

1999 年上海大学博士学位论文 5

羟基和硫化植物油脂肪酸的 摩擦学研究

作者: 胡志孟

专业: 机械设计及理论

导师: 黄 黔

党鸿辛



上海大学出版社

1999 年上海大学博士学位论文

羟基和硫化植物油脂肪酸 的摩擦学研究

作 者：胡志孟
专 业：机械设计及理论
导 师：黄 黔
党鸿辛



上海大学出版社

· 上 海 ·

Shanghai University Doctoral Dissertation (1999)

Study on Tribology of Hydroxy and Sulfurized Vegetable Oil Fatty Acids

Candidate: Hu Zhimeng

Major: Mechanic Design and Theory

Supervisors: Prof. Huang Qian
Prof. Dang Hongxin

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：（工作单位职称）

王宗光（上海交通大学，党委书记）

委员：

钱伟长	方明伦	周哲玮
党鸿辛	黄 黔	戴世强
陈建敏		

导师：

黄 黔 党鸿辛

评阅人名单:

张孙玮	浙江大学	310028	教 授
韦淡平	石油化工科学研究院	100083	教授级高工
丁传贤	中科院上海硅酸盐研究所	200050	院 士

评议人名单:

王宗光	上海交通大学	200030	教 授
张嗣伟	石油大学（北京）	102200	教 授
周执明	浙江工业大学	310014	教 授
张九渊	浙江工业大学	310014	教 授
戴世强	上海大学	200072	教 授
陈建敏	中科院兰州化学物理研究所	730000	研究员
刘维民	中科院兰州化学物理研究所	730000	研究员
薛群基	中科院兰州化学物理研究所	730000	院 士
闫邱昶是均	石油化工科学研究院	100083	教授级高工

答辩委员会对论文的评语

该论文研究了可生物降解的羟基和硫化植物油脂肪酸润滑添加剂,这是当今国际摩擦学领域的前沿课题,立题正确,并有明确的应用前景和重大的经济效益,同时对发展环境友好润滑剂有重要的学术价值.

论文的主要成果包括:

1. 以植物油为原料,合成了羟基植物油脂肪酸润滑油添加剂,并首次采用 S_2Cl_2 低温硫化工艺制备出无臭的硫化植物油脂肪酸润滑油添加剂.

2. 系统研究了羟基和硫化植物油脂肪酸润滑添加剂的摩擦学特性,提出了要重视含氧化合物在润滑剂中的作用,同时指出了羟基植物油脂肪酸作为一类潜在的绿色抗磨极压剂取代 ZDDP 的可能性.

3. 合理应用现代表面分析技术,发现了羟基植物油脂肪酸在摩擦表面形成的线状聚脂膜和网状聚酯膜,研究了这两种膜的形成机理,并指出了它们的边界润滑作用.

4. 运用经典力学和量子力学模型导出了羟基酸的抗磨性顺序规律与生成酯的振动吸收峰位置的内在联系,合理解释了二者的规律性联系,丰富和完善了摩擦聚合物型添加剂的摩擦化学理论.

题目具有超前性,研究成果具有创新性. 答辩过程中回答问题正确,论文工作量大,数据全面可靠,论证有力,结论正确,是一篇优秀的博士学位论文.

论文反映了作者对所研究领域的国内外发展动态和主要研究成果有全面的了解. 并掌握了扎实的基础理论、深入系统的专门知识和先进的实验技能. 有很强的独立从事科研工作的能力和创新精神.

答辩委员会表决结果

经答辩委员会表决，八票全票同意通过该论文答辩，建议授予胡志孟同学工学博士学位。

答辩委员会主席：**王宗光**

1999年5月23日

摘 要

本文提出了两类润滑油添加剂,合成了无活性元素的羟基植物油脂脂肪酸和含活性元素硫的硫化植物油脂脂肪酸,其中羟基植物油脂脂肪酸是无污染的绿色润滑剂,对环境保护有重要意义.用红外光谱、元素分析、热重分析和毛细管熔点测定法对这两类添加剂进行了结构表征,研究了这两类添加剂在液体石蜡中的摩擦学特性,用 X 光电子能谱和反射红外光谱分析了它们的摩擦表面.基于上述结果,提出了这两类添加剂各自的润滑作用机理,从而指出用植物油作原料,可以合成得到绿色润滑剂,主要研究结果有:

1. 氧元素在润滑机理中有着关键作用,无论在含活性元素的硫化植物油脂脂肪酸,还是在不含活性元素的纯碳、氢和氧的羟基植物油脂脂肪酸中,氧元素始终影响着添加剂的润滑性.

