

文章编号: 1005-0523(2011)03-0055-05

Mannich 反应制取的 SPN 衍生物的摩擦学研究

何忠义^{1,2}, 熊丽萍¹, 王俊肖¹, 李超龙¹, 仇建伟²

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

摘要: 通过 Mannich 合成了一种含苄胺的 SPN 衍生物, 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, 该类化合物能较好地提高基础油的极压抗磨性能。用 X-射线光电子能谱(XPS)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, 磷无机膜和含氮有机膜组成的复合膜, 是其拥有摩擦学性能的主要因素。

关键词: Mannich 反应; SPN 添加剂; 摩擦学性能; 加氢油

中图分类号: O623.626; TH117.3

文献标识码: A

硫代磷酸酯和硫代氨基甲酸的金属盐是两类典型的多功能添加剂, 它们能提高基础油的抗磨、减摩、抗氧化和极压性能。但是使用这些含金属的润滑油添加剂给过滤器造成堵塞, 废弃物给环境造成污染等问题, 故迫切需要找到能够全部或者部分取代它们的产品。

许多研究^[1-2]表明新型无灰硫磷化合物可以作为抗磨和极压添加剂使用在汽车机械和工业设备中, 通过甲醛和醇胺或者乙二胺浓缩而得的硫代磷酸的氮甲基衍生物可以作为抗氧化和抗磨添加剂, 用硫代磷酸和烷基胺以及甲醛通过 Mannich 反应浓缩的化合物是一种新型的极压添加剂, 研究表明其可以降低磨损近 50%。

芳胺类化合物一般作为高温抗氧剂^[3]使用, 它们的润滑功能研究较少, 该文利用硫代磷酸酯和芳胺-苄胺, 用甲醛作引发剂, 通过 Mannich 反应生成一种含硫磷氮的复合多功能添加剂, 将其加入到加氢油中, 用四球机考查其摩擦学性能, 并利用 SEM 和 XPS 考查它的摩擦化学机理。

1 实验部分

1.1 试剂与合成路线

二正辛胺: 瑞典进口, 分析纯。五硫化二磷, 正辛醇, 甲醛: 购于上海化学试剂公司, 试剂均为分析纯。目标化合物的合成路线如图 1 所示, 产物 BeBSP 的元素分析结果是 C% 为 66.89(66.07), H% 为 8.92(8.88), N% 为 2.32(2.49), S% 为 10.78(11.37), P% 为 5.04(5.51), 括号里为理论值。

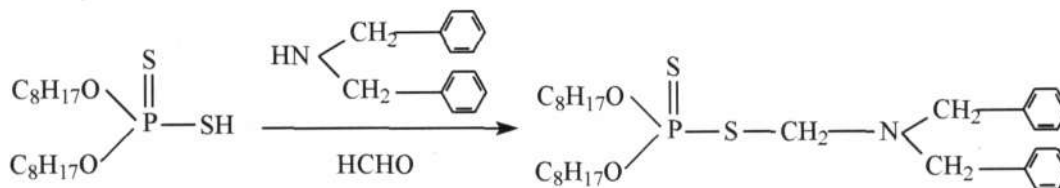


图 1 添加剂分子的合成路线
Fig.1 Synthesis route of additive

收稿日期: 2011-02-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(21063007); 江西省自然科学基金项目(2010GZH0030); 江西省科技支撑项目(2010BGB00602)

作者简介: 何忠义(1971-), 男, 教授, 博士, 研究方向为摩擦化学。

1.2 摩擦磨损试验

基础油为市售的大庆5Cst加氢油,其理化性能是 $v_{40}^{\circ}\text{C}$ 为 $31.60\text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$,粘度指数为113,总氮含量是 $3\text{ ug}\cdot\text{g}^{-1}$,倾点是 -22°C ,闪点(开口)是 236°C ,分子量为469。二烷基硫代磷酸锌(ZDDP)为市售试剂,其元素含量Zn%为8.2%,S%为15.1,P%为7.3。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 $1450\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,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59~61 HRC。在Shell-Seta型摩擦磨损试验机上按照GB3142-82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,转速为 $1450\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.3 钢球磨损表面分析

