

Experimental Study Neopentyl Polyol Ester of Containing Sulphur Isobutene

Zhuojun Chen, Hang Si, Baishu Li

School of Automotive and Transportation, Shenyang Ligong University, Shenyang
Email: chenzhuojun@sohu.com, 745520472@qq.com, baishuli_1207@163.com

Received: Dec. 13th, 2013; revised: Jan. 3rd, 2014; accepted: Jan. 10th, 2014

Copyright © 2014 Zhuojun Chen et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited. In accordance of the Creative Commons Attribution License all Copyrights © 2014 are reserved for Hans and the owner of the intellectual property Zhuojun Chen et al. All Copyright © 2014 are guarded by law and by Hans as a guardian.

Abstract: In order to study the new type of automobile gear oil, we use the MS-800 four ball testing machine. In Neopentyl Polyol Ester (NPE-3), we use common additives: Sulphurized isobutylene (T321), extreme pressure antiwear agent two alkyl five sulfide (RC2540), phosphorus and phosphorus star (P110). We use the method of uniform design to design the experiment, study the bearing capacity of the lubricating oil and optimally design the test results. Test results show that the plan of adding 0.6% sulfurized isobutylene, 0.8% two alkyl five sulfide, 1.6% phosphorus star in Neopentyl Polyol Ester (NPE-3) has higher carrying capacity and better cost performance.

Keywords: Lubricating Oil Formula; Uniform Design; Optimization

新戊基多元醇酯中含有硫化异丁烯的试验研究

陈卓君, 司 行, 李柏姝

沈阳理工大学汽车与交通学院, 沈阳
Email: chenzhuojun@sohu.com, 745520472@qq.com, baishuli_1207@163.com

收稿日期: 2013 年 12 月 13 日; 修回日期: 2014 年 1 月 3 日; 录用日期: 2014 年 1 月 10 日

摘 要: 为了研究新型汽车齿轮润滑油, 使用 MS-800 四球试验机, 在新戊基多元醇酯中添加常用添加剂硫化异丁烯(T321)、极压抗磨剂二烷基五硫化物(RC2540)、含磷添加剂磷之星(P110); 采用均匀设计的方法进行实验设计: 进行润滑油的承载能实验研究, 并对试验结果进行了优化设计。实验结果表明在新戊基多元醇酯中添加 0.6% 硫化异丁烯, 0.8% 二烷基五硫化物, 1.6% 亚磷之星, 该方案承载能力较高, 且有较好的性价比。

关键词: 润滑油配方; 均匀设计; 优化

1. 引言

在润滑油中, 试验表明, 硫系添加剂极压性能好于磷系添加剂, 磷系添加剂抗磨性好于硫系添加剂, 但两者单独使用都不能满足高级润滑剂综合性能要求, 而将两者复配使用可以显著改善油的挤压抗磨性能^[1]。润滑油配方的组成不仅要考虑润滑性能, 还要考虑其成本和环保的关系。均匀设计(Uniform Design)

是一种试验设计方法, 称为均匀设计或均匀设计试验法, 或空间填充设计。所有的试验设计方法本质上都是在试验的范围内给出挑选代表性点的方法, 均匀设计也不例外, 它是只考虑试验点在试验范围内均匀散布的一种试验设计方法。它由方开泰教授和数学家王元在 1978 年共同提出, 是数论方法中的“伪蒙特卡罗方法”的一个应用。本文采用均匀设计法对润滑油

