

三嗪衍生物在双酯中的摩擦学性能研究*

★ 万屏南 (江西中医学院 南昌 330006)

★ 熊丽萍 (华东交通大学基础科学学院 南昌 330013)

摘要:制备的一系列 2,4-双-二正丁胺基-6-(O,O'-二正烷基二硫代磷酸酯)基-s-1,3,5-均三嗪衍生物,并利用四球摩擦磨损试验机考察其摩擦学性能,结果显示该类化合物具有良好的极压抗磨性能,能很大地提高双酯的极压抗磨性。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,并探讨了该类添加剂的摩擦学机理,结果表明,在摩擦过程中,钢球表面形成了一层含硫、磷的富氧膜和有机氮复合膜,这种复合膜是添加剂具有优异摩擦学性能的主要原因。

关键词:三嗪衍生物;摩擦学性能;双酯;XPS

中图分类号:O 623.626 **文献标识码:**A

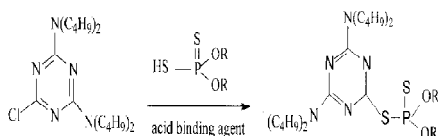
众所周知,添加剂是润滑剂必不可少的组分,对保证润滑剂的性能和满足特定的工况要求具有决定作用,最近的研究表明,含氮化合物及其衍生物,尤其是含氮杂环衍生物^[1]用作润滑油脂添加剂具有良好的抗氧化、抗腐蚀、抗磨特征,并且具有高的热稳定性,能够满足机械设备和环境方面特殊要求。

合成双酯有很好的热稳定性和低温性能,较好的抗磨性能及较低的摩擦性能以及低的挥发性能,并且是一类可以作为环境润滑剂的基础油。

有研究表明含硫三嗪羧酸及其胺盐化合物是一类多功能润滑油添加剂^[2]。为此,本文作者以三氯三嗪为母体,合成了一种含 S、P、N 的三嗪衍生物,使其符合作为可生物降解润滑油脂添加剂的要求,进而考察了它在双酯中的摩擦学性能,并利用 XPS 探讨其摩擦学机理。

1 实验部分

1.1 制备 按式 1 合成目标化合物,产物的结构通过元素分析,红外光谱进行了确定。



式 1 2,4-双-二正丁胺基-6-(O,O'-二烷基二硫代磷酸酯)-S-基-1,3,5-均三嗪合成流程

1.2 摩擦磨损试验 双酯为市售,添加剂为上

述合成的 3 种化合物,用超声波将添加剂分散在双酯中。在济南 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,试验条件为转速为 1450 r/min,试验温度为室温,试验时间为 30 分钟。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 四球机上按照 GB3142-82 方法测定基础油及含添加剂的基础油的最大无卡咬载荷(PB 值),室温下试验时间为 10 秒,转速为 1450 r/min。

1.3 表面分析 用 PHI-5702 型多功能 X 射线光电子能谱仪(XPS)对磨损钢球表面进行分析,XPS 分析采用 MgK α 线通过能量 29.3 eV,用 C1s 的电子结合能 284.6 eV 作内标。

2 结果与讨论

2.1 摩擦学性能 测定在室温下,基础油和含 1.0wt% 添加剂的基础油的最大无卡咬负荷(PB 值),结果 DBBT、DBHT、DOBT、Diester 的最大无卡咬负荷 PB 值依次为 1078、842、755、686 N,显示该类三嗪衍生物添加到基础油中具有优良的极压性能,至少可以提高基础油 PB 值 10% 以上。PB 值的大小为 DBBT>DBHT>DOBT,和 S、P 含量 DBBT>DBHT>DOBT 相对应,这主要是因为 S、P 是添加剂起到极压作用的主要元素。

添加剂在 392N 载荷下不同浓度和在添加剂浓度为 3.0wt% 时不同载荷与摩擦系数和磨斑直径之间的关系见图 1、图 2。

* * 江西省自然科学基金资助项目(No. 0320052)

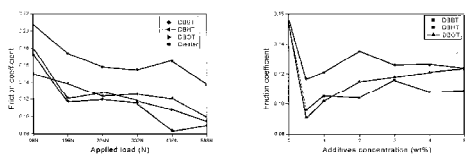


图 1 摩擦系数和添加剂浓度、载荷之间关系

从图 1 可以看出,随着负荷的增加,摩擦系数逐步减小。在所有应用负荷下,合成的添加剂均具有减摩作用。在较低浓度下,合成的添加剂具有较好的减摩作用,但随着添加剂浓度的增加,减摩性能减弱,DBBT 的减摩性能在所合成的添加剂中最佳。

