

润滑油中纳米铜粉聚甘油酯分散剂的合成与性能

陈燕, 陈洪龄

(南京工业大学化学化工学院江苏省材料化学工程重点实验室, 江苏南京 210009)

摘要: 为提高铜纳米颗粒在润滑油中的分散性能, 以聚甘油和硬脂酸为原料合成了一系列聚甘油硬脂酸酯(PGFE)。通过沉降试验和流变性能的测试, 考察了聚甘油的聚合度大小、硬脂酸含量等对分散性能的影响, 通过热分析和红外光谱分析对分散剂吸附在铜粉表面的形态和性质做进一步考察。结果表明: 当聚合度 $n=6$ 、硬脂酸含量为 65% 时分散剂的分散性能良好, 分散剂质量分数为 1.5% 时对流体流变性的影响最小, 此时分散剂不仅有物理吸附还有化学吸附, 并且极性酯基和羟基是影响吸附性能的主要官能团。

关键词: 分散剂; 纳米铜粉; 聚甘油酯; 润滑油

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1000-3738(2006)12-0053-03

Synthesis and Performance of Polyglyceryl Fatty Acid Ester Dispersants for Copper Powders in Lubricant

CHEN Yan, CHEN Hong-ling

(Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: To disperse nano Cu powders in non-aqueous media, a series of polyglyceryl fatty acid ester (PGFE) were synthesized. The lyphohydrophilic characters of polyglyceryl fatty acid esters were adjusted by changing the contents of fatty acid and the degree of polymerization (n) in the dispersant molecules. The sedimentation and rheology studies show that the most stable suspension is observed when the dispersant polymerization degree (n) is 6 and the mass ratio of stearic acid is 65%. When the concentration of the dispersant is 1.5% of solvent weight, there is a tiny effect on rheological property of non-aqueous media. To analyze the adsorption mechanism between nano copper surface and polymer, TG and FT-IR spectra are measured. And the coordination of the functional groups of $-COOR$ and $-OH$ to the surface of Cu made polymer adsorb to the surface of Cu, and affect performance of dispersant directly.

Key words: dispersant; Cu nanoparticle; polyglyceryl fatty acid ester(PGEF); lubricant

0 引言

在摩擦学领域, 对在润滑油中添加纳米微粒已开展了大量研究, 发现多种纳米微粒作为添加剂均能有效地改善油品的减摩、抗磨和极压性能。但是, 在润滑油存储和使用过程中, 具有高化学活性和表面活性的纳米微粒添加剂难以长期保持化学稳定性, 而纳米微粒的易团聚特性使得其在润滑油中难以长期保持分散稳定性, 这就使得纳米颗粒润滑油添加剂的应用受到了很大的限制。为提高纳米微粒

在润滑油中的分散稳定性和化学稳定性, 周静芳等通过有机化合物表面修饰无机纳米颗粒, 马剑奇等采用有机小分子配体对铜纳米微粒进行表面修饰, 制备了油容性的铜纳米微粒^[1,2], 以上方法是直接对微粒表面进行改性。聚甘油脂肪酸酯(polyglyceryl fatty acid esters, 简称聚甘油酯或 PGFE), 是由脂肪酸与不同聚合度的聚甘油反应制成的一类优良非离子型表面活性剂, 在食品、日用化学和医药等工业领域有广泛的应用。但将聚甘油酯用作分散剂来增加铜纳米颗粒在油相中的分散性能尚未见文献报道。因此作者利用聚甘油脂肪酸酯作为分散剂, 将未进行过表面改性的铜纳米颗粒在润滑油中分散, 并通过改变聚甘油的聚合度 n 和脂肪酸与聚甘油之间质量比来调整聚甘油酯的疏水性能及其分散效果。