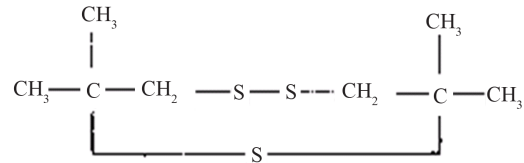
配方进行优化设计,既达到了提高实验效率,减少实验次数的目的,同时又有效地解决了润滑油配方中各因素间较强的非线性关系及多目标同时优化问题,具有一定的实用性^[2-5]。均匀设计的数学原理是数论中的一致分布理论,此方法借鉴了“近似分析中的数论方法”这一领域的研究成果,将数论和多元统计相结合,是属于伪蒙特卡罗方法的范畴。均匀设计只考虑试验点在试验范围内均匀散布,挑选试验代表点的出发点是“均匀分散”,而不考虑“整洁可比”,它可保证试验点具有均匀分布的统计特性,可使每个因素的每个水平做一次且仅做一次试验,任两个因素的试验点在平面的格子点上,每行每列有且仅有一个试验点。它着重在试验范围内考虑试验点均匀散布以求通过最少的试验来获得最多的信息,因而其试验次数比正交设计明显的减少,使均匀设计非凡适合于多因素多水平的试验和系统模型完全未知的情况。例如,当试验中有 m 个因素,每个因素有 n 个水平时,假如进行全面试验,共有 nm 种组合,正交设计是从这些组合中挑选出 n^2 个试验,而均匀设计是利用数论中的一致分布理论选取 n 个点试验,而且应用数论方法使试验点在积分范围内散布得十分均匀,并使分布点离被积函数的各种值充分接近,因此便于计算机统计建模。如某项试验影响因素有 5 个,水平数为 10 个,则全面试验次数为 10^5 次,即做十万次试验;正交设计是做 10^2 次,即做 100 次试验;而均匀设计只做 10 次,可见其优越性非常突出。均匀设计是通过一套精心设计的表来进行试验设计的,对于每一个均匀设计表都有一个使用表,可指导如何从均匀设计表中选用适当的列来安排试验。均匀设计分会还编制了一套软件《均匀设计与统计调优软件包》供试验设计和数据处理、分析使用,非常方便。均匀设计法的试验数据分析要用到回归分析方法,例如线性回归模型、二次回归模型。

2. 试验设计与优化

2.1. 试验材料

新戊基多元醇酯(Neopentyl Polyol Ester, NPE-3)的运动粘度为 25~35 (mm^2/s),是分子结构中酯基邻位为季碳原子的一类合成酯,比双酯具有更优异的热和水解稳定性。包括 NPE-3, NPE-2, 新戊基多元醇酯

具有优良的高、低温性能,闪点高,倾点低,它的粘度较低 40°C ,一般常用作 II 型航空发动机油,高温链条油,合成空气压缩机油与之环保制冷剂相容的冷冻机油的基础油,也可和聚-烯烃使橡胶收缩和对添加剂相容性不好的缺陷。用作内燃机齿轮油的基础油。NPE-2 特别适合 II 型航空发动机油, NPE-3 适合合成酯高温链条油(表 1)。T321 的结构式:

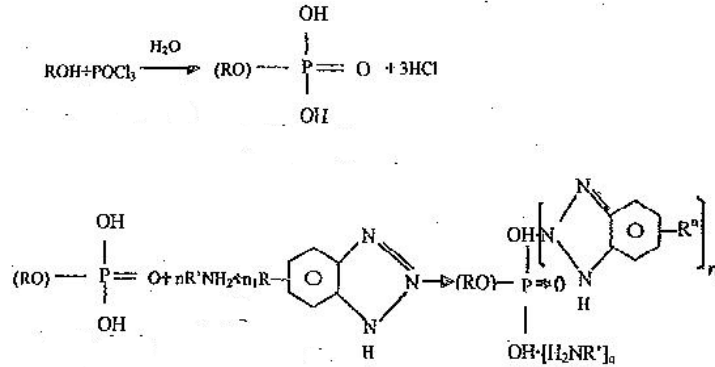


硫化异丁烯 Sulphurized isobutylene, T321 可与硫磷氮剂复配,是硫磷型工业齿轮油和 GL-4、GL-5 车辆齿轮油的主剂,也可用于金属加工用油,润滑脂等产品中。硫含量高,相对于一般的硫烯产品而言,具有更优异的极压、抗磨性能。氯含量极低,铜腐蚀性良好。在各类基础油中均具有很好的相容性。与其它极压抗磨剂具有优秀的协同效果,T321 是车辆及工业油中首选的极压抗磨剂,但 T321 有强烈的异味,人们要解决环保车辆齿轮油就要寻找其替代品或尽量减少其添加用量硫化异丁烯(T321)理化性能见表 2。T321 的结构式:

