

Leszek MARGIELEWSKI*, Stanisław PŁAZA*

WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE I TRIBOLOGICZNE POCHODNYCH O,O-DIESTRÓW KWASU DITIOFOSFOROWEGO

PHYSICO-CHEMICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF DITHIOPHOSPHORIC O,O-DIESTERS

Słowa kluczowe:

pochodne dialkilo(arylo) ditiofosforowego kwasu, synteza, właściwości fizykochemiczne, tarcie, zużycie, tribochemia

Key-words:

Dialkyl(aryl)dithiophosphoric acid derivatives, synthesis, physicochemical properties, friction, wear, tribochemistry

Streszczenie

Artykuł zawiera informacje o syntezach, właściwościach fizykochemicznych oraz tribologicznych pochodnych kwasu ditiofosforowego. Omówione są ich rozkłady termiczne, hydrolityczne i utleniające, adsorpcja na

* Katedra Technologii Chemicznej i Ochrony Środowiska, Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego, ul. Narutowicza 68, 90-136 Łódź.

powierzchniach ciał stałych, reakcje tribochemiczne i ich działania w procesie tarcia metali i materiałów ceramicznych. Przedstawione są przykłady badań nad rozwiązaniem problemu zatruwania katalizatorów spalin.

WPROWADZENIE

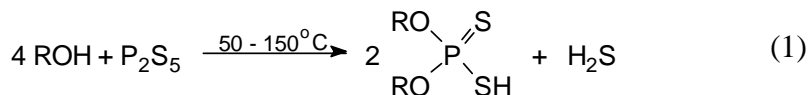
Zastosowanie wielofunkcyjnych dialkilo(arylo)ditiiofosforanów cynku (ZDTP) w smarowaniu, głównie silników datuje się od końca lat trzydziestych ubiegłego wieku. Były i są one najdoskonalszymi wśród wynalezionych i stosowanych dodatków uszlachetniających środki smarowe. Są one najintensywniej badane spośród dodatków uszlachetniających środki smarowe i niezastąpione w działaniu przeciwzużyciowym, -zatarciowym -tarciovym, -korozyjnym i -utleniającym. W początkach lat pięćdziesiątych okazało się, że tlenki fosforu i siarki, tlenek i siarczek cynku oraz lotne produkty rozpadu ZDTP zawierające fosfor powstające w procesie eksploatacji silnika bardzo obniżają czas pracy katalizatorów [L. 1–3]. Liczne poszukiwania zamiennika ZDTP zakończyły się tylko częściowymi sukcesami. Stosowano obniżenia stężenia ZDTP w oleju silnikowym [L. 4]. Dodawane są inne związki o niższej lotności lub działające z innymi dodatkami wykazującymi efekt synergistyczny w działaniach uszlachetniających oleje smarowe. Otrzymywano i badano dodatki tiofosforowe niezawierające cynku, mniej fosforu o zwiększonych trwałościach termicznych oraz fluorowe ZDTP [L. 5–9]. Bezpopiołowe pochodne polialkoksy glikolowych kwasów ditiiofosforowych wykazują bardzo dobre właściwości AW/EP [L. 10–14]. ZDTP tworzy w procesie tarcia relatywnie grube warstwy graniczne (100–300 nm) poli-fosforanów, obecność cynku pomaga w ich powstawaniu [L. 15–17]. Duża grubość tej warstwy powoduje duży wzrost tarcia zarówno w tarcu granicznym [L. 17], jak i w mieszanym [L. 18–19] skutkujący zwiększonym zużyciem paliwa w silniku. Stąd też poszukiwania bezfosforowych modyfikatorów tarcia [L. 20–21].

W niniejszym artykule przedstawione są syntezy, wybrane właściwości fizykochemiczne i tribologiczne pochodnych O,O-diestrów kwasu ditiiofosforowego.

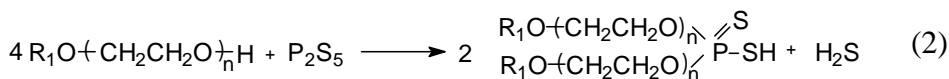
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Syntezy O,O-diestrów kwasu ditiofosforowego i jego pochodnych

Syntezy O,O-diestrów kwasu ditiofosforowego przedstawione są reakcjami P_2S_5 z alkoholami i fenolami (reakcja 1), polietoksyłowanych alkoholi i fenoli (reakcja 2) oraz polialkoksy glikoli (reakcja 3), zgodnie z równaniami:

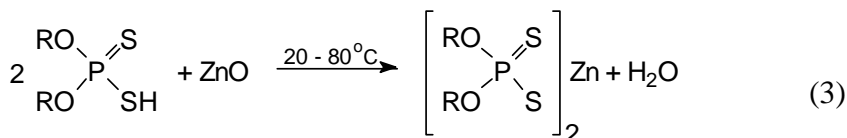


gdzie: R = alkile (2-12 i więcej atomów węgla) i alkiloaryl

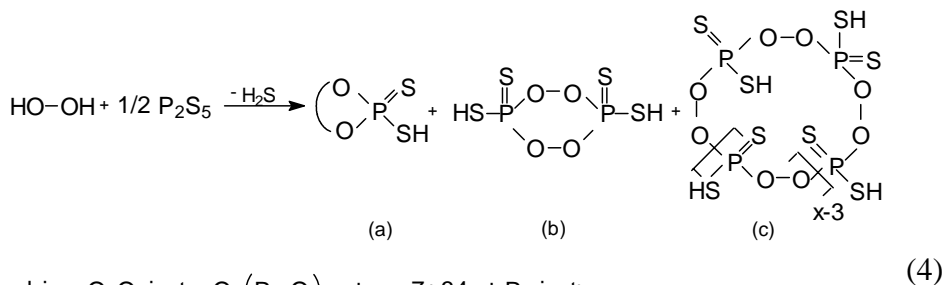


gdzie R_1 : dodecyl, nonylofenyl.