收稿日期: 2005-12-19; 修订日期: 2006-03-28

作者简介: 陈燕(1980—), 女, 浙江金华人, 硕士研究生。

导师: 陈洪龄教授

1 试样制备与试验方法

1.1 试样制备

所用纳米铜粉依照文献[3]的方法制备,颗粒的一次粒径为 (20 ± 5) nm。所用试剂:甘油 $C_3H_8O_3$ 、硬脂酸 $C_{17}H_{35}COOH$ 和 NaOH 均为分析纯。润滑油型号为 15SN 基础油。

分散剂聚甘油酯(PGFE)的合成分两步进行:第一步,以 NaOH 为催化剂合成一系列不同聚合度的聚甘油,聚合度 n 通过 2 W 型阿贝折光仪测定产物的折光率 n_D^{20} ,并根据下式算出^[4]:

$$Y = 52\,480 - 34\,330 \times n_D^{20} \quad (1)$$

$$n = \frac{56\,110 \times 2 - 18 \times Y}{74 \times Y - 56\,110} \quad (2)$$

式中:Y 为羟值。第二步,以聚甘油为原料,调整聚甘油与硬脂酸之间的质量比,在 $240 \sim 250$ °C、氮气保护的条件下进行酯化,当反应物为均一、透明液体时反应结束。产物经冷却、精制后待用。合成出聚合度 n 分别为 3.0, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5, 7.0 和硬脂酸含量(质量分数)分别为 10%, 15%, 30%, 50%, 65% 的一系列聚甘油酯。

分散性能的考察依据文献[5]方法进行:取一定量合成的聚甘油酯分散剂及纳米铜粉研磨后,分别加入到 60 g 的基础油当中,用均质器搅拌 2 min,分 4 次,每次 30 s,然后再经超声波超声分散 30 min,形成含铜 0.5% (质量分数)悬浮液,分散剂的质量分数分别为 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%, 3.0%。

1.2 试验方法

将各纳米铜粉悬浮液试样倒入 25 cm 高的试管中,记录下不同时间从试管底部到相分界面之间的高度。恒温 25 °C 下,用 NDJ-5S 型旋转粘度计在 6, 12, 30, 60 r/min^{-1} 转速下测定各试样的旋转粘度。用 NETZSCH-TA4 型热分析仪和 Avatar-360 型红外光谱仪分析分散剂与铜颗粒表面之间的作用。以二甲苯代替基础油作分散介质,制备悬浮液,然后抽除二甲苯,得到吸附分散剂的纳米铜试样并进行红外(IR)和热重(TG)表征。

2 试验结果与讨论

2.1 硬脂酸含量对分散性能的影响

铜粉和润滑油构成的悬浮体系为疏液分散体系,是热力学不稳定体系,有自动聚结的趋势,由胶体沉淀理论,对于同样条件下的胶体,若其分散性越好则胶体中的颗粒沉降速率越慢^[6]。由图 1 可见,

随着硬脂酸含量的增加,沉降速率曲线的斜率减小,即分散性能提高;但是单独用硬脂酸作为分散剂使用时,分散性能不及硬脂酸含量在 15% 以上聚甘油酯分散剂。而试验中发现当硬脂酸含量超过 65% 时,不能完全发生酯化,这是因为聚甘油中所含羟基的数目有限。因此硬脂酸含量选定在 65%。

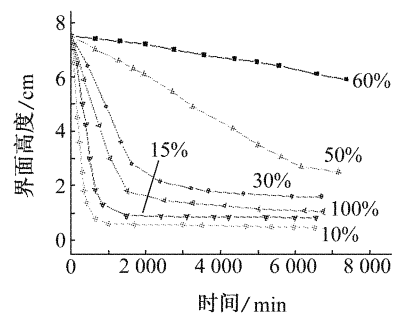


图 1 不同质量分数硬脂酸的分散剂分散体系的沉降曲线($n=3$)

Fig. 1 The sedimentation curves of suspension added dispersants with different ratio of stearic acid (polymerization $n=3$)

