

分散剂对基础油中纳米二硫化钼颗粒 分散与润滑性能的影响研究

辛永亮^a, 胡建强^{ab}, 杨士钊^b, 郭力^b, 张健健^a

(空军勤务学院 a. 学员一大队; b. 航空油料物资系, 江苏 徐州 221000)

摘要:采用激光粒度分析仪和纳米摩擦试验机分别考察了6种分散剂对基础油中纳米二硫化钼(MoS₂)颗粒的分散稳定性和油品的减摩性能,并采用红外光谱(FTIR)分析了分散剂与MoS₂纳米颗粒的接枝作用机理.试验结果表明,氨丙基三甲氧基硅烷(ATS)和山梨醇油酸酯(SPAN 80)分散剂因含有极性较强的官能团,与MoS₂接枝后能够形成牢固的化学键,不仅表现出突出的分散稳定效果,而且能大幅降低纳米MoS₂基础油的摩擦系数,而其他4种分散剂中的官能团极性较弱,与MoS₂纳米颗粒的化学键合作用较弱,容易在摩擦外力作用下破坏,导致油品的摩擦系数增加.

关键词:纳米二硫化钼;分散剂;基础油;分散稳定;润滑

中图分类号: O621.4

文献标志码: A

石墨类和过渡金属硫化物MX₂(M可以是钨或钼,X是硫、硒或碲)等纳米粒子具有独特的层状结构,在摩擦中容易形成低剪切度光滑过渡膜,可有效提高基础油的边界润滑性能,成为近年来摩擦润滑领域研究的热点之一^[1-4].但是,具有极高比表面积的纳米粒子有着强烈的团聚倾向,易于聚集而形成大的团聚体,从而难以形成稳定的润滑油悬浮液,这也成了纳米粒子作为润滑油添加剂应用的挑战性难题^[5-6].因此,通过表面接枝改性,将表面活性剂中的特定官能团接枝于纳米粒子表面提高其油溶性,使纳米粒子可以稳定分散于润滑油中,已成为纳米润滑油添加剂实用化研究的重要方向^[7-10].

由于-NH₂, -OH, -O-等极性官能团与MoS₂中金属原子之间具有较强的吸引力,有助于将含此类基团的表面活性剂分子接枝到纳米颗粒上^[11-13],这样不仅可以降低纳米颗粒的团聚,而且可以避免纳米颗粒和接枝官能团因摩擦应力的作用而分离,从而有效改善纳米颗粒的分散稳定和润滑性能.本文作者选择具有此类官能团的表面活性剂作为分散剂,开展了MoS₂纳米颗粒在润滑油中分散性能的研究,并对其润滑机理进行了分析和讨论.

1 实验部分

1.1 实验材料

MoS₂纳米颗粒(平均粒径为50 nm),购自加拿大MK公司,基础油为500N.所用分散剂有6种,分别为氨丙基三甲氧基硅烷(ATS)、山梨醇油酸酯(SPAN 80)、聚异丁烯丁二酰亚胺(PIBS)、十八烷基三甲氧基硅烷(OTS)、氟硅烷(PTS)和氯硅头基氟烷(PTCS),纯度高于99%,其分子量及其在基础油中的添加量如表1

收稿日期:2016-08-23;修回日期:2016-12-20.

基金项目:国家自然科学基金(51575525);江苏省自然科学基金(BK20141123);清华大学摩擦学国家重点实验室开放基金(SKLTkf14B10)资助.

作者简介:辛永亮(1994-),男,河南周口人,空军勤务学院在读硕士研究生,研究方向为航空油料应用技术,E-mail:464319480@qq.com.

通信作者:胡建强,教授,E-mail:hjq555918@sohu.com.

所示.

