

环烷酸铅和烷基水杨酸铅的微波原位合成及其摩擦学性能^{*}

欧忠文^{abc}, 刘维民^{a**}, 徐滨士^{bc}, 丁培道^b, 马世宁^c

(a. 中国科学院兰州化学物理所固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000;

b. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044;

c. 全军装备维修表面工程研究中心, 北京 100072)

摘要: 在液体石蜡中采用微波技术原位合成了油溶性环烷酸铅(LN)和十二烷基水杨酸铅(LAS)。在高速低负荷($r = 1500 \pm 10$ rpm, $P = 196392$ N)和低速高负荷($r = 300 \pm 10$ rpm, $P = 800$ N)两种条件下,用四球摩擦磨损试验对LN、LAS和对应的羧酸进行了摩擦学性能评价,用往复摩擦试验机考察了LN和LAS抗磨减摩性能。结果表明:LN具有良好的抗磨减摩性能和中等的极压性能,且各项摩擦学性能指标均好于LAS。为弄清其作用机理,从分子结构分析了产生摩擦学性能差异的原因,并用SEM及XPS研究了磨斑表面。结果发现:摩擦过程中,LN和LAS都能在摩擦副表面形成吸附膜且部分吸附膜发生摩擦化学反应产生了铅氧化物转化膜,但所形成的吸附膜和转化膜厚度不同。

关键词: 环烷酸铅;烷基水杨酸铅;原位合成;摩擦学性能;作用机理

中图分类号:O634.31;TH117 文章标识码:A

1 引言

环烷酸铅(Lead Naphthenate, LN)等是最先被使用的几种润滑油添加剂,后主要因铅的环境友好性较差而逐渐被其他添加剂所取代^[1,2]。但近年来国内外不少公司又重新启用此类添加剂,究其原因主要基于以下考虑:① 添加剂的环境污染负荷应从其生产、储存、运输、使用及油品的再生利用等进行环境污染负荷全程评价,同时应考虑其性能价格比^[3-6];铅确为重金属,但铅盐添加剂生产原料易得、成本低、性能价格比高,废油品的后期处理容易,从全程污染负荷评价看,其环境污染负荷并不一定高;② 传统铅盐添加剂使用浓度高,而现在主要用作油性剂的铅系添加剂浓度仅为原来的1/5,其污染负荷大为减小;③ 与燃料油中添加的铅不同,润滑油中的铅是在一个相对密封的环境中使用,使用过程中不造成环境污染;④ 性能全面(同时具有清洁分散性能、抗磨减摩性能和抗极压性能^[7]);⑤ 铅系添加剂在一些特殊领域如核电设备润滑上有其独特的优势。

基于以上情况,加之铅系添加剂过于“古老”,原来当其被使用时还没有系统地摩擦学性能评价手段,因而缺乏此方面的系统数据。在近期的工作中,作者采用不同方法合成了一系列铅系添加剂,对其在不同条件下的摩擦学性能、作用机理进行了研究。本文采用微波技术原位合

^{*} 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资助课题。

^{**} 通讯联系人, Email: wmliu@ns.lzb.ac.cn

收稿日期:2001-01-14;修回日期:2001-05-18。

成了铅系添加剂中油溶性最好的两种盐—LN 和烷基水杨酸铅(Lead Alkylsalicylate, LAS),较系统地评价了它们的摩擦学性能,并对其作用机理进行了探讨。

2 实验部分

2.1 油溶性 LN 和 LAS 的合成

先将工业级环烷酸和十二烷基水杨酸抽滤,除去少量沉淀和悬浮物。取大约 3 g 环烷酸(或十二烷基水杨酸)置于锥形瓶中,用 KOH 乙醇标准溶液滴定,测定其酸值。然后取 5 g 环烷酸(或十二烷基水杨酸)、5 g 液体石蜡和按化学计量称重的分析纯 PbO 混合均匀后置于微波反应器中,设定功率 630 W,发射微波 6 min 后反应完全,体系成为均一相。在 393 K 条件下减压除水,得 LN 或 LAS 的液体石蜡溶液。与传统的复分解合成法和羧酸直接反应法相比,微波原位合成法不仅使合成时间大大缩短,且具有工艺步骤少、操作简单、产品色度好等优点。

