二正丁基荒氨酸衍生物作为菜籽油添加剂的摩擦学性能研究和膜化学分析

吴 华 曾祥琼 吕凌波 易红玲 任天辉*

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240. * 联系人, E-mail: thren@sjtu.edu.cn)

摘要 用简单的方法合成了两种二正丁基荒氨酸衍生物(DDCO 和 DDCS). 用四球试验机评价它们在菜籽油(RSO)中的摩擦性能; 用 X 射线吸收近边结构光谱(X-ray absorption near edge structure, XANES)对两种合成添加剂 DDCO 和 DDCS 在菜籽油中与钢表面反应生成的摩擦膜和热膜的化学特征进行了分析. 结果表明, 这两种化合物具有优良的抗磨性能和承载能力. 根据 XANES 分析结果, 在热氧化条件下, 热膜表面主要含有硫酸铁及含氮和硫的油不溶聚合物, 而次表面和本体主要由硫酸亚铁组成; 在抗磨条件下, 摩擦膜表面主要由硫酸铁组成, 而次表面和本体主要由硫酸亚铁组成.

关键词 二正丁基荒氨酸衍生物 抗磨 抗磨膜 热膜 XANES

随着环境保护意识和环保立法意识的加强, 政府机构和工业部门越来越需要各种环境友好型的润滑剂产品^[1,2]. 菜籽油(RSO)是传统的环境友好型润滑剂, 它具有良好的润滑性、高度的生物降解性和可再生性^[3]. 它的抗氧化、抗腐蚀、极压和抗磨减摩等性能可以通过加入各种添加剂来提高. 众所周知, 抗磨添加剂对保证润滑剂的必要性能和满足特定工况要求具有决定性作用, 是润滑剂必不可少的组成部分. 因此, 一方面, 找到适合于菜籽油的抗磨添加剂具有重要的工程意义, 这些添加剂应当是易生物降解或至少 20% 可生物降解, 并且对环境无毒. 另一方面, 全面地分析抗磨添加剂在菜籽油中所形成的抗磨膜和热膜的化学特性, 对我们进一步开发菜籽油中的抗磨添加剂具有重要的科学指导意义.

我们实验室运用 X 射线吸收近边结构光谱(X-ray absorption near edge structure, XANES)全面地分析了抗磨添加剂在菜籽油中所形成的抗磨膜和热膜的化学特性. XANES 是一种比较新的分析方法, 这种方法到 20 世纪 70 年代末才从理论上和实验上渐趋成熟. XANES 是指出现在吸收边上的精细结构,

精细结构的出现与吸收原子的内层电子的激发相关. 许多文献已经报道了利用 XANES 分析二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)膜以及 ZDDP 和其他添加剂复配体系的膜, 并得到令人满意的结果^[4-9]. 最近, Najman 等人^[10]利用 XANES 探索有机硫极压添加剂所形成的膜的化学特性. 应用光子吸收光谱, 通过总电子产量(TEY)和荧光产量(FY)两种模式记录, 能同时获得表面/次表面(50 Å)和本体上(500 Å)的化学信息^[11]. 此外, XANES 对吸收原子的局部环境和几何环境非常灵敏. 我们认为 XANES 的这些性能可以很好地区别含硫抗磨添加剂在菜籽油基础液中所形成的膜中硫的化学特性.

本文利用四球试验机评价了两种二正丁基荒氨酸衍生物的抗磨性能和承载能力, 并采用 XANES 分析其抗磨膜和热膜的化学特性.

