

1003 - 7713/2000/05 - 0587 - 05

硫化廿二酸中氧与硫在菜籽油中的协同减摩抗磨作用研究*

曹月平^a, 胡志孟^b, 余来贵^{a* *}

(a. 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, 兰州 730000)

(b. 上海大学化学润滑教研室, 上海 200072)

摘 要: 采用低温硫化工艺和复分解反应制备了无臭硫化廿二酸, 在四球摩擦磨损试验机上考察了其在菜籽油中的减摩抗磨行为及承载能力, 并对钢球磨损表面进行了扫描电子显微 (SEM) 电子探针 (EPMA) 以及 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析。通过与廿二酸和硫化异丁烯的对比研究发现, 在廿二酸中引入硫后, 氧与硫产生了明显的协同减摩抗磨及承载作用。钢球磨损表面 XPS 分析结果表明, 在摩擦过程中硫化廿二酸发生了摩擦化学变化, 表面 EPMA 分析结果表明其表面保护膜富含氧和硫。

关键词: 硫化廿二酸; 菜籽油; 摩擦学性能; 协同作用; 磨损机理

中图分类号: O623.54⁺³, TH117.1 文献标识码: A

1 前 言

目前, “绿色”浪潮正席卷全球^[1]。西方发达国家已开始执行“绿色”法律计划, 对环境危害产品进行了严格的环境、卫生和安全规定^[2]。鉴于石油基润滑剂的生物降解性差及其对环境的毒害作用, 传统的润滑剂及添加剂也面临严峻的挑战^[3]。世界上各大石油公司已着手研制和开发“绿色”润滑剂及其添加剂, 国外已有环境友好产品投放市场, 德国及奥地利等国已制定了严格的法律法规, 以保证这些“绿色”产品在一些环境敏感领域得到推广使用^[4-6]。从发展趋势看, “绿色”润滑剂必将全面代替石油基润滑剂^[2]。

生物降解性和生态毒性为衡量润滑剂产品对环境影响的两大重要指标。植物油由于拥有很好的生物降解性、无毒及适中的价格, 因此成为当前“绿色”润滑剂研究开发的主流。“绿色”润滑剂对添加剂特性的首要要求是低毒性及对环境无影响, 且可降解或至少不影响基础油的生物降解性。而含活性元素如 P 及 Cl 的极压添加剂难以满足环保要求。由于含氧添加剂无毒、降解性高, 目前对它们的研究比较活跃^[7, 8]。但单纯氧元素并不能明显改善基础油的极压性能, 因此有必要引入生态毒性相对较小的活性元素如氮及硫。为了考察氧和其它元素的协同作用, 我们采用低温硫化工艺合成了无臭硫化廿二酸, 以植物油中氧化稳定性相对较高的菜籽油作为基础油, 在四球摩擦磨损试验机上与廿二酸及硫化异丁烯对比考察其对钢-钢摩擦副摩擦学性能的影响, 并对其润滑机理进行了探讨。

* 中国科学院高技术研究与发展局资助重点项目(1998)。

* * 通讯联系人, E-mail: mcxb@ns.lzb.ac.cn

收稿日期: 1999-12-22; 修回日期: 2000-04-24。

2 实验部分

2.1 硫化甘二酸的合成

我们参考橡胶的低温硫化工艺建立了脂肪酸硫化新工艺。以芥酸和硫化剂 S_2Cl_2 为原料,二者按一定比例在温度低于 $40^\circ C$ 下反应数小时,混合物用 Na_2S_x 处理,以脱去氯,粗产物经铁粉处理以除去游离硫,即得目标产物。产物无臭,呈琥珀色油状液体。经元素分析和红外光谱分析证明其为硫化甘二酸。热重分析(TGA)表明其有二个外延初始温度,分别为 $250.64^\circ C$ 和 $330.17^\circ C$ 。

2.2 实验材料

采用济南试验机厂制造的四球长时抗磨损试验机和英国 Shell-Seta 四球试验机分别评价润滑油的减摩抗磨性能和承载能力(P_B)。试验条件为转速 1450 r/min , 室温(约 $15^\circ C$), 试验时间 30 min 。所用菜籽油由西安嘉里油脂工业有限责任公司提供,为精炼的天然菜籽油。所用钢球为兰州轴承厂生产的二级 GCr15 标准钢球,其直径为 12.7 mm , 硬度 5961 HRC 。

