滑油添加剂受到了广泛的重视,但是由于硼酸酯的水解稳定性较差,易于水解。一般需要通过复杂的化学反应,将硼酸酯进行分子结构的改造,才能提高其水解稳定性,使之能够满足润滑油添加剂的使用要求^[4]。

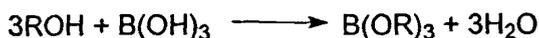
植物油在摩擦过程中难免会有羟基化合物如醇、水的生成,所以硼酸酯直接用作可生物降解润滑油添加剂是不大可行的。另外,酸性硼酸酯与含氮杂环的反应由于硼酸容易水解的缘故,很难制备得到纯度较高的化合物。

基于上面的原因,本文只选取了一类结构最简单的有机硼酸酯,暂时不考虑其水解稳定性,考察了它们在菜籽油中的摩擦学性能,并与基础油进行了比较,初步研究了活性元素 B 在菜籽油中的摩擦学作用机理。

7.1 实验部分

7.1.1 添加剂的合成

所用的试剂均为市售分析纯,添加剂按照文献^[5]合成,反应方程式可以表示为:



(其中 R = -C₄H₉, -C₆H₁₃, -C₈H₁₇, 分别对应化合物 A、B、C)

因为硼酸酯化反应是一个常见的有机化学反应，产物采用减压蒸馏得到，实验中三种硼酸酯的蒸馏沸程均不大于 5℃，其纯度足以用作润滑油添加剂。采用 FT-IR 光谱分析验证了所得化合物分子结构中对对应官能团特征吸收峰的存在（见表 7-1）。可以看到，化合物 A、B 和 C 的分子结构中都存在饱和烷基、B-O 键等主要化学键的特征吸收峰，符合硼酸酯的结构。

表 7-1 所得化合物的红外吸收峰数据
Table 7-1 The IR data of the compounds

Compd.	IR, ν/cm^{-1}	
	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{B-O}}$
A	2953,2870	1499,1524
B	2972,2875	1490
C	2958,2872,2868	1495,1522

7.1.2 摩擦学实验

添加剂以质量分数 1.0% 添加于菜籽油中，摩擦学性能是利用四球机进行测定和评价，所用条件为：转速 1450 r/min，时间 30 min，室温，所用钢球为 GCr15(AISI52100)二级标准钢球，直径 12.7mm，59-61HRC，用读数显微镜（精度为 0.01mm）测量 3 个下试球的磨斑直径，取平均值，两次试验磨斑直径误差不超过 5%。最大无卡咬负荷 P_B 按 GB3142-82 测定。

7.1.3 表面分析

摩擦实验结束后，取上球在石油醚(60-90℃)中用超声波清洗 15mins，然后在 HI-5702 型 X 射线光电子能谱仪上进行分析，选用通过能量为 29.35 eV 的 MgK α 线为激发源，用污染碳的 C $1s$ (284.60 eV) 作参考内标。

7.2 结果与讨论

7.2.1 硼酸酯的承载能力

表 7-1 给出了菜籽油 (RSO) 和加入 3 种硼酸酯 A、B、C 的菜籽油的最大无卡咬负荷。可以看出，三种硼酸酯的加入一定程度上改善了菜籽油的承载力，但是 P_B 值提高的并不多，最多的才升高了 25%，说明与 S、P 元素相比，B 元素对于改善菜籽油的极压性能，作用不是很大。

还可以看到, 添加剂的承载能力的大小顺序为 $B1 > B2 > B3$, 而硼酸酯分子结构中烷基链的长度顺序为 $B1 < B2 < B3$, 两者的顺序正好相反, 说明添加剂的极压性能与分子中 B 元素含量有很大的关系。

表 7-1 菜籽油及加入硼酸酯的菜籽油的 p_B 值
Table 7-1 p_B values of different lubrication systems

Compound	p_B/N
RSO	549
B1	686
B2	637
B3	588

7.2.2 抗磨减摩性能

图 7-4 所示的是菜籽油和分别添加 1% 硼酸酯的菜籽油润滑下的摩擦系数与负荷的关系曲线。可以看到, 在较低负荷 (200~300N) 下, 硼酸酯的加入并没有使摩擦系数发生明显的变化; 当负荷升高到 400N 的时候, 短碳链的硼酸三丁酯、硼酸三己酯表现出了较好的减摩作用, 而硼酸三辛酯基本不具有减摩作用。