用PHI-5702型多功能X-射线光电子能谱仪(XPS)对钢球磨损表面进行分析,采用 $\text{MgK}\alpha$ 线,通过能量29.4 eV,用 C_{1s} 的电子结合能284.6 eV作内标。在JEM-1200EX型扫描电子显微镜(SEM)下分析试球磨损表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 摩擦学性能

测定了室温下基础油和含1.0%质量分数添加剂的基础油的最大无卡咬负荷(P_B 值),结果示于表1。

表1 几种润滑体系的承载能力

Tab.1 The P_B values of oil samples

油样	BeBSP	ZDDP	5Cst
P_B/N	898.6	763.5	441.3

结果显示该类硫磷酸酯衍生物添加到润滑油中具有优良的极压性能,是基础油的极压200%以上,在相同条件下至少是ZDDP的117%。

3.0%浓度下添加剂在不同载荷下合和不同浓度添加剂在392 N下的摩擦系数变化关系如图2所示。

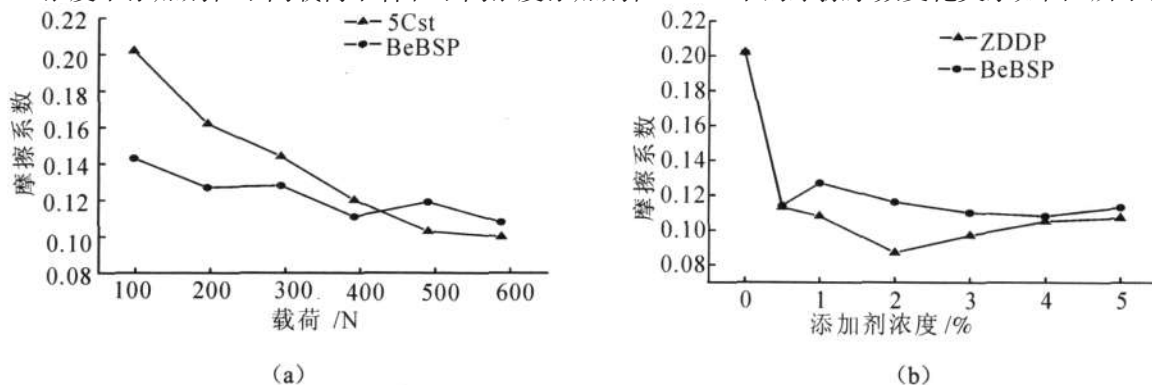


图2 摩擦系数与随载荷和添加剂浓度变化关系

Fig.2 Effect of applied load and additive concentration on friction coefficient

从图2可以看出,在载荷低于392 N时,所合成的添加剂能降低钢球的摩擦系数,随着负荷的增加,其摩擦系数减少。在所试验的添加剂浓度范围内,合成的添加剂和ZDDP均能减少摩擦系数,随着浓度的增加,其摩擦系数减少的规律性不明显,在相同条件下,ZDDP的减摩效果好于BeBSP。

3.0%浓度添加剂在不同载荷下和不同浓度添加剂在392 N下的磨斑直径变化关系如图3所示。从图3可以看出,BeBSP在试验载荷范围内均能降低钢球的磨损,并且随着载荷的增加,其磨斑直径增加。随着添加剂浓度的增加,磨斑直径减小,添加剂在较小的浓度下,其抗磨效果很好,随着添加剂浓度的增加,其抗磨效果增加,在高浓度下,BeBSP的抗磨效果好于ZDDP,在一个BeBSP分子中含有两个苯环,在高浓度下,更加容易在接触的钢表面产生物理和化学吸附,从而增强边界润滑膜的厚度,从而起到抗磨作用。