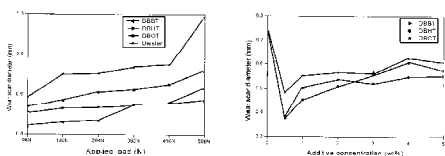


图 2 磨斑直径和负荷、浓度之间的关系

从图 2 可以看出,随着负荷的增加,磨斑直径缓慢增加。并且随着烷基胺基碳链的增加,磨斑直径增加,和分子中硫磷含量相对应。在低负荷下,添加剂主要通过吸附作用在摩擦表面形成润滑膜,而在高负荷下,吸附膜被破坏,添加剂中的活性元素 S、P 等和金属表面发生摩擦化学反应,腐蚀磨损加剧,从而使磨斑直径增大。添加剂在有效浓度范围内,均有减磨作用,三种合成的添加剂的减磨性能随着分子中烷基胺基的碳链增长而减弱,随着烷基胺基碳链的增长,分子中硫磷含量降低,磨斑直径增大,说明硫磷在抗磨作用中起非常重要的作用。随着添加剂浓度的增加,其磨斑直径逐渐增大,这和随着浓度的增加,硫含量增加,由此产生的腐蚀磨损加剧有关。

2.2 钢球磨损表面 XPS 分析 为了揭示含硫磷三嗪衍生物在菜籽油中的润滑作用机理,对 294N 载荷下含 1.0wt% DBBT 的菜籽油润滑下的上球表面进行了 XPS 分析,结果见图 3。

其中,位于 400.5 eV 的 N_{1s} 对应于有机氮键合价态,位于 133.9 eV 的 P_{2p} 的结合能相对应于 PO_4^{3-} , S_{2p} 谱峰不是非常明显,主要是因为摩擦过程中,添加剂和金属表面生成的 FeS 和 $FeSO_4$ 等化合物会从表面脱落,引起它们的浓度下降,从而检测

不到,163.0 eV 的 S_{2p} 谱峰则归属于 FeS_2 , 532.8 eV 和 531.8 eV 的 O_{1s} 峰归于 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 。

通过以上的电子结合能的分析,合成的三嗪衍生物的摩擦学机理是:在摩擦过程中,N 元素主要吸附在摩擦表面,形成一层有机氮保护膜,从而起到极压抗磨减摩作用。在摩擦过程当中发生了摩擦化学反应,其中 S、P 元素分别生成了 FeS_2 、 $FeSO_4$ 和 $Fe-PO_4$ 等无机盐,这些摩擦化学产物在钢球表面形成混和边界膜^[3],从而改善菜籽油的摩擦学性能。

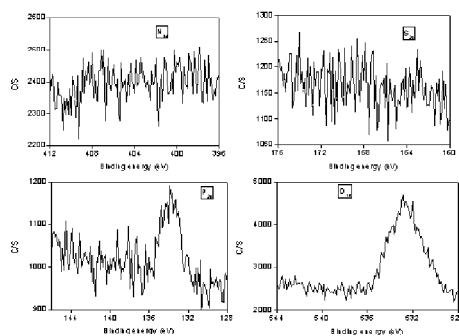


图 3 含 1.0wt% DBBT 的双酯的钢球磨损表面典型元素的 XPS 图谱

3 结论

通过上面的讨论,可以得出以下结论:(1)合成的含硫磷三嗪衍生物可以明显地改善双酯的摩擦学性能,其极压抗磨性能随着烷基胺基碳链的增长而降低。(2)合成的三嗪衍生物的减摩性能随着烷基胺基碳链的增加而增加。(3)添加剂的抗磨性能和浓度有关,在较高浓度下,腐蚀磨损加剧,使抗磨性能降低。(4)添加剂在摩擦过程中发生了摩擦化学反应,生成具有极压和抗磨性能的复合边界膜,其中 S、P 元素与金属表面反应生成了 FeS 、 $FeSO_4$ 和 $Fe-PO_4$ 等无机盐,而 N 元素主要以有机氮的形式吸附在金属表面。

参考文献

- [1] He Zhongyi, Rao Wenqi, Ren Tianhui, et al. The Tribochemical Study of Some N-Containing Heterocyclic Compounds as Lubricating Oil Additives[J]. Tribology Letters, 2002, 13: 87~93
- [2] 杨石先, 陈天池, 李正名等. 有机磷杀虫剂的研究[J]. 化学学报, 1959, 25(6): 402~408
- [3] 詹威强, 宋玉萍, 任天辉等. 一种新型 S-N 添加剂与磷酸三甲酯在 500N 加氢基础油中的摩擦学复合效应[J]. 摩擦学学报, 2003, 23(3): 221~224

(收稿日期: 2005-03-10)