

双烷氧基单硫代磷酸酯基三嗪衍生物的合成 及其作为菜籽油添加剂的摩擦学研究

何忠义 熊丽萍 曾祥琼 任天辉*

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240; 华东交通大学基础科学学院, 南昌 330013. * 联系人, E-mail: thren@sjtu.edu.cn)

摘要 合成了一系列双烷氧基单硫代磷酸酯基三嗪衍生物——2, 4-双烷氧基-6-(O,O'-二烷基二硫代磷酸酯)基-s-1,3,5-均三嗪. 在四球摩擦磨损试验机上研究了它们作为菜籽油添加剂的摩擦学性能. 实验结果表明, 该类化合物具有良好的极压性能, 能提高菜籽油的抗磨减摩性能, 是一类性能良好的润滑油添加剂. 用扫描电子显微镜(SEM)和X射线光电子能谱(XPS)仪分析了钢球磨损表面典型元素的化学状态, 结果表明, 在摩擦过程中, 钢球表面形成了一层含硫酸盐、磷酸盐无机膜和含氮的有机膜的复合膜, 这种复合膜是添加剂拥有良好摩擦学性能的主要原因.

关键词 三嗪衍生物 摩擦学性能 菜籽油 添加剂 XPS

众所周知, 添加剂是润滑剂必不可少的组成部分, 对保证润滑剂的性能和满足特定工况要求具有决定性作用. 菜籽油(RSO)是传统的环境友好型润滑剂, 它具有良好的润滑性, 高度的生物降解性和可再生性^[1]. 它的抗氧化、抗腐蚀、极压和抗磨减摩等性能可以通过加入添加剂来提高. 由于环境保护^[2,3]的要求越来越高, 使得一些传统的高效添加剂, 如ZDDP的应用越来越受到限制. 因而环境友好的新型高效添加剂的研究与开发备受人们关注. 近年来, 关于有机氮化合物, 特别是含氮杂环化合物作为润滑油脂的抗磨、极压添加剂的报道^[4~6]越来越多, 研究结果表明这类化合物在润滑油脂中具有良好的极压抗磨性能, 其作用机理是在摩擦的金属表面形成吸附膜或摩擦聚合物膜, 这种膜具有良好的抗磨、极压性能.

杂环化合物由于杂环部分的价格昂贵, 限制了它们在工业中的应用. 而三聚氯氰是一种来源充足, 价格低廉的具有含氮杂环结构的基本有机化工原料. 三聚氯氰分子中含有三个活性氯, 可以被相同或者不同的官能团所取代, 生成所需要的目标化合物. 三嗪衍生物^[7~10]是一类性能优良的润滑油添加剂, 已经表明, 这类添加剂具有极压、抗磨减摩、抗氧化、抗腐蚀等多功能性. 磷酸酯是一类非常重要的极压抗磨剂, 通常含硫和磷的化合物作为润滑油添加剂的效能显著强于单纯含硫或磷的化合物, 因此硫代磷酸酯衍生物是一类无灰环境友好润滑油添加剂^[11].

本文报道先用双烷氧基取代三嗪环上的两个氯

原子, 然后将硫代磷酸酯基引入到三嗪环上, 合成了3种双烷氧基单硫代磷酸酯基三嗪衍生物, 并选择菜籽油作为基础油, 考察了其作为环境友好润滑油添加剂的摩擦学行为. 探讨了其分子结构与摩擦学性能的关系及作为菜籽油添加剂的摩擦学作用机理.