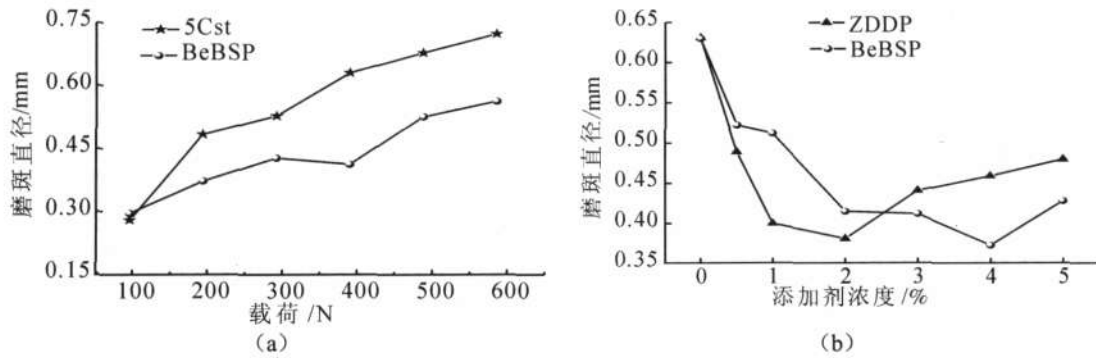


图3 磨斑直径与载荷和添加剂浓度变化关系

Fig.4 Effect of applied load and additive concentration on wear scar diameter

2.2 磨斑表面分析

图4是在392 N载荷下,含1.0 wt%BeBSP的基础油润滑下的摩擦表面形貌和磨斑表面N,S和P元素分布图,其中亮区对应元素富集地区。只含加氢油润滑的摩擦表面的犁沟较大,含添加剂BeBSP的加氢油润滑的摩擦表面也有明显的犁沟现象,但较平整,烧结不明显。BeBSP润滑的摩擦表面硫元素分布密度较大而且基本沿磨痕轨迹分布,氮元素分布也较密集。与磨损表面形貌照片对照发现,硫元素和磷元素富集的地区对应的磨损表面较为光滑,擦伤迹象较弱,说明添加剂在摩擦过程中,活性元素硫和磷在摩擦表面形成了一层具有抗磨性能的边界润滑膜。

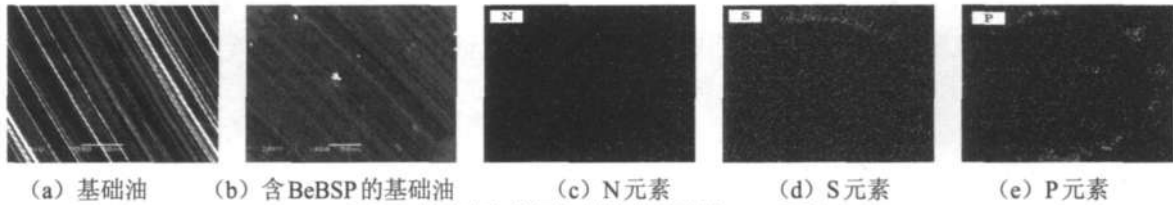
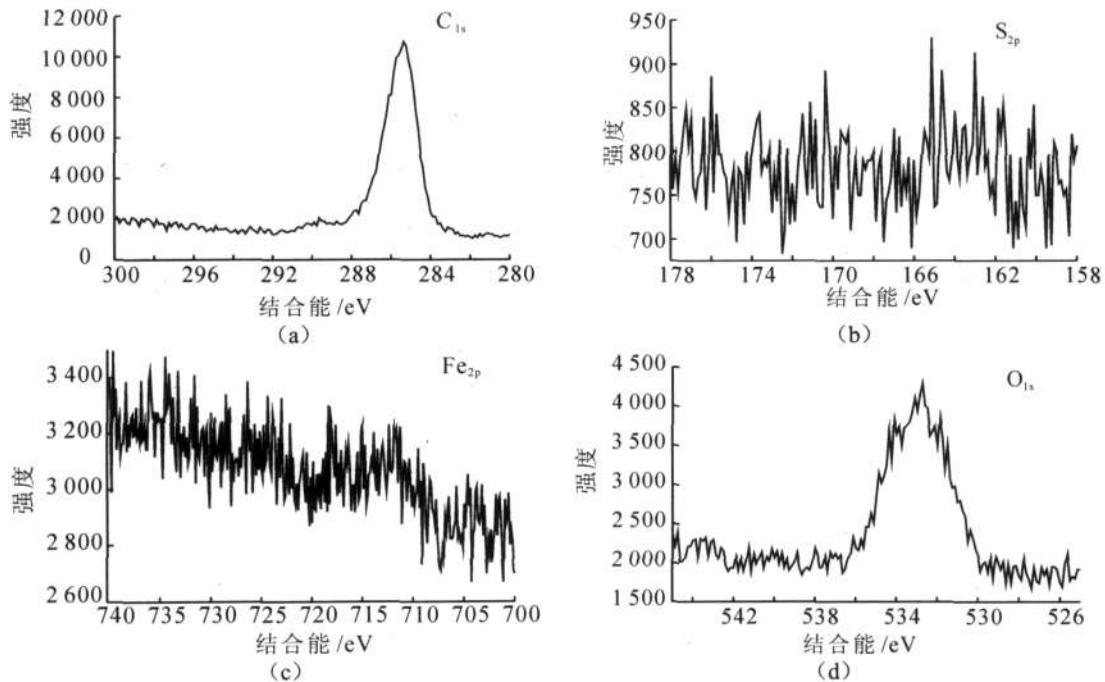