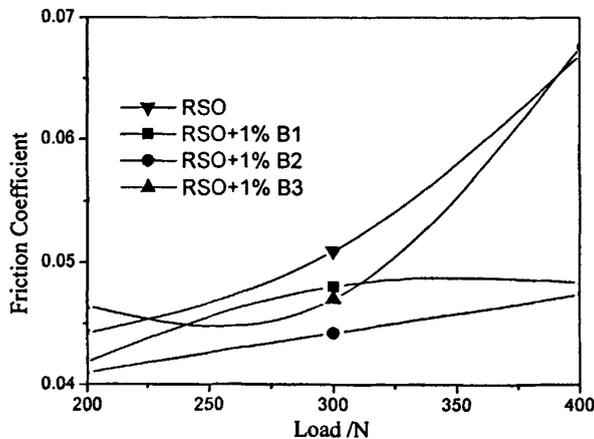


Fig 7-4 Effect of load on friction coefficient

图 7-4 负荷对硼酸酯减摩性能的影响

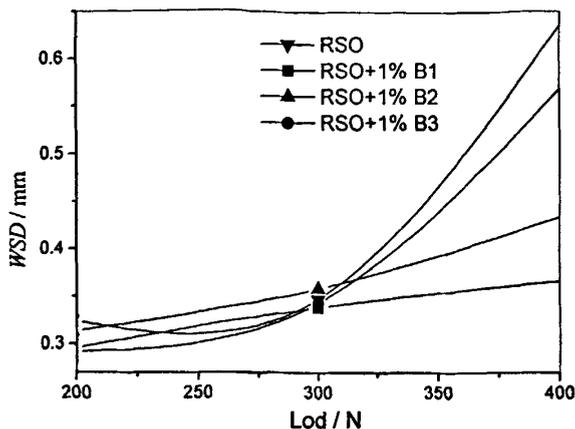


Fig 7-5 Effect of load on antiwear property of additives

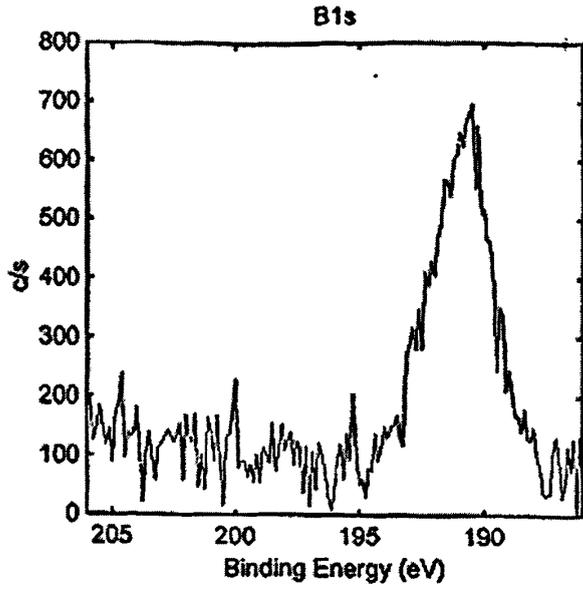
图 7-5 负荷对硼酸酯抗磨性能的影响

图 7-5 所示为 3 种硼酸酯作为菜籽油添加剂时的抗磨性能随负荷变化的曲线。可以看出，在较低的负荷范围内（200~300N），硼酸酯基本不具有抗磨作用，其磨斑直径的大小变化不是很规律；在较高的负荷（400N）下，3 种硼酸酯均表现出了一定的抗磨性能，且大小顺序为硼酸三丁酯>硼酸三己酯>硼酸三辛酯，同它们的极压性能的优劣顺序是一致的。可以推断，硼酸酯的抗磨能力也是主要取决于分子中 B 元素的含量。

