

文章编号: 1005—0523(2009)01—0087—04

苯并三氮唑醇衍生物的摩擦学性能研究

何忠义^{1,2}, 周 响¹, 徐 欢¹, 熊丽萍¹, 张少明²

(1 华东交通大学 基础科学学院, 江西 南昌 330013; 2 中国石油兰州润滑油研究开发中心, 甘肃 兰州 730060)

摘要:合成了一种新型无硫磷苯并三氮唑醇衍生物 (EBP), 在四球摩擦磨损试验机上研究了它们作为加氢油添加剂的摩擦学性能. 实验结果表明, 该添加剂具有良好的摩擦学性能, 是一类新型无硫磷环保型润滑油添加剂. 用扫描电镜 (SEM) 分析了钢球磨损表面形貌和元素面分布, 结果表明, 在摩擦过程中, 钢球表面形成了一层含氮、氧膜, 这层膜能提高基础油的摩擦学性能.

关 键 词:苯并三氮唑衍生物; 摩擦学; 性能

中图分类号: TH117.3

文献标识码: A

由于环保要求的加强, 内燃机油新规格将增加非硫磷抗氧、抗磨剂用量, 如欧洲的重负荷柴油机油 ACEA E6-04 首次在世界柴油机油规格中提出硫磷限制, 规定硫含量不大于 0.3%, 磷含量不大于 0.08%, 这使得柴油机油配方中要开始限制 ZDDP 的用量而采用非硫磷的抗氧、抗磨剂, 非硫磷抗氧、抗磨剂用量的增加将使得油品成本增加.

脂肪醇是一类性能优良的摩擦改进剂, 并且随着碳原子的增加, 其摩擦改进性能提高. 主要是在接触表面形成一层物理吸附的薄的单分子层, 或者形成摩擦化学摩擦还原反应层, 从而显示出显著的减摩性能. 含氮杂环, 如苯并三氮唑^[1]衍生物是一类用途广泛的添加剂, 具有良好的摩擦学性能^[2]和抗氧化等性能, 本文以苯并三氮唑、氯乙醇和 1 甲基环氧丙烷为原料, 合成了一种不含硫磷的苯并三氮唑衍生物, 考察了它在加氢油中的摩擦学性能, 并利用 SEM 对磨损表面进行分析, 探讨其摩擦学机理, 以期对工业化应用提供一定的理论指导.

1 实验部分

1.1 添加剂的制备

目标化合物的合成路线见图 1.

实验步骤: 在 500 mL 的四口烧瓶中加入 0.05 mol 的 2 氯乙醇, 加入 70 mL 的苯溶解, 室温下搅拌加入 2 ~ 3 d 硫酸, 滴加 0.05 mol 的甲基环氧丙烷, 完毕后, 升温至 40℃ ~ 50℃ 下反应 2 ~ 4 h 再加入 60% 的 KOH 溶液, 搅拌 1 h 分批加入 0.05 mol 的苯并三氮唑, 升温回流 4 h 冷却至室温, 抽滤, 滤液水洗, 干燥, 减压蒸馏除去溶剂, 得 28.6 g 浅黄绿色粘稠液体 2 甲基, 2-(1-N 乙氧基 苯并三氮唑基) 丙醇 (简称为 EBP).

收稿日期: 2008—03—13

基金项目: 江西省自然科学基金 (2007GZH0838); 华东交通大学研究生创新基金 (YC08C001); 华东交通大学校立科研基金 (03JC02, 04JC11); 中石油兰州润滑油研究开发中心基金

作者简介: 何忠义 (1971—), 男, 江西余干人, 教授, 主要从事摩擦化学研究.

合成的化合物的红外光谱分析如下^[3], 3 373 cm^{-1} 是醇羟基峰, 2 974和 2 978 cm^{-1} 是甲基和亚甲基峰, 746 cm^{-1} 为苯环上的邻位二取代峰, 1 621 cm^{-1} , 1 587 cm^{-1} , 1 497 cm^{-1} , 1 455 cm^{-1} 是 $\text{C}=\text{C}$, $\text{N}=\text{N}$ 振动峰, 1 281 cm^{-1} ($\text{C}-\text{N}$)为苯并三氮唑环骨架振动; 1 212 cm^{-1} , 1 010 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰. 元素分析结果如表 1所示. 通过上面的分析结果可以得出, 合成的化合物为目标化合物.