表1 各种分散剂的分子量及其在基础油中的添加量

表面分散剂	活性官能团	相对分子质量	5 mL 基础油中添加质量/mg
氨丙基三甲氧基硅烷(ATS)	胺基	165.08	0.25
山梨醇油酸酯(SPAN 80)	羟基	428.31	0.66
聚异丁烯二酰亚胺(PIBS)	酰胺基	500 ~ 1000	0.85
十八烷基三甲氧基硅烷(OTS)	甲氧基硅烷	374.32	0.58
氟硅烷(PTS)	乙氧基硅烷	624.09	0.79
氯硅头基氟烷(PTCS)	氯硅烷	493.90	0.45

1.2 实验仪器与方法

1.2.1 分散稳定性测定

将 MoS_2 纳米颗粒加入到 500 N 基础油中,使用超声波仪器(CSX-500,频率为 20 kHz)分散处理 5 ~ 6 min,然后将 6 种分散剂按表 1 所列的添加比例加入到含 MoS_2 纳米颗粒的基础油中,悬浮静置 15 d,以未加入分散剂的纳米颗粒基础油作为对照参考,通过激光粒度分析仪(美国布鲁克海文仪器公司),测定基础油中 MoS_2 颗粒的平均粒径大小,其颗粒尺寸越小,颗粒的分散稳定性越好.采用傅里叶红外光谱仪(FITR, Perkin-Elmer 仪器公司)测定分散油液中的官能团,分析讨论 MoS_2 纳米颗粒的分散机理.

1.2.2 摩擦磨损性能测定

采用 CSM 纳米摩擦试验机(瑞士安东帕仪器公司)评定纳米颗粒在基础油中的抗磨减摩性能.实验条件:选用 304 L 不锈钢为实验基底,正向载荷为 700 mN,线性往复速度分别为 0.5 cm/s 和 0.9 cm/s.

2 结果与讨论

2.1 分散稳定性

将 ATS, SPAN 80, PIBS, PTCS, PTS, OTS 6 种表面分散剂分别加入到含纳米 MoS_2 颗粒的基础油中,分散稳定 2 d 后,利用激光粒度分析仪测定基础油中 MoS_2 颗粒的平均粒径,结果见图 1.从中可以看出,基础油中未加入表面分散剂,其中的 MoS_2 纳米颗粒出现了明显的团聚,团聚后颗粒的平均粒径达到了 400 nm;而使用合适的表面分散剂后,纳米颗粒的团聚作用均有不同程度地降低,表现出良好的分散稳定效果,尤其是使用 ATS 或 SPAN 80 分散剂时,基础油中 MoS_2 纳米颗粒的平均粒径降低到了 50 nm,基本没有出现团聚现象.综合分析以上 6 种分散剂在基础油中对 MoS_2 颗粒的分散效果,从大到小排列如下:ATS, SPAN 80, PIBS, PTCS, PTS, OTS.

表 2 给出了基础油中 MoS_2 纳米颗粒的平均粒径随放置时间的变化情况.从表 2 中可以看出,所有油样中 MoS_2 纳米颗粒的平均粒径均随放置时间的增加而增大.其中,极性较强的 ATS 和 SPAN 80 分散剂,在试验开始前 2 d, MoS_2 纳米颗粒的平均粒径接近实际大小,表现出了良好的分散稳定性,放置 2 ~ 4 d, MoS_2 纳米颗粒出现了轻微的团聚现象,直至放置 15 d, MoS_2 纳米颗粒的平均粒径增加也不明显,说明 ATS 和 SPAN 80 分散剂具有良好的分散稳定作用.而使用极性较弱的 PIBS, PTCS, PTS 和 OTS 分散剂,在放置前 2 d, MoS_2 纳米颗粒就出现了严重的团聚现象,在后续的 13 d 里,使用 PIBS, PTCS, PTS 分散剂,其中的 MoS_2 纳米颗粒随时间的增加未发生明显变化,表现出了较好的分散稳定效果.而 OTS 分散剂在长时间使用时,表现出了不稳定性.

