

硫化菜籽油润滑添加剂的摩擦磨损性能研究

方建华^{1,2}, 陈波水¹, 董凌¹, 王九¹

(1 后勤工程学院 油料应用工程系, 重庆 400016;

2 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 在菜籽油分子中引入硫, 合成了一种新型环境友好润滑添加剂(SRO), 并利用红外光谱仪对其主要官能团进行表征, 通过四球摩擦磨损试验机考察 SRO 在菜籽油中的抗磨与极压性能, 用 X 射线光电子能谱仪对其磨痕表面元素进行分析, 探讨其极压抗磨作用机理。结果表明: 硫化菜籽油润滑添加剂在菜籽油中具有优良的极压和抗磨减摩性能; 其润滑作用机理为长链菜籽油分子的载体作用、硫的高反应活性以及二者协同作用, 在摩擦金属表面形成高强度吸附膜和摩擦化学反应膜。

关键词: 环境友好润滑添加剂; 润滑机理; 摩擦化学

中图分类号: O 623 627; TH 117. 3

文献标识码: A

文章编号: 1004-0595(2005)05-0408-04

矿物油基润滑剂的生物降解性能差, 某些还具有生态毒性。随着人类环保意识和环保立法的不断加强, 矿物油基润滑剂造成的环境污染问题越来越受到人们关注^[1]。尤其是近几年, “绿色制造”作为一种充分考虑环境和资源、具有时代特征的先进制造模式正在全球形成新的绿色浪潮^[2,3]。而环境友好润滑剂是“绿色制造”过程中不可缺少的化学品, 因此环境友好润滑剂的研究意义重大。植物油无毒并具有良好的可生物降解性, 且为可再生性资源, 是环境友好润滑剂发展的主流。鉴于添加剂在润滑剂中不可替代的作用, 因此, 环境友好添加剂的研制是其普及的前提和关键。

目前植物油的硫化大多采用硫磺硫化方法^[4], 产物又黑又臭。在日益注重环境保护的今天, 这显然不符合环保需要^[5]。胡志孟等^[6,7]采用低温硫化法制备了硫化脂肪酸, 发现其具有优良的摩擦磨损性能。本文作者根据菜籽油的组成特点, 采用改进的低温硫化法合成了一种无臭硫化菜籽油润滑添加剂, 考察了其在菜籽基础油中的摩擦磨损性能, 并探讨其润滑作用机理。

1 实验部分

1.1 添加剂 SRO 的制备

将一定量的菜籽油装入三口烧瓶, 将烧瓶放入冰

水混合物中, 往烧瓶中逐滴滴入相应量的 S_2C_{12} , 在低于 40 °C 下搅拌反应 3 h, 将产物移出, 混合物用 NH_4S_x 处理后用一定量的还原铁粉还原粗产物, 离心分离, 将上层清液过滤, 得琥珀色产物, 命名为 SRO。经测定, 合成添加剂的理化性能见表 1。

表 1 添加剂的理化性能

Table 1 Typical properties of additive

Item s	SRO
Appearance	Amber transparent liquid
Density/ $g \cdot cm^{-3}$	1.16
Viscosity (40 °C)/ $mm^2 \cdot s^{-1}$	126.5
Flash point/°C	250
Content of sulfur/%	1.03
Copper corrosion	2a

1.2 添加剂的表征及润滑性能测试方法

采用厦门试验机厂制造的四球长时抗磨损试验机和济南试验机厂制造 MQ-800 型四球摩擦磨损试验机, 按 GB 3142-82 方法分别评价润滑剂的抗磨减摩性能和承载能力 (p_B 值) 及烧结负荷 (p_D 值)。将所合成的添加剂按质量分数为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5% 等的添加量加入菜籽油中。在四球机上分别多次测定 p_B 、 p_D 值和磨斑直径 WSD 值, 取其平均值为试验值, 测量精度为 0.01 mm。用上海工业大学附属工厂制造的 MM-200 型摩擦磨损试验机测定

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50275147)。

收稿日期: 2004-11-12; 修回日期: 2005-04-22/联系人陈波水, e-mail: chenbo shui@chinaren.com.