1 实验

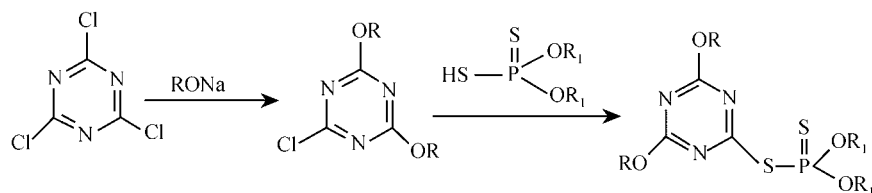
1.1 合成路线与化合物的表征

本实验所用的试剂除了三聚氯氰为工业级外, 其余的试剂均为分析纯化学试剂. 合成路线如图1所示. 利用Perkin-Elmer公司的2400-型元素分析仪对产物进行元素分析, 红外分析仪为EQUNOX55型(KBr压片), 热重分析仪为Perkin-Elmer-7型热重分析仪. 结果分析分别如表1、2和图2所示.

从图2结果可以看出, 化合物具有良好的热稳定性, 其分解温度均在200℃以上, 符合润滑油添加剂的热稳定性要求.

1.2 摩擦磨损试验

基础油为西安嘉里油脂有限责任公司生产的精制纯天然菜籽油, 用超声波将添加剂分散在菜籽油中. 在济南试验机厂产的MMW-1型立式万能摩擦磨损试验机上测定润滑油的减摩抗磨性能, 试验条件为: 转速1450 r/min, 室温, 试验时间30 min. 所用钢球为兰州轴承厂生产的二级GCr15标准钢球, 直径为12.7 mm, 硬度为59-61HRC. 在Shell-Seta型摩擦磨损试验机上按照GB3142-82方法测定润滑油的最大无卡咬负荷(P_B 值), 试验时间为10 s, 转速为1450



R = n-C₄H₉-, R₁ = n-C₄H₉-, (NBBT); R = i-C₄H₉-, R₁ = i-C₄H₉-, (IBBT); R = n-C₈H₁₇-, R₁ = n-C₄H₉-, (DOBT)

图 1 化合物的合成路线

表 1 合成化合物的元素分析结果

化合物	元素分析[实测/理论] (%)				
	C	H	N	S	P
NBBT	49.98/49.01	8.34/7.80	9.75/9.03	12.87/13.75	6.47/6.66
IBBT	49.45/49.01	8.14/7.80	8.61/9.03	13.72/13.75	7.07/6.66
DOBT	57.05/56.15	9.27/9.01	6.15/7.28	11.38/11.92	5.66/5.37

表 2 合成化合物的红外分析结果

化合物	—CH ₃ , —CH ₂	C=N(环)	P—O—C	P=S	S—P	C—O—C	N—C—S
NBBT	2960.86, 2929.73, 2875.24	1563.68	968.22	824.22	528.43	1415.78	660.76
IBBT	2960.86, 2925.84, 2871.85	1571.46	1000.71	804.76	567.35	1423.75	676.32
DOBT	2956.97, 2925.84, 2867.46	1563.68	972.11	820.32	536.22	1419.68	664.65

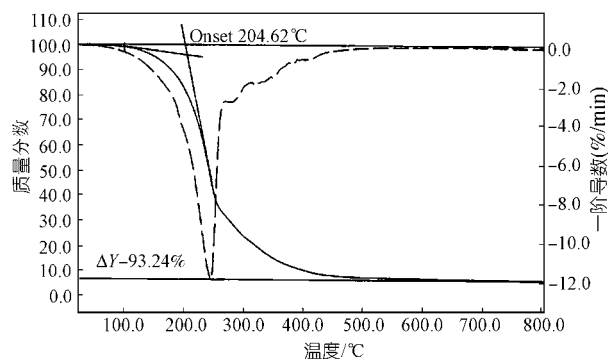


图 2 化合物 NBBT 的 TGA 谱图

表 3 几种添加剂的承载能力

油样	NBBT	IBBT	DOBT	ZDDP	RSO
P _B /N	1048	1186	1000	980	686

最大无卡咬负荷(P_B值)如表 3 所示.