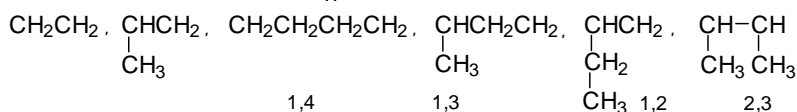
Dialkilo(arylo)ditiofosforan cynku (ZDTP) i dialkilo(arylo)-etoxyditiofosforan cynku (ZDETP) powstają w reakcji odpowiednich O,O-diestrów kwasu ditiofosforowego z tlenkiem cynku wg reakcji:



W ostatniej reakcji powstają mieszaniny cykliczne monomeru (a), dimeru (b) i oligomerów (c) O,O-diestru kwasu ditiofosforowego.

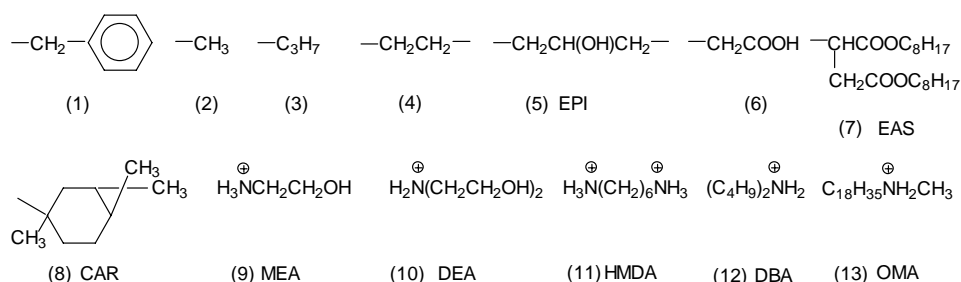


gdzie: O-O jest $-O-(R_2-O)_n$ i $n = 7-34$ i R_2 jest:



x jest stopniem oligomeryzacji i $x = 3-10$

O,O,S-triestry polialkoksy glikoli kwasu ditiofosforowego (PAOTP) powstają w reakcji O,O-diestrów polialkoksy glikoli kwasu ditiofosforowego z nienasyconymi wiązaniami węglowodorów lub ich soli sodowych z organicznymi halogenkami. Sole amoniowe otrzymywano w reakcji O,O-diestrów polialkoksy glikoli kwasu ditiofosforowego z aminami. Otrzymano pochodne o podanych niżej grupach S-estrowych i kationach amoniowych;



ROZKŁAD TERMICZNY POCHODNYCH O,O-DIESTRÓW KWASU DITIOFOSFOROWEGO

W badaniach termicznego rozkładu ZDTP ustalano, że:

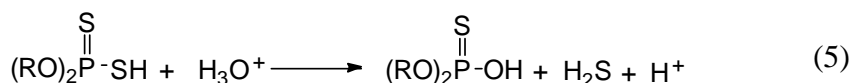
- temperatura rozkładu zależy od rodzaju oleju bazowego oraz obecności innych dodatków,
- szybkość rozkładu termicznego maleje w szeregu: drugorzędowe > pierwszorzędowe > aryłowe,
- trwałość termiczna zależy od rodzaju grupy alkilowej i wielkości jonu metalu,
- temperatura początku rozkładu pochodnych pierwszorzędowych wzrasta wraz ze wzrostem długości łańcuchów alkilowych; Nie ma to natomiast znaczenia w przypadku pochodnych drugorzędowych.

Sole cynkowe dialkilo(arylo)etoksy-ditiofosforanów i O,O,S-triestry polialkoksy glikoli kwasu ditiofosforowego rozkładają się w wyższych temperaturach w porównaniu z ZDTP. Organiczne tiofosforany są związkami silnie alkilującymi i wykazującymi łatwość wewnątrzcząsteczkowej zamiany atomów siarki i tlenu. Termiczny rozkład jest silnie determinowany przez te właściwości, prowadzi do alkenów i powstawania bardzo dużej ilości siarkowodoru, tioli, dialkilowych; monosulfidu, disulfidu również trisulfidu oraz następujących tiofosforanów: $(\text{RS})_3\text{PS}$, $(\text{RS})_3\text{P}$,

(RS)₃PO, (RO)₂PSSH, (RO)₂(RS)PS, (RS)₂PSOH, (RO)(RS)₂PS oraz białego osadu polifosforanu cynku. Z przeglądu prac termicznego rozkładu ZDTP widać, że jego mechanizm jest wolnorodnikowy lub jonowy, zależnie od warunków z różnymi stopniami ich udziałów. Dialki(arylo)etoksyditiiofosforan cynku (ZDETP) i O,O,S-triestry polialkoksylglikoli kwasu ditiofosforowego (PAOTP) rozkładają się powyżej 250°C. W przypadku PAOTP najpierw zachodzi wewnątrzcząsteczkowa izomerizacja atomów tlenu i siarki (250°C), w wyższych temperaturach (około 270°C) powstają tiole, sulfidy dialkilowe i ditlenek siarki. Nie badano produktów rozkładu ZDETP.