2.2 摩擦润滑性能

图 2 给出了加入不同分散剂 MoS_2 纳米颗粒基础油的摩擦磨损试验结果.从中可以看出,未添加分散剂的 MoS_2 纳米颗粒基础油的摩擦系数略低于纯基础油,并没有表现出减摩作用;加入 ATS 和 SPAN 80 分散剂后,含 MoS_2 纳米颗粒基础油的摩擦系数从 0.08 降至 0.036,表现出了突出的减摩性能.而加入 PIBS, OTS, PTS, PTCS 分散剂后, MoS_2 纳米颗粒基础油的摩擦系数反而升高了,达到了 0.115 ~ 0.135.另外,从图 2 中还发现,加入 ATS 和 SPAN 80 分散剂时,摩擦试件滑动速度的增加对油品的摩擦系数基本上不产生影响,而使

用 OTS,PIBS,PTS 与 PTCS 分散剂时,滑动速度的增加会使油品的摩擦系数明显降低.以上现象说明,加入接枝基团极性较弱的 PIBS,OTS,PTS,PTCS 分散剂,油品的摩擦系数不仅高于具有强极性接枝基团的 ATS 和 SPAN 80 分散剂,而且减摩能力的稳定性也比 ATS 和 SPAN 80 差.因此,ATS 和 SPAN 80 作为表面分散剂,能有效提高基础油中 MoS_2 纳米颗粒的分散稳定性和减磨效果.

表2 MoS_2 纳米颗粒平均粒径随放置时间的变化情况

t/d	MoS_2 纳米颗粒的平均粒径/nm						
	ATS	SPAN 80	PIBS	OTS	PTS	PTCS	500N
0	54	60	78	301	176	103	281
2	54	61	84	339	178	112	375
4	64	80	102	379	213	158	398
6	59	98	110	388	179	105	402
8	58	102	190	508	200	81	442
10	60	100	205	429	172	92	498
12	62	105	142	399	185	109	661
15	108	105	165	483	178	108	692

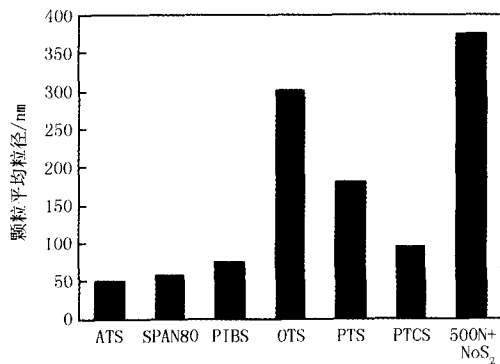
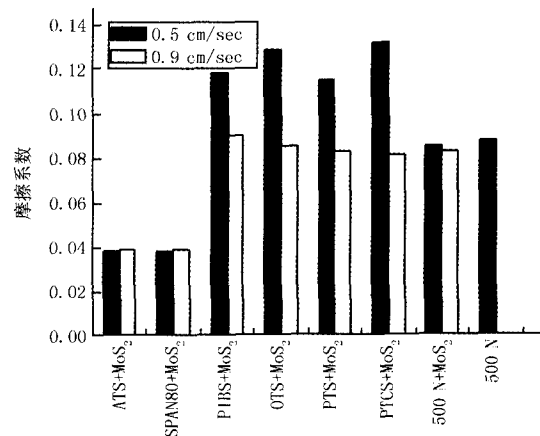
图1 加入表面分散剂后基础油中纳米 MoS_2 颗粒的平均粒径

图2 添加不同分散剂的纳米油品的摩擦系数

2.3 红外光谱分析

从前面分散稳定性和摩擦磨损实验结果来看,添加 ATS,SPAN 80 和 PIBS 分散剂的纳米油品表现出了较好的分散稳定和减磨性能,本文采用红外光谱分析方法重点对以上3种分散剂分散 MoS_2 纳米颗粒的作用机理进行分析研究.

