

文章编号: 1005-0523(2016)02-0134-05

一种噻二唑衍生物在加氢油中的摩擦学性能研究

刘 坚,熊丽萍,卢 慧,刘 红,何忠义

(华东交通大学理学院,江西 南昌 330013)

摘要: 利用四球摩擦磨损试验机评价了合成的 5-甲基硫基-2-(2'-羟基-3'-正辛基黄原酸基)-丙基硫基-1,3,4-噻二唑(OMP) 作为润滑添加剂在加氢油 5 Cst 中的摩擦学性能,测试结果显示所合成的噻二唑衍生物能够有效提高 5 Cst 基础油的摩擦学性能,并且在添加浓度为 2.0 wt% 时,能提高基础油极压值的 2.7 倍,降低基础油磨斑直径 30%和减少摩擦系数 20%,减摩性能均随着添加剂 OMP 浓度的增加而增加。通过扫描电镜(SEM)分析了摩擦后钢球表面形貌及元素分布,发现添加剂中所含的活性 N,S 元素在摩擦过程中形成的含硫、氮和氧的边界膜是添加剂具有良好的摩擦学性能的主要原因。

关键词: 噻二唑衍生物;加氢油;摩擦学性能

中图分类号: TH117.3

文献标志码: A

DOI: 10.16749/j.cnki.jecjtu.2016.02.020

随着现代机械设备的不断发展,对机械进行润滑而使用的润滑油^[1]必须拥有高极压值,低磨损量和小的摩擦系数,拥有良好的极压、抗磨等摩擦学性能的传统润滑油添加剂一般都含有硫磷等活性元素,并且在一定范围内随硫磷含量的增大,它的摩擦学性能也会得到提高,但同时高硫磷含量会造成机械设备的腐蚀和磨损,从而使其使用寿命缩短。

许多研究证明了含氮杂环化合物是一类具有取代二烷基二硫代磷酸锌 (ZDDP)--传统的多功能润滑油添加剂的无灰润滑油添加剂^[2-3]。噻二唑是一种含氮杂环,也是一种常用的精细化学品,有很多的相关研究证明其衍生物可以被用来制备无灰,无磷和重金属元素的润滑油脂的添加剂,如王建华等^[5]利用微动摩擦试验机(SRV)的摩擦实验证明了马来酸酐、聚乙二醇和噻二唑合成的新型水溶性噻二唑衍生物能显著改善三乙醇胺基础液的抗磨减摩性能,并能有效避免疲劳磨损。Huan Chen 等^[6]合成了系列对称弱极性的长碳链噻二唑衍生物,证明合成的系列较高硫含量的噻二唑衍生物在菜籽油中的极压、抗磨性能较好。同样钱建华等^[4]证明了以 5-甲基-2-硫基-1,3,4-噻二唑和水杨酸等为主要原料合成的不对称的噻二唑衍生物在菜籽油中具有良好的摩擦学性能,并且最佳的添加量为 0.6%。为了进一步考察非对称的噻二唑衍生物在加氢油中的摩擦学性能,以 5-甲硫基-2-硫基-1,3,4-噻二唑为原料,制备了一种不含金属和无磷的含极性羟基基团的 5-甲基硫基-2-(2'-羟基-3'-正辛基黄原酸基)-丙基硫基-1,3,4-噻二唑(OMP)。评价了其在大庆公司生产的加氢油 5 Cst 基础油中的摩擦学性能,为了进一步分析其在加氢油中的润滑作用机理,利用带 EDS 的扫描电镜对其润滑下的钢球磨损表面进行了研究。

1 添加剂的合成及试验方法

1.1 添加剂合成

5-甲硫基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇原料从 Aldrich 公司购买,正辛基黄原酸钾为实验室合成,其余的试剂均为分析纯试剂,添加剂 OMP 的合成路线如图 1 所示,合成步骤是:在反应瓶中加入 32.0 g 的 5-甲硫基-

收稿日期:2015-08-28

基金项目:国家自然科学基金项目(21363008);江西省自然科学基金项目(20142BAB203015)