2.2 摩擦学性能评价实验

在 200SN 基础油中按计算量加入合成的 LN 和 LAS,用 KQ-50 型超声波清洗机分散溶解,分别配制成 0.5%、1.0%、3.0%、5.0% 的油样,然后进行四球摩擦磨损试验和往复摩擦磨损试验。

2.2.1 四球摩擦磨损试验 四球摩擦磨损试验在济南产 MRS-1J 长时抗磨损试验机上进行。润滑油抗磨减摩性能和 P_B 的评价均按 GB3142-82 进行。长时摩擦磨损试验在以下两种试验条件下进行,前者为高速低负荷,后者为低速高负荷,分别考察混合润滑状态下和边界润滑状态下添加剂的抗磨减摩性能。具体试验条件:高速低负荷下的试验参数:主轴转速(r) 1450 ± 10 r/min(rpm);滑动等价速度 557 ± 4 mm/s;试验负荷(P) 196488 N。低速高负荷下的试验参数: $r = 300 \pm 10$ rpm,滑动等价速度 115 ± 4 mm/s; $P = 800$ N。

以上两组四球摩擦磨损试验均采用 $\phi 12.7$ mm、硬度 5961 HRC 的 GCr15 标准钢球。试验时间为 30 min,试验自室温开始,在大气气氛中进行。

2.2.2 往复摩擦磨损试验 试验在日本协和株式会社产 RFT-III 型往复摩擦试验机上进行,试验参数为: $P = 392$ N,往复速度 400 cycles/min,滑动单程距离 0.05 m,试验时间 3 h,试验自室温开始,在大气气氛中进行。

2.3 表 征

四球试验后的钢球放在石油醚中,用超声波清洗至表面洁净为止,然后用 JEM-1200 型 SEM 观察下试球磨斑形貌及表面元素分布。用 PHI-5702 型多功能 XPS 表征上试球磨斑表面主要元素的结合能,文中所给的电子结合能均以 $MgK\alpha$ 为标准激发源,以 $C1s$ 的电子结合能 284.6 eV 为内标。

3 试验结果与讨论

3.1 LN 和 LAS 的摩擦学性能

3.1.1 四球摩擦磨损试验 四球试验磨斑直径结果如图 1 所示,在 $r = 1450 \pm 10$ rpm, $P = 196392$ N 下,添加 LN 和 LAS 的油样的磨斑直径(WSD)比基础油的明显要小,但添加 LN 的油样的 WSD 比添加 LAS 油样的 WSD 普遍要小。对添加 LN 的油样而言,无论在低浓度还是高浓度下,其抗磨效果均较为显著。但对添加 LAS 的油样而言,浓度高时的抗磨效果反而不如浓度低时的抗磨效果。如图 2 所示,在 $r = 300 \pm 10$ rpm, $P = 800$ N 下, LN 添加到 200SN 基础油中能明显降低钢球的 WSD ,而 LAS 的添加反而会增加钢球的 WSD ,因此在此条件下,前

者有抗磨作用,而后者具有一定的增磨作用。

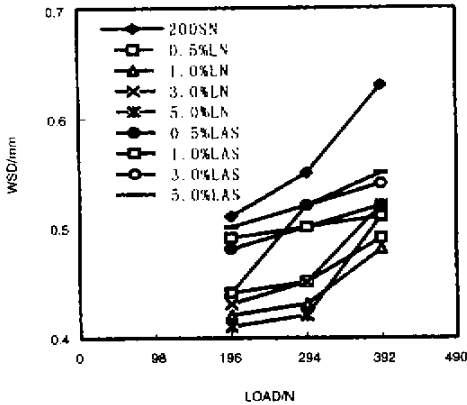


图 1 在高速低负荷剂下添加剂浓度对 WSD 的影响

Fig.1 Effect of additive concentration on wear scar diameter in $r = 1450 \pm 10\text{rpm}$, $P = 196392\text{N}$