2.3.1 氨丙基三甲氧基硅烷(ATS)

图3给出了室温和 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下 ATS 分散剂喷涂在玻璃板上的红外光谱图,其中室温下, $3380\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 为 ATS 分子中 $-\text{NH}_2$ 的吸收峰, $1000\sim 1110\text{ cm}^{-1}$ 为 ATS 分子中 $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-$ 的吸收峰.图4给出了室温和 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下 ATS 分散剂喷涂在干 MoS_2 摩擦膜上的红外光谱图,可以发现在室温下,ATS 中的 $-\text{NH}_2$ 吸收峰消失,而 $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-$ 吸收峰仍然与图4中一致,这表明 MoS_2 很可能与 ATS 中的氨基发生反应形成了一个新的中间体,而 $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-$ 并没与 MoS_2 发生反应.从 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下的红外谱图来看,图3中 ATS 中的 $-\text{NH}_2$ 吸收峰从室温下的 $3380\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 转移到 3600 cm^{-1} 处的 $-\text{NH}-$ 吸收峰,图4中在 3600 cm^{-1} 处也出现了 $-\text{NH}-$ 振动吸收峰,然而 ATS 中的 $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-$ 吸收峰位置并没有因为 MoS_2 的存在发生变化.以上结果表明,在非摩擦条件下,室温下,ATS 中的氨基与 MoS_2 发生了键合作用生成一种新的化合物,但由于键合作用较弱在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温下被破坏了;而 ATS 中的硅氧烷基无论在室温还是 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下都不会与 MoS_2 发生任何反应.

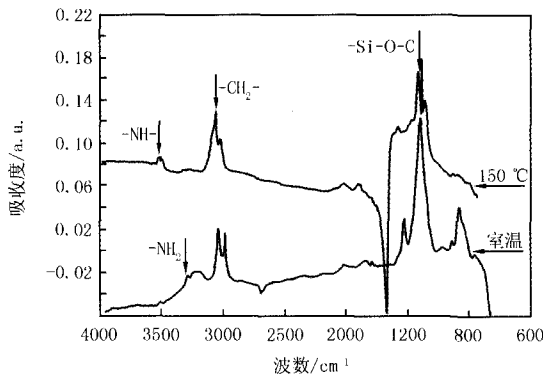


图3 ATS分散剂喷涂在玻璃板上的红外光谱图

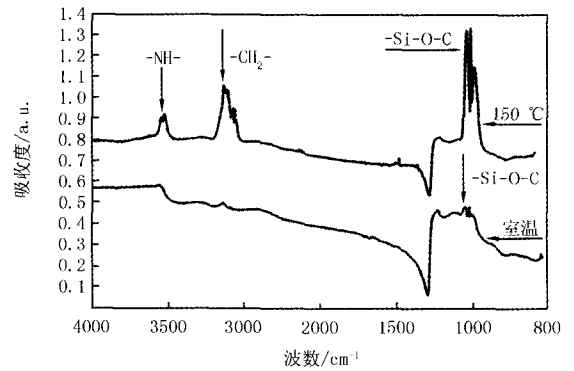


图4 ATS分散剂喷涂在MoS₂薄膜上的红外光谱图

为了考察摩擦磨损条件下ATS与 MoS_2 分散作用行为,利用超声波将ATS分散剂与 MoS_2 纳米颗粒均匀分散在基础油中,然后对油品摩擦磨损试验后不锈钢试件的磨斑表面进行FTIR分析,图5给出了摩擦磨损试验前后的红外光谱图.可以看出,原来在摩擦磨损试验前室温下消失的 $-\text{NH}_2$ 吸收峰在摩擦试验后又重新出现了,表明ATS与 MoS_2 超声混合后,ATS中的氨基与 MoS_2 反应形成的结合键在摩擦剪切力作用下被破坏;另外图中ATS在 $1000 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 处的 $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-$ 吸收峰消失,说明一直没有反应的硅烷基却在摩擦作用下又与 MoS_2 反应生成了新的化合物.以上现象说明,正常条件下ATS中氨基的N原子会与 MoS_2 中的Mo原子配位键合,但此结合能较弱,易受摩擦剪切力作用而破坏,然而其中硅氧烷基的Si原子在摩擦剪切力作用下会与 MoS_2 的S原子形成牢固地结合键,起到缓解摩擦应力的作用.