作者简介: 陈波水, 男, 1963 年生, 教授, 博士生导师, 目前主要从事新型润滑材料研究

润滑剂的摩擦系数 试验条件为转速 1 450 r/m in, 室温约 27 , 测量精度为 0.001. 长磨时间 30 m in, 载荷为 392 N. 所用钢球为重庆钢厂生产直径 $\phi 2.7$ mm 的二级 GCr15 钢球, 硬度为 59~ 61HRC. 用英国 PE-1725X 型傅立叶红外光谱仪 (FT IR) 分析产物的结构

1.3 表面分析

在载荷 392 N 下进行四球长时抗磨损试验, 试验结束后用丙酮和石油醚清洗下试球, 用 PHI-5100 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析磨斑表面主要元素的化学状态, 选用 MgK α 线, 通过能量 29.35 eV, 以 C_{1s} 结合能 284.60 eV 作为内标

2 结果和讨论

2.1 SRO 添加剂的结构

图 1 所示为 SRO 添加剂的红外光谱谱图 可见:

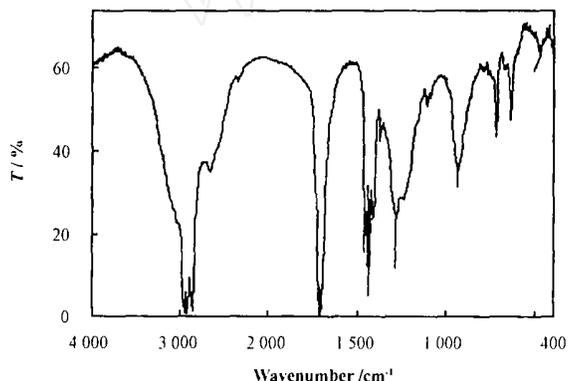


Fig 1 Infrared spectrum of SRO

图 1 SRO 的红外光谱谱图

当双键中引入硫后, 位于 3 030 cm⁻¹ 处的 C=C 不饱和键消失, 羰基吸收峰和羧基中的 -OH 面外弯曲振动的吸收峰依然存在, 说明羧基不参与硫化反应而是双键参与硫化作用, 这与其硫化作用机理相一致 另外, C-S 和 S-S 的 IR 谱峰十分相似, 强度较弱, 不易区分^[8,9].

2.2 承载能力及耐磨性

表 2 列出了在菜籽油中 SRO 添加量对 p_B 、 p_D 和 WSD 值的影响 可以看出, 在菜籽油中加入 SRO 后 p_B 值明显增大, 最高可达 932 N, 随着添加剂添加量增加, p_B 值先增大后减小, 当菜籽油中添加 SRO 后抗烧结负荷明显提高 以上试验表明, SRO 能够明显提高菜籽油的承载能力和抗烧结负荷 从表 2 还可以看出, 当 SRO 含量为 2.0% 时磨斑直径最小, 抗磨性能最佳 随着 SRO 含量增大, 磨斑直径增大 这可能是

表 2 添加剂含量对承载能力和耐磨性的影响

Table 2 Variation of p_B , p_D and WSD value with additive content

	Additive content/%					
	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
p_B/N	490	726	784	834	932	834
p_D/N	1236	2452	2450	3039	3039	3039
WSD/mm	0.69	0.58	0.53	0.51	0.50	0.55

因为随着 SRO 含量增加, 钢球表面腐蚀磨损加剧的缘故

表 3 列出了载荷对润滑剂抗磨性能的影响 可以

表 3 磨斑直径随载荷变化的关系

Table 3 Variation of wear scar diameter with load

Lubricant	196 N	294 N	392 N	490 N
RO	0.59	0.63	0.69	-
RO + 0.5% SRO	0.50	0.56	0.58	0.62
RO + 1.0% SRO	0.46	0.52	0.53	0.56
RO + 1.5% SRO	0.44	0.50	0.51	0.54
RO + 2.0% SRO	0.40	0.49	0.50	0.54
RO + 2.5% SRO	0.42	0.50	0.55	0.57