2. 羟基植物油脂脂肪酸是一类潜在的抗磨极压剂. 13,14-二羟基廿二酸的抗磨极压性与二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)相当,可取代 ZDDP,由于它的合成过程没有污染,是一种绿色化学合成,且原材料取自清洁而丰富的植物油,故它是一种完全的绿色润滑剂.

3. 羟基植物油脂脂肪酸的润滑作用机理是在摩擦表面分子间酯化反应生成了摩擦聚酯膜,由于这层膜的存在,减少了金属的摩擦和磨损.

4. 基于生成酯的特征吸收峰 ν_{C-O-C}^{as} 的波数位移,用红外光谱理论分析了羟基酸生成聚酯的立体构型和聚酯膜的强度.

用经典力学和量子力学模型分别导出羟基酸的抗磨性顺序规律与 $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}^{\text{as}}$ 振动吸收峰位置的内在联系, 合理解释了 $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}^{\text{as}}$ 从小到大的顺序与羟基酸的抗磨性从好到差的顺序的一致性, 即 13,14-二羟基廿二酸 > 13(14)-一羟基廿二酸 = 9,10-二羟基十八酸 > 9,10,12-三羟基十八酸 > 9(10)-一羟基十八酸. 13,14-二羟基廿二酸形成了网状聚酯膜, 9(10)-一羟基十八酸形成了线状聚酯膜, 13(14)-一羟基廿二酸形成的聚酯膜由于碳链长度补偿了其膜的强度而使抗磨性与 9,10-二羟基十八酸相近. 9,10,12-三羟基十八酸由于羟基的位阻作用使 -OH 易离去而生成不饱和羟基酸(酮酸), 由于分子中不饱和键的存在, 使其润滑性变差, 故 9,10,12-三羟基十八酸的抗磨性没有 9,10-二羟基十八酸的抗磨性好.

5. 拓展了冷法硫化工艺的应用. 用低温硫化工艺和复分解反应制备得到了无臭硫化植物油脂肪酸.

6. 羟基植物油脂肪酸的抗磨性好于硫化植物油脂肪酸, 但硫化植物油脂肪酸的极压性好于羟基植物油脂肪酸. 二羟基廿二酸的极压性与不含氧基团的硫化烯烃十分接近, 以液体石蜡为基础油, 最大无卡咬负荷 P_B 值, 前者为 539N, 后者为 588N, 两者相差 49N, 可以看出, 氧基团的作用是十分显著的, 即无活性元素的二羟基廿二酸的极压性可以十分接近于含活性元素的抗磨极压剂硫化烯烃.

7. 硫化植物油脂肪酸的抗磨性规律: 硫化十八酸 > 硫化廿二酸, 即抗磨性长碳链的硫化植物油脂肪酸不如短碳链的硫化植物油脂肪酸, 极压性顺序恰好相反. 但硫化植物油脂肪酸的抗磨极压性均比不含氧基团的硫化烯烃要好, 可见氧基团对含活性元素的添加剂的抗磨极压性的作用是很大的.

8. 硫化植物油脂肪酸的润滑作用机理是它在摩擦时, 首先

是活性元素硫 S 或生成的硫醇 RSH 吸附于金属表面, 靠这层化学吸附膜起抗磨作用, 含 S 量越高的硫化植物油脂脂肪酸抗磨性越好, 故抗磨性顺序含 S 量高的硫化十八酸>含硫量低的硫化廿二酸; 在极压区, 靠添加剂分子链被打断, 在金属表面形成硫化铁和氧化铁的混合润滑膜起极压作用. 这层混合润滑膜比单一的 FeS 膜有效, 经 IR 分析, 由于硫化廿二酸的分子打断得比较彻底, 因而其极压性就好.

羟基和硫基团在植物油脂脂肪酸中的作用, 羟基可参与摩擦聚合物的形成, 硫基团可参与牺牲性反应膜 FeS 的形成, 氧基团和硫基团有协同作用, 由于氧使硫化植物油脂脂肪酸的抗磨极压性大大好于不含氧的硫化烯烃.