结果显示, 合成的 3 种化合物均能很大地提高基础油的最大无卡咬负荷(P_B值). 合成的添加剂至少能提高基础油的 P_B 值 40% 以上. 可以看出所合成的双烷氧基单硫代磷酸酯基的三嗪化合物是一组良好的菜籽油的极压添加剂, 可能是在极压边界润滑条件下, 这些化合物发生分解, 能生成富 S 和富 P 以及含氮低剪切复杂边界膜. 在相同的浓度下, 所有合成的添加剂的最大无卡咬负荷大于 ZDDP 的值. P_B 值的大小为 NBBT > DOBT, 在相同的硫代磷酸酯基下, 其极压性能随着双烷氧基碳链的增长而减弱, 可能是随着碳链增长, 在相同的百分比浓度下, S 和 P 的含量相应降低, 说明 S, P 含量对添加剂的极压性能起到相当大的作用. IBBT 的极压值大于 NBBT 的极压值, 说明在相同 S, P 含量的情况下, 其 P_B 值和分子结构相关, 含支链碳链的极压值大于含直链碳链的极压值.

图 3 和图 4 分别表示在添加剂浓度为 3.0% (质量分数) 时的磨斑直径、摩擦系数与负荷之间的关系曲

r/min.

1.3 钢球磨损表面分析

摩擦磨损试验结束后, 将四球机上下试球浸于石油醚中超声清洗 2 次, 共 30 min, 用于表面分析. 用 PHI-5702 型多功能 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对上试球磨损表面进行分析, 采用 MgK α 线, 通过能量 29.4 eV, 用 C_{1s} 的电子结合能 284.60 eV 作内标. 用 JEM-1200EX 型扫描电子显微镜 (SEM) 分析下试球磨损表面形貌.

2 结果与讨论

2.1 摩擦学性能

菜籽油和含 1.0% (质量分数) 添加剂的菜籽油的

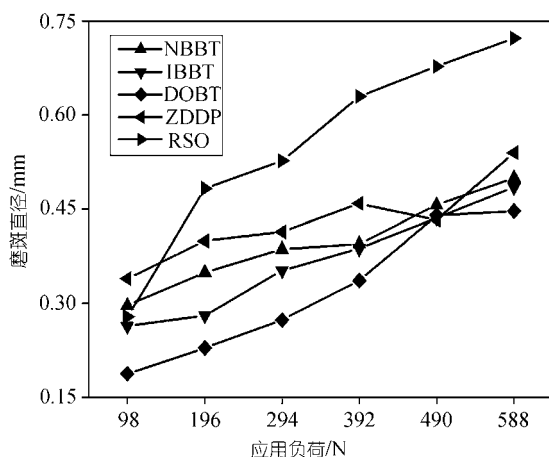


图3 磨斑直径和负荷的关系

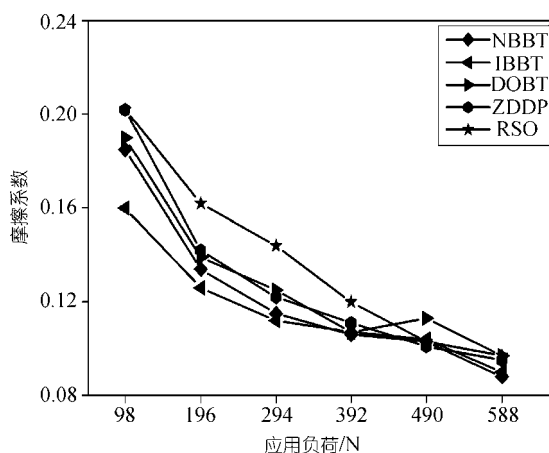


图4 摩擦系数与负荷的关系

线。

从图3可以看出,磨斑直径随着负荷从98 N到588 N的增加而增加,与基础油相比,合成的化合物作为添加剂在较宽的负荷范围内具有良好的抗磨性能。并且当取代的硫代磷酸酯基均为二正丁基二硫代磷酸酯基时,磨斑直径的大小关系为NBBT > DOBT,说明在硫代磷酸酯基相同的情况下,合成的添加剂的抗磨效果随着烷氧基碳链的增长而增加,这可能是长碳链的分子作用力大,容易吸附在金属表面而起抗磨作用。同样从上图还可以看出,磨斑直径NBBT > IBBT,说明在碳链长度相同情况下,如果添加剂分子中含支链,其抗磨效果好于直链的添加剂。并且在低负荷的条件下,其相差明显,在高负荷下,相差不明显,可能是在低负荷下,支链更加容易吸附在金属表面形成抗磨边界润滑膜,在高负荷下,具有抗磨作用的边界膜主要是由添加剂分子和金属