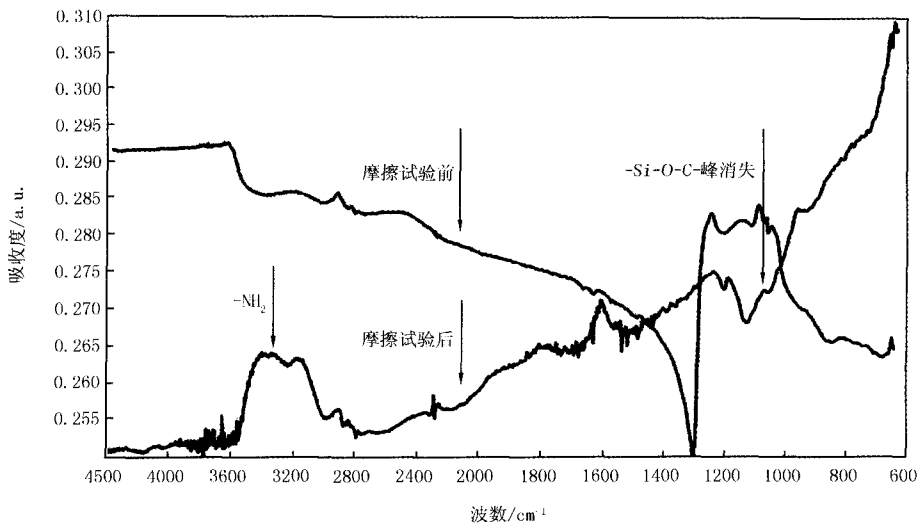


图5 摩擦试验前后磨斑表面的红外光谱图

2.3.2 山梨醇油酸酯(SPAN 80)

图6给出了SPAN 80喷涂在玻璃板和干 MoS_2 摩擦薄膜上的红外光谱图.喷涂在玻璃板上的SPAN 80在 $3100 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 区域出现了较宽的 $-\text{OH}$ 吸收峰,证明了SPAN 80分子中的游离 $-\text{OH}$ 和呋喃环上的 $-\text{O}-$ 键;而SPAN 80喷涂在干 MoS_2 摩擦薄膜上,其中并无 $-\text{OH}$ 吸收峰出现,表明SPAN 80中游离 $-\text{OH}$ 和呋喃环中的 $-\text{O}-$ 与 MoS_2 发生了键合作用.当SPAN 80与 MoS_2 纳米颗粒在基础油中超声混匀后,对油品摩擦试验后钢球磨斑表面进行红外光谱分析,结果见图7,从中可以看到 3300 cm^{-1} 处又出现了游离 $-\text{OH}$ 吸收峰.以上现象说明,正常情况下SPAN 80上的3个游离 $-\text{OH}$ 和呋喃环上的 $-\text{O}-$ 均可与 MoS_2 发生键合作用,其中游离 $-\text{OH}$ 的O原子与 MoS_2 的Mo原子配位键合形成 $-\text{O}=\text{Mo}$,H原子与 MoS_2 的硫原子结合形成 $-\text{SH}$,但在摩擦剪切力作用下,形成的 $-\text{O}=\text{Mo}$ 被破坏分离,而呋喃环上的 $-\text{O}-$ 与 MoS_2 的Mo原子配位

形成的 $=O:Mo$ 键比较牢固,确保了 SPAN 80 能够牢固地接枝在与 MoS_2 颗粒上.另外,从图 1 给的减摩性能评价结果看,SPAN 80 在降低 MoS_2 纳米颗粒润滑性能方面不如 ATS,主要是 ATS 分子量比较小,其活性基团的极性相应地也强于 SPAN 80,致使其在摩擦状态下 SPAN 80 的分散润滑效果略差于 ATS.