2.3 磨损表面分析

在载荷 588 N 下的四球长磨试验结束后,用石油醚超声清洗试球。在 PHI-5702 多功能 X 射线光电子能谱仪上对上试球磨痕表面进行 XPS 分析,选用 $MgK\alpha$ 激发源,通过能量 29.35 eV , 以 Cl_{1s} 的结合能 284.60 eV 作为内标。用 JEM-1200EX 扫描电子显微镜(SEM)和 JEOL-5600LV 电子探针(EPMA)观察分析下试球磨损表面形貌及元素面分布。

3 结果和讨论

3.1 摩擦学性能

图 1 分别给出了含 0.6% (以质量分数计,下同)甘二酸(DA)、 0.6% 硫化异丁烯(SO)、 0.2% 硫化甘二酸(SDA)的菜籽油以及单纯菜籽油(RO)的极压载荷。可以看出,DA 对 RO 的极压性能没有影响,SO 提高了其 P_B 值,而 SDA 能更为明显地提高 RO 的承载能力。图 2 列出了 392 N 载荷下钢球表面磨斑直径(WSD)随 DA、SO 及 SDA 等添加剂在 RO 中的添加量变化的关系曲线。可以看出,这 3 种添加剂的浓度分别为 0.4% 、 0.8% 及 0.2% 时相应的 WSD 最小;在该载荷下及本文试验浓度范围内,DA 的抗磨效果最佳,而 SO 则在一定程度上加剧钢球

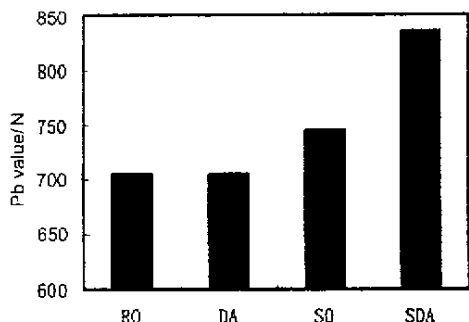


图 1 几种润滑剂体系的极压载荷
Fig. 1 The EP load of several lubricants

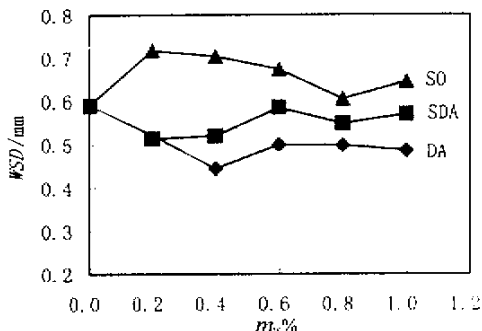


图 2 磨斑直径随添加剂浓度变化的关系曲线
Fig. 2 WSD vs concentration of additives

的磨损。分别含 0.4% DA、0.8% SO 及 0.2% SDA 的 RO 润滑下的钢球磨损表面 WSD 与摩擦系数(μ)随载荷的变化关系曲线分别示于图 3 和 4。从图 3 可以看出,在较低载荷下,SDA 的抗磨效果优于 SO 但不如 DA,且 SO 表现出促磨作用;在较高载荷下,SDA 与 SO 的抗磨能力相当,并且明显优于 DA。从图 4 可见:含 SDA 与 SO 的 RO 润滑下的 μ 随载荷的升高均呈逐渐降低趋势,前者比后者的减摩效果好,这在较低载荷下尤为突出;而 DA 在低载荷下表现出最好的减摩效果,但随载荷的升高,相应的 μ 明显增大,即减摩能力降低。