HYDROLIZA DIALKILODITIOFOSFORANÓW METALI

W warunkach pracy silnika i jego smarowania w oleju silnikowym obecna jest woda, która powstaje głównie ze spalania paliwa i z powietrza atmosferycznego podczas intensywnego mieszania oleju silnikowego w czasie pracy silnika. W znacznie mniejszym stopniu woda powstaje z utleniania kwasu ditiofosforowego przez wodoronadtlenki, jak również z reakcji tworzenia polifosforanów i rozkładu R₁OOH przez kwasy. ZDTP hydrolizuje poprzez kwasu tiofosforowego do kwasu fosforowego, dwie cząsteczki kwasu tiofosforowego reagują z utworzeniem polifosforanów i wody. W procesie hydrolizy dodatku powstaje siarkowodór według reakcji:

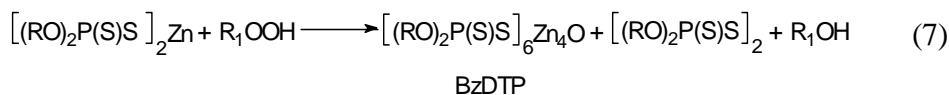
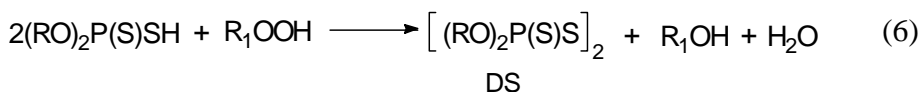


O,O,O-triester kwasu tiofosforowego, powstający z rozkładu utleniającego DTP, hydrolizuje z wydzieleniem H₂S, natomiast ester kwasu fosforowego rozkłada się do kwasu fosforowego. ZDETP są mniej odporne na hydrolizę niż ZDTP. Nie badano hydrolizy ZDETP i PAOTP.

ROZKŁAD UTLENIAJĄCY DIALKILODITIOFOSFORANÓW CYNKU

Węglowodory bazy olejowej są utleniane w warunkach smarowania głównie do wodoronadtlenków (R₁OOH) i wolnych rodników nadtlenkowych (R₁OO·), z których powstają potem ketony, aldehydy, kwasy

organiczne, alkohole i woda. ZDTP jako inhibitor utleniania węglowodórów reaguje z pierwszym, hamując tworzenie się źródła wolnych rodników, a z $R_1OO\cdot$, zatrzymując łańcuchową reakcję utleniania węglowodórów. Obszerne wyniki tych badań dają obraz przebiegu bardzo wielu złożonych reakcji, często jednoznacznie niepotwierdzonych. Utworzony w reakcji rozkładu ZDTP O,O-diester kwasu ditiofosforowego jest głównym produktem reagującym z R_1OOH , produktami rozkładu były disulfid (DS) i sól zasadowa ZDTP (BzDTP) oraz trisulfid, tetrasulfid i monotiofosforan cynku.



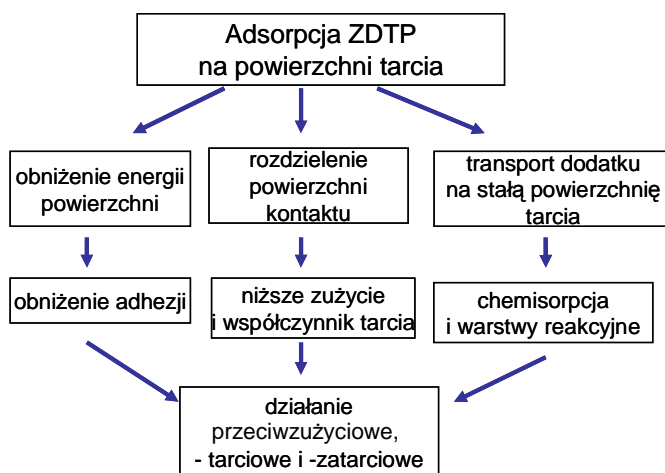
Podczas pracy silnika antyutleniające działanie ZDTP i jego produktów degradacji w oleju silnikowym jest wielorakie:

- ZDTP tworzy bardziej aktywne antyutleniacze;
- ZDTP jest zmiataczem wolnych rodników nadtlenkowych, R_1OOH reagują dalej z dodatkiem dając nowe pochodne, bardziej aktywnie je rozkładające;
- DS nie inhibituje procesu utlenienia, sól zasadowa ZDTP również nie inhibituje procesu utleniania, ale reaguje z R_1OOH tworząc nowe pochodne o własnościach antyutleniających;
- kwas monotiofosforowy inhibituje utlenianie, powstają bardziej aktywne antyutleniacze;
- kwas karboksylowy również przyspiesza tworzenie silnych antyutleniaczy i to z większą wydajnością niż R_1OOH .

Autorzy omawianych badań formułowali różne schematy rozkładu termicznego i hydrolizy dodatku oraz mechanizmów działania antyutleniającego ZDTP. Mogło to wynikać z różnic w warunkach prowadzenia badań. W warunkach tarcia granicznego ZDTP ulegają bardzo złożonym procesom rozkładu: termicznego, hydrolitycznego i utleniającego. Nie badano rozkładów utleniających ZDETP i PAOTP.