作者简介:刘坚(1972—),男,讲师,硕士,主要研究方向为润滑油脂添加剂和精细化学品。

1,3,4-噻二唑-2-硫醇, 200.0 g 的无水乙醇作为溶剂在室温下加入, 搅拌一段时间后成透明溶液, 再缓慢滴加 20.0 g 的环氧氯丙烷, 升温至 40~50 °C 反应 2~3 h, 再滴加含 50.4 g 正辛基黄原酸钾的水溶液, 60 °C 下反应 6 h 后过滤, 水洗, 干燥, 减压蒸馏得 41.2 g 橙黄色粘稠液体 OMP。产物的元素分析(括号内为理论计算值)是 C%, 43.03(42.25); H%, 6.54(6.10); N%, 6.78(6.57); S%, 36.72(37.56)。目标化合物元素的测定值与理论值的绝对误差在允许范围内。

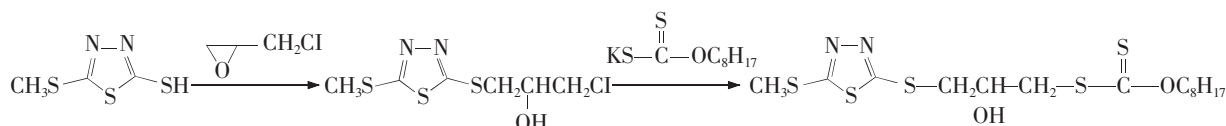


图1 添加剂 OMP 的合成线路

Fig.1 Synthesis route of the additive OMP

加氢油 5 Cst 的理化性能为: $V_{100} = 5.539 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $V_{40} = 31.60 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 闪点(开口)是 238 °C, 粘度系数是 110, 色度 0, 在使用前未经进一步处理。

1.2 试验方法

基础油 5 Cst 及含 OMP 的 5 Cst 油样的摩擦学性能的评价是在济南试验机厂生产的 MRS-10A 型摩擦磨损试验机进行的, 试验条件为: 1 450 rpm, 室温, 30 min。试验用钢球为上海轴承厂生产的二级 GCr15 标准钢球(AISI-52100), 直径为 12.7 mm, 硬度为 59~61 HRC。实验油样的 P_B 值的测定是在 MRS-10 型摩擦磨损试验机上依据 GB3142-82 标准进行的, 条件为室温, 1 450 rpm, 10 s。

1.3 钢球表面分析

摩擦学试验后, 下试钢球用石油醚超声清洗 30 min, 利用 JEM-1200EX 型扫描电子显微镜(SEM)分析磨损钢球的表面磨斑形态以及润滑后的钢球表面的活性元素的分布及含量。

2 结果与讨论

2.1 承载能力

添加了不同浓度 OMP 的 5 Cst 油样的极压值(P_B 值)如表 1 所示, 数值结果表明, 添加剂的加入能大大提高基础油 5 Cst 的极压值, 当油样中添加了 2.0 wt% 的 OMP, 油样的极压值就提高了 2.7 倍, 并随着添加 OMP 量的增加, 其极压值增大, 但增速放缓。

表1 油样的极压值

Tab.1 P_B values of oil samples

5 Cst	1.0 %	2.0 %	3.0 %
392.3	833.6	1 078.7	1 108.7

此外, 按 GB5096-85 标准方法测定了合成的噻二唑添加剂 OMP 在 5 Cst 油样的防腐蚀性能, 在 5 Cst 中添加 1.0 wt% 的 OMP 油样在 100 °C 下恒温 3 h, 铜片的腐蚀度为 2A 级。

2.2 抗磨和减摩能力

图 2 和图 3 是在 392 N 载荷下, 油样的磨斑直径(WSD)和摩擦系数随 OMP 添加浓度的变化关系曲线。

图 2 关系曲线表明, 含 OMP 油样润滑下的钢球表面的磨斑直径小于仅使用基础油 5 Cst 润滑下的钢球表面的磨斑直径, 并且当 OMP 添加浓度小于 2.0 wt% 时, 油样的磨斑直径随添加剂 OMP 的添加浓度的增加而减小, 但当 OMP 的添加浓度超过 2.0 wt% 时, 随着 OMP 浓度的增加, 润滑下的钢球磨斑直径显著增加, 这是因为合成的噻二唑添加剂 OMP 中含有活性硫, 随着添加 OMP 量的增加, 油样中硫的含量也随之增加, 由硫和金属表面反应而形成的腐蚀磨损也随之增加, 这说明合成的添加剂 OMP 在加氢油 5 Cst 中存在一个最佳的抗磨添加浓度。图 3 的结果同样显示出 OMP 的加入能使 5 Cst 油样的摩擦系数减小, 在添加 OMP 浓度