表面发生摩擦化学反应而生成复杂边界润滑膜组成,其与分子中的化学活性有关,具有相同碳原子数的三嗪衍生物的化学反应活性相差不大,故其抗磨效果相差不大。所合成的3种三嗪衍生物的抗磨效果比ZDDP好,这说明本文合成的三嗪衍生物具有良好的抗磨作用。

从图4同样可以看出,含各种添加剂的菜籽油及菜籽油的摩擦系数随着负荷的增加而降低。从98 N到588 N,合成的3种化合物均有减摩性能。NBBT的减摩效果好于DOBT,说明随着烷氧基碳链的增长,其减摩性能减弱。在低负荷下(< 392 N),IBBT的减摩性能强于NBBT和DOBT的减摩性能,说明在低负荷下,含支链的添加剂的减摩性能好于直链添加剂的减摩性能。在低载荷范围内,所合成的添加剂的减摩性能比ZDDP的减摩性能好。

图5和图6分别给出了在负荷为392 N下,合成添加剂的摩擦系数和磨斑直径与添加剂浓度之间的

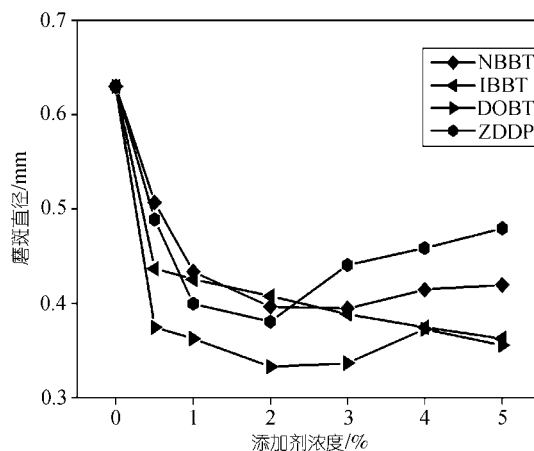


图5 磨斑直径与浓度之间的关系

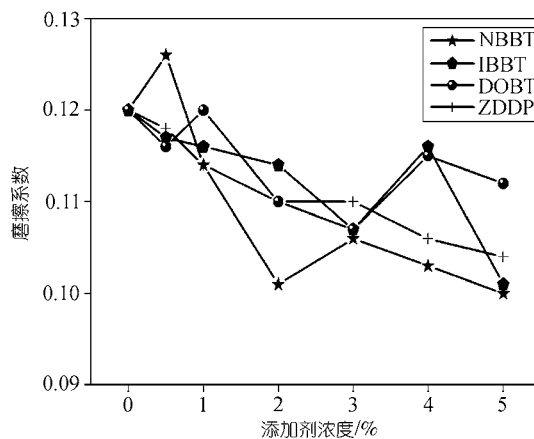


图6 摩擦系数与浓度之间的关系

关系曲线.

从图 5 中可以得出, 在 0.5%~5.0%(质量分数, 下同)浓度范围内, 这些合成化合物作为菜籽油添加剂能显著地降低钢-钢摩擦副的磨损. 随着浓度的增加, 其抗磨效果趋于平稳. 在相同条件下, 支链取代的三嗪衍生物的抗磨效果强于直链取代的三嗪衍生物. 当浓度超过 3.0%时, 所合成的烷氧基取代的三嗪衍生物的抗磨效果强于相同条件下的 ZDDP. DOBT 的抗磨效果好于其他两个合成的添加剂的抗磨效果, 说明在相同质量百分比浓度下, 对于相同的硫代磷酸酯基取代的三嗪衍生物的抗磨性能随着烷氧基碳链的增长而增加, 碳链长的更加容易吸附在金属表面, 形成一层吸附膜, 而起抗磨作用. 同样从图中可以得出, 这三种合成的添加剂在添加剂浓度为 1.0%时磨斑直径较低, 当添加剂浓度超过 1.0%时, 磨斑直径随添加剂浓度的增加缓慢地降低. 并且当浓度大于 3.0%时, 其磨斑直径逐步增加, 可能是由于浓度的增加, 润滑油中 S 的浓度增加, 由它所造成的腐蚀磨损加剧, 从而使磨斑直径增加.