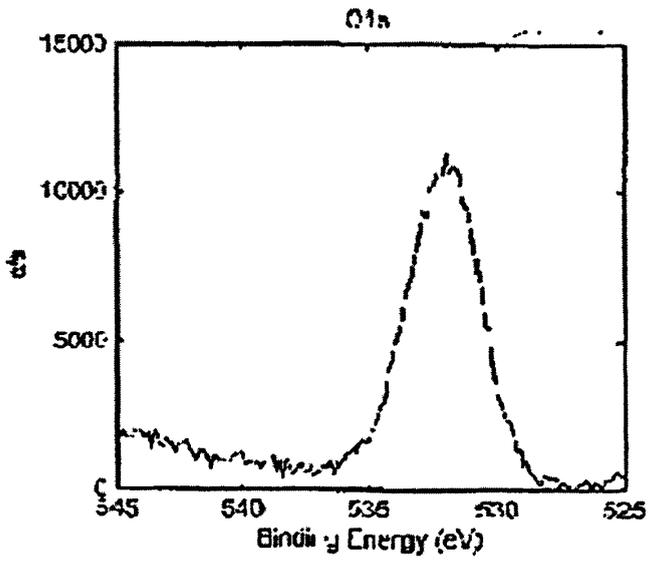
7.2.3 表面分析

图 7-6 中给出了含 1.0% 的硼酸三丁酯的菜籽油在 400N 负荷润滑下，钢球磨斑表面上 B、O 和 Fe 元素的 XPS 分析结果。从图中可以看出，摩擦表面 B 原子的结合能为 190.7 eV，说明其主要以硼氧化合物的形式存在；O 元素的结合能为 532.0 eV，主要以酸根的形式存在；Fe 的结合能为 710.8 eV，说明其主要以 Fe_2O_3 的形式存在的。

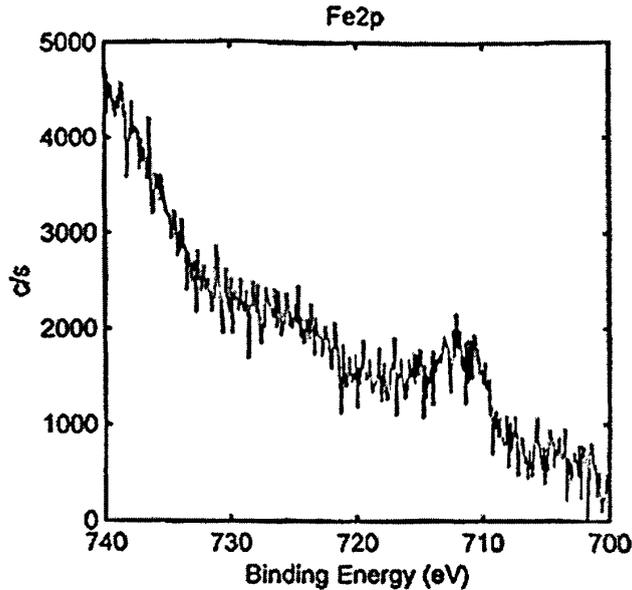
对于有机硼酸酯的抗磨减摩作用机理，早在 20 世纪 60 年代中期，人们就开始用不同的实验仪器、分析手段进行了研究。对分子中只含 C、H、O 和 B 元素的有机硼酸酯的研究表明，硼酸酯的抗磨作用主要是因为其在摩擦过程中发生了化学反应，在金属表面生成不均匀的、硬度较大的无机、有机混和膜^[6]。



(a) B1s



(b) O1s



(c) Fe2p

图 7-6 磨斑表面元素的 XPS 谱图

Figure 7-6 XPS Spectra of Elements in Worn Surface

7.3 本章总结

在这一章的工作中，我们选择并合成了结构最简单的一类有机硼酸酯，并将其作为可生物降解润滑剂的载荷添加剂用于菜籽油中，初步考察了活性元素 B 对基础油摩擦学性能的影响。由以上的实验可以得到如下结论：

1. 3 种硼酸酯对菜籽油的极压值都有一定的提高作用，且分子中烷基链越长，其极压性能越差；
2. 在较低负荷下，硼酸酯不具有明显的减摩作用，随着负荷的升高，碳链较短的硼酸三丁酯、硼酸三辛酯表现出较好的减摩性能；3 种硼酸酯只有在较高的负荷下，才表现出一定的抗磨性能，且分子中烷基链越长，抗磨性能越差；
3. XPS 分析结果证明，化合物与金属表面发生摩擦化学反应后，硼元素主要以硼氧化合物的形式存在，氧元素主要以酸根形式存在物。这说明硼酸酯之所以在较高负荷下具有一定的抗磨减摩作用，是因为其在金属表面发生化学反应，生成了多层边界润滑膜的缘故。