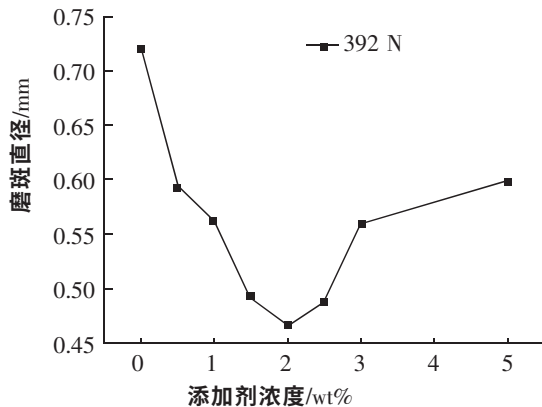


图2 OMP 浓度与磨斑直径的关系

Fig.2 Effect of OMP concentration on WSD

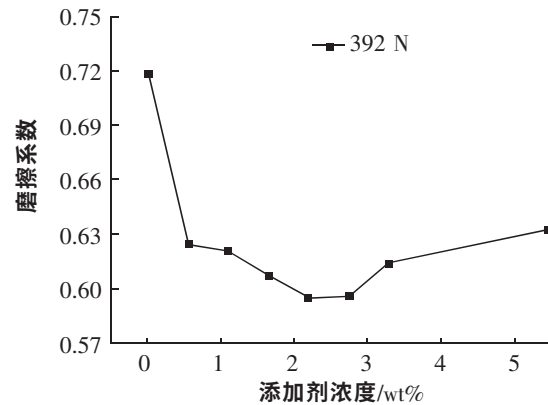


图3 OMP 浓度与摩擦系数的关系

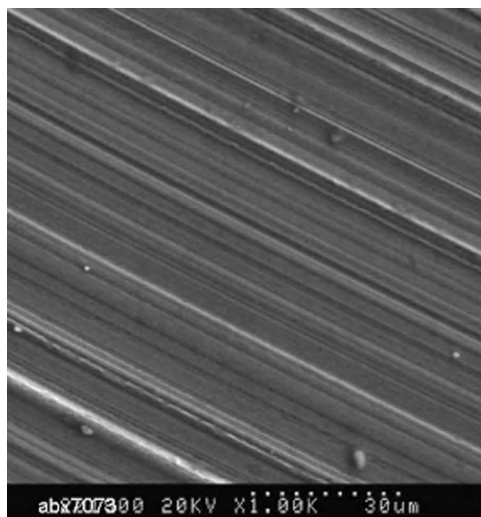
Fig.3 Effect of OMP concentration on friction coefficient

在 2.0~2.5 wt% 之间时, 润滑油的摩擦系数最小, 说明添加剂 OMP 具有良好的减摩性能, 同时存在最佳的减摩添加浓度。

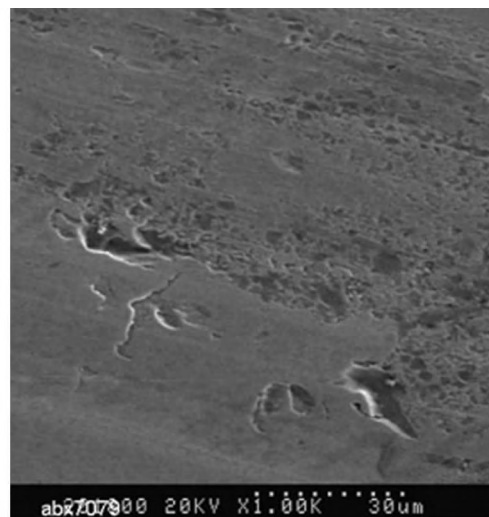
2.3 钢球表面分析

为了进一步研究 OMP 在润滑过程中的摩擦学机理, 在 392 N 载荷下, 空白 5 Cst 和含 1.0 wt% OMP 的 5 Cst 润滑下钢球的磨损表面 SEM 形貌如图 4 所示。