从图 6 可以看出, 随着添加剂浓度的增加, 摩擦系数降低, 其减摩特性增强. NBBT 的减摩效果好于在相同条件下的 DOBT, 说明随着烷氧基碳链的增长, 添加剂的减摩性能减弱. NBBT 的减摩效果在高浓度下强于相同条件下的 ZDDP.

2.2 磨损表面分析

含 1.0%NBBT 的菜籽油和菜籽油在载荷 294 N, 摩擦时间 30 min, 转速 1450 r/min 的摩擦条件下, 下试球磨损表面的 SEM 照片如图 7 所示.

从上面的 SEM 照片可以看出, 当仅仅使用菜籽油作为润滑剂润滑下的钢-钢摩擦副表面有明显的犁沟, 发生了切削磨损. 当使用含有 1.0%添加剂的菜籽油作为润滑油时, 表面磨损明显降低, 说明在菜籽油中加入合成的三嗪衍生物可以明显地改善菜籽油

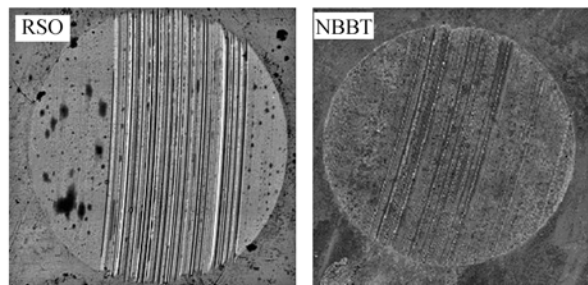


图 7 含 1.0%NBBT 的菜籽油以及菜籽油在 294 N 载荷下磨损表面的 SEM 照片

的抗磨作用.

图 8 是含 1.0% NBBT 的菜籽油在负荷 294 N, 试验时间 30 min 润滑下的钢球磨损表面 S, O, N 和 P 元素的面分布图.

根据上图, 在磨损表面出现 S, O, N 和 P 元素的富集, 并且 S 和 P 元素的富集程度大于 N 和 O 元素的富集. 我们推测首先是添加剂吸附在金属表面, 在试验条件下, 吸附在金属表面的添加剂分子和金属表面发生摩擦化学反应, 生成一层含 S, P, N 和 O 的复杂边界润滑膜, 这层复杂边界润滑膜起到了极压抗磨减摩作用, 表面膜的特性很大程度上依赖于在活性分解产物和润滑金属表面之间的化学吸附、分解以及化学反应. 润滑剂中的活性化学组分和润滑金属表面发生反应, 生成的边界化学膜是降低摩擦磨损的原因^[5~8], 从磨损钢球表面的元素分布分析的结果可以证明这一点, 因为钢球磨损表面存在 S 和 P 元素, 而这些元素只能来自于添加剂本身, 并且 P 元素的分布是顺着磨痕方向.

为了进一步了解边界润滑机理, 对 NBBT 润滑下的上球磨痕表面进行了 XPS 分析, 结果如图 9 所示.

从图中可以看出, C_{1s} 的结合能是 285.10 eV, 它是有机态的碳, 对应于污染碳的 C^* 和基础油的甘油酯中的 C^*-H , C^*O- 和 C^*OO- ^[12].

