

技术交流--

极压抗磨剂

(1)极压抗磨剂作用

在边界润滑中'当金属表面只承受中等负荷时,如有一种添加剂能被吸附在金属表面上,减小金属表面剧烈磨损,这种添加剂称为抗磨添加剂。当金属表面承受更高的负荷时,大量的金属表面直接接触,产生大量的热,而抗磨剂形成的膜也被破坏,不再起保护金属表面的作用。这时,如有一种添加剂能与金属表面起化学反应生成化学反应膜,起润滑作用,防止金属表面擦伤,甚至熔焊,通常把这种最苛刻的边界润滑叫做极压润滑,而这种添加剂称为极压添加剂。极压抗磨剂的作用实际上是一种控制性的腐蚀现象,因为只有通过它和金属摩擦表面起化学反应,生成熔点较低和剪切强度较小的化学反应膜,才能起到减小摩擦、磨损和防止擦伤及熔焊的作用。

(2)极压抗磨剂种类

极压抗磨剂主要是含硫、磷、氯的有机极性化合物。这类化合物在高的压力不能在金属表面形成比较牢固的化合物膜,它比金属的熔点低,当金属因为摩擦结点受压而温度升高时,这层化合膜就熔化,生成光滑的表面'减少金属表面的摩擦和磨损。极压抗磨剂通常包括有机氯化物,有机硫化物,有机磷化物,金属盐类及其他等。

含氯添加剂如典型的氯化石蜡。有机氯化物在极压条件下,首先发生分解: C-Cl 键断裂,分解产物与金属表面形成金属氯化物薄膜。生成的 $FeCl_2$ 或 $FeCl_3$ 的保护膜. 显示出抗磨和极压作用: 氯化铁膜有层状结构,临界剪切强度低,摩擦系数小,但是其耐热温度低,在 $300\sim 400^{\circ}C$ 时破裂。遇水产生水解反应,生成盐酸和氢氧化铁,失去润滑作用,并引起化学磨损和锈蚀。因此,含氯添加剂应在 $350^{\circ}C$ 以下和无水情况使用。

有机硫化物的作用机理,首先是在金属表面上吸附,由于接触点的瞬间温度使油膜破裂,金属表面和有机硫化物迅速发生化学反应,生成有承载力的金属硫化物薄膜。普遍认为含硫极压抗磨剂的极压抗磨性能与硫化物的 C-S 键性能有关。较弱的 C-S 键的性能较容易生成防护膜,导致良好的抗磨效果。含硫极压抗磨剂品种较多,主要包括硫化异丁烯、硫化油脂、硫代碳酸盐、二硫代氨基甲酸盐和多硫化合物等: 其中硫化异丁烯

是含硫极压抗磨剂最好的品种。我国还研制出多烷基苾苯基硫化物和多硫化物等 5 个产品(1324、r1324A、T324B、T325 和 T325A)，其含硫量为 10%—38%。

磷化物首先在铁表面被吸附，然后在边界条件下发生 C-O 键断裂，生成亚磷酸铁或磷酸铁有机膜，起抗磨作用。在极压条件下，有机磷酸铁膜进一步反应，生成无机磷酸铁反应膜，使金属之间不发生直接接触，从而保护了金属。含磷添加剂的极压性能大小顺序可按如下序列：磷酸酯胺盐>磷酸酰胺 \geq 亚磷酸酯 \geq 酸性磷酸酯>磷酸酯>磷酸酯>次磷酸酯。磷系列极压抗磨剂的热稳定性越差，其抗磨性越好，但抗磨的持久性下降，添加剂消耗就快。一般来说，磷化物的热稳定性越差而抗磨性就越好。磷系极压抗磨剂中用的最广泛的是烷基亚磷酸酯，磷酸酯、酸性磷酸酯等。

含磷极压抗磨剂从只含磷元素的亚磷酸二丁酯(T304)和磷酸三甲酚酯(T306)的基础上，发展了磷—氮剂(T308)、硫—磷剂(T309)、硫—磷—氮剂(1305、r1307)和硫—磷—氮—硼剂(T310)等含双元素和多元素的极压抗磨剂，为开发高档的工业齿轮油和车辆齿轮油打下了牢固的基础。中性亚磷酸酯具有好的热安定性及水解安定性，但极压抗磨性能较差，一般不用于高档齿轮油中。酚类中性磷酸酯的使用性能好于醇类中性磷酸酯，是一种性能较好的含磷抗磨剂；长链酸性磷酸酯具有好的极压抗磨性、水解安定性及热安定性，也是一种性能较好的含磷抗磨剂。各种含磷添加剂中以酸性亚磷酸十八烷基酯的热安定性为最好（磷消耗最小），以硫代磷酸酯胺盐的氧化安定性为最好。从模拟 1-37 试验结果看，异辛基酸性磷酸酯胺盐、硫代磷酸三丁酯、硫代磷酸酯胺盐、硫磷酸复酯胺盐的综合评分较小，即抗磨性能较好。

有机金属盐极压抗磨剂的典型代表是环烷酸铅、二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)和铈、二烷基二硫代氨基甲酸铈硼酸盐和高碱性磺酸盐。ZDDP 是发动机油的主要的添加剂之一，是具有抗氧、抗腐和抗磨的多效添加剂，广泛用于发动机油、抗磨液压油、工业齿轮油等油品中。二烷基二硫代铈或氨基甲酸铈的极压性能较好，主要用于工业齿轮油中。硼酸盐极压抗磨剂有好的极压抗磨性、热氧化安定性、不腐蚀、无臭无毒的特点，但它溶于水，不宜在有水的条件下使用，用途受到限制。高碱性磺酸钙盐（钠或钙）极压抗磨剂是近期发展起来的，主要用于金工油，可以单独使用，但常与含硫的极压抗磨剂复合使用。它还有防锈作用，环保能接受，因此可作为氯化石蜡的代用品。硫化烷基萘胺盐，其合成的技术路线是在碱及溶剂存在下，与季铵盐反应，得到烷基酚或烷基萘配位化合物，再与硫反应，得到硫化烷基酚或硫化烷基萘胺盐。由于该类化合物不含灰分，

具有优异的抗氧、抗磨性能，可以提高汽车或工业用油的抗氧、抗磨性能。