

某些含不同取代基的二苯醚型 化合物极压抗磨性能研究*

韦淡平 宋海清

(石油化工科学研究院, 北京 100083)

摘 要 本文利用MQ-12型四球试验机和SRV磨损试验机对某些含不同取代基的二苯醚型化合物的极压抗磨性能进行了试验研究。结果表明, 取代基的种类、数目和位置对二苯醚型化合物的极压抗磨性能都有重要的影响, 2-硝基4-三氟甲基2',4'-二氯代二苯醚有比较好的四球磨损性能, 而3-三氟甲基4'-硝基二苯醚有良好的SRV极压性能, 硫代磷酰胺基取代的二苯醚具有很好的极压和抗磨作用。作者指出, 将含S、P、O、N不同元素的基团适当组合在同一添加剂分子中, 能够控制添加剂分子与金属表面的化学反应, 不使任何一个键过于活泼, 因而能够抑制极压添加剂的腐蚀作用。

关键词 二苯醚化合物, 润滑油添加剂, 极压抗磨性

1. 前 言

近二十年来, 分子结构中有含氧基团(如羟基、醛基、醚基等)的化合物的抗磨作用日益受到研究者的关注。因为润滑油和燃料油都不同程度地混杂着含氧化合物, 虽然对它们的类型已经有所了解, 但是直到目前人们对其化学结构还并不十分清楚。人们曾经利用模型化合物的方法研究过不同结构的含氧化合物对润滑油和燃料油抗磨性能的影响^[1-4]。对于一些只含C、H、O这3种元素的而且结构也比较简单的含氧化合物(如脂肪酸、脂肪醇、苯甲醛、苯并呋喃和二苯醚等), 以及含C、H、O、N这4种元素的个别简单的化合物(如8-羟基喹啉), 都能比较容易地找到配对化合物把含氧基团作用的影响分开来进行研究, 然而对于一些结构比较复杂的含氧化合物, 由于含氧基团的作用与其它基团的作用交织在一起, 研究的难度大, 所以有关这方面的研究报道也就很少。微量含氧化合物不但对润滑油和燃料油的润滑性能有重要影响, 而且它们的油溶性很好, 难以用各种精制方法除去, 因而研究它们的作用机理及其化学结构与性能的关系, 对于发展油溶性和稳定性好的极压抗磨添加剂具有重要的意义。本文报道用四球机和SRV试验机对某些含有不同取代基的二苯醚型化合物极压抗磨性能的研究结果。

1991-03-12收到初稿, 1991-08-25收到修改稿。本文通讯联系人韦淡平。

* 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑开放研究实验室资助课题。

2. 试 剂 和 仪 器

2.1 试剂

所用各种二苯醚化合物均由南开大学元素有机研究所合成和提纯。基础油为液体石蜡, 化学纯, 40℃和100℃下的运动粘度分别为21.49mm²/s和4.42mm²/s, 密度为0.8465g/cm³, 粘度指数为117。试样的浓度均为0.2%。

2.1 仪器和试验条件

四球试验在济南材料试验机厂产的MQ-12型四球机上进行, 负荷147N, 转速1800r/min (线速度为1.2m/s), 最大赫兹应力为2.5GPa。试验温度为室温(15—25℃), 时间为60分钟, 磨损试验后测量下面3个球的磨损直径, 取平均值计算磨损体积。以基础油的磨损体积为参比计算减磨效果指数。

SRV试验在西德Optimol公司产SRV试验机上进行, 极压试验采用该公司的 $\phi 10$ mm钢球和扁圆柱体试块($\phi 24$ mm $\times 7.9$ mm)。按50N、100N、200N、300N、400N……的次序逐级加大负荷直到擦伤为止, 求出失效负荷。磨损试验采用国产 $\phi 12.7$ mm的GCr15钢球为上试件, 下试件仍用从Optimol公司进口的扁圆柱试块, 负荷为200N, 时间60分钟, 温度50℃, 频率50Hz, 冲程1mm。