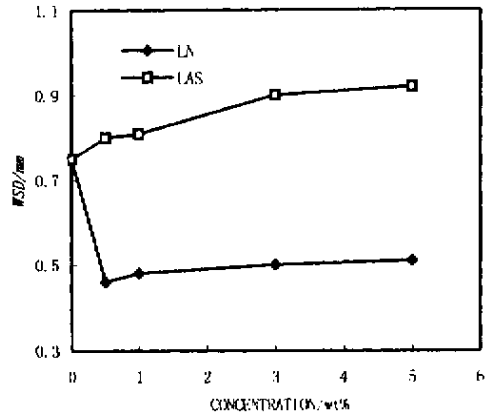


图 2 在低速高负荷下添加剂浓度对 WSD 的影响

Fig.2 Effect of additive concentration on wear scar diameter in $r = 300 \pm 10\text{rpm}$, $P = 800\text{N}$

表 1 为 LN 和 LAS 添加浓度对油样摩擦系数 μ 的影响。结果表明：在 $r = 1450 \pm 10 \text{ rpm}$ 、 $P < 392 \text{ N}$ 下和 $r = 300 \pm 10 \text{ rpm}$ 、 $P = 800 \text{ N}$ 下，LN 的添加能降低 200SN 矿物基础油的 μ ，表现出一定的减磨作用。在 $r = 1500 \pm 10 \text{ rpm}$ 、 $P = 392 \text{ N}$ 下，高浓度的 LN 反而使 μ 有增大的趋势。造成这一结果的可能原因：一是油样中未加入抗泡剂，高浓度下具有表面活性剂作用的 LN 在高速旋转下产生较多的泡沫，影响了 LN 在摩擦副表面的吸附；二是两种因素共同作用导致 μ 增大，一方面 LN 有减磨作用，能降低 μ ，另一方面 LN 的加入会增大基础油粘度，从而增加了摩擦阻力，表现为 μ 增大。LAS 与 LN 相比，其减磨性能变差，在高浓度和 $P > 292 \text{ N}$ 条件下其减磨性能甚至不如 200SN 基础油。产生这一差异的原因主要是因 LN 与 LAS 分子结构不同造成的。

表 1 环烷酸铅和烷基水杨酸铅添加浓度对油样摩擦系数的影响*

Table 1 Effect of additive concentration of LN and LAS on friction coefficient of lubrication oil*

P	200SN	0.5%		1.0%		3.0%		5.0%	
		LN	LAS	LN	LAS	LN	LAS	LN	LAS
196 N(H)	0.083	0.076	0.078	0.078	0.076	0.073	0.084	0.076	0.076
294 N(H)	0.079	0.077	0.075	0.080	0.080	0.074	0.081	0.081	0.079
392 N(H)	0.080	0.079	0.078	0.081	0.084	0.084	0.085	0.085	0.087
800 N(L)	0.100	0.089	0.095	0.093	0.095	0.094	0.098	0.095	0.110

* H is high speed low load, L is low speed high load.

图 3 为 LN、LAS 浓度对润滑油承载能力的影响。图中结果显示：与基础油相比，LN 的添加提高了基础油的承载能力，且随着添加浓度的增加，其承载能力也随之增加。而 LAS 的添加只有在低浓度下使基础油的承载能力略有增加，在高浓度下使油样的承载能力反而下降，这

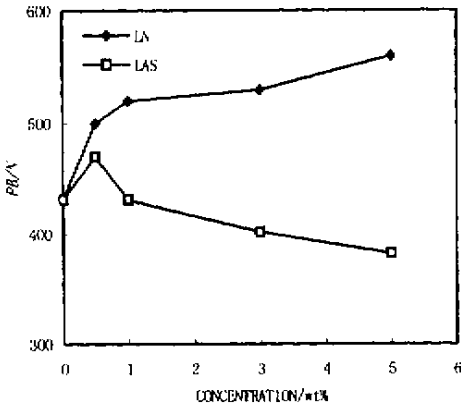


图3 添加剂浓度对润滑油承载能力的影响

Fig.3 Effect of the additive concentration on maximum non-seizure Load of lubricating oil

表2 环烷酸铅和烷基水杨酸铅与对应酸之间的四球对比实验结果

Table 2 The comparison of four-ball testing results between LN or LAS and corresponding acid

