

大分子基及双功能团润滑添加剂设计、 研制及其摩擦学性能与机理研究

作者：付尚发

专业：机械设计及理论

导师：陶德华



上海大学出版社

· 上 海 ·

2004 年上海大学博士学位论文

大分子基及双功能团润滑添加剂设计、 研制及其摩擦学性能与机理研究

江苏工业学院图书馆

藏书章

作者：付尚发
专业：机械设计及理论
导师：陶德华

上海大学出版社

• 上海 •

Shanghai University Doctoral Dissertation (2004)

**Design and Develop of High-molecular or
Double Functional Groups-Containing
Lubrication Additives and Study on the
Tribological Behaviors and Mechanisms**

Candidate: Fu Shang-fa

Major: Machine Design and Theory

Supervisor: Prof. Tao De-hua

Shanghai University Press

• Shanghai •

上海大学

本论文经答辩委员会全体委员审查，确认符合上海大学博士学位论文质量要求。

答辩委员会名单：

主任：赵 源	研究员，武汉材料保护研究所	430030
委员：陈龙武	教授，同济大学	200092
翁惠新	教授，华东理工大学	200237
高晋生	教授，华东理工大学	200237
张国贤	教授，上海大学	200072
黄湘泰	研究员，上海材料研究所	200437
胡勤裕	研究员，上海香料研究所	200232
导师：陶德华	教授，上海大学	200072

评阅人名单:

赵 源	研究员, 武汉材料保护研究所	430030
沈本贤	教授, 华东理工大学	200237
黄湘泰	研究员, 上海材料研究所	200437

评议人名单:

陈绍洲	教授, 华东理工大学	200237
李 健	研究员, 武汉材料保护研究所	430030
王小静	教授, 上海大学	200072
陈龙武	教授, 同济大学	200092
王成焘	教授, 上海交通大学	200030

答辩委员会对论文的评语

付尚发同学的博士学位论文“大分子基及双功能团润滑添加剂设计、研制及其摩擦学性能与机理研究”从如何提高现有润滑添加剂的摩擦学性能、提高油溶性以及降低对环境的污染出发,首次开拓了含稀土及氮杂环双功能团的新型润滑添加剂和多种超长烷链大分子基的金属和非金属盐的新型润滑添加剂,并对其摩擦学特性及其作用机理进行了深入系统的研究,取得了具有理论意义与工程应用价值的创新性成果。

含稀土及氮杂环双功能团的添加剂 CNORE 不但解决了含氮杂环化合物的油溶性问题,并大幅度地提高了有机稀土的摩擦学特性,其抗磨减摩性显著优于传统的 ZDDP,显示了摩擦学协同效应的科研成果。它合成工艺简便,成本较低,所需添加量小,而且更有意义的是不含硫和磷、无臭味,不会造成尾气净化催化剂中毒。论文采用 CNORE 进行发动机油复配摩擦试验,减摩性有明显提高,这为研发环保发动机油提供了可能性。

采用 CNORE 调制抗磨液压油复合添加剂,也取得了明显的实验室效果,表明 CNORE 在液压行业亦将有很好的应用前景。

超长烷链大分子基有机钼添加剂 MoPIBS 具有优异的热稳定性,与 T-321 具有优良的摩擦学协同效应,有望开发为替代 ZDDP 作为发动机油无磷抗磨添加剂。

论文立论正确,方法合理,分析严密,条理清晰,文笔流畅,结论可信,是一篇具有很强创新性、并联系工程实际的优秀的博士学位论文。

在答辩过程中,付尚发同学叙述清楚,思路清晰,逻辑性强,能正确回答专家提出的问题,表明作者在本学科上掌握了坚实宽广的基础理论知识和系统深入的专门知识,并已具有较强的独立从事科学研究工作的能力.

答辩委员会表决结果

经答辩委员会七名委员投票表决,以七票赞成,零票反对,一致认为付尚发同学的博士论文及答辩已达到博士学位要求,一致同意通过论文答辩,并建议授予工学博士学位.