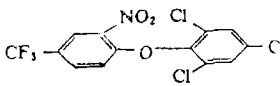
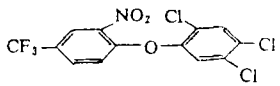
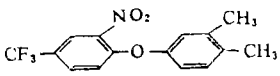
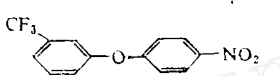
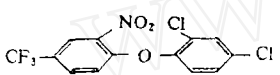
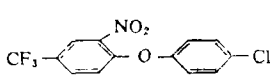
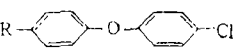
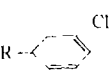
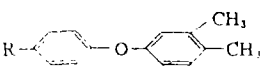
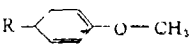
3. 试验结果与讨论

3.1 某些卤代和硝基取代的二苯醚化合物的极压抗磨性

某些二苯醚化合物的四球试验结果和SRV试验结果列于表1。表列1*—6*试样均为卤素和硝基取代的二苯醚型化合物, 其中除4*化合物外, 1*、2*、3*、5*和6*的左半部结构完全相同, 而右半部则分别为氯代苯基(一氯代、二氯代及三氯代)和二甲苯基。这6种试样的四球磨痕直径在0.52—0.82mm之间, 并可见右半部为三氯代苯基的磨损最大或较大, 而右半部为二氯代苯基或一氯代苯基的磨损较小。从SRV磨损试验的数据可以看出, 右半部结构为二甲苯基之二苯醚的磨损最小, 而几种不同结构的氯代二苯醚的磨损性能彼此接近。SRV极压试验的数据说明, 二甲苯醚具有中等失效负荷(500N), 其它几种氯代二苯醚的失效负荷都比较低(200—400N)。唯独3-三氟甲基4'-硝基二苯醚具有1100N的高失效负荷。3-三氟甲基4'-硝基二苯醚的CF₃-处于间位, 且与NO₂-分属两个苯环, 其高承载能力的原因很值得进一步研究。

1*、2*、5*和6*试样均为氯代二苯醚, 故都应该具有卤素添加剂的某些共同点。Davey认为, 在极压条件下释放出氯原子的磨损低而产生氯离子(如HCl)的腐蚀磨损大^[5]。因此, 一种理想的含卤素极压剂, 其中的卤原子在使用条件下应该是稳定的, 分子完全被卤原子所饱和, 亦即在碳链的 α 位置上应无氢原子能生成卤化氢^[6]。Dorinson等^[7]的试验说明, 氯化物的反应活性与C-Cl键之键能的关系不大。一般而言, 叔氯和苄基氯的极压性比仲氯的好, 更比伯氯和芳香氯化物的优。从这个意义上讲, 1*—6*试样的极压性很可能主要取决于CF₃-基团的存在。1*、2*、5*和6*试样中的CF₃-基团都处于同一位置上, 而氯代苯的极压性又很弱, 故此这些化合物的极压性相近(失效负荷为200—400N)就不难理

表1 某些含不同取代基的二苯醚型化合物的极压抗磨性能测试结果

试样号	化 学 结 构	四球磨损试验 *		SRV极压和磨损试验 **	
		磨痕直径 (mm)	减磨效果 指数(%)	上球磨痕直径 (mm)	失效负荷 (N)
1		0.32	144	0.58	300
2		0.68	67	0.55	200
3		0.79	124	0.47	500
4		0.67	63	0.50	1100
5		0.52	22	0.53	300
6		0.60	40	0.57	400
7	RH, R=硫代磷酸胺基	0.44	11	0.56	700
8		0.29	1	0.54	>1200
9		0.32	2	0.54	500—600
10		—	—	0.54	700—800
11		—	—	0.55	>1200
12		0.29	1	0.54	>1200
13		0.35	4	0.57	1100
14	液体石蜡	0.75	100	—	—