看出, 在不同载荷下, 随着载荷增加磨斑直径增大, 且低载荷比高载荷下更明显 这是因为在低载荷下吸附膜主要在起润滑作用, 其强度较小且极易破裂, 所以随着载荷增加, 磨斑直径增大较快 当载荷增大到一定程度时开始生成化学反应膜, 其牢固程度较物理吸附膜好, 故随着载荷增加磨损相对较小

2.3 摩擦性能

图 2 给出了摩擦系数随 SRO 在菜籽油中添加质

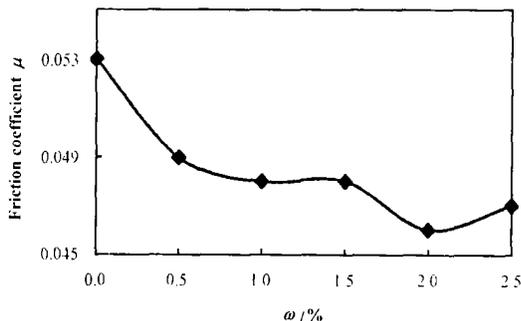


Fig 2 Variation of friction coefficients with concentration of SRO

图 2 摩擦系数随 SRO 含量的变化曲线

量分数变化的关系曲线 可以看出, 随着 SRO 含量增加, 摩擦系数减小, 当 SRO 含量为 2.0% 时摩擦系数最小, 减摩效果最佳

图 3 给出了载荷对含 SRO 润滑剂菜籽油的摩擦

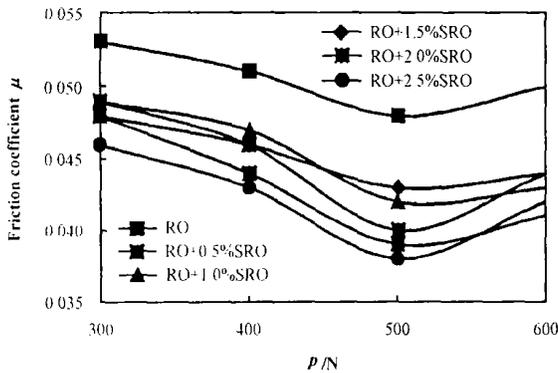


Fig 3 Variation of friction coefficients with load

图 3 摩擦系数随载荷变化的关系曲线

系数的影响 可以看出,随着载荷增加,摩擦系数先减

小,当达到一定载荷时,摩擦系数又随载荷增加而增大

2.4 机理探讨

为了揭示硫化菜籽油润滑添加剂的抗磨减摩机理,对载荷 392 N 下含 2% SRO 菜籽油润滑下的上试球表面进行 XPS 分析,其结果如图 4 所示 可以看出,位于 161.5 eV 和 163.5 eV 的 S_{2p} 分别对应于 FeS 和 $FeSO_4$ 中的 S,表明添加剂中的 S 元素经由摩擦化学反应生成化学反应膜;处于 710.5 eV 的 Fe_{2p} 峰[见图 4(b)]归属于 Fe_2O_3 ,表明钢球表面有铁的氧化物生成; C_{1s} 峰处于 284.6 eV、286.2 eV 及 288.8 eV [见图 4(c)],其中前者归属于多酯的 C—H,后二者分别归属于多酯的 C=O 和 COO—中的 C,表明添加剂分子在钢球磨斑表面发生吸附;O 主要以 2 种不同的化