2.2 聚合度 n 对分散性能的影响

由图 2 可见,各种不同聚合度分散剂(硬脂酸含量为 65%)的沉降速率曲线的斜率基本上随着 n 值的增大而减小,当 $n=6$ 时的斜率最小,随后斜率又增大。在悬浮胶体中的微粒之间必须有足够大的排斥力来克服微粒间的范德华引力,而颗粒间拥有这种排斥力的途径有两条:(1) 静电稳定作用,使颗粒带上相同符号的电荷,彼此互相排斥;(2) 空间位阻稳定作用,通过在颗粒表面吸附某种物质(如高分子)阻止颗粒的相互接近。在低介电常数的非水体系中,空间位阻稳定作用显得尤为重要^[7-10]。

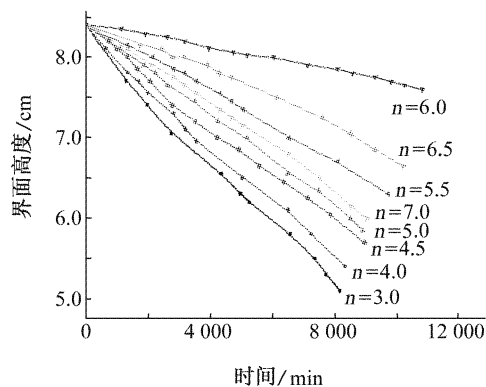


图 2 加入不同聚合度分散剂的分散体系的沉降曲线

Fig. 2 The sedimentation curves of suspension with dispersants of different degree of polymerization n (mass ratio of stearic acid = 65%)

在纳米铜粉的油相悬浮液中,加入聚甘油酯分散剂的目的是为了在纳米铜粉表面能附上一层聚合

物,形成空间位阻效应来克服微粒间的范德华力。这就要求分散剂既要和油相有很好的相容性也要和铜粉有很好的亲和性。硬脂酸的长链提供了很好的油相相容性,而极性的酯基和羟基提供了和铜粉亲和的条件,并且三者之间作用力的平衡决定了分散剂能否在铜粉颗粒表面吸附及其牢固与否^[11,12]。分散剂随着聚合度的增加,分子量随之增大,疏水性也将增加,于是它和油性分散介质的相容性也在增大。但当它与分散介质的亲和力超过与无机颗粒的亲和力时,则聚合物分散剂将很好地溶解在介质中而对颗粒的亲和性减弱,分散剂也就失去分散作用,因此当聚合度为6时,分散效果最好。

2.3 分散剂加入量对流体流变性能的影响

由图3可见,分散剂(PGFE)质量分数由1.0%增加到3.0%时,悬浮液的运动粘度随着剪切速率的增加而变小,呈现剪切变稀的现象,该现象属于非牛顿型流体的特点,与纯润滑油流体的流变性能(属于牛顿性流体)不一致。该现象表明悬浮液当中存在着相互连接的网状结构,在施以足够大的剪切力时,微粒的网状结构被打破成与该剪切力相平衡的更小的流体,并且单元结构随着剪切力的增大而减小^[13-15]。随着分散剂浓度的增大,剪切变稀的现象随之明显;当分散剂浓度为1.5%时,并且在测试流变性能之前,先搅拌悬浮液24h,使分散剂充分的吸附到铜粉表面,到达吸附平衡后,测试其流变性能,此时可以得到类似于牛顿型流体的悬浮液,因此该条件下对润滑油流体流变性能影响最小。

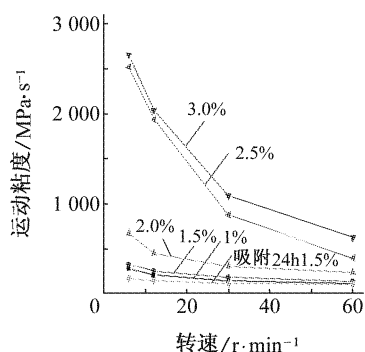


图3 不同的剪切速率下各种分散体系的流变性能

Fig. 3 The suspension viscosity curves with various dispersant concentrations against shear rate