关键词 摩擦学, 羟基植物油脂脂肪酸, 硫化植物油脂脂肪酸, 植物油脂脂肪酸, 合成, 结构表征, 力学模型, 摩擦聚酯膜, 绿色润滑剂

Abstract

Two types of lubricating oil additives which are hydroxy vegetable oil fatty acids without active elements and sulphurized fatty acids with active elements sulphur were developed in this thesis, in which, hydroxy vegetable oil fatty acids are "green" lubricants without contamination, so they have significance for environmental protection. Chemical structure characterization of these additives synthesized were carried out by infrared spectrometry, elementary analysis, thermogravimetric analysis and capillary melting point test, triobological characteristics of those additives in liquid paraffin were studied, and rubbing surfaces of oils containing these additives were analyzed by X-ray Photoelectron Spectroscopy and Reflection Micro Fourier Transform Infrared Spectroscopy, respectively. Based on these results, each lubrication mechanism of two types of additives were put forward, thus we point out that green lubricants may be synthesized using vegetable oils, main research results of this thesis are as follows:

1. Oxygen plays critical roles in lubrication mechanism. Oxygen affects the lubrication mechanism of additives all along, whether in sulfurized vegetable oil fatty acids containing active element or not in hydroxy vegetable oil fatty acids with pure carbon, hydrogen and oxygen not containing active element.

2. Hydroxy vegetable oil fatty acids are a kind of potential antiwear and extreme pressure (EP) agents. The antiwear and EP properties of 13,14-dihydroxydocosanoic acid are approached to Zinc dialkyldithiophosphates (ZDDP), so it will replace ZDDP. Because preparation process is green chemical synthesis without contamination

and raw materials come from clean and rich vegetable oils, it is completely green lubricants .

3. The lubrication mechanism of hydroxy vegetable oil fatty acids is that the friction polyester film is formed on rubbing surfaces by intermolecular esterification of hydroxy fatty acids, and friction and wear of metal pairs was decreased sharply during to the presence of this film.

4. The strength and stereoconfiguration of polyester film were analyzed by Infrared Spectroscopy theory based on the wave number displacement of characteristic absorption peak ν_{c-o-c}^{as} of the ester formed. Internal relations between antiwear order law of hydroxy fatty acids and vibration absorption peak ν_{c-o-c}^{as} of polyester formed by hydroxy fatty acids was deduced by quantum mechanics and classical mechanics, and the antiwear order of hydroxy fatty acids was reasonably explained, that is 13,14-dihydroxydocosanoic acid > 13(14)-monohydroxydocosanoic acid = 9,10-dihydroxyoctadecanoic acid > 9,10,12-trihydroxyoctadecanoic acid > 9(10)-monohydroxyoctadecanoic acid. A net-like polyester film is formed by 13,14-dihydroxydocosanoic acid and a linear polyester film is formed by 9,(10)-monohydroxyoctadecanoic acid and 13(14)-monohydroxydocosanoic acid.

5. The application of cold vulcanization technology was developed, non-odour sulphurized vegetable oil fatty acids were prepared by low temperature vulcanization and metathetical reaction.

6. The antiwear properties of hydroxy vegetable oil fatty acids are better than that of sulphurized vegetable oil fatty acids , whereas the extreme pressure property is reciprocal, EP property of dihydroxydocosanoic acid is very near to that of sulfurized olefin(SO) without oxygen group, in liquid paraffin base stocks, maximum non scuffing load P_B of the former is 539N, P_B of the latter is 588N. It is seen that

oxygen group function of additives is very remarkably in tribological characteristics, that is EP property of dihydroxydocosanoic acid without active element is very near to that of SO with active element sulfur.

7. The antiwear rule of sulphurized vegetable oil fatty acid is, sulphurized octadecanoic acid > sulphurized docosanoic acid, and EP rule is exactly reciprocal, whereas the antiwear and EP properties of sulphurized vegetable oil fatty acid are better than that of SO without oxygen group, it was found that oxygen group function is also very important for containing active element additives.

8. The lubrication mechanism of sulphurized vegetable oil fatty acid is that the chemisorption film is formed on the rubbing surfaces by active element sulfur S and/or sulfur alcohol RSH forming, the higher the S content of the additive is, the better the antiwear property is, so antiwear property order is sulphurized octadecanoic acid > sulphurized docosanoic acid. In EP zone, the iron sulfide FeS and iron oxide mixed lubrication film is formed on rubbing surfaces by the cleavage of additive molecular chain, the mixed lubrication layer possesses EP function more effectively as compared with pure FeS film.

As is stated above, hydroxy group may take part in the formation of friction polymer, and sulphur group may take part in the formation of sacrificial reaction film FeS, in tribology of hydroxy and sulfurized vegetable oil fatty acids. The synergism between oxygen and sulfur group was found in this thesis, and due to the synergism found, the antiwear and EP property of sulfurized vegetable oil fatty acids are much better than that of SO without oxygen.