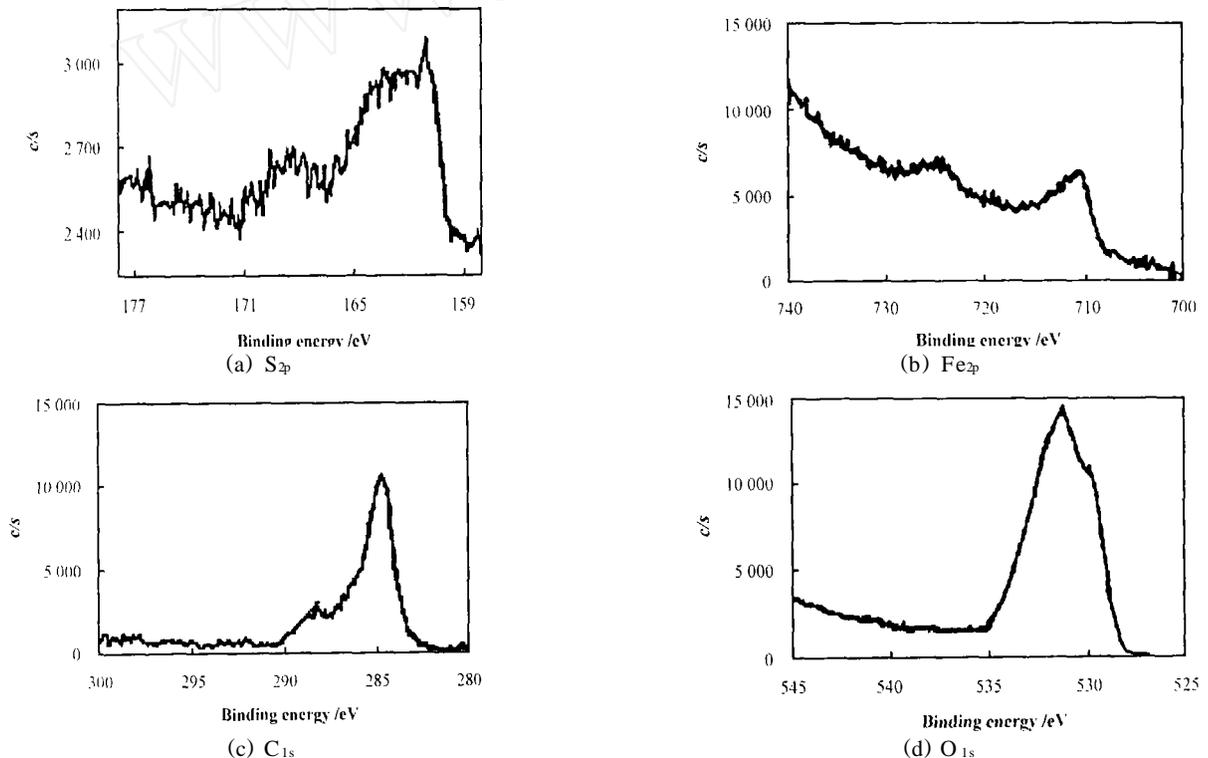


Fig 4 XPS spectra of some typical elements on worn surfaces

图 4 钢球表面典型元素的 XPS 图谱

学状态存在,531.5 eV 处的 O_{1s} [图 4(d)]峰归属于甘油酯中的氧,正好与 286.2 eV 及 288.8 eV 处的 C_{1s} 峰相对应,说明摩擦过程中菜籽油分子吸附于钢球表面,处于 530.1 eV 的 O_{1s} 峰归属于铁氧化物中的氧,表明添加剂分子或空气中的氧元素在摩擦过程中发生化学反应^[10].