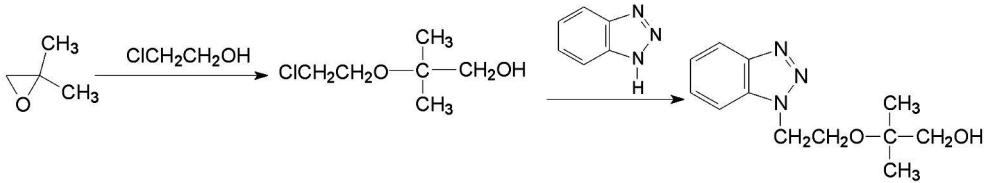


图 1 EBP的合成路线图

表 1 合成化合物元素分析结果

元 素	C	H	N
理论结果	61.27%	7.23%	17.87%
实测结果	61.02%	7.16%	18.11%

1.2 摩擦磨损试验

基础油为市售的大庆 5 Cst加氢油, 使用前未作任何处理, 用超声波将添加剂分散在基础油中. 在济南试验机厂产的 MRS-10型摩擦磨损试验机测定润滑油的抗磨性能, 按照 Q /SH018.0114-89 (196 N); SH /T0189-92(392 N) 标准进行长磨, 试验条件为: 转速 1 450 r/m in 室温, 试验时间 30 m in, 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 59~61 HRC. 在 Shell-Seta型摩擦磨损试验机上按照标准是 GB /T 3142-82方法测定基础油及含添加剂的基础油的最大无卡咬负荷 (P_b 值), 试验时间为 10 s 按照 ASTM D5183-95(1999)标准测定添加剂的减摩性能, 每 30 s升一次载荷.

1.3 表面分析

用 HITACHI公司的 X-650型扫描电子显微镜 (SEM) 分析 392 N载荷下四球长磨试验下钢球磨损表面形貌.

2 结果与讨论

2.1 摩擦学性能

室温下基础油和含不同质量分数添加剂的基础油的最大无卡咬负荷 (P_b 值) 的结果如表 2 结果显示在基础油中加入该类苯并三氮唑衍生物能提高基础油的 P_b 值, 随着添加剂浓度的增加, P_b 值增加.

表 2 几种润滑体系的承载能力

浓度	5 Cst	0.5 w℅ EBP	1.0 w℅ EBP	2.0 w℅ EBP
P_b 值 (N)	441.3	470.4	539.4	607.6

图 2是在载荷为 196 N和 392 N时, 单剂 EBP浓度与磨斑直径之间的关系.

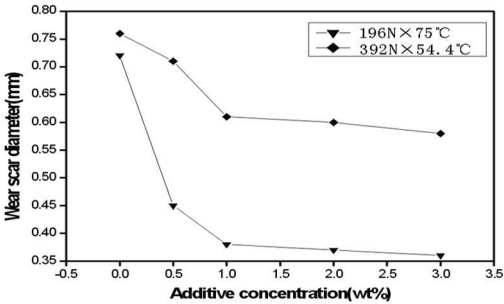


图 2 载荷、添加剂浓度与磨斑直径的关系

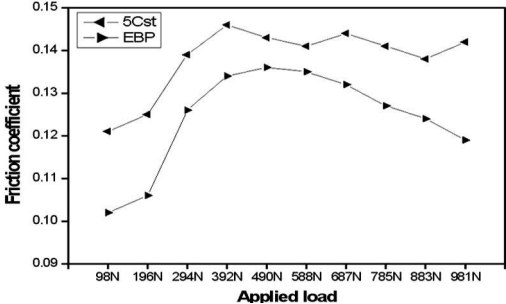


图 3 载荷与摩擦系数之间的关系图

从图 2 可以看出, 添加剂在基础油中具很好的抗磨效果, 随着添加剂浓度的增加, 抗磨效果增加, 但是当浓度增加到 1.0 wℳ以后, 抗磨效果随着浓度的增加不明显. 在低负荷下的减磨效果好于高负荷下的减磨效果. 整个体系的润滑过程, 润滑油和添加剂分子在钢球表面存在竞争吸附, 基础油具有一定的极性, 在低负荷下, 基础油吸附在金属表面, 由于分子间作用力, 形成一层物理吸附膜, 从而起到抗磨作用. 而在高负荷下, 这种物理吸附膜破裂, 而添加剂分子能和金属表面发生摩擦化学反应, 形成一层化学吸附膜, 化学吸附膜的强度大于物理吸附膜的强度.

不同载荷下, 含不同添加剂的基础油的摩擦系数如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 随着载荷的增加, 基础油和含添加剂的基础油的摩擦系数增加, 但是随着载荷的增加, 摩擦系数的数值趋于平稳, 并且 EBP 的摩擦系数小于基础油的摩擦系数, 并且磨合磨斑和最终磨斑均小于基础油的, 说明 EBP 具有良好的减摩效果.

2.2 钢球磨损表面分析

为了更好地揭示添加剂在摩擦过程中的作用, 对磨斑表面进行了 SEM 分析, 载荷为 392 N, 基础油和含 1.0 wℳ添加 EBP 的基础油的下试球的磨损表面的 SEM 照片和磨斑表面氮和氧元素分布图, 其中亮区对应元素富集地区. 如图 4 所示.