从图中可以看出, 仅由 5 Cst 润滑下的钢球表面呈现出很明显的犁沟, 造成犁沟的主要原因是因为在润滑过程中发生了磨粒磨损, 而含 1.0 wt% OMP 润滑下的钢球表面的磨损就要平滑很多, 没有形成犁沟, 但出现了一定的腐蚀磨损现象, 这是因为添加剂 OMP 中含有活性硫元素, 硫元素能与磨损的金属表面发生摩擦化学反应, 形成化学腐蚀, 但同时 OMP 含有噻二唑官能团, 能有效地吸附在钢球表面, 阻止腐蚀磨损的加剧。



(a)



(b)

图4 5 Cst(a)和含 1.0 wt% OMP 的 5 Cst(b)的 SEM 图

Fig.4 SEM morphology of base oil(a) and the one containing 1.0 wt% OMP(b)

为进一步分析 OMP 的摩擦学机理, 在 392 N 下, 对 5 Cst 以及含 1.0 wt% OMP 的 5 Cst 润滑下的钢球表面进行了 EDS 分析, 分析结果如图 5 和表 2 所示。

从图 5 可以看出, 当只使用 5 Cst 润滑时, 钢球磨损表面大部分是 Fe, Cr 和 C 元素, 这说明, 当只有基础油润滑下的钢球表面磨损很严重。而当油样中添加了 1.0 wt% 的 OMP 时, 磨损的钢球表面出现了来自于添加剂 OMP 的 S 和 N 元素, 而在 1.0 wt% OMP 的油样的磨斑直径和摩擦系数都比纯基础油的要小, 说明油样

的摩擦学性能的提高是由于添加了添加剂 OMP,OMP 在摩擦过程中,其含有的活性 S,N 元素和钢球表面能够发生摩擦化学反应,在钢球表面形成一层能够吸附在磨损钢球表面的有机含氮和含硫的保护膜^[7],这层化学反应膜能够降低钢球表面的磨损。表 2 中的数据很直观地表明加入了 OMP,磨损表面中的 Fe,Cr 元素含量下降,出现了含硫和含氮的化合物,此时的润滑油样也表现出了良好的抗磨减摩性能。也进一步说明添加剂 OMP 在 5 Cst 中呈现出优良的抗磨、减摩等摩擦学性能,这要归功于 OMP 添加剂分子中的 S,N 等活性元素,这些活性元素组成的官能团能够吸附在钢球表面形成保护膜^[8-9],减少了润滑过程中钢球表面的磨损。

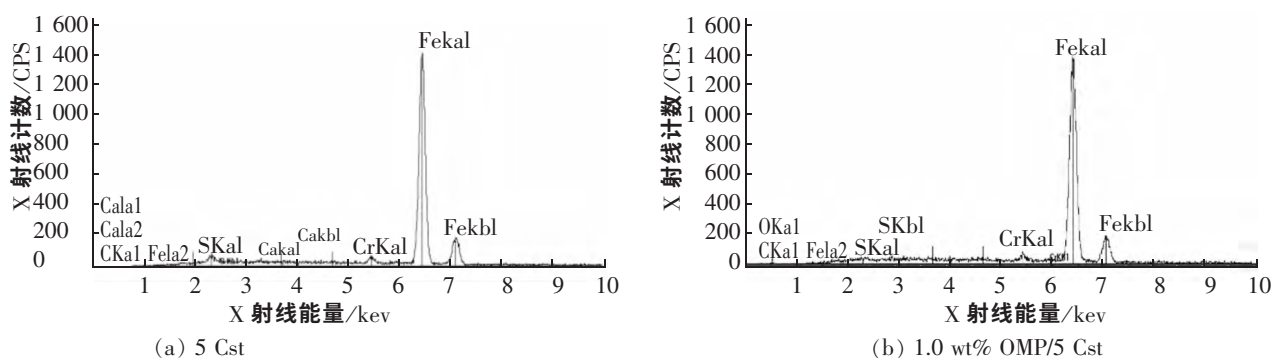


图 5 钢球磨损表面的元素分析

Fig.5 Element analysis of worn surface

表 2 表面元素含量
Tab.2 Element content of worn surface

参数	Fe	C	Cr	O	S	N
5 Cst	59.32	39.95	0.63	0.09	0.0	0.0
1.0 wt%OMP/5 Cst	58.76	36.78	0.49	0.72	1.29	1.95