参考文献

- [1] 乔玉林, 徐滨士, 马世宁等. 硼酸盐润滑油添加剂的发展动态. 润滑油, 1997.7 12(3):1~5
- [2] 李芬芳, 黄伟九, 陈波水等. 烷氧基硼酸钙的摩擦学性能研究. 石油炼制与化工, 2000, 31(7): 55~57
- [3] Zhi Z., Guangqiu S., Yong W., et al. Synthesis, hydrolytic stability and tribological properties of novel borate esters containing nitrogen as lubricant additives. *Wear*, 1998, 222: 135~144
- [4] 沈光球, 郑直, 万永等. 有机硼酸酯的水解稳定性及摩擦特性. 清华大学学报(自然科学版), 1999, 39(10): 27~34
- [5] 葛春华, 李鸿图. 硼酸酯的合成与应用. 辽宁化工, 1999, 28(2): 90~92
- [6] Stanulov K. G., Harhara H. N., G. S. Cholakov. An opportunity for partial replacement of phosphates and dithiophosphates in EP packages with boron-containing additives. *Tribology International*, 1998, 31(5): 257~263

第八章 结束语

当前对可生物降解润滑油添加剂的研究,多局限于对某一类甚至某一种添加剂如硫代脂肪的评价和应用,对所有符合使用标准的添加剂进行全面系统的研究尚没有相关文献,更缺少对添加剂分子结构与其极压、抗磨、减摩等摩擦学性能之间规律性关系的深入研究,这就使得进行可生物降解润滑油载荷添加剂的开发工作缺少理论上的依据。

本文通过分子设计合成了6个系列共21个化合物,首次较系统地研究了分子结构中含有不同官能团、不同活性元素的载荷添加剂在可生物降解润滑剂基础油中的摩擦学性能,在此基础上归纳总结了添加剂分子结构与其摩擦磨损性能之间规律性的关系,通过上述实验,不但得到了几类既能满足可生物降解润滑油的环保要求,又具有良好摩擦学性能的添加剂,更重要的是,获得了一些有价值的添加剂分子结构与其摩擦学性能之间规律性的构效关系,为以后进行这类添加剂的开发研究工作积累了大量的实验数据,并提供了一定的理论依据。

主要工作内容:考察了结构类似而分子中所含氮原子数目、位置不同的2种含氮杂环化合物在菜籽油中的摩擦学性能,选择具有抗磨作用的苯并三氮唑基团作为主要研究的官能团;选择分子中分别含有S、P、B等活性元素的3类传统载荷添加剂磷酸酯、硫代磷酸酯、硼酸酯以菜籽油为基础油进行了摩擦学实验,研究了这几种活性元素在菜籽油中所具有的摩擦学特性及活性元素之间的协同作用;合成了含氮杂环苯并三氮唑的基团上分别引入磷酸酯、硫代磷酸酯、肟氨酸等官能团的添加剂,考察了这几类化合物在菜籽油中的摩擦学性能,并与所对应的传统添加剂进行了比较。

所得到的主要成果和结论有:

一.含氮杂环化合物及其衍生物被认为是最具潜力的新型润滑油添加剂之一。从分子结构的角度出发,选择并考察了结构相似而所含N原子数目和位置不同的2个模型杂环化合物(苯并三氮唑及其酰基衍生物、苯并咪唑酰基衍生物)的分子结构与其摩擦学性能之间的关系。实验结果表明,苯并三氮唑在菜籽油中具有一定的抗磨作用,但对基础油的减摩、极压性能影响不大;苯并三氮唑和苯并咪唑的酰基衍生物在菜籽油中有良好的溶解性,但是不能起到抗磨减摩作用。

二. 在添加剂分子中引入含氮杂环基团, 一方面可以提高化合物的热分解的初始温度, 改善添加剂的热稳定性; 一方面某些情况下还可以提高添加剂的抗磨能力; 另外, 含氮杂环基团还可以和油中的金属离子络合, 具有潜在的抗腐蚀、抗氧化作用, 是合成多功能添加剂所需要的很好的官能团。