二烷基五硫化物,代号为 RC2540。产品为浅棕色透明液体,可非常好的取代元素硫对基础油硫化得到的硫化油。另外其活性硫含量随着温度上升而增加(可达 38%),结果是温度略有上升,就有显著的极压作用,极压性能进一步提高。含磷类的极压剂主要有磷之星 P120 和亚磷之星 P110。磷之星 P120,具有极好的极压抗磨性能,主要用于重负荷工业齿轮油。磷之星 P120 是由低碳醇与三氯氧磷反应制的烷基磷酸盐,再与有机胺与磷酸酯反应生成。因有机胺的烷基基团小极压性能高,已生成物理吸附膜和化学反应膜,从而提高其承载能力。磷之星 P120 的理化性能见表 3。亚磷之星 P110 是由亚磷酸酯与甲醛反应的生成物,加上 P_2O_5 生成烷基磷酸酯,胺与磷酸再与有机胺反应生成亚磷之星,其反应式如: 硫磷酸含氮衍生物(T305),油溶性好,具有优良的极压抗磨性能、抗氧及抗腐性能以及较好的热稳定性。主要用于配置重负荷车辆齿轮油,也可用于重负荷和中负荷工业齿轮油。

Table 1. The biodegradable physical and chemical properties of Neopentyl Polyol Ester, NPE-3
表 1. 新戊基多元醇酯的理化及生物降解性能

外观	粘度(mm ² /S) 40℃	100℃	粘度指数	生物降解性%	倾点(℃)	闪点(开口, ℃)
淡黄色油状透明液体	25~35	5.5~6.5	≤130	90	-10	>270



式中 $n=0.5-1.0$, $n_1=0.1-1.0$
 R, R', R'' 为 C_1-C_{12} 的烷基

Table 2. The physical and chemical properties of sulphurized isobutylene (T321)
表 2. 硫化异丁烯(T321)理化性能

项目	外观	硫含量 wt%	氯含量 % wt%	粘度 mm ² /s (100℃)	水份%	铜片腐蚀 (121℃ 3h)级	闪点 ℃ 测试方法	密度 Kg/m ³ (20℃)
质量指标	桔黄色或琥珀色透明油状液体	40~46	≤0.40	5.5~8	≤0.03	≤3	≥100	1100~1200

Table 3. The physical and chemical properties of star of phosphorus (P120)
表 3. 磷之星(P120)的理化性能

项目	外观	硫含量 wt%	磷含量 wt%≥	粘度 mm ² /s (100℃)	氮含量%≥	密度 Kg/m ³ (20℃)
质量指标	桔黄色油状液体	40~46	7	338	3.2	0.93

2.2. 试验设计

本文利用四球试验机测试油样：最大无卡咬负荷(Pb)、常磨磨斑直径(WSD)和烧结负荷(Pd)。试验使用厦门试验机厂生产的 SM-800 四球试验机。根据四球试验标准 GB/T 3142-82。钢球为上海钢球厂生产，直径 12.7 mm，材料为 GCr15。长磨时间为 20 min，负荷为 294 N。选用新戊基多元醇酯作为基础油；T321、RC2540、P110 为添加剂。对 T321、RC2540、P110 在基础油中质量分数这 3 个因素和 Pb、Pd、WSD 三个目标进行考查，每个因素取 7 个水平。由于考察因素的范围实验安排如表 1 所示。其中添加剂 X_1 (A)、 X_2 (B)、 X_3 (C)%。按上述方案进行实验，结果见表 4。由于考察范围较广，水平较多，故采用均匀设计，对

于 3 因素 7 水平，可用 $U_7(7^3)$ 安排 7 次实验即可。

2.3. 配方优化

2.3.1. 根据实验结果建立回归方程

$$Y_1 = 0.194077 - 0.260806 \times X_1 - 0.093674 \times X_2 + 0.019217 \times X_3 + 0.25704 \times X_2 X_3 - 0.099826 \times X_3^2$$

$$Y_2 = 0.083025 + 0.12395 \times X_2 - 0.0733718 \times X_3 - 0.448179 \times X_1^2 + 0.58981 \times X_3^2$$

$$Y_3 = 0.1515155 + 142624 \times X_2 - 18.028 \times X_3 + 35.5176 \times X_1 X_2 - 13.4719 \times X_2 X_3 - 236.443 X_3^2$$