答辩委员会主席: **赵 源**

2004 年 6 月 21 日

摘 要

为了提高现有润滑剂的摩擦学性能和降低其对环境的污染,以满足机械向重载高速的发展和环境保护日益严格的要求,论文首次开拓了含稀土及氮杂环双功能团的新型润滑添加剂和四种超长烷链大分子基的金属和非金属盐的新型润滑添加剂,较系统地探讨了其摩擦学效应及其作用机理。

首次开拓的含稀土及氮杂环双功能团的添加剂 CNORE 不但解决了含氮杂环添加剂的油溶性问题,并大幅度提高了有机稀土的摩擦学性能。该添加剂具有添加量小(添加 0.5% 即具有优异的摩擦学性能)、合成工艺简便以及成本较低且不含磷元素等诸多优点。

CNORE 在 26[#] 白油中表现出极佳的抗磨性、减摩性及优良的承载能力。其磨斑直径($D_{30\min}^{294N}$ 为 0.28 mm)较基础油、含 ZDDP 和含 T-321 的分别降低了 56%、39% 和 46%; 其摩擦系数(f_{294N} 为 0.074)分别降低了 31%、24% 和 26%; 其 P_B 值(745 N)较基础油提高了 3 倍。

CNORE 在较宽的载荷范围内具有优异的抗磨和减摩性能。在试验的各级载荷范围(196~549 N)内含 CNORE 的磨斑直径均比含 ZDDP 的小,且随载荷增加而增大的幅度也比含 ZDDP 的小得多,其低载(196 N)时的磨损比含 ZDDP 的小 23%,而高载(549 N)时小 43%。在试验的各级载荷下,含 CNORE 的摩擦系数均显著小于基础油和含 ZDDP 的,比基础油的小了 14%~28%,而比含 ZDDP 的小了 13%~28%。

CNORE 不含磷, 不会像 ZDDP 那样造成尾气净化催化剂中毒, 又没有 ZDDP 易高温分解、造成乳化和对铜等金属腐蚀的缺点, 而且其抗磨和减摩性能显著优于 ZDDP, 显然 CNORE 已具备了取代量大面广的 ZDDP 用于发动机油和其它油类的优势和潜力。

表面能谱分析表明, CNORE 在磨损表面形成了包含稀土氧化物、氮杂环化合物以及羧酸、脂肪胺等化学反应层在内的复合反应膜。

采用 CNORE 试制了一种发动机油复合剂, 实验室试验证实: 其抗磨性与同类市售发动机油相当, 但减摩性优于市售同类产品。

采用 CNORE 研制了一种新型的抗磨液压油复合剂配方, 实验室试验证实: 其抗磨性略优于已能取代进口名牌抗磨液压油的无灰抗磨剂专利产品, 明显优于市售同类含锌抗磨液压油, 并具有良好的减摩性能和承载能力。

开发的三种超长烷链大分子基羧酸金属盐(CuPIBS、SnPIBS 和 MoPIBS)新型润滑添加剂在 26[#] 白油中具有优良的油溶性(溶解度大于 5%)、良好的抗磨性($D_{30\text{min}}^{294\text{N}}$ 分别为 0.46 mm、0.40 mm 和 0.39 mm)、承载能力(P_B 值分别为 510 N、510 N 和 470 N)以及优异的减摩特性($f_{294\text{N}}$ 分别为 0.071、0.083 和 0.075), 其摩擦作用机理在于在摩擦表面形成了由有机物及无机物组成的复合反应膜, 其无机物的主要成分可能为金属氧化物及金属单质等。

开发的超长烷链大分子基有机钼新型润滑添加剂 MoPIBS 与 T-321 具有优异的摩擦学协同效应, 复配后其磨斑直径较基础油、含 ZDDP、含 T-321 及含 MoPIBS 的分别减小了 41%、16%、

27 %和 3.0 %, 其摩擦系数分别减小了 36 %、30 %、31 %和 8.0 %。MoPIBS 还具有优异的热稳定性, TGA 和 DSC 热稳定分析表明, 其分解温度为 267 °C, 大大高于 ZDDP 的 (130~185 °C), 可适用于较高温度工况, 有望进一步开发为替代 ZDDP 作为发动机油无磷抗磨添加剂。表面分析表明, 优异的摩擦学效应是因摩擦表面形成了以 MoS_2 、FeS 以及含氧有机物和铁氧化物等为主的复合反应膜。

开发的超长烷链大分子基非金属含氮杂环新型润滑添加剂 GPSMA 能与 26[#] 白油以任意比例混溶, 具有优良的摩擦学性能。其磨斑直径较基础油、含 ZDDP 和含 T-321 的分别减小了 42 %、18 %和 29 %, 其摩擦系数分别减小了 27 %、19 %和 29 %, 其 P_B 值较基础油的提高了 1.5 倍。其次, GPSMA 与 TCP 有较好的摩擦学协同效应, 两者复合后的磨斑直径较含 GPSMA 和含 TCP 的分别减小了 32 %~46 %和 23 %~33 %, 其摩擦系数分别减小了 1.2 %和 17 %。表面分析表明: GPSMA 在摩擦表面形成的反应膜主要包含 C、O、Fe、N 等元素, N 的存在形式为有机氮化学态, Fe 的存在形式为铁氧化物, 正是这种含有机氮络合物和铁氧化物的保护膜使得 GPSMA 的抗磨和减摩作用得以明显改善。