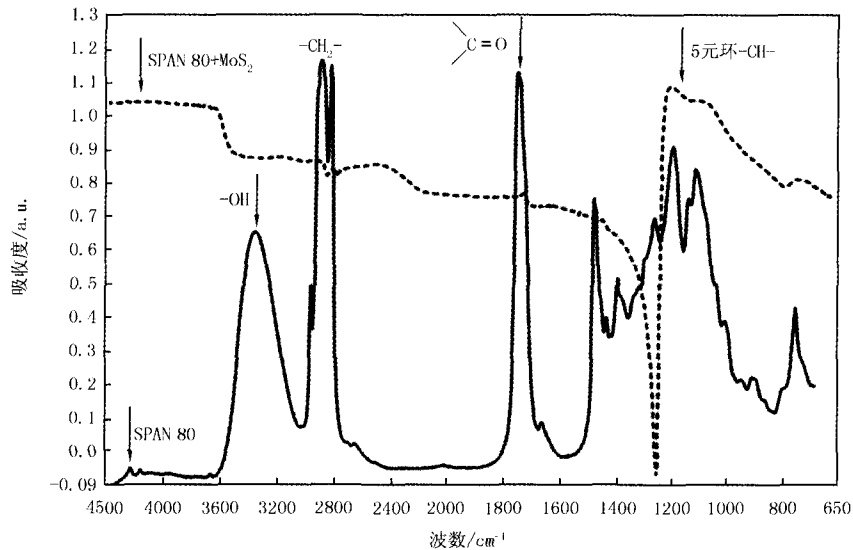


图6 SPAN 80与 MoS_2 混合前后的红外光谱

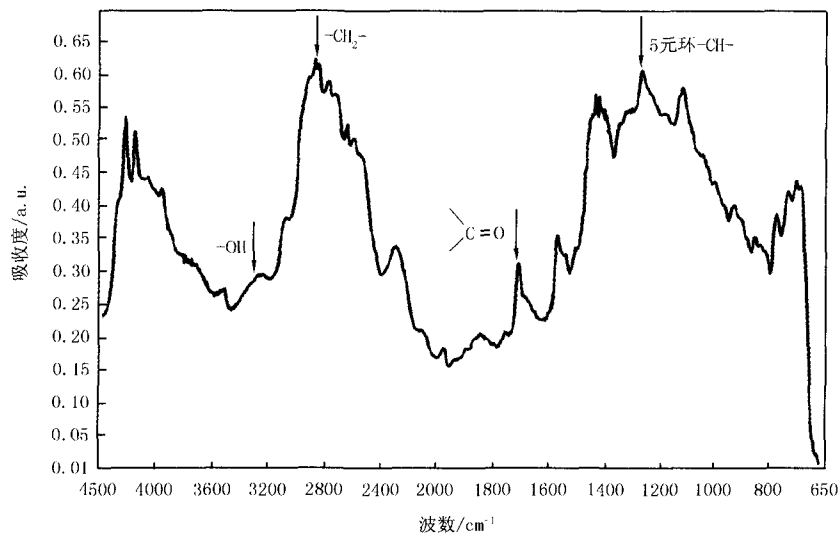


图7 含SPAN 80和纳米 MoS_2 的基础油摩擦试验后磨斑表面的红外光谱图

2.3.3 聚异丁烯丁二酰亚胺(PIBS)

图 8 给出了 PIBS 喷涂在玻璃板和 MoS_2 摩擦薄膜上的红外光谱图,可以看出玻璃板上的 PIBS 在 3200 cm^{-1} 处出现了酰胺基的 $-NH-$ 吸收峰,这也是能与 MoS_2 键合的唯一官能团.当 PIBS 喷涂在 MoS_2 摩擦薄膜上后,其中的 $-NH-$ 吸收峰消失了,这表明 PIBS 中的 $-NH-$ 与 MoS_2 发生了键合反应,其中 $-NH-$ 的 N 原子与 MoS_2 的 Mo 原子配位键合形成 $=N:Mo$, H 原子与 MoS_2 的硫原子结合形成 $-SH$,使 PIBS 接枝到了 MoS_2 纳米颗粒上.当 PIBS 与 MoS_2 纳米颗粒在基础油中超声混匀后,对油品摩擦试验后的钢球磨斑表面进行红外光谱分析,出现 $-NH-$ 吸收峰.以上现象说明 PIBS 中的氨基能与 MoS_2 颗粒键合,在基础油中可以较好地分散 MoS_2 纳米颗粒(如图 3 所示),但其键合作用较弱,在摩擦剪切力作用下 $=N:Mo$ 键很容易被破坏,不能对 MoS_2 纳米颗粒起到分散润滑作用,这也对应了其在摩擦磨损试验中表现出了较高的摩擦系数