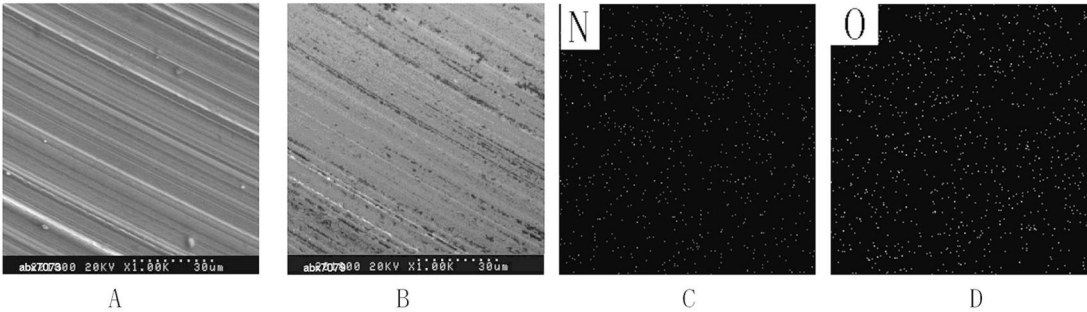


图 4 基础油和含添加剂的基础油的 SEM 照片 (A: 基础油; B: 含 EBP 的基础油; C: N 元素; D: O 元素)

从上面的 SEM 照片可以看出, 当仅仅使用基础油作为润滑剂润滑下的钢—钢摩擦副表面呈现出磨粒磨损特征, 有明显的犁沟. 当使用含有添加剂 EBP 的基础油作为润滑油时, 表面磨损明显降低, 和添加剂中含有含氮杂环苯并三氮唑官能团有关, 含氮杂环^[4]具有良好的极压抗磨效果. 在润滑过程中^[4], 添加剂分子和金属表面发生物理吸附和化学反应, 形成物理吸附和化学反应膜, 这种复合边界膜具有良好的摩擦学性能. 结果表明, EBP 润滑的摩擦表面氮元素分布密度较大, 并且表面的氧元素分布丰度比氮元素分布丰度大. 说明 EBP 中的醇羟基由于分子极性首先吸附在金属表面, 形成一层具有一定作用的抗磨吸附膜, 在摩擦过程中, 醇羟基可以和金属表面发生摩擦化学反应, 形成富氧表面膜; 苯并三氮唑^[5]官能团中含有氮元素同样可以吸附在金属表面, 在摩擦过程中, 能和金属表面发生摩擦化学反应, 形成含氮保护膜. 由于氮元素在环上, 其反应活性小于醇羟基中的氧元素, 故表现出氧元素的面分布丰度大于氮元素丰度.

3 结论

- 综上所述, 可以得出如下结论:
- (1) 合成的化合物能提高基础油的最大无卡咬负荷 (P_b 值), 含 1.0 wℳ添加剂至少能提高基础油的 P_b 值 120% 以上, 并且随着添加剂浓度的增加 P_b 值增大.
 - (2) 合成的添加剂 EBP 在基础油中具很好的抗磨和减摩效果, 随着添加剂浓度的增加, 抗磨效果增加, 但是当浓度增加到 1.0 wℳ以后, 抗磨效果随着浓度的增加不明显. 在低负荷下的减磨效果好于高负荷下的减磨效果. 随着载荷的增加, 摩擦系数增加, 但是随着载荷的增加, 摩擦系数的数值趋于平稳.
 - (3) 合成添加剂通过化学吸附和钢球表面发生摩擦化学反应在钢—钢摩擦副表面形成一层复杂富氧、氮的边界膜, 这种膜具有极压、减摩和抗磨性能.

参考文献:

[1] 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 [J]. 摩擦学学报, 2001, 21(3): 187—190.

[2] 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.

[3] 苏克曼,潘铁英,张玉兰. 波谱解析 [M]. 上海:华东理工大学出版社, 2002. 80—132.

[4] 王汝霖. 润滑剂摩擦化学 [M]. 北京:中国石化出版社, 1994.

[5] ZhongyiHe WenqiRao TianhuiRen et al The tribochemical study of some N-containing heterocyclic compounds as lubricating oil additives[J]. Tribology Letters 2002, 13(2): 87—93.

Tribological Properties of Benzotrizole Alcohol Derivative

HE Zhong-yi^{1, 2}, ZHOU Xiang¹, XU Huan¹, XIONG Li-ping¹, ZHANG Shao-ming²

(¹School of Basic Sciences East China Jiaotong University Nanchang 330013;

² Chinese Petroleum Lubricating Oil Researching and Developing Institute Lanzhou 730060, China)

Abstract: A new non-S/P benzotrizole alcohol derivative (EBP) is synthesized in this paper and its tribological properties as additives in hydrogenation oil are examined with four-ball tester. Results indicate that the synthesized additive possesses good tribological capacity, and it is a kind of non-S/P environmental protection lubricating oil additive. Worn surface morphology and element distribution of steel ball are analyzed by scanning electron microscopy (SEM). Results show that a film containing N and O is formed on the steel ball surface which improves tribological properties of the base oil.

Key words: benzotrizole derivative; tribology; property

(责任编辑:王建华)