关键词 大分子, 功能团, 润滑添加剂, 摩擦学性能, 机理

Abstract

In order to meet the heavy-load and high-speed development of modern machine and the strict demand of environment protection, it is necessary to improve the tribological properties and reduce the environment pollution of lubricants. Under this precondition, the novel rare earth and nitrogen heterocycle-containing double function group additive and four kinds of novel high molecule metal or nonmetal lubrication additives were developed for the first time. Their tribological effects and mechanisms were also researched systemically.

The novel rare earth and nitrogen heterocycle-containing double function group additive (CNORE) doesn't only solve the solubility of nitrogen heterocycle-containing additives, but improves the tribological properties of organic rare earth additives markedly. It possesses much virtue, for example, lower addition concentration (0.5% containing possesses excellent tribological properties), convenient synthetic process, lower cost, non-phosphor, and so on.

CNORE showed excellent anti-wear and anti-friction effects and good load-carrying capacity. Compared to that of base oil, ZDDP-containing and T321-containing, the wear scar diameter ($D_{30\min}^{294N}$ is 0.28 mm) decreased 56 %, 39 % and 46 % respectively. The friction coefficient (f_{294N} is 0.074) reduced 31%, 24 % and 26 % respectively. Compared to that of base oil, the P_B value (745 N) increased 3 times.

CNORE exhibited excellent anti-wear and anti-friction properties at the wider load range. Under the all experimental load condition (196~549N), the wear scar diameter of CNORE-containing was smaller than that of ZDDP-containing. And the increase along with load was also smaller obviously. Compared to ZDDP, the wear decreased 23% under 196N and 43% under 549N. Under the all experimental load, the friction coefficients were smaller than those of base oil and ZDDP-containing. They decreased 14%~28 % and 13 %~28 % respectively.

As CNORE possesses non phosphors, good high temperature stability and anti-emulsification, non-corrosion for copper and excellent anti-wear and anti-friction effects, it shows the favourable advantages and potentials to substitute ZDDP in engine oil and other industrial oil.

The AES and XPS spectrums indicated that the compositions of the reaction film formed by CNORE on the worn surface contained rare earth oxides, nitrogen heterocycle compounds, fatty acid, amine, and so on.

CNORE was used to develop a new type of complex additives of engine oil. The experiments indicated that its anti-wear properties were as well as the engine oil products and the anti-friction properties were better than those of products.

The anti-wear property of hydraulic oil complex additives made by CNORE and other components was as well as that of a patent product, which is a kind of phosphor-nitrogen ashless additives and has substituted overseas name brand products. It was better than that

of containing zinc hydraulic oil products obviously. Moreover, the complex additive showed excellent anti-friction property and load-carrying capacity.

The new kind of high molecule organo-metal additives (CuPIBS, SnPIBS and MoPIBS) behaved good solubility (no less than 5 %), favourable anti-wear properties ($D_{30\min}^{294N}$ was 0.46 mm, 0.40mm and 0.39mm respectively), load-carrying capacities (P_B value was 510 N, 510 N and 470 N respectively) and excellent anti-friction properties (f_{294N} was 0.071, 0.083 and 0.075 respectively) in 26[#] white oil. The good tribological properties were attributed to the complex reaction films formed by the additives. The films contained organic and inorganic compounds. And the inorganic compositions were oxides metals and metals possibly.

There were good tribological synergic effects between the novel organo-molybdenum lubrication additive (MoPIBS) and T321. Compared to that of base oil, ZDDP-containing, T321-containing and MoPIBS-containing, the wear scar diameter of complex additive-containing decreased 41%, 16%, 27% and 3.0% respectively, and the friction coefficient decreased 36%, 30%, 31% and 8.0 %. MoPIBS revealed also excellent heat stability. The TGA & DSC indicated that the decomposing temperature was 267 °C and higher than that of ZDDP (130~185 °C) markedly. It could be used under higher temperature condition. So the complex additive has a better future and potential to substitute ZDDP as a new kind of non-phosphor anti-wear agent in engine oil. The surface analysis indicated that the excellent tribological effects were ascribed to the

complex reaction film, which was composed of MoS_2 , FeS , oxygen-containing organic compounds, ferrous oxide, and so on.