Additives (1.0%)	1450rpm, 392N		300rpm, 800N		P_B Value/N
	Testing time = 30min				
	WSD/mm	μ	WSD/mm	μ	
Base oil	0.63	0.085	0.75	0.100	431
LN	0.52	0.081	0.48	0.093	520
Naphthenic acid	0.51	0.082	0.50	0.095	500
LAS	0.55	0.084	0.80	0.095	431
Alkylsalicylic acid	0.54	0.083	0.75	0.097	422

3.1.2 往复摩擦磨损试验 为了更全面的评价 LN、LAS 的摩擦学性能,进行了往复摩擦磨损试验,结果列于表3。添加有 LN、LAS 的油样和 200SN 基础油相比,试块在添加有 LN、LAS 的油样中磨损量较 200SN 基础油低,且 μ 也较小。添加 LN 和 LAS 油样相比,后者的往复摩擦磨损试验结果优于前者,这与四球试验评价结果不太一致。造成这一结果的原因是两种评价方法的摩擦形式不同,四球摩擦磨损试验为点摩擦,往复摩擦磨损试验为面摩擦。

表3 环烷酸铅和烷基水杨酸铅与 200SN 基础油的往复摩擦磨损对比试验结果

Table 3 The comparison of reciprocation friction testing results between LN or LAS and base oil

Testing sample	Losing weight of testing block/mg	Friction coefficient
3.0% LN	2.6	0.12
3.0% LAS	2.5	0.11
200SN Base oil	4.5	0.16

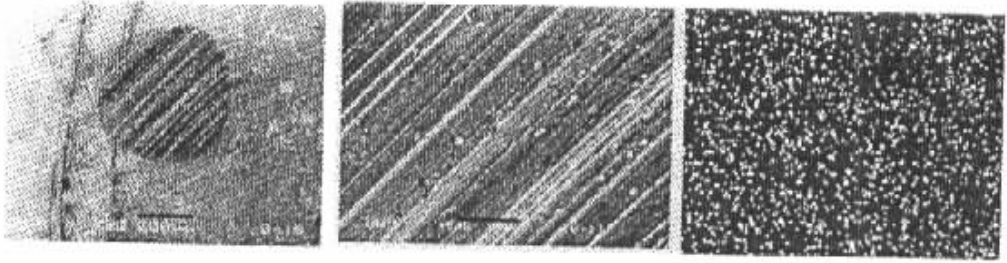
3.2 磨损表面分析及润滑作用机理

图4为 $P = 800\text{ N}$, $r = 300 \pm 10\text{ rpm}$ 条件下,在 1.0% LN 或 1.0% LAS 油样中摩擦磨损

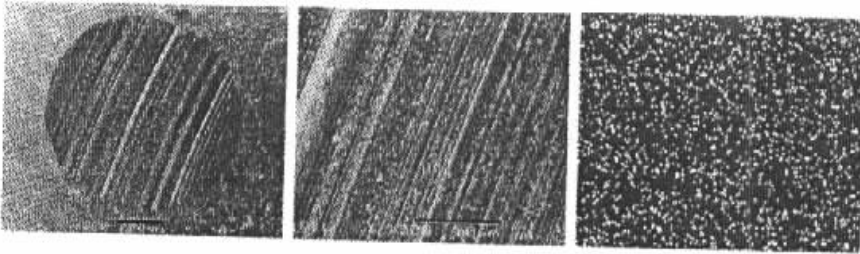
与 LAS 在抗磨减摩性能方面的表现一致。

为了比较两种铅盐与相应羧酸之间的摩擦学性能,进行了四球对比试验,结果见表2。表中数据表明:LN 与环烷酸相比,除 1450 rpm、392 N 下 WSD 与环烷酸相当外,其它性能指标都好于环烷酸;LAS 与烷基水杨酸相比,除 P_B 外,后者的摩擦学性能略好于前者。从表中还可以看出,铅盐的抗磨减摩性与相应羧酸的抗磨减摩性存在着较大的一致性,由此可以看出,铅盐和相应羧酸的摩擦学作用机制有着某种内在联系。