* 四球磨损试验条件: 1.2m/s, 147N, 60min, 室温(15—25℃)。

** SRV磨损试验条件: 50℃, 1mm, 50Hz, 8#—13#试样的试验负荷均为200N, 其它均为100N。

解。至于它们的失效负荷之不大的差别似乎与苯环上氯取代基的个数和位置有关。无氯取代之 3* 试样的失效负荷为 500N, 一氯取代之 6* 试样的为 400N, 二氯取代之 5* 试样的为 300N, 而三氯取代的 2* 试样的为 200N。由表 1 所列 SRV 磨损数据可见, 无氯取代的 3* 化合物的四球磨痕直径为 0.47mm, 比含氯的 1*、2*、5*、6* 试样的都小, 这可能是由于氯的存在使腐蚀磨损加剧的缘故。

几种氯代二苯醚的抗磨性能在四球磨损试验和 SRV 磨损试验中的表现有所不同, 四球试验结果说明三氯取代的 1* 和 2* 试样的抗磨性较差(磨痕直径分别为 0.82mm 和 0.68mm), 一氯取代和二氯取代的 6* 和 5* 试样的抗磨性较好(磨痕直径分别为 0.60mm 和 0.52mm), 但 SRV 磨损数据表明这 4 种试样的抗磨性能相近(上球磨损直径为 0.53—0.58mm), 这可能与两种试验机的工况不同有关。四球机为单向滑动, 而 SRV 为往复运动。已经发现润滑剂在单向滑动和往复运动中的性能明显不同^[8]。Cameron^[9]根据反应动力学的观点认为, 添加剂在金属表面形成吸附膜需要一定的时间, 在频率较高的往复运动条件下, 添加剂在金属表面尚未形成完整的反应膜时就可能会被往复运动的金属偶件刮掉, 故其抗磨作用很难得到正常的发挥。在本研究条件下, 还有两个方面的因素必须加以考虑: 一是分子中卤素取代基、硝基和含氧基团的相互影响及其对二苯醚抗磨性能的影响, 二是添加剂的极压性发挥与浓度及工况的苛刻程度有关。这两方面与四球试验和 SRV 试验之间的差异有何联系, 都需要作进一步的深入探讨。

3.2 几种含 S、P、N 的复杂的二苯醚型化合物的极压抗磨性

7*—12* 化合物均含有复杂的取代基 R(硫代磷酰胺基), 其中 8* 和 11* 都是 R 取代的二苯醚。由表 1 可见, 在四球试验和 SRV 试验中, RH(7*) 本身表现出较好的极压抗磨性, 四球磨痕直径为 0.44mm, SRV 试验的失效负荷为 700N; 引入二苯醚结构能使极压抗磨性进一步提高。比较 7*—12* 化合物的化学结构可以看出, 抗磨性的提高很可能是引入苯基的结果。8* 和 11* 化合物的抗磨性与 9*、10* 及 11* 化合物的十分接近(四球磨痕直径为 0.29—0.32mm), 但前两者的 SRV 失效负荷都大于 1200N, 明显地比后三者的 500—800N 高, 这与引入二苯醚基有关。

综上所述, 添加剂的化学结构对其极压抗磨性有重大的影响, 把含 S、P、N 的基团和含氧的卤代二苯醚基团组合在同一分子结构中(如 8* 化合物)能使化合物同时具有优良的极压性和抗磨性。试验后的摩擦表面分析发现, 摩擦面上生成了含 S、P、N、O、Cl 的组成十分复杂的反应膜, 有效地保护了摩擦表面。表面膜的组成与极压抗磨性的关系十分复杂, 难以用简单的方式来描述, 需要作更进一步的深入研究。初步认为, 很可能是这些含 S、P、N、O 的不同基团的合理组合, 既发挥了 S 和 P 的极压作用, 又抑制了可能产生的腐蚀磨损, 故使硫代磷酰胺基取代的二苯醚的极压、抗磨性能都很好。研究不同基团在分子内的相互作用对于开发新型极压抗磨添加剂具有重要的理论指导意义。