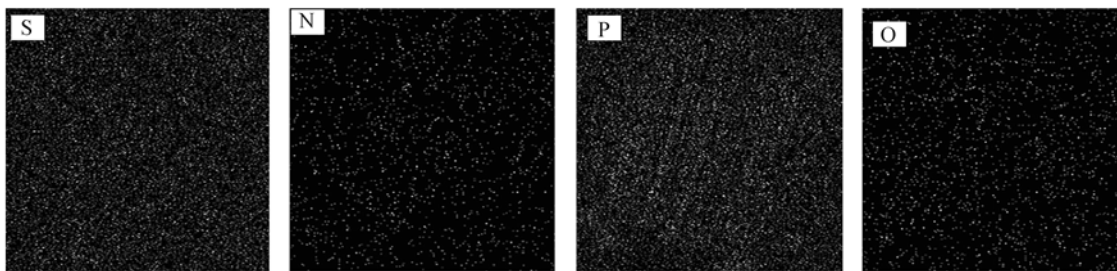


图 8 含 1.0% NBBT 的菜籽油润滑下的钢球磨损表面 S, N, O 和 P 元素面分布图

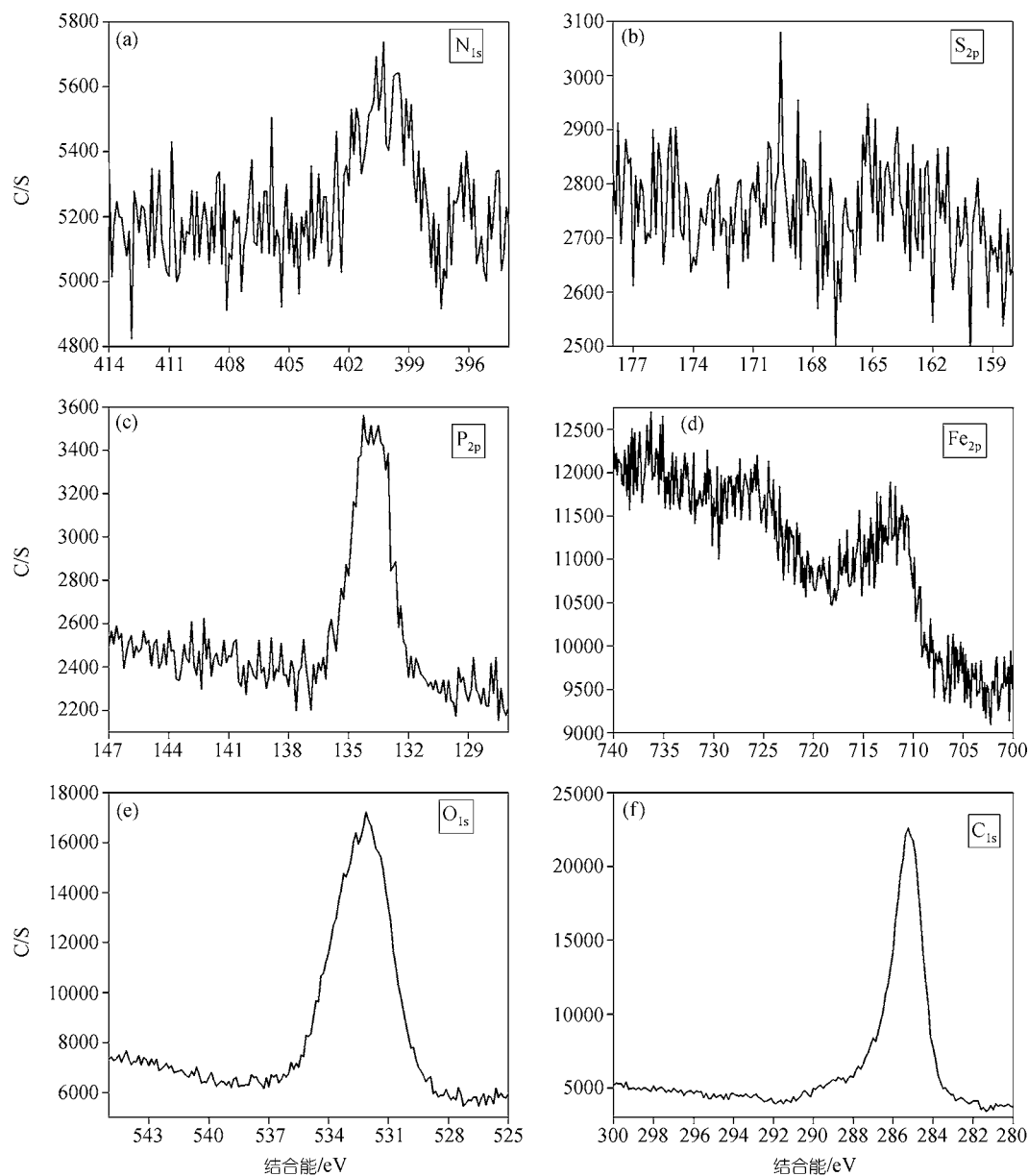


图9 磨斑表面 XPS 分析图谱

NBTT 添加浓度为 1.0%(质量分数)

从图中可以看出,可以检测到 Fe_{2p} 的结合能,说明添加剂和金属表面发生了化学反应,712.2 eV处的 Fe_{2p} 峰对应于 FeS 和 FeSO_4 , O_{1s} 的结合能也同样证明了这一点.根据磨斑表面的XPS^[13]分析结果,位于165.3和168.8 eV附近的硫元素分别归属于 SO_4^{2-} 等无机硫化物,这说明在润滑条件下添加剂中的活性元素与金属表面发生了反应;而 N_{1s} 的结合能为400.2,399.5 eV,归属于有机氮键合价态,和摩擦前的 N_{1s} 结合能(400.5 eV)相比变化不大,说明氮元素在摩擦过

程中主要发生物理或化学吸附,同时由于 N_{1s} 的谱峰比较宽,许多含氮金属络合物的 N_{1s} 也处于400 eV附近^[14,15],这说明添加剂在摩擦表面发生吸附的同时,有可能和金属表面发生摩擦化学反应,生成含氮金属络合物.

位于133.5 eV的 P_{2p} 峰对应于 PO_4^{3-} ,说明添加剂分子在摩擦过程中与金属反应生成磷酸盐.这些无机硫化物、金属含氮有机化合物以及金属磷酸盐等共同组成了具有极压抗磨减摩等功能的复合边界润滑