30 min 时钢球磨斑形貌 SEM 照片及 Pb 元素分布。从图中可清楚的看出：LN 与 LAS 相比，LN 润滑下的钢球不仅 WSD 小，且因犁沟产生的划痕也较浅。图 4 中 c 与 a、f 与 d 相比，磨痕方向存在的对应关系不很明显，说明磨斑表面沉积的或吸附的含铅物质层较薄，超出了仪器的检测灵敏度。



a. Wear scar containing LN (× 80) b. Wear scar containing LN (× 500) c. Pb distribution of wear scar containing LN



d. Wear scar containing LAS (× 80) e. Wear scar containing LAS (× 500) f. Pb distribution of wear scar containing LAS

图 4 低速高负荷下 1.0% LN 或 1.0% LAS 润滑下钢球磨斑形貌 SEM 照片及其 Pb 元素分布

Fig.4 SEM image and distribution of Pb elemental of worn scar surfaces with 1.0% LN or LAS additive at $P = 800\text{N}$, $r = 300 \pm 10\text{rpm}$, 30min

图 5 为含 LN、LAS 添加剂油样润滑下上试钢球磨斑的 XPS 图。在相同条件下，Pb4f 电子峰的结合能均位于 138.80 eV，表明表面沉积有 PbO。通过解选分析后发现在 137.98 eV 处有峰出现，说明表面还有 Pb₃O₄ 生成；但含 LN 和 LAS 油样比较，前者润滑下的磨斑的 Pb4f 电子

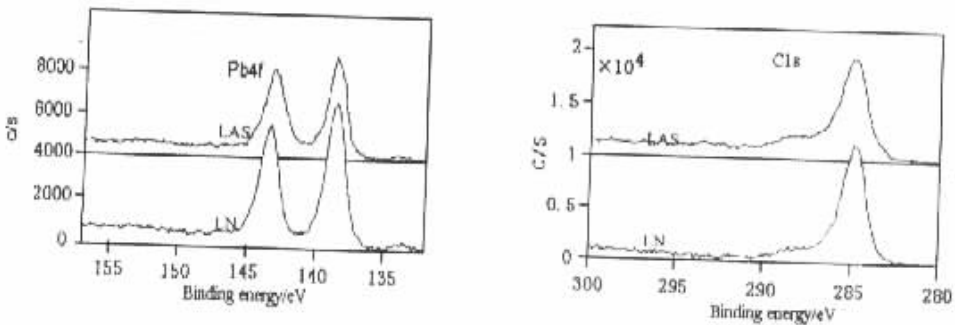
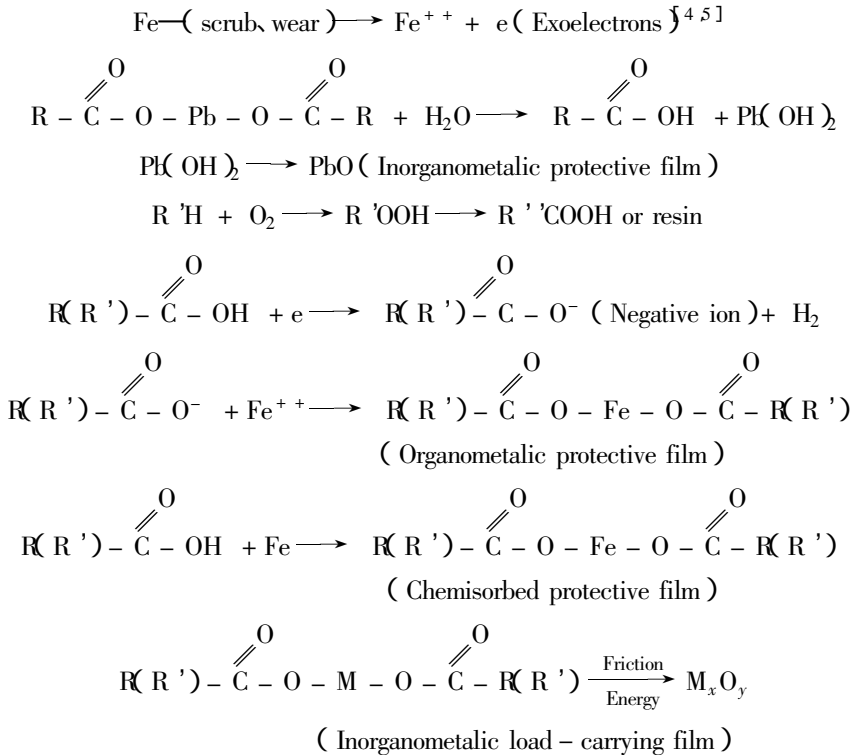