ADSORPCJA POCHODNYCH O,O-DIESTRÓW KWASU DITIOFOSFOROWEGO

Pierwszym etapem procesu tworzenia warstwy powierzchniowej w procesie tarcia jest adsorpcja fizyczna, drugim jest powstawanie warstw chemisorpcyjnych i reakcyjnych. Rola adsorpcji w tarciu jest przedstawiona na poniższym schemacie (**Rys. 1**) Z powodu asymetrycznej budowy, cząsteczki ZDTP w niepolarnych rozpuszczalnikach dążą do utworzenia struktury charakteryzującej się minimum energetycznym, co przejawia się występowaniem agregatów, zależnie od polarności rozpuszczalnika i stężenia dodatku; monomerowych, dimerowych aż do tetramerowych. Wydłużanie łańcucha alkilowego stabilizuje większe agregaty. W agregatach tych centrum hydrofilowe jest zorientowane w sposób zapewniający jak najlepsze wyizolowanie go od otaczających dodatków cząsteczek rozpuszczalników.

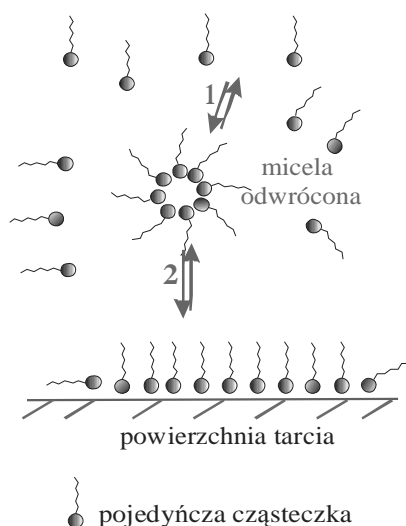


Rys. 1. Rola adsorpcji w procesie tarcia

Fig. 1. The role of adsorption in friction process

ZDETP i PAOTP w roztworach zarówno niepolarnych i polarnych rozpuszczalników występują ich agregaty-micelle. **Rysunek 2** pokazuje układ roztwór micelle odwrócone dodatków (również ZDTP) – powierzchnia ciała stałego. Cząsteczki dodatku w roztworze są w równowadze micela–pojedyncza cząsteczka. Pojedyncze cząsteczki dyfundują do powierzchni, oddziaływanie powierzchnia–centrum hydrofilowe micel prowadzi do powstawania warstwy adsorpcyjnej. Najbardziej

prawdopodobna jest adsorpcja fizyczna poprzez wolne pary elektronowe atomów siarki i tlenu. Adsorpcja ZDTP na powierzchni tarcia jest pierwszym etapem tworzenia granicznej warstwy przeciwwzyciowej, a następnie warstw chemisorpcyjnej i reakcyjnej. Wielkość adsorpcji i siła wiązania dodatku z powierzchnią determinuje jej trwałość i efektywność działania.



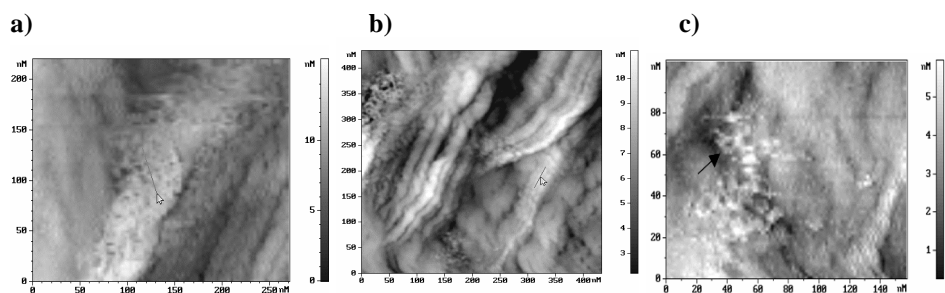
Rys. 2. Agregacja cząsteczek dodatków (1), adsorpcja cząsteczek dodatku na powierzchni tarcia (2)

Fig. 2. Molecules additive aggregation (1), adsorption of additive molecules on friction surface

Adsorpcja ZDTP na proszkach żelaza i tlenku żelaza w temperaturach do 50°C jest odwracalna. Powyżej tej temperatury zachodzi chemisorpcja z utworzeniem soli zasadowej ZDTP w roztworze, a na powierzchni siarczku żelaza. Izotermi adsorpcji na obu proszkach są typu S. Przy bardzo niskich stężeniach dodatku w roztworze na powierzchni adsorbują się cząsteczki dodatku zorientowane równolegle do powierzchni. Ze wzrostem stężenia ZDTP następuje przeorientowanie cząsteczek dodatku do ułożenia pionowego, z dalszym wzrostem stężenia adsorbentu na pionowo zorientowanej warstwie dodatku powstaje druga pionowa warstwa dimeru. Gdy mamy do czynienia z adsorpcją ZDTP na materiałach ceramicznych: węgliku krzemu (SiC) lub tlenku cyrkonu (ZrO₂) występuje jedno plateau. Zaadsorbowane na powierzchni ciała stałego cząsteczki dodatku mają istotny wpływ na strukturę warstwy

przypowierzchniowej, która jest decydującą przy przenoszeniu obciążeń w warunkach tarcia. Pochodne krótkołańcuchowe (C_3 i C_4) ułożone horyzontalnie do powierzchni nie oddziałują z cząsteczkami rozpuszczalnika. Pochodne długołańcuchowe, dzięki większej gęstości upakowania, silnej deformacji łańcuchów alifatycznych w kierunku roztworu, powstaniu silnych sił kohezyjnych pomiędzy cząsteczkami rozpuszczalnika a zdeformowanymi łańcuchami węglowodorowymi tworzą trwałe zorganizowane warstwy. Przejawia się to ich dobrą charakterystyką tribologiczną.