2.4 分散剂与纳米铜粉表面的相互作用

由图4可见,铜粉吸附了分散剂之后,有两个失重过程,分别为210~250℃(如图中C过程)和300~330℃(如图中D过程),这就意味着分散剂从铜

粉表面脱离分为两步进行,并且前一阶段的失重大于后一阶段的失重,C过程的失重速率比D过程的失重速率大。从DSC曲线可以看到试样存在两个吸热峰1,2,第一个峰在210~250℃范围内,第二个峰在300~330℃范围内,由此可以说明分散剂吸附到铜粉表面分为物理吸附和化学吸附,并且物理吸附的比重大于化学吸附。

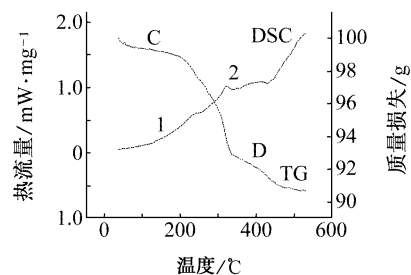


图4 表面吸附分散剂铜粉的TG和DSC曲线

Fig. 4 TG and DSC of Cu adsorbed dispersant

由图5可见,纯分散剂各吸收峰所代表的基团如下:2851和2912 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2-$ 的特征吸收峰,3413 cm^{-1} 为 $-\text{OH}$ 特征吸收峰,1740 cm^{-1} 为饱和酯类的特征吸收峰。将经过离心沉降烘干后添加了分散剂的纳米铜粉的几个主要吸收峰与曲线A上主要吸收峰进行对比,发现分散剂在铜粉表面吸附前后饱和酯的吸收峰消失了,并且羟基的峰位已发生了较明显的变化,向波数变大的方向移动了12 cm^{-1} 左右,而其他官能团的红外吸收峰位没有明显变化,说明分散剂中极性酯基和羟基是影响吸附性能的主要官能团。

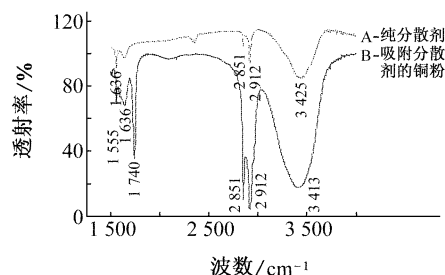


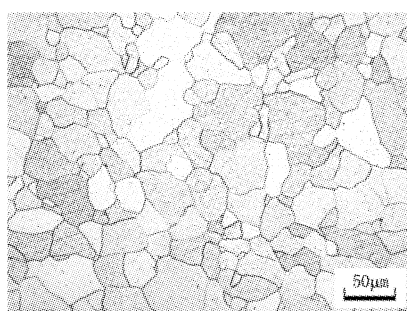
图5 分散剂的红外谱

Fig. 5 Infrared spectra of dispersant

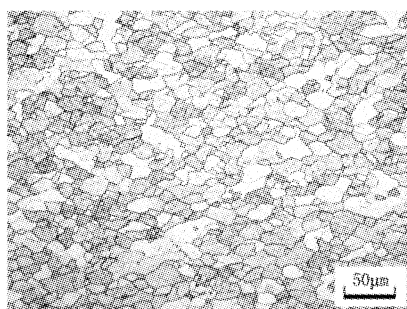
3 结论

聚甘油酯可以作为纳米铜粉分散在油相中的分散剂,并且其分子构成对分散性能有很大的影响,试验条件下,当聚甘油的聚合度 $n=6$ 、硬脂酸含量为65%时分散剂的分散性能最佳。当分散剂质量分数

(下转第83页)



(c) 常规工艺二道次变形 终轧 996 °C



(d) 常规工艺五道次变形 终轧 871 °C

图 4 不同工艺条件轧制后的显微组织

Fig. 4 Microscopic structures under different technical conditions

3 结 论

(1) 超低碳钢在 800~900 °C 铁素体轧制时,流变应力与在奥氏体区轧制应力相近。

(2) 在铁素体区变形加工硬化现象明显,由于残余应变影响,在第七道次变形的累积应变是设定应变的 5.08 倍。

(3) 采用铁素体轧制工艺与常规工艺(奥氏体轧制)相比,得到的晶粒尺寸更细小。

参考文献:

- [1] Laasraoul A, Jonas J J. Recrystallization of austenite after deformation at high temperatures and strain rates-analysis and modeling[J]. Metallurgical Transactions A, 1991, 22A: 151—159.
- [2] 周纪华,管克智. 金属塑性变形阻力[M]. 北京: 机械工业出版社, 1989.
- [3] 赵 昆,王昭东,吴景辉. IF 钢铁素体区热变形后的静态软化行为[J]. 钢铁研究学报, 1999, (4): 18—21.
- [4] 徐守印,邸洪双,张久信,等. 热轧双相钢高速变形抗力[J]. 钢铁, 1991, (3): 33—37.

(上接第 55 页)

为 1.5%,分散剂与铜粉充分吸附后对润滑油流变性能影响较小。分散剂聚甘油酯通过物理吸附和化学吸附,吸附到铜微粒表面形成空间位阻效应,并且是通过极性酯基和羟基与微粒表面形成化学吸附。

参考文献:

- [1] 周静芳,张治军,王晓波. 油溶性铜纳米微粒作为液体石蜡添加剂的摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2000, 20(2): 123—126.
- [2] 马剑奇,王晓波,付兴国,等. 油溶性 Cu 纳米微粒作为 15W/40 柴油机油添加剂的摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2004, 24(2): 134—138.
- [3] 赵 斌,刘志杰. 超细铜粉的水合肼还原法制备及其稳定性研究[J]. 华东理工大学学报, 1997, 23(3): 372—376.
- [4] 王 彬,倪永全. 聚甘油的折光率与聚合度[J]. 无锡轻工大学学报, 2000, 19(3): 273—275.
- [5] Xu Q, Vasudevan T P, Somasundaran P. Stabilization of kaolinite suspensions by anionic-nonionic surfactant mixtures[J]. Disp Sci Technol, 1991, 12: 83—93.
- [6] 高 濂,孙 静,刘阳桥. 纳米粉体的分散及表面改性[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [7] Sata T, Ruch R. Stabilization of colloidal dispersion by polymer adsorption[M]. New York: Dekker, 1984.
- [8] Johnson Jr R E, Morrison Jr W H. Ceramic powder dispersion

in nonaqueous systems[J]. Advances in Ceramics, 1987, 21: 323—348.

- [9] Jan Mewis, Jan Vermant. Rheology of sterically stabilized dispersions and lattices[J]. Progress in Organic Coatings, 2000, 40: 111—117.
- [10] Jan Mewis, Jan Vermant, Ungyu Paik, et al. The effect of electrostatic repulsive forces on the stability of BaTiO₃ particles suspended in non-aqueous media[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998, 135: 77—88.
- [11] Mikeska K, Cannon W R. Non-aqueous dispersion properties of pure barium titanate for tape casting[J]. Colloid Surf, 1988, 29: 305—321.
- [12] Lee B I, Paik U. Effect of aminosilane adsorption on the rheology of silica powders in non-aqueous media[J]. Mater Sci, 1992, 27: 5692—5700.
- [13] Shen Zhi-gang, Chen Jian-feng, Zou Hai-kui, et al. Rheology of colloidal nanosized BaTiO₃ suspension with ammonium salt of polyacrylic acid as a dispersant[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2004, 244: 61—66.
- [14] Tseng W J, Chen C N. Effect of polymeric dispersant on rheological behavior of nickel-terpineol suspensions[J]. Mater Sci Eng A, 2003, 347: 145—153.
- [15] Wang Liwu, Wolfgang Sigmund, Fritz Aldinger. A novel class of dispersants for colloidal processing of Si₃N₄ in non-aqueous media[J]. Materials Letters, 1999, 40: 14—17.