图 1 回归方程拟和对对比图，从图 1(a)图 1(b)Pb 和 Pd 回归方程拟和较好，图(c) Y_3 WSD6 点回归方程拟

Table 4. Uniform design test results
表 4. 均匀设计试验结果

因素水平数	X1(A) T321%	X2 (B) RC2540%	X3 (C) P110%	Y1 Pb(N)	Y2 Pd(N)	Y3 WSD/(mm)
1	0.6	1.6	0.8	2058	6076	0.31
2	1.2	3.2	2.4	1746	7840	0.34
3	1.8	4.8	0.8	1500	6076	0.51
4	2.4	0.8	2.0	2156	6076	0.33
5	3.0	2.4	0.4	1117	6076	0.39
6	3.6	4.0	1.6	1500	4900	0.48
7	4.2	5.6	2.8	1500	7840	0.44

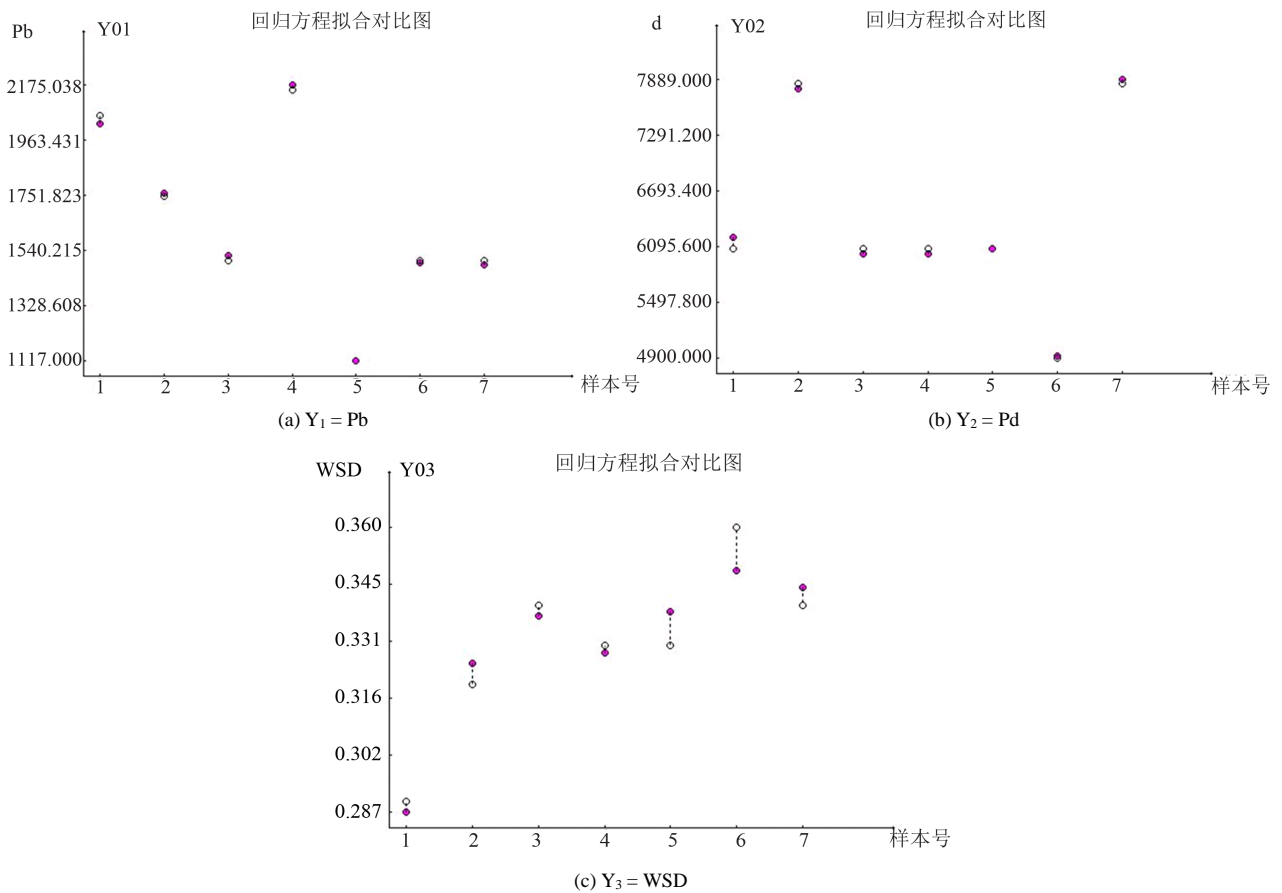


Figure 1. The regression equation and contrast figure
图 1. 回归方程拟和对对比图

和误差有一些误差，其他拟合较好。