The novel high molecule nonmetal additive containing nitrogen heterocycle (GPSMA) exhibited good solubility and tribological behaviors in 26[#] white oil. It can dissolve in white oil at any proportion. Compared to that of base oil, ZDDP-containing and T321-containing, the wear scar diameter reduced 42%, 18% and 29% respectively. The friction coefficient decreased 27%, 19% and 29%. Compared to that of base oil, the P_B value increased 1.5 times. Furthermore, there were good synergic effects between GPSMA and TCP. Compared to that of GPSMA-containing and TCP-containing, the wear scar diameter decreased 32 % ~ 46 % and 23 % ~ 33 % respectively. And the friction coefficient reduced 1.2% and 17%. The surface analysis indicated that the reaction film formed by GPSMA on the worn surface was made up of carbon, oxygen, iron and nitrogen elements. The chemical status of nitrogen is organic nitrogen compounds and that of iron is oxide.

Key words high-molecular, functional group, lubrication additives, tribological properties, mechanism

目 录

第一章 综 述	1
1.1 极压抗磨添加剂	3
1.2 有机金属添加剂研究进展	5
1.3 含氮杂环化合物	13
1.4 课题的提出	14
1.5 本研究工作的主要内容	15
第二章 聚异丁烯基丁二酸铜 (CuPIBS) 的合成及摩擦学特性研究	16
2.1 仪器和试剂	17
2.2 聚异丁烯基丁二酸铜的合成	18
2.3 合成物的油溶性	19
2.4 CuPIBS 的腐蚀性	20
2.5 摩擦磨损试验	20
2.6 磨损表面分析	24
2.7 本章小结	31
第三章 聚异丁烯基丁二酸亚锡 (SnPIBS) 的合成及摩擦学特性研究	33
3.1 仪器和试剂	33
3.2 聚异丁烯基丁二酸亚锡 (SnPIBS) 的合成	34
3.3 合成物的油溶性	35
3.4 含锡化合物的红外光谱分析	36
3.5 SnPIBS 的腐蚀性	36

3.6 摩擦磨损试验	37
3.7 磨损表面分析	41
3.8 本章小结	45
第四章 聚异丁烯基丁二酰钼 (MoPIBS) 的合成及摩擦学特性研究	47
4.1 仪器和试剂	48
4.2 聚异丁烯基丁二酰钼的合成	49
4.3 合成物的油溶性	50
4.4 钼含量的测定	51
4.5 有机钼化合物结构的确定	51
4.6 MoPIBS 的热稳定性分析	53
4.7 MoPIBS 的腐蚀性	54
4.8 摩擦磨损试验	54
4.9 磨损表面分析	58
4.10 本章小结	68
第五章 聚异丁烯基含氮杂环化合物 (GPSMA) 的合成及摩擦学特性研究	70
5.1 仪器和试剂	71
5.2 聚异丁烯基含氮杂环化合物的合成	72
5.3 合成物的油溶性	73
5.4 GPSMA 的腐蚀性	74
5.5 GPSMA 的红外光谱分析	74
5.6 GPSMA 的摩擦学性能	75
5.7 羟基对聚异丁烯基含氮杂环化合物的摩擦学性能的影响	80
5.8 磨损表面分析	84

5.9 本章小结	88
第六章 含氮和稀土双功能团添加剂 (CNORE) 的合成及 摩擦学特性研究	90
6.1 仪器和试剂	91
6.2 含氮和稀土双功能团添加剂的合成	92
6.3 反应条件的确定	93
6.4 合成产物的腐蚀性	95
6.5 CNORE 的油溶性	96
6.6 CNORE 的红外光谱分析	96
6.7 CNORE 添加剂的摩擦学性能研究	97
6.8 CNORE 与 TCP 的复合效应	101
6.9 CNORE 与环烷酸稀土 (Rare earth naphthenate, 简称 REN) 的摩擦学性能比较	102
6.10 磨损表面分析	103
6.11 CNORE 的摩擦化学作用机理探讨	115
6.12 CNORE 与 TCP 的协同抗磨作用机理探讨	116
6.13 本章小结	117
第七章 双功能团添加剂 CNORE 的应用初探	119
7.1 CNORE 在发动机油中的应用	119
7.2 CNORE 在液压油中的应用	125
7.3 本章小结	131
第八章 全文结论及展望	132
8.1 首次开拓了含稀土及氮杂环双功能团的新型 润滑添加剂 CNORE	132
8.2 开发了超长烷链大分子基羧酸金属盐 (Cu、Sn 和 Mo) 新型润滑添加剂	134