(如图3所示). OTS, PTS, PTCS 表面分散剂虽然没有氨基但都有硅氧烷基和硅氯基, 当它们与 MoS_2 纳米颗粒在基础油中超声混匀后, 其中的硅氧键或硅氯键也会与 MoS_2 中的 Mo 原子键合, 起到分散纳米 MoS_2 颗粒的作用, 但其结合键较弱, 容易在摩擦作用下被破坏, 降低了 MoS_2 的润滑效果.

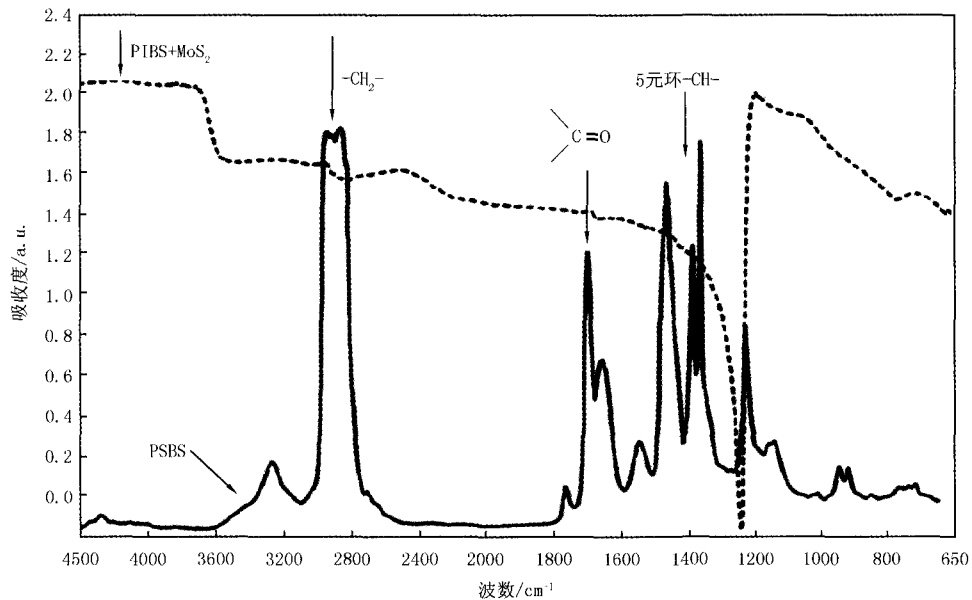


图8 PIBS与 MoS_2 混合前后的红外光谱

综上所述, ATS 和 SPAN 80 分散剂中带有强极性的官能团, 能够牢固地接枝在 MoS_2 纳米颗粒上, 从而提高其在基础油中的分散稳定性和润滑性能, 而 PIBS, OTS, PTS 和 PTC 分散剂中的官能团极性较弱, 接枝在 MoS_2 纳米颗粒上的稳定性较差, 使用过程中润滑效果较差.

3 结 论

试验选用的 6 种分散剂在超声作用下均能有效改进 MoS_2 纳米颗粒在基础油中的分散稳定性, 其中, ATS 和 SPAN 80 的分散效果比较突出, 其他依次为 PIBS, PTCS, PTS 和 OTS.

在摩擦实验条件下, 分散剂中极性官能团与 MoS_2 纳米颗粒的化学键合作用强弱决定了 MoS_2 纳米颗粒润滑油的润滑性能, ATS 和 SPAN 80 分散剂与 MoS_2 接枝后能够形成牢固的化学键, 在摩擦剪切应力的作用下不被破坏, 起到了良好的润滑减摩作用.