ZDETP i PAOTP, zależnie od ich stężenia i struktury cząsteczkowej oraz czasu adsorpcji tworzą na powierzchni; mono- i di-warstwy i admi-cele prętowe i kuliste (**Rys. 3**).



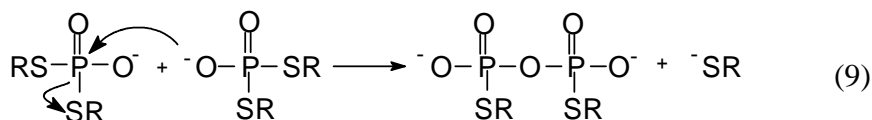
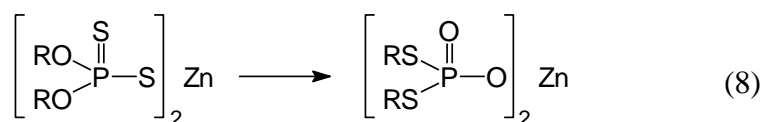
Rys. 3. Obrazy STM cząsteczek O,O,bis-S-2-hydroxypropyl(5)triestrów polietoksy 1500 kwasu ditioniofosforowego kwasu zaadsorbowanego z roztworu estrowego na powierzchni stali, stężenie dodatku- $0,02 \text{ mM/dm}^3$, po a) 10 min, b) 1 h i c) 1h

Fig. 3. STM images of bis-S-2-hydroxypropyl (5) triester of PEG1500 dithiophosphoric acid molecules, adsorbed from ester solution on steel surface, additive concentration 0.02 mM/dm^3 , after a) 10 min, b) and c) 1h

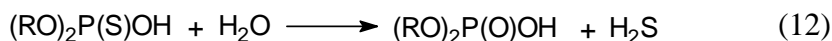
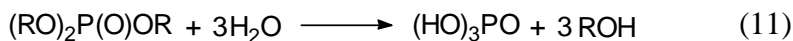
Pojedyncze cząsteczki dodatku widziane na każdym obrazie mają strukturę pierścieniową o wymiarach 4–20 nm i są ze sobą połączone. Po dziesięciu minutach adsorpcji powierzchnia stali nie jest w pełni pokryta przez dodatek (a). Wydłużenie czasu adsorpcji do 1 godziny powoduje pełne pokrycie powierzchni stali dużymi micelami prętowymi i globularnymi (b, c).

POWSTAWANIE WARSTW POLIFOSFORANOWYCH Z DIALKILO(ARYLO)DITIOFOSFORANÓW CYNKU

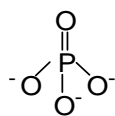
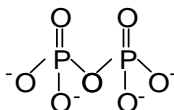
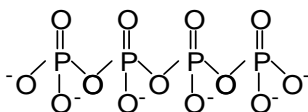
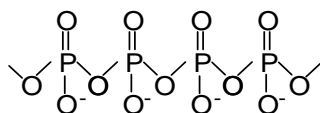
Z utworzonej warstwy adsorpcyjnej i termo-utleniających przemian dodatków powstają warstwy polifosforanowych decydujące skuteczności dodatków. ZDTP ulega wewnątrzcząsteczkowej izomeryzacji wg reakcji:



Obie formy soli cynkowej ulegają zarówno utlenieniu w roztworze i na powierzchni tarcia tlenem i wodoronadtlenkami węglowodorów, jak również rozkładowi termicznemu. Wszystkie omówione mechanizmy rozkładu ZDTP, a szczególnie rozkład utleniający, prowadzą do powstawania prekursorów warstw fosforanowych. Do nich należą głównie kwasy tionowe i ditiofosforowe; $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{OH}$, $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{SH}$ i O,O,O-triester kwasu monotiofosforowego $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{OR}$. Wymienione związki ulegają dalej reakcjom izomeryzacji i hydrolizy:



W wyniku wielorakich przemian chemicznych ZDTP powstają fosforany i polifosforany:

ortofosforan, PO_4^{3-} pirofosforan, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ polifosforan, $\text{O}(\text{PO}_3)_n^{(n+2)-}$ metafosforan cykliczny, $(\text{PO}_3)_n^n$

Warstwa polifosforanu jest uboższa w siarkę, więcej jest tlenu w porównaniu z jego udziałem w cząsteczce dodatku. Rola cynku w tworzeniu warstw AW jest niezbędna w tworzeniu polifosforanów. Polifosforany z warstw otrzymanych z soli obojętnych są większe niż z soli zasadowych. Tribowarstwa ma strukturę lamelarną, jej część powierzchniowa to cynkowe polifosforany długołańcuchowe, a reszta składa się z krótkołańcuchowych polifosforanów żelaza z wtrąconymi cząstkami tlenku żelaza. Fosfor i siarka w warstwach otrzymanych zarówno z soli obojętnej jak i zasadowej występują w tych samych związkach (są to nieorganiczne sulfidy i polifosforany). Warstwy otrzymane z pochodnej arylovej ZDTP składają się z polifosforanów długołańcuchowych w całej warstwie oraz z niezmienionego ZDTP. Wydłużenie czasu tarcia prowadzi do znacznego powiększenia grubości warstwy długołańcuchowych polifosforanów na powierzchni tarcia. Przy niższych stężeniach ZDTP w oleju powstają tylko krótkołańcuchowe polifosforany i siarczki. Przy wyższych stężeniach ZDTP w oleju wykrywane są na powierzchni tarcia większe ilości ZDTP. Wzrost temperatury i obciążenia powodują wzrost grubości warstwy o większej zawartości polifosforanów krótkołańcuchowych o niższej efektywności AW. Przy wysokiej temperaturze wykrywane są siarczany. W warunkach łagodnego tarcia skuteczność AW ZDTP zależy od wła-