1 实验

() 两种二正丁基荒氨酸衍生物皆为本实验室自制, 所用化学试剂均为分析纯. 合成路线如图 1 所示.
() 摩擦磨损实验. 基础油为西安嘉里油脂有

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2006-51-19-2237>
图 1 二正丁基荒氨酸衍生物的合成路径

限责任公司生产的精制纯天然菜籽油, 恒温 60 , 搅拌加热 1 h, 将添加剂完全溶解在菜籽油中, 冷却备用. 在济南实验机厂产的 MMW-1 型立式万能摩擦磨损实验机上测定润滑油的抗磨减摩性能, 转速 1450 r/min, 室温, 时间 30 min. 所用钢球为上海钢球厂生产的 GCr15 标准钢球, 直径为 12.7 mm, 硬度为 59-61HRC. 在 Shell-Seta 型摩擦磨损试验机上按照 GB3142-82 方法测定润滑油的最大无卡咬负荷(P_B 值), 实验时间为 10 s, 转速为 1450 r/min. 用读数显微镜(精度为 ± 0.01 mm)测量 3 个下试球的磨斑直径, 取 3 个下试球的磨斑直径的平均值作为磨斑直径测量值.

() 表面膜的制备. 实验方法参照文献 [4,5] 进行. 热氧化膜(简称热膜)的制备: 将钢块浸入装有油样的玻璃瓶中, 在设定的温度下保持一定的时间; 本文中采用添加剂浓度为 1.2%(质量分数)的油样, 反应温度 150 , 反应时间 6 h. 浸油反应结束后, 钢块从反应油中取出, 正己烷漂洗, 留待测试. 摩擦膜在 Plint 高频往复 Pin-on-Disc 磨损试验机上制备. 试验销首先固定在钢片上, 然后浸入试验机的油盒中进行磨损. 制备摩擦膜的条件是: 温度 100 , 载荷 220 N, 频率 25 Hz, 摩擦时间 0.5 h. 摩擦结束后, 钢片用正己烷漂洗, 留待测试.

() 数据处理和分析. XANES 数据收集于 University of Wisconsin, Madison 的同步加速器中心. 通过双晶单色器(DCM)产生能量范围 1500~4000 eV (分辨率 0.8 eV 左右)的 X 射线来获得硫的 K-边光谱; 通过 Grasshopper 软 X 射线光束产生能量范围 70~900 eV (分辨率小于 0.2 eV)的 X 射线采集硫的 L-边光谱. 光子吸收光谱通过总电子产量和荧光产量两种模式记录, 分别用来提供表面/次表面和本体上的化学信息.

L-边光谱数据首先用标准化合物 ZDDP 在 162.45 eV 处的峰进行校正, 而 K-边光谱数据用标准化合物 FeS_2 在 2471.3 eV 处的峰进行校正. 每个样品经过至少两次扫描并相加, 之后均除去背景.

2 结果与讨论

2.1 摩擦学性能

(1) 抗磨性能. 图2 表示在 392 N 下, 添加剂浓度与磨斑直径之间的关系. 结果显示, 当添加剂浓度低于 1.0% 时, 两种添加剂都促进磨损. 这是因为, 由

于添加剂和菜籽油在钢球表面的竞争吸附, 添加剂浓度太低时, 添加剂不能在钢球表面形成一层连续的抗磨膜, 添加剂中的硫会使得钢球磨损表面腐蚀比较严重. 然而, 当添加剂浓度大于 1.0% 时, 钢球磨损表面的磨斑直径迅速减少. 这是因为钢球磨损表面形成了一层连续的抗磨膜. 当添加剂浓度达到 3.0% 时, 添加剂 DDCO 和 DDCS 的磨斑直径分别大约是 0.35 和 0.40 mm, 与基础油的磨斑直径(大约 0.58 mm)相比要小得多. 从图 2 我们也能发现添加剂 DDCO 的抗磨性能比 DDCS 的略好.

图2 在 392 N 下, 添加剂浓度与磨斑直径之间的关系曲线

图 3 给出了在添加剂浓度为 2.0% 下, 钢球磨损表面的磨斑直径随载荷变化的关系曲线. 从图 3 可以看到, 在试验载荷范围内, 与基础油的磨斑直径相

图3 钢球磨损表面的磨斑直径随载荷变化的关系曲线
添加剂浓度为 2.0%

比, 添加剂的磨斑直径要小得多, 添加剂的钢球磨损表面磨斑直径随载荷增加逐渐增加. 因此, 这两种添加剂在 RSO 中具有很好的抗磨性能.