图 5 $P = 392\text{N}$, $r = 1450 \pm 10\text{rpm}$ 1.0% 时，LN 或 LAS 添加剂润滑下上试钢球磨斑的 XPS 图

Fig.5 XPS pictures of worn scar surfaces of upper - testing steel containing 1.0% LN or LAS at $P = 392\text{N}$, $r = 1450 \pm 10\text{rpm}$

峰谱线强度比后者明显要强,表面沉积的 PbO 和 Pb₃O₄ 比后者多,从而表现出更好的抗磨减摩性能和极压性能。解选分析后得知:磨斑表面 C_{1s} 峰的结合能出现在 284.56、286.34、288.34 eV 处,分别归属于沉积碳、烷基碳和羧基碳。磨斑表面 LN 与 LAS 的 C_{1s} 峰相比较,前者的谱峰强度也明显大于后者。因谱峰中出现的沉积碳、烷基碳和羧基碳都主要是通过吸附在表面的铅盐通过吸附和分解产生的,这说明 LN 比 LAS 在摩擦副表面的吸附能力更强。羧基碳的产生可能是因少量的铅盐水解或分解产生的羧酸在摩擦副表面产生化学吸附生成相应的羧酸铁所致,也可能是基体金属在摩擦过程中发射电子后表面呈正电,而与表面的羧基负离子发生键合作用而产生的。从数量上看羧基碳大大少于烷基碳,因此其谱峰强度更弱。

无论在较温和和较苛刻的摩擦条件下, LN 与 LAS 的摩擦学性能都与其在摩擦副表面的吸附和分解有关,特别是吸附。吸附不但可以在较温和条件下形成具有良好摩擦学性能的吸附膜,还可在较苛刻条件下形成具有保护作用的转化膜。在摩擦过程中,吸附膜和转化膜是通过以下摩擦化学反应来实现的,下列式中 R 为烷基链或芳烷基链, R'H 为液体石蜡分子。



LAS 与 LN 相比,其抗磨减摩性能和抗极压性能均较差。分析其原因主要有四:一是因 LAS 分子中羧基与羟基处于苯环的邻位,易产生分子内氢键作用(如图 6 所示),当其接近摩擦副表面时,分子内氢键的存在削弱了 LAS 分子在摩擦副表面的吸附;二是 LAS 分子中,处于吸附点 α 位的苯环空间位阻大,位阻的存在对 LAS 分子在表面的吸附造成障碍;三是吸附点羧基连在苯环上,由于羧基与苯环存在共轭,因此键的旋转和摆动受到限制,不仅造成更大的空间位阻,同时还使吸附分子之间的作用力受到影响;四是 LAS 苯环上十二烷基的引入,使其表面活性作用更加显著,在无消泡剂时,添加剂表面活性的增强可能会因产生的气泡而影响其摩擦学性能。以上情况除造成 LAS 分子在摩擦副表面的吸附能力减弱外,还造成吸附层强度减弱。