ściwości reologicznych warstwy polifosforanu cynku. W trudniejszych warunkach tarcia polifosforan cynku reaguje z cząstkami tlenku żelaza, powstaje polifosforan cynkowo-żelazowy, o krótszym łańcuchu, co obniża działanie ściernie tlenku żelaza. W bardzo trudnych warunkach tarcia w wyniku niszczenia warstwy polifosforanowej odsłaniana jest czysta powierzchnia metalu, która reaguje z siarkowymi produktami rozkładu ZDTP do siarczku żelaza. Siarczek żelaza zapobiega zużyciu adhezyjnemu.

WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE POCHODNYCH O,O-DIESTRÓW KWASU DITIOFOSFOROWEGO

Właściwości AW ZDTP zależą od podstawników alkilowych i rodzaju kationu metalu i dość dobrze korelują z ich termiczną stabilnością. ZDTP otrzymane z alkoholi drugorzędowych (niezależnie od długości łańcucha) mają niską stabilność termiczną i wykazują niskie zużycie. ZDTP otrzymane z alkoholi pierwszorzędowych wykazują wyższą odporność termiczną, w miarę zwiększania się łańcucha węglowodorowego występuje jednak pogorszenie właściwości AW. Rodzaj powierzchni tarcia ma istotny wpływ na efektywność działania AW/EP.

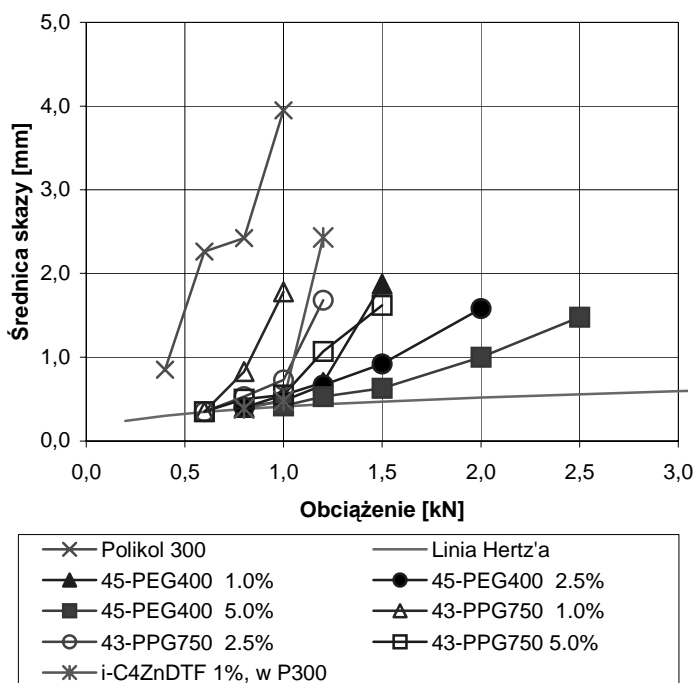
Badania wykazały też, że:

- w warunkach tarcia mieszanego własności AW zależą nie tylko od utworzonej na powierzchni tarcia warstwy adsorpcyjnej, ale również od powstałej warstwy reakcyjnej;
- przy przejściu od tarcia mieszanego do granicznego następuje zasadnicza zmiana w tworzeniu warstwy AW; ze wzrostem obciążenia warstwy reakcyjne powstają w wyniku reakcji produktów rozkładu dodatków z powierzchnią tarcia;
- działanie AW jest wynikiem utworzenia na powierzchni tarcia oligomerycznych warstw polifosforanowych, siarczku oraz tlenków metalu;
- wyższe wartości EP obserwowane w przypadku pochodnych niklu i antymonu są wynikiem większej zawartości udziału siarczków w warstwie reakcyjnej.

Warstwy AW otrzymywane przy zastosowaniu alkilowych i arylo- wych pochodnych ZDTP wykazują różnice właściwości nanomechanicznych, badanych za pomocą AFM i STM. Znacznie większe moduły sprężystości wykazują warstwy graniczne otrzymane z pochodnej alkilowej

niż z arylowej. ZDTP są bardzo efektywnymi dodatkami AW, lecz w niektórych ich zastosowaniach w tarciu mieszanym powodują jednak wzrost współczynnika tarcia [L. 17–19]. Spowodowane jest to zmniejszeniem się udziału oleju w grubości warstwy EHD w porównaniu z grubości warstwy EHD oleju bez dodatku lub wzrostem grubości polifosforanowej warstwy granicznej.