Key words Tribology, Hydroxy vegetable oil fatty acid,
Sulfurized vegetable oil fatty acid, Vegetable oil fatty acid,
Synthesis, Structural characterization, Mechanics model,
Friction polyester film, Green lubricant

目 录

第一章 前 言	1
1.1 润滑油添加剂与摩擦化学	2
1.2 润滑剂的作用机理	8
1.3 润滑状态与润滑剂性能的关系	10
第二章 实验研究方法和材料	13
2.1 研究方法框图	13
2.2 主要仪器和材料	14
2.3 实验方法	14
第三章 植物油脂肪酸的摩擦特性	19
3.1 脂肪酸简介	19
3.2 饱和脂肪酸的摩擦学特性	20
3.3 不饱和脂肪酸的摩擦特性	26
3.4 脂肪酸的润滑作用机理	31
3.5 本章小结	32
第四章 羟基植物油脂肪酸的合成和结构表征	33
4.1 羟基脂肪酸的制备方法	33
4.2 一羟基脂肪酸的合成和结构表征	34
4.3 二羟基脂肪酸的合成和结构表征	41
4.4 9,10,12-三羟基十八酸的合成和结构表征	44
4.5 本章小结	48
第五章 羟基植物油脂肪酸的摩擦特性	49
5.1 一羟基植物油脂肪酸的摩擦特性	49

5.2 二羟基植物油脂肪酸的摩擦特性	55
5.3 三羟基十八酸的摩擦特性	60
5.4 12-羟基-9-十八烯酸的摩擦学特性	65
5.5 本章小结	70
第六章 羟基植物油脂肪酸的摩擦化学机理研究	71
6.1 润滑膜的表面分析	72
6.2 润滑膜的表面反射红外分析	79
6.3 羟基脂肪酸的静态热聚合物的红外光谱分析	90
6.4 润滑作用机理	93
6.5 本章小结	96
第七章 硫化植物油脂肪酸的合成和结构表征	97
7.1 硫化植物油脂肪酸的合成	98
7.2 硫化十八酸和硫化廿二酸的结构表征	98
7.3 本章小结	102
第八章 硫化脂肪酸的摩擦化学研究	103
8.1 硫化十八酸和硫化廿二酸的摩擦特性	103
8.2 有机氮对有机硫的作用	109
8.3 润滑膜的表面分析	109
8.4 润滑作用机理	114
8.5 本章小结	117
第九章 结语和展望	119
9.1 结 语	119
9.2 展 望	121
主要参考文献	123
致 谢	133

第一章 前言

润滑技术、润滑油与形形色色的现代化机械、高新技术装备的发展息息相关. 科学技术的发展, 使机械设备向大型、微型、高速、重载、真空、低温、超高精度(纳米级)、自动(数控)化、智能化和成套化方向发展, 人们对机械零部件与系统使用的润滑剂提出了更高的要求. 除此之外, 能源和环境两大全球面临的共同问题对润滑剂的研究、生产和应用提出了新的要求, 保护环境和节约能源是我们全人类共同的使命, 绿色润滑剂^[1,2]、环境友好添加剂^[3]或环境无害添加剂^[4]和生物降解润滑剂^[5,6]应运而生. 所有这些, 都推动了润滑技术和润滑油的迅速发展. 据 Wear 月刊报道, 1993 年全球共消费润滑油 3.4×10^7 t, 其中发动机油占 55%, 工业油占 27%, 金属加工用油占 9%, 润滑脂占 5%和自动传动液占 4%^[7].

综观世界润滑油需求量, 1990 年全世界润滑油的总需求量为 3.7985×10^7 t, 和 1980 年的实际消耗量相差无几, 但其构成比和产品质量则发生了较大变化, 中高档润滑油和添加剂产量有了较大增长(表 1-1). 以日本为例, 1980 年高档润滑油占润滑油总需求量的 75.5%, 而 1988 年则此比例提高到 81.3%. 在 70 年代, 全世界的添加剂产量约为 $80 \times 10^4 \sim 85 \times 10^4$ t, 到 1990 年则超过 200×10^4 t, 增加 1.7 倍以上. 添加剂的大幅度增长, 说明在这十年中润滑油的性能水平有了较大的提高. 因此, 添加剂的研究开发在润滑油、润滑技术中仍显得十分重要.