三. 硫代磷酸酯及其苯并三氮唑的衍生物均具有良好的极压性能, 分子中的烷基链越短, 则抗磨性能越好; 而只有在低负荷下, 添加剂才具有一定的减摩作用。

四. 磷酸酯及其苯并三氮唑衍生物也表现出了良好的极压性能, 且分子中烷基链越短, 极压性能越好; 两类添加剂均具有良好的抗磨作用, 且随着烷基链增长, 抗磨能力降低; 只有在低负荷下, 添加剂才具有一定的减摩作用。

五. 荒氨酸的苯并三氮唑衍生物和三嗪衍生物都具有优异的极压性能, 且分子中 S 元素含量降低, 极压性能下降; 两类化合物都不能改善基础油的抗磨、减摩性能, 且随着烷基链长度增加, 钢球磨斑直径增大, 对抗效应增大。

六. 硼酸酯具有一定的极压性能, 与 S、P 元素不同的是, 硼酸酯在较高负荷下才表现出一定的抗磨减摩作用, 且分子中烷基链越长, 抗磨减摩性能越差。

七. 对添加剂在菜籽油中的边界润滑机理的研究发现, 在摩擦过程中, 这几类化合物均发生了分解, 分子中的活性元素 S、P 和表面金属发生化学反应, 生成 FeS 、 FeSO_4 、 FePO_4 等; 而 N 元素不和表面金属发生反应, 而只是以有机胺的形式吸附在金属表面。

八. 比较所研究的几大类化合物的极压性能, 可以发现其优劣的顺序为: 硫代磷酸酯衍生物>荒氨酸酯衍生物>磷酸酯衍生物>硼酸酯>含氮杂环酰基衍生物。进而可以知道, 活性元素 S、P、B 决定了添加剂具有极压性能, 且影响大小的基本顺序为 $\text{S}>\text{P}>\text{B}$; 而分子结构中仅含有 N 活性元素的化合物对菜籽油的极压性能没有影响。

九. 对比分子中分别含有硫代磷酸酯、磷酸酯、荒氨酸酯和硼酸酯官能团的添加剂在菜籽油中的抗磨性能, 可以发现: 分子结构中含活性元素 S、P 的添加剂如硫代磷酸酯, 在低负荷下, 具有一定的抗磨作用, 但是在较高负荷下, 会发生腐蚀磨损, 反而产生对抗效应; 分子中只含有活性元素 P 的添加剂如磷酸酯可以提高基础油的抗磨能力, 而且效果良好; 分子中只含有活性元素 S 的化合物如荒氨酸酯, 在所采用的负荷范围内都不具有抗磨作用, 反而会发生严重的腐蚀磨

损；分子中只含有活性元素 B 的添加剂如硼酸酯，在特定负荷范围内表现出一定的抗磨作用，但是并不显著。

本论文首次对可生物降解润滑剂的载荷添加剂进行了较为全面的研究，总结了添加剂分子结构与其摩擦学性能之间规律性的关系，为今后可生物降解润滑剂的载荷添加剂的开发积累了一些数据。但仍有一些问题尚待进一步的研究：可生物降解润滑剂基础油和添加剂在摩擦过程中的相互影响；添加剂在矿物油和植物油中摩擦学机理的差异还需要深入细致的研究。

致 谢

本论文是在尊敬的导师王大璞、任天辉两位教授的悉心指导和大力帮助下才得以完成的，在此谨向两位教授致以最衷心的感谢！

王大璞教授不仅以渊博的知识、坚实的学术造诣、严谨的治学态度以及对科学孜孜以求的精神深深影响了我，使我受益终身。而且在我人生最困难的阶段，她给了我精神上的支持和生活中的关心，使我能够坚持完成自己的学业，我将终生难忘！

任天辉教授拥有丰富的科研经验，而且思路开阔、思维活跃，在我整个的论文工作期间，为我提供了大量的帮助，解决了很多实际的困难，在此也深表感谢！

本论文很大部分的实验是在中科院兰州分院化学物理研究所固体润滑国家重点开放实验室、河南大学完成的，期间得到了薛群基院士、刘维民研究员、赵家政研究员、张治军教授的大力帮助，他们给我提供了良好的工作条件，并提出了很多建设性的意见，在此也深表感谢。