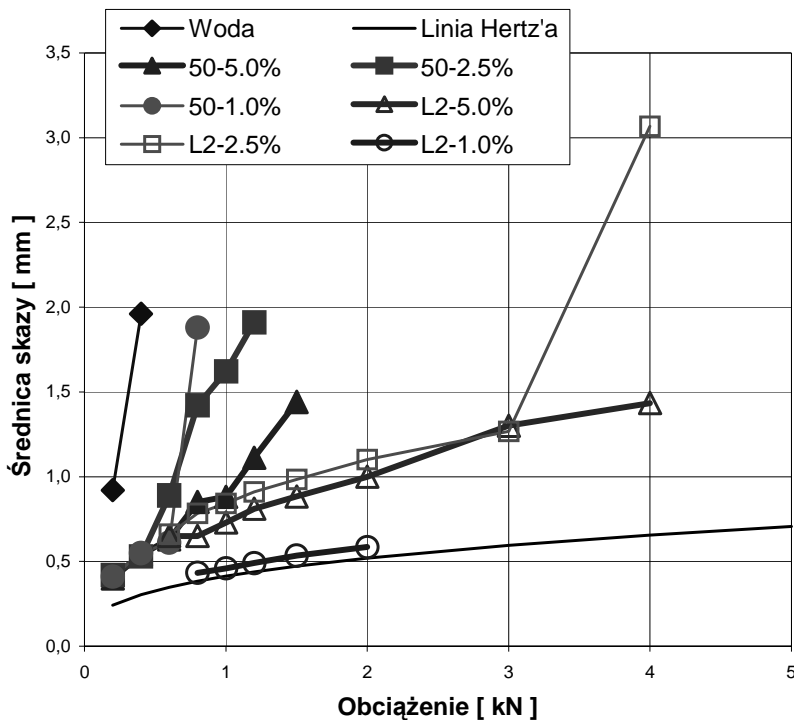
ZDETP i PAOTP są bardzo dobrymi dodatkami AW/EP. S-metylkarboksyłowego kwasu PAOTP polietoksy- i propoksyłowych w roztworze polietoksy (przy stężeniach 2,5 i 5,0%) glikolu 300 wykazuje bardzo dobre właściwości AW i EP przy znacznie niższym stężeniu fosforu (od 2 do 6 mniejsze) w porównaniu z i-C4ZDTP (Rys. 4).



Rys. 4. Wpływ obciążenia i stężenia polikolowego 300 roztworów O,O,metylkarboksyłowego kwasu (6) S-triestrów polipropoksy glikolu 750(43) i polietoksy glikolu 400(45) kwasu ditiofosforowego w polikolu 300, na średnice zużycia wytarcia

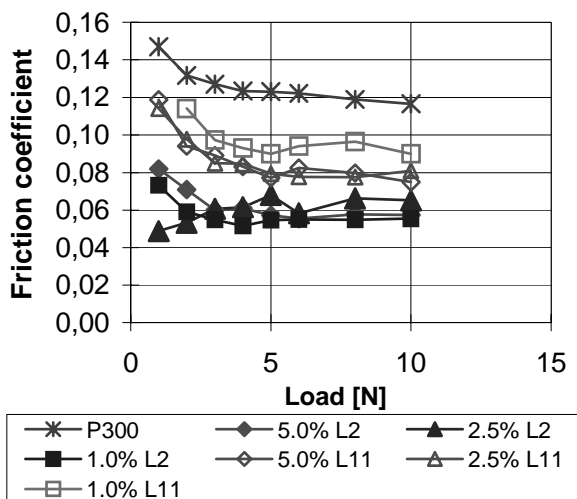
Fig. 4. The effect of load, solution PEG 300 concentration of O,O,S-methyl-carboxylic acid (6) triesters of propoxy glycol 750(43) and etoxy glycol 400 (45) of dithiophosphoric acid on the wear scar diameter

Pochodne polietoksylove PAOTP są rozpuszczalne w wodzie i bardzo obniżają zużycie i prawie ośmiokrotnie zwiększają obciążenie zatarcia w porównaniu z wodą, efektywność silnie rośnie z wydłużeniem łańcucha etoksylovego (**Rys. 5**). Wzrost liczby grup etoksylovego w dodatku zwiększa również redukcję współczynnika tarcia w porównaniu olejem bazowym (**Rys. 6**). Podobnie, zwiększenie liczby grup etoksylovego znacznie zmniejsza tarcie.



Rys. 5. Wpływ średnicy obciążenia i wodnego stężenia roztworów O,O,-bis-S-2-hydroksypropyl(5) S-triestry polietoksy glikoli 400(50) i 1500(L2) kwasu ditiofosforowego na średnicę zużycia wytarcia.

Fig. 5. The effect of load and water solution concentration of O,O,S-hydroxypropyl (5) triester of PEG1500(L2) and PEG400(50) of dithiophosphoric acid on wear scar diameters



Rys. 6. Wpływ obciążenia i stężenia roztworu O,O, bis-S-2-hydroksypropyl(5), S-triestry polietoksy glikoli 400 (11) i 1500(L2) kwasu ditioposforowego w polikolu 300(P300) na współczynnik tarcia, prędkość ślizgania – 0,03 m/s

Fig. 6. The effect of load and polyethylene glycol 300 additive solution concentration of S-hydroxy-propyl (5) triester of PEG1500(L2) and PEG400(L11) dithiophosphoric acid on friction coefficient (sliding speed-0.03 m/s)

PODSUMOWANIE

ZDTP jest najczęściej badanym dodatkiem, pozostaje jednak dużo wątpliwości co do mechanizmów jego działania. Problem zatrutowania katalizatorów przez spaliny w silnikach jest bardzo poważny. Prezentowane w referacie wyniki badań dotyczą nie tylko zastosowania dodatków PA-OTP w uszlachetnianiu nimi olejów syntetycznych, ale także dalszych badań nad ich zastosowaniem w redukcji szkodliwych składników spalin z silników spalinowych na katalizatorach. Oleje mineralne i syntetyczne uszlachetniane ZDETTP wykazują bardzo dobre właściwości AW/EP. Ze względu na wysoką temperaturę ich rozkładu i dużo niższą zawartość fosforu (od 2 do 4 razy mniejszą) w porównaniu z ZDTP są bardzo obiecującymi dodatkami do zastosowania w olejach silnikowych.