4. 结 论

- a. 二苯醚型化合物的极压抗磨性受到取代基的种类、数量和位置的影响。
- b. 在所研究硝基和卤素取代的二苯醚型化合物中, 2-硝基 4-三氟甲基 2', 4'-二氯代二苯醚表现出较好的抗磨性, 而 3-三氟甲基 4'-硝基二苯醚表现出好的 SRV 极压性。

c. 二苯醚型化合物的四球试验结果和SRV试验结果的规律性有所不同,可能是由于两种试验的工况明显不同所致,前者为单向滑动而后者为往复运动。

d. 硫代磷酰胺基取代的二苯醚有很好的极压抗磨性。这可能是含S、P、N、O元素的各种基团的恰当配合,既有效地发挥了S和P的极压作用,又抑制了可能产生的腐蚀磨损的结果。

致谢 南开大学元素有机研究所的曹如珍、张树奎、杨华铮教授给本研究提供了试验所用的化合物,谨此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Pudston, S. G., Whitby, R. D., *J. Inst. Pet.*, 57(1971)189.
- [2] Wei, D., Spikes, H., *Wear*, 111(1986)217.
- [3] Wei, D., Han, X., Wang, R., *Lubrication Science*, 2(1989)63.
- [4] Wei, D., Song, H., The Wear Behaviour of Steel Lubricated by Some Oxygen Containing Derivatives of HNCB under Boundary Lubrication Conditions, In: Proc. Int'l Symp. on Tribochemistry, Lanzhou, China, Aug. 25—28, 1989, p. 145.
- [5] Davey, W., *J. Inst. Pet.*, 31(1945)73.
- [6] Wei, D., Tribochemistry of Load Carrying Additives, In: Proc. of C-MRS Int'l Symp., June 18—22, 1990, Beijing, China, to be Published by Elsevier, Holland.
- [7] Dorinson, A., Ludema, K. C., Mechanism and Chemistry in Lubrication, Holland, Elsevier, 1985, p. 272—276.
- [8] Law, D., A., Rowe, C. N., Fretting Wear With Powertrain Lubricants, In: Proc. of JSLE International Tribology Conference, Tokyo, Japan, July 8—10, 1985, P. 41—46.
- [9] Cameron, A., A Theory of Boundary Lubrication, In: 11th Leeds-Lyon Symposium on Tribology, 4th—7th September, 1984.

A Study on the Extreme Pressure and Antiwear Behaviour of Some Bisphenyl Ether Derivatives Containing Different Substituents in Their Molecular Structures

Wei Danping Song Haiqing

(*Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083, China*)

Abstract The extreme pressure (EP) and antiwear (AW) properties of some bisphenyl ether derivatives containing different substituents in the ring were investigated using a four ball machine and a SRV tester. The wide difference has been observed in these compounds. It was found that the EP and AW properties of bisphenyl ether derivatives are dependent on the nature, position and number of the substituents in the rings.

2-Nitro4-trifluoromethyl 2', 4'-dichlorobisphenyl ether is appreciably more effective in reducing wear than its analogues in four ball wear test. 3-Trifluoromethyl 4'-nitrophenyl ether is highly effective in anti-scuffing in SRV load carrying test. The results also shown that the thionophosphoramidation makes phenyl ether have both excellent anti-wear effectiveness and anti-scuffing effectiveness being superior to other bisphenyl ether derivatives.

Multiple functional groups, such as S,P,O and N containing groups, in a single additive molecule could increase the chance of the molecular interaction with the surface without making any bound too active. Therefore, the corrosive wear of EP additive could be controlled if the different function groups are well matched and balanced. Additional work will be necessary to provide further insight into the mechanisms of the matching effect of functional groups before it can be used as a theoretical guide for the development of new multifunctional additives.

Key words bisphenyl ether derivatives, additives for lubricating oils, extreme pressure and antiwear properties