图4 基础油和含添加剂的基础油的SEM照片

Fig.4 The SEM images of worn surface with base oil and containing additive base oil lubricated

为了更好地解释合成的化合物作为基础油添加剂的润滑机理,利用XPS考察磨斑表面。含1.0 wt%BeBSP的基础油,在392 N下,试验时间为30 min,磨损表面特征元素的结合能的谱图如图5所示。



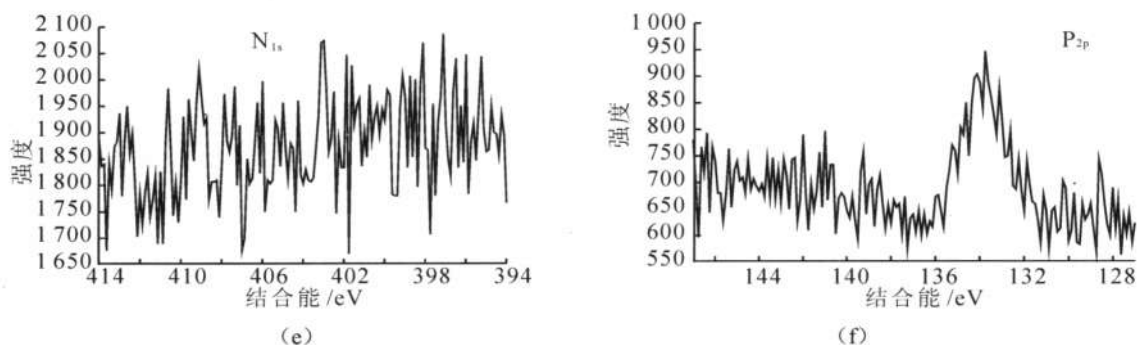


图5 含1.0 wt%BeBSP的基础油的钢球磨损表面典型元素的XPS图谱
Fig.5 XPS spectra of typical elements on worn steel surfaces lubricating by 1.0 wt% BeBSP

其中位于284.8 eV处的 C_{1s} 分别归属为污染碳及基础油中的C—H和COO—,表明基础油在金属表面发生了吸附; Fe_{2p} 的结合能为710.7 eV,对应铁的氧化物。 N_{1s} 的结合能^[4]大约是400.5 eV,摩擦后的结合能仍然为400.5 eV,说明N元素以有机氮的形式吸附在钢球表面, P_{2p} 的结合能是133.3 eV,对应于 PO_4^{3-} ,位于532.4eV的 O_{1s} 对应于 Fe_2O_3 和FeO。 S_{2p} 的结合能较弱,在摩擦过程中,一方面含硫产物(如 $FeSO_4$, FeS 等)以磨粒形式^[5]从表面脱除,另一方面在较高温度下,吸附在金属表面的S元素能够被O,P等活性元素通过异构化^[6]所取代,可以从 O_{1s} 的结合能^[7]大约在532.4 eV得到证实,从而导致接触表面的S元素含量降低。

根据以上XPS分析结果可以推测,合成的含苄胺的硫磷酸酯衍生物的摩擦学机制是,BeBSP分子中的苄基的极性较强,首先吸附在金属表面,而胺基中的N元素在钢球表面以有机氮的形式吸附在金属表面。分子中的S,P元素分别生成了 FeS , $FeSO_4$ 和 $FePO_4$ 等无机盐,这些摩擦化学产物在钢球表面形成混和边界膜^[8],从而改善基础油的摩擦学性能。

3 结论

从上述试验及分析结果可以得出以下结论:

- 1) 合成的化合物BeBSP具有良好的极压性能,1.0%浓度下能够提高基础油极压值的2倍。在相同条件下,极压性能大于ZDDP的极压性能。
- 2) 添加剂在基础油中具有良好的减摩效果,但是其减摩效果不如相同条件下的ZDDP。添加剂具有良好的抗磨效果,随着添加剂浓度的增加,抗磨效果增加,在高浓度下,其抗磨效果好于相同条件下的ZDDP。
- 3) 磨斑表面的SEM和元素分布分析结果表明,摩擦过程中生成了一层含有S和P的化合物的润滑膜,而N元素分布不均匀。添加剂在摩擦过程中发生物理、化学吸附的同时,与金属表面发生摩擦化学反应,其中S及P元素与金属表面反应生成无机盐,而N元素以有机氮的形式吸附在金属表面,这些摩擦化学反应产物在钢球磨损表面形成的复合边界润滑膜是提高基础油摩擦学性能的主要原因。

参考文献:

- [1] TULI D K, SARIN R, GUPTA A K, et al. Synthetic metallic dialkyldithiocarbamates as antiwear and extreme pressure additives for lubricating oils: role of metal on their effectiveness[J]. Lubricant Engineering, 1995, 51 (4): 298-303.
- [2] DR RAKESH SARIN, TULI D K, MARTIN V, et al. Development of N, P and S-containing multifunctional additives for lubricants[J]. Lubrication Engineering, 1997, 53(5): 21-26.
- [3] 胡建强,朱焕勤,孙元宝,等. 二烷基二硫代氨基甲酸锡与芳胺抗氧剂的协同效应[J]. 精细石油化工, 2009, 26(6): 30-33.
- [4] WAGNER C D. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy[M]. Perkin-Elmer: Physical Electronic Division, MI, 1979.

- [5] HE ZHONGYI, ZHAN WEIQIANG, REN TIANHUI, et al. Study of the synergistic effect of a triazine-dithiocarbamate derivative with TCP in vegetable oil[J]. Journal of Synthesis Lubrication, 2005, 21(4): 287-297.
- [6] KOMVOPOULOS K, CHIARO V, PAKTER B, et al. Antiwear tribofilm formation on steel surface lubricated with gear oil containing borate, phosphorus, and sulfur additives[J]. Tribology Transactions, 2002, 45(4): 568-575.
- [7] SHENG LIPING, LI FENFANG, FAN CHENGKAI. Initial exploration of tribological performance of novel triazine derivatives in water[J]. Lubrication Science, 2009, 21(4): 151-159.
- [8] HE ZHONGYI, LU JINLIANG, REN TIANHUI, et al. Study of the tribological behaviors of S, P-containing triazine derivatives as additives in rapeseed oil[J]. Wear, 2004, 257(3/4): 389-394.

Tribology Study of S, P and N Derivative Through Mannich Reaction

He Zhongyi^{1,2}, Xiong Liping¹, Wang Junxiao¹, Li Chaolong¹, Qiu Jianwei²

(1. School of Basic Sciences, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China; 2. Lanzhou Lubricant Researching and Developing Center, Lanzhou 730060, China)

Abstract: A kind of benamine thiophosphate derivatives is synthesized through Mannich reaction, and its tribological behaviors as lubricating oil additive are examined with four-ball tester. Results indicate that additive increases the load-carrying and antiwear capacities of the base oil. The worn steel surface lubricated with the additive containing base oil is analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Results show that an inorganic protecting film containing sulphur, phosphate and an organic film containing nitrogen are formed during friction and wear, which contributes to its tribological performance.

Key words: Mannich reaction; SPN style derivative; tribological behavior; hydrogenated oil

《华东交通大学学报》征稿启事

从2011年4月开始,《华东交通大学学报》设立了博士研究生论文发表基金,征集博士研究生的原创性论文(须博士研究生独著或与其导师合著)。校内外博士研究生论文审核通过后一经发表,将免收版面费,并给予300元/篇的稿酬。

征稿内容主要包括:交通运输工程、土木工程、环境工程、机械工程、电气工程、信息工程、数学、化学、物理等研究论文及交叉学科方面的学术论文。

华东交通大学学报编辑部