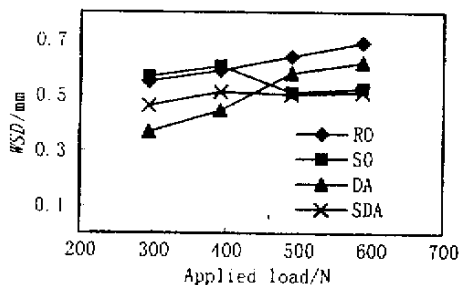


图3 磨斑直径随载荷的变化关系曲线

Fig.3 WSD as a function of load

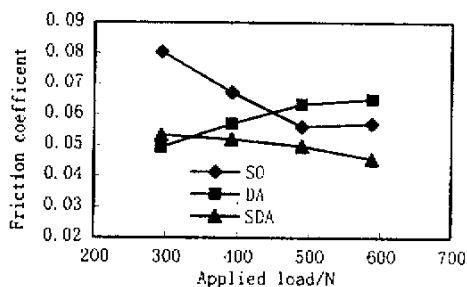


图4 摩擦系数随载荷的变化关系曲线

Fig.4 Friction coefficient as a function of load

3.2 讨论

综合上述试验结果可以发现,同烃链中单纯含氧的 DA 及单纯含硫的 SO 相比,SDA 在 RO 中表现出最好的减摩抗磨效果及承载能力。我们认为,这与它的烃链中同时含有氧和硫元素有一定的关系。DA 在低载荷下通过极性羧基在钢球表面发生化学吸附而起减摩抗磨作用,在高载荷下这种吸附膜容易破裂失效;SO 在高载荷下表现出比 DA 更好的减摩抗磨能力,这与其含有极压元素硫有关;而 SDA 在较宽的载荷范围内表现出极好的减摩抗磨效果及承载能力,这与其分子中同时含有氧和硫元素有关,即氧和硫元素发生了协同减摩抗磨及承载作用。下面利用 SEM、EPMA 及 XPS 对 SDA/RO 润滑下的钢球磨损表面进一步进行分析。

3.2.1 XPS 分析 表 1 给出了 SDA/RO 润滑下钢球磨损表面 C、S、O 和 Fe 元素的电子结合能。可见:Cl_s 结合能 284.7、286.3 及 288.75 eV 分别对应聚酯的 C^{*}-H、C^{*}-O、C^{*}-OO,表明基础油即 RO 在钢球表面发生了吸附;S_{2p} 的结合能为 168.5、163.4 eV,表明 SDA 在摩擦过程中发生了化学反应,生成了短链有机硫化物(CH₂COOH)₂S和无机硫化物FeSO₄;Fe_{2p}

的结合能为 710.2 eV,表明钢球磨损表面存在 FeS 或 Fe₃O₄;而 O_{1s} 的结合能位于 529.8 和 531.2 eV 处,则表明在磨损表面有 FeO 和 FeOOH 存在。以上分析说明 SDA 在摩擦过程中发生了摩擦化学变化,形成了由 RO 和摩擦化学产物 FeSO₄、(CH₂COOH)₂S 等共存的复杂保护膜,这使其具有较好的减摩抗磨性能和承载能力。

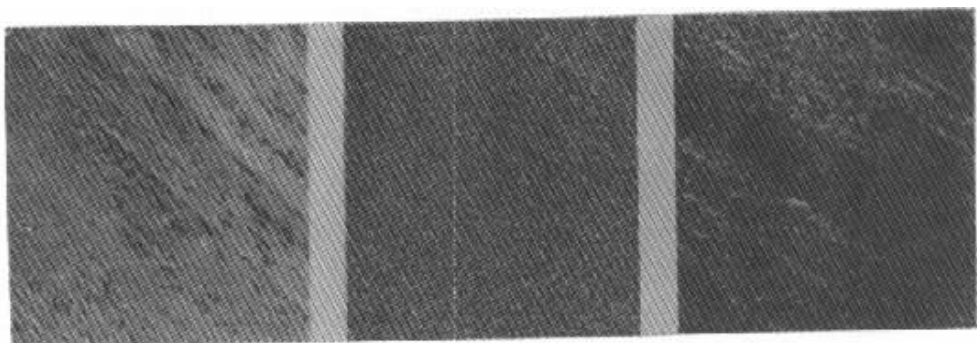
3.2.2 SEM 和 EPMA 分析 图 5 示出了 SDA/RO 润滑下钢球磨损表面的扫描电镜

表 1 SDA/RO 润滑下钢球磨损表面的 C、S、Fe 和 O 元素的电子结合能

Table 1 Binding energies of C、S、Fe and O elements on worn surface lubricated with SDA/RO