(2) 最大无卡咬负荷(P_B 值). 菜籽油和含 2.0% 添加剂的菜籽油的最大无卡咬负荷如图 4 所示. 结果显示, 合成的两种添加剂均能大幅度地提高基础油的最大无卡咬负荷.

图 4 菜籽油和含 2.0% 添加剂的菜籽油的最大无卡咬负荷

2.2 热膜和摩擦膜分析

(1) 热膜分析. 过去其他类型抗磨、极压添加剂形成的热膜的 XANES 分析表明, 热膜可以提供在摩擦化学反应开始之前所发生的反应的信息. 在这部分工作中, 为了考察添加剂热膜的化学信息, 我们提供了硫的 L-边 TEY 谱和 K-边的 TEY, FY 谱.

图 5 是 150 °C 下, DDCO 和 DDCS 的植物油溶液与钢片反应后得到的热膜的硫 L-边 TEY 谱图, 图中的峰值列于表 1 中. 首先, 我们看到谱图 1 和谱图 2 总体形状非常相似, 谱图 1 对应 DDCS 的硫 L-边谱, 谱图 2 对应 DDCO 的硫 L-边谱. 谱图 1 和 2 主要区别是主要峰的能量位置略有不同. 在谱图 1 和谱图 2 中, 峰 a (位于 172.5 eV) 和“外形共振”峰 b (在谱图 1 中位于 180.9 eV, 在谱图 2 中位于 181.4 eV) 类似于磷酸盐的磷 L-边谱, 这是因为硫原子与 3 个或更多的负电荷原子相连. 通过与模型化合物的谱图相比较, 发现两种添加剂的热膜表面主要由硫酸铁组成. 很明显, 谱图 1 和 2 的低能量区有几个相当弱的不可分辨的峰. 这些峰不可能对应于硫的任何氧化形式或着无机硫化物, 我们认为这些峰可能是油不溶的含硫、氮的聚合物, 这些聚合物可能来自于添加剂自身反应或是添加剂与基础油的反应产物.

图 5 在 150 °C 下, 热膜的硫 L-边 TEY 谱图

相对应的硫 K-边 TEY 和 FY 谱图如图 6 所示, 图中的峰值列于表 1 中. 从图 6 可以看到, 所有的硫 K-边谱图几乎一致, 都很好地与模型化合物硫酸亚铁的谱图重叠. 这清楚地表明, 添加剂 DDCO 和 DDCS 在钢块表面热氧化形成硫酸亚铁. 同时, 我们发现在热膜中不存在任何可测量的二硫化铁或硫化亚铁.

图 6 在 150 °C 下, 热膜和模型化合物的硫 K-边谱

(2) 摩擦膜分析. 图 7 是摩擦膜的硫 L-边 TEY 谱. 与热膜的硫 L-边 TEY 谱相比较, 在谱图 1 和 2 的低能量区不存在任何可见峰, 这表明在摩擦膜表面不存在油不溶的聚合物. 图 7 展示摩擦膜表面主要由硫酸铁组成.

图 7 抗磨膜和模型化合物的硫 L-边谱图

相对应的摩擦膜硫 K-边 TEY 和 FY 谱图如图 8 所示, 图中的峰值列于表 1 中. 几种模型化合物的谱图也被展示在图 8 中. 我们注意到所有的硫 K-边 TEY 和 FY 谱图与模型化合物硫酸亚铁的谱图几乎一致. 这表明摩擦膜的次表面和本体主要由硫酸亚铁组成. 谱图 1 和 2 中的峰 a_1 可能归属于某种氧化物的中间体.

观察图 6 和图 8 中 FY 谱图峰的强度, 我们发现热膜和抗磨膜的 FY 谱图峰的强度相当强, 这表明在适中的抗磨体系和热氧化体系中, 两种添加剂均

图 8 抗磨膜和模型化合物的硫 K-边谱图

能在钢块表面形成一层比较厚的膜. 这是因为FY谱图峰的强度可以暗示膜的厚度 [12].

3 结论

(1) 在实验室自制的两种二正丁基荒氨酸衍生物作为菜籽油润滑油添加剂, 具有很好的抗磨性能和良好的承载能力.