膜.

2.3 讨论

菜籽油的极性导致它和添加剂本身在摩擦表面有竞争吸附, 它能形成一层厚但具有低剪切力油层, 这油层产生低的摩擦系数^[12,16]. 菜籽油能通过化学吸附在钢表面产生一边界润滑膜, 从而减少钢-钢摩擦副之间的摩擦系数^[17]. 使用含合成化合物作为添加剂的菜籽油的润滑系统同样也会产生类似的边界润滑膜. 从磨损钢球表面的XPS分析的结果可以证明这一点, 因为钢球磨损表面存在S和P元素, 而这些元素只能来自于添加剂本身. 这些合成的活性添加剂分子在润滑过程中发生分解, 它和钢球表面很容易发生反应以形成含硫酸盐, 磷酸盐和含氮金属络合物的复杂低剪切表面膜. 这表面膜可以防止钢-钢表面的直接接触, 从而降低了钢球的磨损^[18].

3 结论

(1) 合成的 3 种化合物均能很大地提高基础油的最大无卡咬负荷(P_B 值), 至少能提高菜籽油的 P_B 值 40%以上. P_B 值的大小为IBBT > NBBT > DOBT > ZDDP > RSO, 随着双烷氧基碳链的增长和含有直链碳链, 其 P_B 值相应降低.

(2) 含有双烷氧基取代的三嗪衍生物具有良好的抗磨性能, 随着烷氧基的碳链增长, 其抗磨效果增加. 随着浓度的增加, 其抗磨效果趋于平稳, 在高浓度下, 所合成的添加剂的抗磨效果好于相同条件下的 ZDDP. 对于具有相同碳原子个数的三嗪衍生物, 含有支链的抗磨效果好于直链的添加剂的抗磨效果.