3 结论

- 1) 合成的 OMP 能够很好地提高加氢油 5 Cst 的极压值,并且极压值随着浓度的增加而增加。
- 2) OMP 在 5 Cst 中的抗磨和减摩效果存在最佳浓度,当浓度为 2.0 wt%时,润滑油样拥有最佳的抗磨效果,当添加浓度在 2.0~2.5 wt%之间时,油样的摩擦系数最低。
- 3) 根据钢球磨损表面的形貌和元素分析结果,说明添加剂 OMP 中所含的活性氮、硫等元素在润滑过程中能够形成一层复杂的化学反应和吸附边界润滑膜,它能够有效提高 5 Cst 的极压、抗磨和减摩等摩擦学性能。

参考文献:

- [1] KAROL T J,NORWALK C. Terpene derivatives of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazoles and lubricating compositions containing same: USP 4761482[P]. 1988.
- [2] 仇建伟,李建明,何忠义,等. 苯并三氮唑衍生物在加氢油中的减摩性能研究[J]. 润滑油,2011,26(2):49-51.
- [3] 王婷婷,戴康,王展,等. 含氮杂环衍生物的磨损定量构效关系研究[J]. 摩擦学学报,2014,34(2):187-192.
- [4] 钱建华,朱江丽,郑艳秋. 5-甲基-2-巯基-1,3,4-噻二唑衍生物的合成及摩擦学性能研究[J]. 石油炼制与化工,2011,42(8):65-68.
- [5] 王建华,张文田,尚培华,水溶性噻二唑衍生物的合成及其摩擦学性能研究[J]. 润滑与密封,2014,39(7):102-106.
- [6] CHEN HUAN,YAN JINCAN,REN TIANHUI et al.Tribological behavior of some long-chain dimercaptothiadiazole derivatives as multifunctional lubricant additives in vegetable oil and investigation of their tribochemistry using XANES[J].Tribology Letters, 2012,45(3):465-476.

- [7] JIA ZHENGFENG, XIA YANGQIU, PANG XIANJUAN, et al. Tribological behaviors of different diamond-like carbon coatings on nitride mild steel lubricated with benzotriazole-containing borate esters [J]. Tribology Letters, 2011, 41: 247–256.
- [8] 何忠义, 吴余琴, 熊丽萍, 等. 改性菜籽油的制备及其摩擦学性能研究[J]. 华东交通大学学报, 2014, 31(4): 105–110.
- [9] HE ZHONGYI, WU YUQIN, LEI JUANHONG et al. Tribological property study of novel water-soluble triazine derivative[J]. Proc Imech Part J: Journal of Engineering Tribology, 2014, 228(4): 445–453.

Study on Tribological Performance of Thiadiazole Derivative in Hydrogenated Oil

Liu Jian, Xiong Liping, Lu Hui, Liu Hong, He Zhongyi

(School of Science, East China Jiaotong University, Nanchang 30013, China)

Abstract: The tribological performance of synthesized 5-methylthio-2-(2'-hydroxyl-3'-octyl xanthate-yl-propyl-thio-1,3,4-thiadiazole (OMP) was investigated by the four-ball tester in hydrogenated oil 5 Cst. Test results show that the synthesized thiadiazole derivative can effectively improve the tribological properties of 5 Cst, and it can increase the PB value by 2.7 times, and decrease 30% WSD and 20% friction coefficient of base oil when the OMP concentration is 2.0 wt%. Along with the OMP concentration increasing, the extreme pressure, antiwear and friction-reducing performance increases when the OMP concentration is below 2.0 wt%. The surface morphology and element distribution of worn steel ball surface were analyzed by using scanning electron microscopy (SEM), and it found out that the S and N elements in thiadiazole formed the boundary film containing S, O, N elements during the tribological process, and it is the main reason for OMP to possess the good tribological performance.

Key words: thiadiazole derivative; hydrogenated oil; tribological performance

(责任编辑 刘棉玲)