由方程 $Y_1 = 0.194077 - 0.260806 \times X_1 - 0.093674 \times X_2 + 0.019217 \times X_3 + 0.25704 \times X_2 X_3 - 0.099826 \times X_3^2$ 和等线图 2 可知, X_1 (T321)和 X_2 (RC250)对 Y_1 (Pb)的影响较大。且负相关, 两者取较小值时, 可获得较大的 Pb 和 Pd 值, 同时会降低成本。由方程

$$Y_2 = 0.083025 + 0.12395 \times X_2 - 0.0733718 \times X_3 - 0.448179 \times X_1^2 + 0.58981 \times X_3^2$$

可知, X_2 (RC2540)和 X_3 (P110)对 Y_2 (Pd)的影响较大。特别是当 X_3 增加时, 可获得较大的 Pd 值, 但 X_3 含量的增大, 会导致气味增大, 不利于环保。因此 X_3 一般取值不宜过高, 当 $X_3 = 0.8\%$ 时的等值线如图 2 所示。

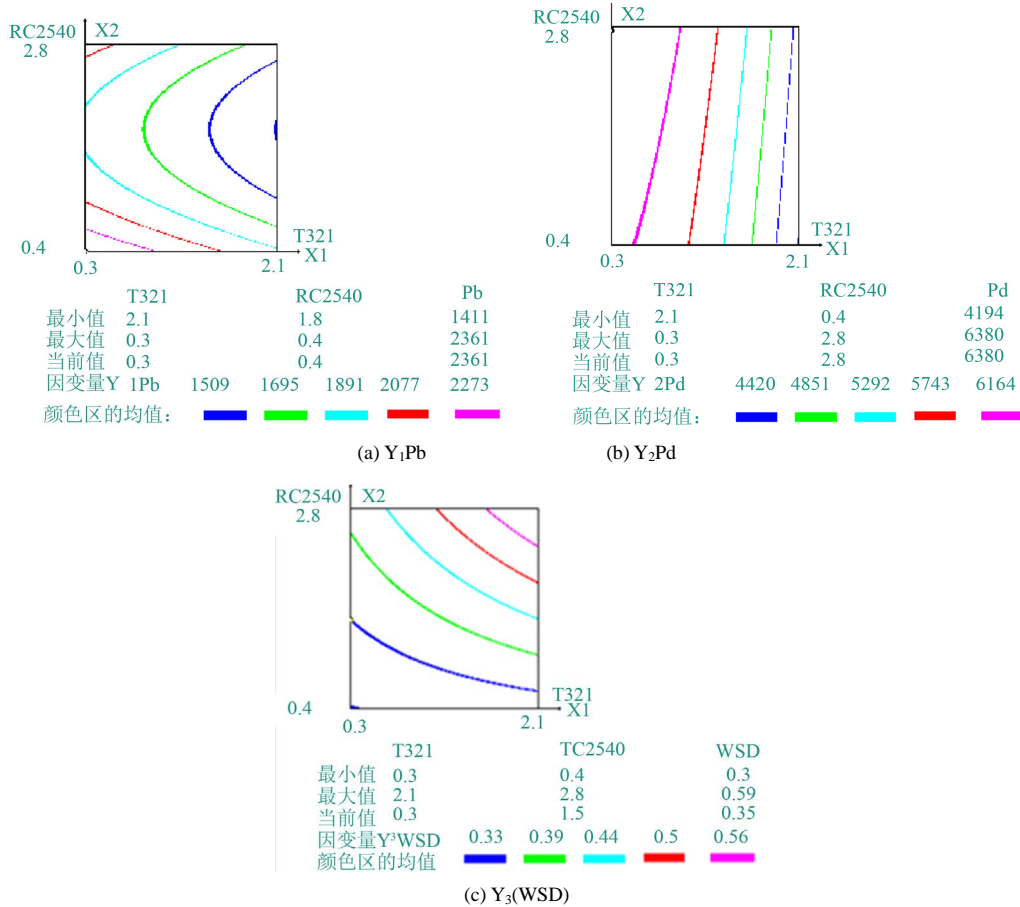


Figure 2. Card bit load Pb, sintering load Pd, the grinding crack diameter WSD
图 2. 卡咬负荷 Pb, 烧结负荷 Pd, 磨痕直径 WSD