(3) 合成的三嗪衍生物具有良好的减摩性能, 但比相同条件下的 ZDDP 的减摩效果差. 随着添加剂浓度的增加, 摩擦系数降低, 随着分子中烷氧基碳链的增长, 其减摩性能减弱.

(4) 合成添加剂通过化学吸附和与钢球表面发生摩擦化学反应在钢-钢摩擦副表面形成一层含无机硫化物、金属含氮有机化合物以及磷酸盐等共同组成的具有极压抗磨减摩等功能的复合边界润滑膜.

致谢 本工作作为国家自然科学基金(批准号: 20272036)和江西省自然科学基金(批准号: 0320052)资助项目.

参 考 文 献

- 1 黄文轩. 环境兼容润滑剂的综述. 润滑油, 1997, 12(4): 1~8
- 2 李荡. 生物降解性润滑剂基础油的种类与应用. 合成润滑材料, 1997, 24(2): 28~32
- 3 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, 24(4): 18~22
- 4 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. 摩擦学报, 1994, 14(4): 370~381
- 5 Ren Tianhui, Liu Weimin, Xue Qunji, et al. The effect of molecular structure of N-containing heterocyclic compounds on their wear properties. Lubrication Science, 1993, 49(5): 59~64
- 6 He Zhongyi, Rao Wenqi, Ren Tianhui, et al. The tribochemical study of some N-containing heterocyclic compounds as lubricating oil additives. Tribology Letters, 2002, 13(2): 87~93[DOI]
- 7 任天辉, 詹威强, 李久盛. 荒氨酸三嗪衍生物极压抗氧化润滑油添加剂. CN 1356382A, 2001.12.
- 8 Zhan Weiqiang, Song Yuping, Ren Tianhui, et al. The tribological behaviors of some triazine-dithiocarbamate derivatives as additives in vegetable oil. Wear, 2004, 256(2-3): 268~274[DOI]
- 9 李久盛, 詹威强, 张治军, 等. 均三嗪荒氨酸衍生物在菜籽油中摩擦学性能的研究. 摩擦学报, 2001, 21(4): 309~311
- 10 詹威强, 宋玉萍, 任天辉, 等. 一种新型 S-N 型添加剂与磷酸三甲酚酯在 500 N 加氢基础油中的摩擦学复合效应. 摩擦学报, 2003, 23(3): 221~225
- 11 Choi U S, Ahn B G, Kwon O K. Tribological behavior of some antiwear additives in vegetable oils. Tribology International, 1997, 10(9): 677~693[DOI]
- 12 Wagner C D. Handbook of X-ray Photoelectron spectroscopy. MI: Perkin-Elmer, Physical Electronic Division, 1979
- 13 He Zhongyi, Lu Jinliang, Zeng Xiangqiong, et al. Study of the tribological behaviors of S, P-containing triazine derivatives as additives in rapeseed oil. Wear, 2004, 257(3-4): 389~394[DOI]
- 14 王汝霖. 润滑剂摩擦化学. 北京: 中国石化出版社, 1994. 183~213
- 15 Erik H. Influence of lubricant properties on elastohydrodynamic lubrication. Wear, 1999, 232(2): 176~184[DOI]
- 16 Elisabet K, Goran D. Environmentally adapted hydraulic oils. Wear, 1997, 207(1-2): 41~45[DOI]
- 17 Gong Qingye, Yu Laigui, Ye Chengfeng. Study of the tribological behaviors of [S-(2H-thiophen-2-yl)]-methyl-alkyl xanthates as additives in rapeseed oil. Wear, 2002, 253(5-6): 558~562[DOI]
- 18 薛群基, 刘维民. 摩擦化学研究进展. 化学进展, 1997, 9(3): 311~318

(2005-01-24 收稿, 2005-04-29 收修改稿)