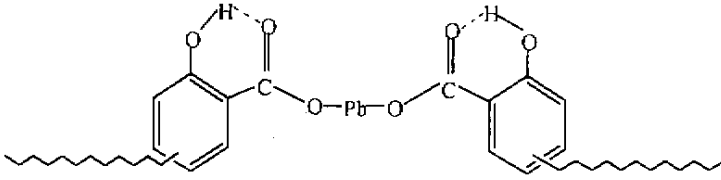


图6 环烷酸铅的分子结构图

Fig.6 Molecular structure of lead alkylsalicylate

4 结 论

采用微波技术在液体石蜡中原位合成的油溶性润滑油添加剂—LN 和 LAS ,具有反应时间短、操作简单、色度好、溶液速度快的特点。在高速低负荷和低速高负荷两种条件下 ,用四球摩擦磨损试验对 LN、LAS 和对应的羧酸进行了摩擦学性能评价 ,用往复式摩擦试验机考察了 LN 和 LAS 抗磨减摩性能。两项试验结果均表明 :LN 具有良好的抗磨减摩性能和中等的极压性能 ,且各项摩擦学性能指标均好于 LAS。引起摩擦学性能差异的主要原因是它们的分子结构不同 ,LN 与 LAS 相比在摩擦副表面具有更强的吸附能力。用 SEM 及 XPS 研究磨斑表面后发现 ,摩擦条件下 ,LN 和 LAS 尽管都能在摩擦副表面形成吸附膜且部分吸附膜发生摩擦化学反应产生了铅氧化物转化膜 ,但所形成的吸附膜和转化膜厚度不同。

参 考 文 献

- [1] Dong Junxiu (董浚修). *Lubricative Theory and Lubricant (润滑原理及润滑油)*, Chinese Petrochemical Engineering Press (中国石化出版社), Beijing (北京), 1998 : 162
- [2] Cao Yueping (曹月平), Hu Zhimeng (胡志孟), Yu Laigui (余来贵). *Chin. J. Chem. Phys. (化学物理学报)*, 2000 , 13 : 587
- [3] Hewstone R K. *Proceedings of 9th international colloquium , Ecological and economical aspects of tribology , Ed. , Bartz W J. Technische Alademie Esslingen , Ostfildern , Germany , 1994 254*
- [4] Kajdas C. *Proceedings of 9th international colloquium , Ecological and economical aspects of tribology , Ed. , Bartz W J. Technische Alademie Esslingen , Ostfildern , Germany , 1994 : 125*
- [5] Czeslaw Kajdas. *Lubrication Science , 1994 , 6 : 203*
- [6] Herdan J M. *Lubrication Science , 1997 , 9 : 161*
- [7] Chen Shuang (陈爽), Liu Weimin (刘维民). *Chin. J. Chem Phys. (化学物理学报)*, 1999 , 12 : 103

In – situ Synthesis of Lead Naphthenate and Lead Alkylsalicylate as by Microwave – assisted Technique and Tribological Behaviors *

Ou Zhongwen^{abc}, Liu Weimin^{a**}, Xu Binshi^{bc}, Ding Peidao^b, Ma Shining^c

(*a. State Key Lab of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of*

Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000;

b. College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400016;

c. Surface Engineering Institute of CEMS, Beijing 100072)

Abstract Oil soluble lead naphthenate(LN) and lead alkylsalicylate(LAS) were in – situ synthesized by microwave assisted – technique in liquid paraffin. The tribological properties of LN , LAS and corresponding carboxylic acid were evaluated with four – ball tribo – tester under the condition of high speed ($r = 1500 \pm 10\text{rpm}$) low load ($P = 196392\text{N}$) and low speed ($r = 300 \pm 10\text{rpm}$) high load ($P = 800\text{N}$). The anti – wear and friction – reducing of LN and LAS as additives were also evaluated with reciprocation tribo – tester. The results indicated that LN additive exhibited good anti – wear property , good friction – reducing efficiency and middling extreme pressure property , and all tribological properties of LN as additive was better than LAS. The reason producing the performance difference of tribological behaviors was analyzed for revealing tribological mechanism , and wear scar surface was characterized with photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM). Analytical results showed that LN and LAS could formed adsorbing film on steel – steel friction pair and part of film transformed oxidic film protecting the rubbing surfaces from wear by means of tribochemical reaction , but the thickness of films was different.

Key words Lead naphthenate , Lead alkylsalicylate , In – situ Synthesis by microwave , Tribological behaviors , Action mechanism

* Project supported by State Key Lab of Solid Lubrication , Lanzhou Institute of Chemical Physics , Chinese Academy of Sciences .

** To whom correspondence should be addressed , Email : wmliu@ns.lzb.ac.cn