PIBS, PTCS, PTS 和 OTS 4 种分散剂与 MoS_2 接枝后形成的化学结合键较弱, 容易在摩擦外力作用下被破坏, 从而增大纳米油品的摩擦系数.

参 考 文 献

- [1] Bakunin V N, Sulov, A, Kuzmina G N, et al. Synthesis and application of inorganic nanoparticles as lubricant components—a review[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2004, 6: 273-284.
- [2] Hu K H, Liu M, Wang Q J, et al. Tribological properties of molybdenum disulfide nanosheets by monolayer restacking process as additives in liquid paraffin[J]. Tribology International, 2009, 42(1): 33-39.
- [3] Tannous J, Dassenoy F, Bruhacs A, et al. Synthesis and tribological performance of novel $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) Inorganic Fullerenes[J]. Tribology Letters, 2010, 37: 83-92.
- [4] Kalin J K. Various MoS_2 , WS₂ and C-based micro- and nanoparticles in boundary lubrication[J]. Tribology Letters, 2014, 53: 585-597.
- [5] Kim D, Archer L A. Nanoscale organic-inorganic hybrid lubricants[J]. Langmuir, 2011, 27: 3083-3094.
- [6] Bakunin V N, Suslov A Y, Kuzmina G N, et al. Recent achievements in the synthesis and application of inorganic nanoparticles as lubricant components[J]. Lubrication Science, 2005, 17: 127-145.
- [7] Tahir M N, Zink N, Eberhardt M, et al. Overcoming the insolubility of molybdenum disulfide nanoparticles through a high degree of sidewall func-

- tionalization using polymeric chelating ligands[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45:4809-4815.
- [8] Sahoo R R, Biswas S K. Deformation and friction of MoS₂ particles in liquid suspension used to lubricate sliding contact[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518:5995-6005.
- [9] Yu L, Zhang L, Ye F, et al. Preparation and tribological properties of surface-modified nano-Y₂O₃ as additive in liquid paraffin[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 263:655-659.
- [10] Tai Y, Qian J, Zhang Y, et al. Study of surface modification of nano-SiO₂ with macromolecular coupling agent (LMPB-g-MAH)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 141:354-361.
- [11] Aralihalli S, Biswas S K. Grafting of Dispersants on MoS₂ Nanoparticles in Base Oil Lubrication of Steel[J]. *Tribology Letters*, 2013, 49:61-76.
- [12] Lee J D. Concise of inorganic chemistry (Fifth Edition)[M]. Noida: Wiley/Oxford University Press, 2013.
- [13] Sahoo R R, Math S, Biswas S K. Mechanics of deformation under traction and friction of a micrometric monolithic MoS₂ particle in comparison with those of an agglomerate of nanometric MoS₂ particles[J]. *Tribology Letters*, 2010, 37:239-249.

Dispersion and Lubrication of Dispersants on Nano Molybdenum Disulfide Particles in Base Oils

Xin Yongliang^a, Hu Jianqiang^{a,b}, Yang Shizhao^b, Guo Li^b, Zhang Jianjian^a

(a. Cadet Brigade; b. Department of Aviation Oil and Material, Air Force Logistics College, Xuzhou 221000, China)

Abstract: The dispersion of six dispersants on nano molybdenum disulfide (MoS₂) particles in base oils and friction reducing properties of nano oils were investigated by laser particle size analyzer and nanotribometer respectively. The grafting mechanism of dispersants on MoS₂ was analyzed by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results show that aminopropyl trimethoxy silane (ATS) and sorbital monooleate (SPAN 80) could graft on nano MoS₂ particles to form strong chemical bonds owing to containing active functional groups, which not only make ATS and SPAN 80 exhibit good dispersion effects, but also reduce significantly friction coefficient of oils containing nano MoS₂ particles. However, other four dispersants containing weak functional groups could graft on the nano MoS₂ particles to form the weaker chemical bonds, which were destroyed easily by shear stress in tribological tests, so as to increase the friction coefficient of nano oils.

Keywords: Nano molybdenum disulfide particles; dispersant; base oil; dispersion and stability; lubrication