由方程

$$Y_3 = 0.1515155 + 142624 \times X_2 - 18.028 \times X_3 + 35.5176 \times X_1 X_2 - 13.4719 \times X_2 X_3 - 236.443 X_3^2$$

可知, X_1 (T321)和 X_3 (P110) X_2 (RC250)和 X_3 (P110)对 Y_3 (WSD)的影响较大。特别是当 $X_3 = 0.8\%$ 时的等值线如图 2(c)所示。为获得较小的 Y_3 值, 应减少 X_1 和 X_2 的值。

2.3.2. 试验结果预测和验证

用上述得到的方程进行预测, 结果如表 5 所示。表 5 的预测结果表明, 序号为 2 的预测 $X_1 = 0.6\%$, $X_2 = 0.8\%$, $X_3 = 1.6\%$, 结果较为理想 $Y_1 = 2381N$, $Y_2 = 6096N$, $Y_3 = 0.3 \text{ mm}$ 。

表 5 为配方复证实验结果。从表 5 中可以看出 $X_1 = 0.6\%$, $X_1 = 0.8\%$, $X_2 = 0.8\%$ Y_1 , Y_2 均有较大值, Y_1 为 2000N, Y_2 为 6000N, Y_3 为较小值 0.30~0.32 mm。

对配方进行复证实验结果表明, 该方法与其它寻优方法比较具有快速收敛的特点, 结果较令人满意。

3. 结论

1) 采用 U^7 表进行 7 个水平的三个因素的均匀设计, 利用其实验结果优化了润滑油配方, 达到了提高实验效率, 减少实验次数的目的, 复试结果令人满意。

2) 由于 X_1 和 X_2 对 Y_1 (Pb) Y_2 (Pd)的影响较大, 且负相关, 两者取较小值时, 可获得较大的 Pb 值, 特别是当 $X_3 = 0.8\%$ 为获得较小的 Y_3 值, 应减少 X_1 和 X_2 的值。当 $X_1 = 0.6\%$, $X_2 = 0.8\%$ $X_3 = 1.6\%$, Y_1 为 2156 N, Y_2 为 6076 N, Y_3 为较小值 0.3 mm, 即可同时会降低成本。

项目基金

国家自然科学基金(51224502), 辽宁省科学事业公益研究基金(GY2011001003)。

Table 5. The predict and verify for add the T321, RC2540, P110 formula of NPE-3
表 5. 新戊基多元醇酯中添加 T321、RC2540、P110 配方预测和验证

样本号	X ₁ (A) T321(g)	X ₂ (B) RC2540(g)	X ₃ (C) P110(g)	Y ₁ Pb(N)	Y ₂ Pd(N)	Y ₃ WSD(mm)
1	0.6	1.4	1.6	2165/1960	6076/6076	0.31/0.32
2	0.6	0.8	1.6	2381/2156	6096/6076	0.3/0.30
3	0.6	1.2	1.6	2166/2058	6135/6076	0.32/0.31

参考文献 (References)

- [1] 夏延秋, 张剑, 刘维民, 薛群基 (2000) 润滑油在齿轮摩擦学设计中的作用. *沈阳工业大学学报*, **5**, 363-366.
- [2] 张蓉等 (1994) 均匀设计及其在药学中的应用. *第三军医大学学报*, **8**, 297-305.
- [3] 周梅等 (2004) 均匀设计在树脂混凝土配比优化中的应用.

- 应用基础与工程科学学报*, **3**, 273-278.
- [4] 李洪运 (2006) 奥美拉唑合成工艺研究. *哈尔滨商业大学学报*, **3**, 82-86.
- [5] 彭拓华, 赵子凤 (2006) 洋金花有效成分的微波提取最佳工艺考察. *广州中医药大学学报*, **3**, 265-267.