综上所述,我们认为硫化改性菜籽油润滑添加剂在磨损过程中主要形成 FeS 保护膜,由于长链菜籽

油分子具有载体作用,使活性元素硫更易与金属发生摩擦化学反应 另外,结合摩擦磨损性能和 XPS 综合分析可以看出,硫化改性菜籽油润滑添加剂的磨损机理主要为腐蚀磨损

3 结论

a 所合成的硫化改性菜籽油润滑添加剂可以提高菜籽油的抗承载和耐磨性能

b 在较低载荷条件下,含SRO菜籽油的减摩抗磨作用不明显,当载荷增加时表现出良好的减摩抗磨效果,当SRO含量为2.0%时抗磨减摩性能最佳。其润滑作用机理为长链菜籽油分子的载体作用、硫的高反应活性以及二者协同作用,在摩擦金属表面形成高强度吸附膜和摩擦化学反应膜。

参考文献:

- [1] 曹月平,余来贵. 磷酸三甲酚酯和亚磷酸二正丁酯添加剂对菜籽油摩擦学性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2000, 20(2): 119-122
Cao Y P, Yu L G. The effect of tribenylphosphite as additives on the tribological behavior of rapeseed oil[J]. Tribology, 2000, 20(2): 119-122
- [2] 胡志孟,党鸿辛,刘维民. 植物油脂肪酸的摩擦特性[J]. 润滑油, 2000, 15(2): 38-40
Hu Z M, Dang H X, Liu W M. Tribological behavior of rapeseed oil fat acid[J]. Lubricating Oil, 2000, 15(2): 38-40
- [3] 徐滨士,刘世参,梁秀兵. 纳米表面工程的进展与展望[J]. 机械工程学报, 2003, 39(10): 21-26
Xu B S, Liu S C, Liang X B. Progress and prospect of nanomaterials surface engineering [J]. Chinese Journal of

- Mechanical Engineering, 2003, 39(10): 21-26
- [4] Bisht R P S, Bhatia V K. Sulfurized vegetable oils as EP additives for industrial gear oil formulations[J]. Synth Lubr, 1997, 14(1): 23-33
- [5] 黄文轩. 环境兼容润滑剂的综述[J]. 润滑油, 1997, 12(4): 1-8
Huang W X. A Summary of environmental compatible lubricant[J]. Lubricant, 1997, 12(4): 1-8
- [6] 曹月平,余来贵,任天辉. 硫化脂肪酸添加剂在菜籽油中的润滑行为研究[J]. 摩擦学学报, 2000, 20(6): 447-450
Cao Y P, Yu L G, Ren T H. Study on lubrication behaviors of sulfurized fat acid in rapeseed oil[J]. Tribology, 2000, 20(6): 447-450
- [7] 胡志孟. 羟基和硫化植物油脂肪酸的摩擦学研究[D]. 上海: 上海大学, 1999
Hu Z H M. Study on tribology of hydroxyl and sulfurized vegetable oil fat acid [D]. Shanghai: Shanghai University, 1999
- [8] Bellamy L J. The infrared spectra of complex molecules[M]. N. Y. Wiley, 1975
- [9] 王宗明,何欣翔,孙殿英. 实用红外光谱学[M]. 北京: 石油工业出版社, 1978
- [10] 王建棋,吴文辉. 电子能谱学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1992

Study on Tribological Behaviors of Sulfurized Rapeseed Oil Lube Additives

FANG Jian-hua^{1,2}, CHEN Bo-shui¹, DONG Lin¹, WANG Jiu¹

(1. Department of Petrochemistry, Logistical Engineering University, Chongqing 400016, China;

2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: A new type of environmentally friendly lube additive—sulfurized rapeseed oil lube additive was prepared and the chemical structure was characterized by infrared spectrum. Tribological properties of the additive in rapeseed base oil were evaluated on friction testers. Tribochemical species of the worn surfaces were analyzed by means of X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Results show that the additive is excellent in increasing load carrying capacity, antiwear and friction-reducing abilities of rapeseed oil. It is inferred that a high strength adsorption film and a tribochemical reaction film formed on the rubbing surfaces due to carrier effects of long chain rapeseed oil molecules, high reaction activities of sulfur and their synergisms.

Key words: environmentally friendly lube additive; lubricating mechanism; tribochemistry

Author: CHEN Bo-shui, male, Professor, born in 1963, e-mail: chenbohui@chinaren.com