Element	Binding energy/eV		
Cl _s	284.7	286.3	288.75
S _{2p}	168.5	163.4	
Fe _{2p}	710.2		
O _{1s}	529.8	531.2	

照片及其氧和硫元素的面分布。可以看出其磨损表面形成的表面膜比较光滑、均匀,犁沟较浅。从氧和硫的面分布可以看出,氧元素分布更为致密均匀,而硫元素分布较不均匀,其中亮区对应硫富集区域;与磨损表面形貌照片对照发现,硫元素富集区对应的磨损表面较为光滑,擦伤迹象较弱,表明硫及其相应的摩擦化学产物起到了明显的抗磨作用。



a. SEM picture of worn surface b. O element distribution c. S element distribution

图 5 SDA/RO 润滑下钢球磨损表面形貌 SEM 照片及其氧和硫元素面分布(×600)

Fig.5 SEM picture and distribution of O and S elements on worn surface lubricated with 0.2%SDA/RO(×600)

从上述表面分析结果可见,SDA 在摩擦过程中形成了一层富含氧(其中部分氧来自吸附的 RO,部分来自 SDA 的分解产物)和硫的致密润滑膜,从而起减摩抗磨和承载作用。鉴于其与 DA 及 SO 的摩擦学行为的差异,我们认为,在同一个分子中同时引入氧和硫元素,二者具有明显的协同减摩抗磨及承载作用。

4 结 论

1. 在菜籽油中,同廿二酸和硫化异丁烯相比,硫化廿二酸具有最好的减摩抗磨性能和承载能力。
2. 表面分析结果表明,硫化廿二酸在摩擦过程中发生了摩擦化学变化,从而在钢球磨损表面上形成了一层富含氧和硫的润滑保护膜。
3. 硫化廿二酸中的氧和硫元素具有协同减摩抗磨及承载作用。

参 考 文 献

- [1] Xing Weizhong(幸伟中). Green Tide of 21 Century(21 世纪的绿色浪潮), Metallurgy Industry Press(冶金工业出版社), Beijing(北京), 1996
- [2] Li Fenfang(李芬芳). Hecheng Runhua Cailiao(合成润滑材料), 1997, 4: 18
- [3] Hu Zhimeng(胡志孟). Shanghai University Doctoral Dissertation(上海大学博士学位论文), Shanghai(上海), 1999
- [4] Van der Waal G, Kenbeek D. Synth. Lubr., 1993, 1: 67
- [5] Bartz W J. Tribology International, 1998, 1: 87
- [6] Rebecal G. Lubr. Eng., 1998, 54: 10
- [7] Hu Zhimeng, Tao Dehua. Lubrication Science, 1995, 7: 285
- [8] Zhang Xingang(张信刚), Wang Dapu(王大璞), Yang Shengrong(杨生荣). Tribology(摩擦学报), 1998, 2: 175

Synergistic Friction – reducing and Antiwear Action of Oxygen and Sulfur Elements in Sulfurized Docosanoic Acid as Additive in Rapeseed Oil *

Cao Yueping^a, Hu Zhimeng^b, Yü Laigui^{a**}

(*a. State key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000*)

(*b. Lubrication Chemistry Laboratory, Shanghai University, Shanghai 200072*)

Abstract Non – odour sulfurized docosanoic acid was prepared by low temperature vulcanization and meta-thetical reaction. Its load – carrying capacity, friction – reducing and antiwear properties as additive in rapeseed oil were evaluated using four – ball testers. The worn surface was analyzed with X – ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM) and electron probe microanalysis (EPMA). By comparison with docosanoic acid and sulfurized ios – butyl olefin, it was found that when sulfur element was introduced into docosanoic acid, oxygen and sulfur elements showed synergistic friction – reducing, antiwear and load – carrying action. The analysis of the worn surface shows that tribochemical reactions occurred during friction process. Oxygen and sulfur elements were enriched in surface protective film of the worn surface.

Key words Sulfurized docosanoic acid, Rapeseed oil, Tribological performance, Synergistic action, Wear mechanism

* Project supported by Chinese Academy of Sciences.

** To whom correspondence should be addressed.