(2) 根据 XANES 分析结果, 在热氧化条件下, 热膜表面主要含有硫酸铁和油不溶的含氮、硫聚合物, 而次表面和本体主要由硫酸亚铁组成; 抗磨条件下, 摩擦膜表面主要由硫酸铁组成, 而次表面和本体主要由硫酸亚铁组成.

表 1 热膜、抗磨膜和模型化合物的硫的 L-边和 K-边峰的能量位值

项目	热膜			摩擦膜		
	L-边		K-边	L-边		K-边
	a 峰	b 峰	a 峰	a 峰	b 峰	a 峰
DDCO	172.5	180.9	2481.6 (2481.3) ^{a)}	172.7	181.4	2481.7 (2481.3) ^{a)}
DDCS	172.5	181.4	2481.7 (2481.3) ^{a)}	172.4	181.0	2481.6 (2481.3) ^{a)}
FeS ₂	162.45	163.5	2471.3	162.45	163.5	2471.3
FeS			2469.6			2469.6
Fe ₂ (SO ₄) ₃	172.8	181.4		172.8	181.4	
FeSO ₄			2481.8	172.7	181.4	2481.8

a) 括号中的值为 FY 模式测量值

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 20472051)资助项目.

参 考 文 献

- 1 李荡. 生物降解性润滑剂基础液的种类与应用. 合成润滑材料, 1997, 24(2): 28—32
- 2 李芬芳, 董浚修. “绿色”润滑剂——21 世纪润滑剂的发展趋势. 合成润滑材料, 1997, 24(4): 18—22
- 3 黄文轩. 环境兼容润滑剂的综述. 润滑油, 1997, 12(4): 1—8
- 4 Yin Z F, Kasrai M, Fuller M, et al. Application of soft X-ray absorption spectroscopy in chemical characterization of anti-wear films generated by ZDDP. Wear, 1997, 202(2): 192—201[DOI]
- 5 Fuller M L, Yin Z, Kasrai M, et al. Chemical characterization of tribochemical and thermal films generated from neutral and basic ZDDPs using X-ray absorption spectroscopy. Tribol Int, 1997, 30(4): 305—315[DOI]
- 6 Fuller M L, Kasrai M, Bancroft G M, et al. Solution decomposition of zinc dialkyl dithiophosphate and its effect on anti-wear and thermal film formation studied by X-ray absorption spectroscopy. Tribol Int, 1998, 31(10): 627—644[DOI]
- 7 Varlot K, Kasrai M, Bancroft G M, et al. X-ray absorption study of anti-wear films generated from ZDDP and borate micelles. Wear, 2001, 249(12): 1029—1035[DOI]
- 8 Zhang Z, Kasrai M, Bancroft G M, et al. Study of the interaction of ZDDP and dispersants using X-ray absorption near edge structure spectroscopy, part : thermal chemical reactions. Tribol Lett, 2003, 15(4): 377—384[DOI]
- 9 Yamaguchi E S, Zhang Z, Kasrai M, et al. Study of the interaction of ZDDP and dispersants using X-ray absorption near edge structure spectroscopy, part : tribochemical reactions. Tribol Lett, 2003, 15(4): 385—394[DOI]
- 10 Najman M N, Kasrai M, Bancroft G M. X-ray absorption spectroscopy and atomic force microscopy of films generated from organosulfur extreme-pressure (EP) oil additives. Tribol Lett, 2003, 14(4): 225—235[DOI]
- 11 Kasrai M, Lennard W N, Brunner R W, et al. Sampling depth of total electron and fluorescence measurements in Si L and K-edge absorption spectroscopy. Appl Surf Sci, 1996, 99(4): 303—312[DOI]
- 12 Najman M N, Kasrai M, Bancroft G M, et al. Study of the chemistry of films generated from phosphate ester additives on 52100 steel using X-ray absorption spectroscopy. Tribol Lett, 2002, 13(3): 209—218[DOI]

(2006-04-07 收稿, 2006-09-11 接受)