在整个论文的工作过程中，课题组的老师杜上鉴教授、赵亚平教授、薛正高工也给了我很多的帮助和指点，师兄乌学东博士和我进行了很多有益的讨论，师弟于文利、邓昭、陈海刚、詹威强，师妹张雁燕、饶文琦、邹玲等都曾经给了我很多帮助，在此一并谢过。

最后，还要感谢一直支持我、鼓励我完成学业的家人、朋友！

博士期间发表论文情况

1. *Jiusheng Li*, Tianhui Ren, Hong Liu, et al. The tribological study of a tetrazole derivative as additive in Liquid Paraffin. *Wear*, 246(2000): 130~133
2. *Jiusheng Li*, Tianhui Ren, Dapu Wang, et al. The Tribological Study of A S-P-N Containing Additive in Polyalphaolefin. *Synthetic Lubrication*, 2001, July(18): 129~134
3. *Jiusheng Li*, Tianhui Ren, Yanyan Zhang, et al. Tribological behaviors of three phosphate esters containing benzotriazole group as additives in Rapeseed Oil. *Synthetic Lubrication*, 2001, Oct(18): 225~231
4. *Jiusheng Li*, Tianhui Ren, Yanyan Zhang, et al. Study of the tribological behavior of dialkyldithiophosphate esters as additives in rapeseed oil. *Synthetic Lubrication* (In press)
5. 李久盛, 詹威强, 饶文琦等. 三聚氯氰与 N, N-二烷基氨基荒酸盐的取代反应研究. *有机化学*, 2001, vol. 21(10): 759~762
6. 李久盛, 詹威强, 张治军, 任天辉, 刘维民. 均三嗪荒氨酸衍生物在菜籽油中摩擦学性能的研究. *摩擦学学报*, 2001, vol. 21(4): 309~311
7. 李久盛, 任天辉, 张雁燕等. 苯并三氮唑及其衍生物在菜籽油中的摩擦学性能研究. *摩擦学学报*, 2001, vol. 21(3): 187~190;
8. 李久盛, 张雁燕, 乌学东等. 菜籽油环氧化工艺改进和反应条件对粘度影响的研究. *润滑油*, 2000, 15(6): 53 ~ 55
9. 张雁燕, 李久盛, 王大璞等. 用 PDSC 方法评价抗氧剂对植物油氧化稳定性影响的研究. *分析测试学报*, 2000, vol. 19(6): 14~16
10. 李久盛, 王大璞, 杜上鉴. 油脂氧化安定性几种分析方法的比较. *分析测试学报*, 1999, vol. 18(5): 12~14
11. 李久盛, 李学民, 王大璞等. 酸解反应提高植物油氧化安定性的研究. *食品科学*, 1999(6): 9~11
12. 饶文琦, 任天辉, 李久盛 等. 六元含氮杂环化合物的分子结构对其抗磨性能的影响. *摩擦学学报*, 2001, 21(2): 118~121
13. 李久盛, 饶文琦, 曾祥琼, 刘维民, 任天辉. 含 S、P 苯并三氮唑衍生物在菜籽油中的摩擦

学研究. 摩擦学学报(已接收)

14. 李久盛, 乌学东, 任天辉等. 改性菜籽油用作可生物降解润滑剂基础油的研究. **Proceedings of the first international conference on mechanical engineering**. November 20-22, 2000: 69
15. Tianhui Ren, *Jiusheng Li*, et al. Tribological study of a S-P containing benzotriazole derivative as additive in poly-alpha-olefin. **Proceedings of the first international conference on mechanical engineering**. November 20-22, 2000: 417
16. Tianhui Ren, *Jiusheng Li*, Yanyan Zhang, et al. The Tribological studies of a kind of P-N additives in rapeseed oil. **2nd World Tribology Congress**. Sept. 2001: 237
17. 任天辉, 李久盛, 张雁燕, 王大璞. 国内可生物降解润滑剂的研究现状及展望. 2001 中国润滑油国际研讨会论文集. Nov. 2001: 47~52
18. 益梅蓉, 彭伟, 李久盛. 提高植物油氧化安定性研究. 2001 中国润滑油国际研讨会论文集. Nov. 2001: 128~133