Znacznie więcej omawianych właściwości ZDTP można znaleźć w książce [L. 22] i publikacji przeglądowej Spikesa [L. 6].

LITERATURA

1. Johnson M.D., McCabe R.W., Hubbard C.P., Riley M.J., Kirby C.W., Ball D.J., Tripp G., McDonnell T.F., Lam W.Y.: Effects of Engine Oil Formulation Variables on Exhaust Emissions in Taxi Fleet Service SAE Tech. Paper (2002), 2002-01-2680.
2. Selby T.W.: Development and Significance of the Phosphorus Emission Index of Engine Oils, Proc. 13 th International Coll., Esslingen, (2002).
3. Guinther G.H., Danner M.: Development of an Engine-Based Catalytic Converter Poisoning Test to Assess the Impact of Volatile-Phosphorus Depleted From Passenger Car Engine Oils, SAE Tech. Paper 2007-01-4079 (2007).
4. Guevremont J.M., G. Guinther H., Szemenyei D., Devlin M.T., Jao T-C., Jaye C., Woicik J., Fisher D.A.: Development of an Engine-Based Catalytic Converter Poisoning Test to Asses the Impact of Volatile-Phosphorus Depleted From Passenger Car Engine Oils, STLE 62nd Annual Meeting, USA. (2007).
5. Bardasz E.A.: High Phosphorus Retention ZDP Technology Offers Engine Protection and Extends Exhaust Catalyst Performance, 16th International Coll. Esslingen (2008).
6. Spikes H.: The histry and mechanism of ZDDP, Tribol. Lett. 17 (2004) 469-489.
7. Tsujimoto T., Yaguchi A., Yagishita K., Komiya K.: Next-Generation Engine Oils Blended with ZP as a Substitute of ZDDP, 16th International Coll. Esslingen (2008).
8. Janeda S., Fessenbecker A.: Comparison of Ashless DTP versus ZnDTPs in Modern Base Fluids and Grease, 16th International Coll. Esslingen (2008).
9. Parekh K., Chen X., Aswath P.B.: Synthesis of Fluorinated ZDDP Compounds, Tribol. Lett. 34 (2009), 141–153.
10. Plaza S., Margielewski L., Celichowski G., Wesołowski R.W., Stanecka R.: Tribological performance of some polyoxylene dithiophosphate derivatives water solutions, Wear 249 (2001), 1077–1089.
11. Plaza S., Wesołowski W.: 12th International Coll. Esslingen, AW/EP performance of some polyalkoxy glycol dithiophosphate derivatives, 655-672 (2000).
12. Mizerski M., Celichowski G.: Tribological Behaviour of S-Esters and Anine Salts of the O,O-Polybutoxy-glycol Diester of Dithiophosphoric Acid in Mineral Oil Solution, Lubrication Science 16 (2003) 67–78.
13. Plaza S., Psarski M.: Influence of O,O-Polyalkoxy Glycol Diester Dithiophosphates Molecular Structure On Their Tribological Behavior, 4th China International Symposium on Tribology, 64–67 (2004).

14. Margielewski L., Plaza S.: Surfactant Lubricating Oil Additives, 5th China International Symposium on Tribology (2008).
15. Yablon D.G., Kalamaras P.H., Dackman D.E., Webster M.N.: Atomic Force Microscopy and Raman Spectroscopy Investigation of Additive Interactions Responsible for Anti-Wear Film Formation in Lubricated Contact, Trib.Trans.49, (2006), 108–116.
16. Ito K., Martin J.M., Minfray C., Kato K.: Formation Mechanism of a Low Friction ZDDP Tribofilm on Iron Oxide, Trib. Trans. 50, (2007), 211–216.
17. Hueberger R., Rossi A., Specer N.D.: XPS Study of the Influence of Temperature on ZnDTP Tribofilm Composition, Trib. Lett. (2006).
18. Taylor L., Spikes H.A., Camenzind H.: Film-Forming Properties of Zinc-Based and Ashless Antiwear Additives, SAE Tech. Paper 2000-01-2030 (2000).
19. Bovington C., Anghel V., Spikes H.A.: Predicting Sequence VI and VIA Fuel Economy from Laboratory Bench Tests, SAE Tech. Paper 961142 (1996).
20. Johnson M.D., Korcek S., R.K. Jensen, Gangopadhyay A.K., Sotis E.A.: Laboratory Assessment of the Oxidation and Wear Performance Capabilities of Low Phosphorus Engine Oils, SAE Tech. Paper 2001-01-3541 (2001).
21. Gao H., Bjornen K.K., Gongopadhyay A.K., Jensen R.K., Oxidation and Antiwear Retention Capability of Low-Phosphorus Engine Oils, SAE Tech. Paper 2005-01-3822 (2005).
22. Płaza S., Margielewski L., Celichowski G.: Wstęp do tribologii i tribochemia, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź 2005.

Recenzent:
Andrzej KULCZYCKI

Summary

The paper contains information about the synthesis of physicochemical and tribological properties of dithiophosphoric acid derivatives. Their thermal, hydrolytic and oxidative decomposition and adsorption on solid surfaces, tribochemical reactions and additive action in friction of metals and ceramics are discussed. Research on decreasing catalytic activity is also presented.

