



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111286390 A

(43)申请公布日 2020.06.16

(21)申请号 202010092356.8

(22)申请日 2020.02.14

(71)申请人 中国地质大学(北京)

地址 100083 北京市海淀区学院路29号中
国地质大学(北京)工程技术学院19号
楼122室

(72)发明人 岳文 宫培轩 余丁顺 田斌
黄海鹏 王艳艳 张绍筠

(51)Int.Cl.

C10M 169/04(2006.01)

C10N 30/06(2006.01)

C10N 40/12(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种含有纳米级碳基固体添加剂的新型汽车发动机润滑油及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种含有纳米级碳基固体添加剂的新型汽车发动机润滑油及其制备方法,涉及摩擦学材料技术领域。所述润滑油的制备步骤包括预磨、固体添加剂的调配、混合三部分。通过上述方法制备的润滑油提升了了现有基础润滑油的摩擦学性能,降低了磨损;同时由本发明所提供的配方是由纳米级碳基固体添加剂组成,对环境无污染,能够减少传统有机摩擦改进剂二烷基二硫代氨基甲酸钼的使用,降低使用时分解产生的硫、钼、磷等化合物以及灰分,有效保护环境。

1. 一种含有纳米级碳基固体添加剂的新型汽车发动机润滑油,包括基础油、固体添加剂、摩擦改进剂和极压抗磨剂,其特征在于:所述汽车发动机润滑油由下述质量百分含量的原料组成:基础油聚 α 烯烃99.7~99.84%、纳米金刚石0.02~0.05%、洋葱碳0.02~0.05%、二烷基二硫代氨基甲酸钼0.06~0.1%、二硫代磷酸盐0.06~0.1%。

2. 根据权利要求1所述的一种含有纳米级碳基固体添加剂的新型汽车发动机润滑油,其特征在于:基础油聚 α 烯烃,运动粘度100℃为3.84mm²/s,黏度指数为124,20℃条件下密度为0.82g/ml。

3. 根据权利要求1所述的一种含有纳米级碳基固体添加剂的新型汽车发动机润滑油,其特征在于:用于固体添加剂的所述纳米金刚石的粒径为5~10 nm,洋葱碳粒径为5~10 nm。

4. 根据权利要求1所述的一种含有纳米级碳基固体添加剂的新型汽车发动机润滑油,其特征在于:用于摩擦改进剂的所述二烷基二硫代氨基甲酸钼,20℃条件下密度为1.01g/ml,Mo含量为10.0%,S含量为11.0%。

5. 根据权利要求1所述的一种含有纳米级碳基固体添加剂的新型汽车发动机润滑油,其特征在于:用于极压抗磨剂的所述二硫代磷酸盐,20℃条件下密度为1.13g/ml,Zn含量为10.0%,P含量为8%,S含量为16.0%。

6. 一种含有纳米级碳基固体添加剂的新型汽车发动机润滑油的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

S1、将粒径为5~10 nm的纳米金刚石放入石墨坩埚中,将石墨坩埚放入石英玻璃杯中,加盖石英玻璃盖,并将玻璃杯放入真空退火炉腔中;

S2、将真空退火炉进行腔内抽真空1~2 h,开始加热1~2 h至1200℃,保温1 h,降温至室温大气环境下,即得专用于本油品的粒径5~10 nm的洋葱碳。

7. 根据权利要求6所述的含有纳米级碳基固体添加剂的新型汽车发动机润滑油的制备方法,其特征在于:还包括如下步骤:

S1、如权利要求3的纳米金刚石、洋葱碳加入到石油醚中,在1个大气压氮气的保护下进行球磨混合,使用对磨球为直径 ϕ 4~ ϕ 12 mm Al₂O₃,转速30~35 r/min,球磨时间8~10 h;

S2、将所述步骤1预磨后的产物,加入到权利要求2所述基础油聚 α 烯烃中混合,在超声振荡机中均匀处理1~2 h;

S3、将权利要求4所述的二烷基二硫代氨基甲酸钼,与所述步骤2混合后的产物进行混合,在磁力搅拌机中均匀处理1~2 h,在超声振荡机中均匀处理1~2 h;

S4、将权利要求5所述的二硫代磷酸盐,与所述步骤3混合后的产物进行混合,在磁力搅拌机中均匀处理1~2 h,在超声振荡机中均匀处理1~2 h。

8. 根据权利要求7所述的含有纳米级碳基固体添加剂的新型汽车发动机润滑油的制备方法,其特征在于:步骤1中所述纳米金刚石、洋葱碳与石油醚以1:1:1.5~2的质量比混合。

9. 根据权利要求7所述的含有纳米级碳基固体添加剂的新型汽车发动机润滑油的制备方法,其特征在于:步骤2中所述预磨后的产物与基础油聚 α 烯烃以1:1998~2000的质量比混合。

10. 根据权利要求7所述的含有纳米级碳基固体添加剂的新型汽车发动机润滑油的制备方法,其特征在于:步骤3中所述二烷基二硫代氨基甲酸钼与混合油以1:998~1000的质量比混合;步骤4中所述二硫代磷酸盐与混合油以1:998~1000的质量比混合。

一种含有纳米级碳基固体添加剂的新型汽车发动机润滑油及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及汽车发动机润滑油的制备,具体涉及一种含有纳米级碳基固体添加剂的新型汽车发动机润滑油及其制备方法。

背景技术

[0002] 由于随着机械工业和交通运输事业的机械设备的更新换代,以及高压、高温、高速、低温、超低温等苛刻工况的相继出现,因此对润滑剂的摩擦学性能提出了更高的要求。常用于发动机活塞环的润滑油是由基础油与液体添加剂(摩擦改进剂、极压抗磨剂等传统摩擦改性剂、清净分散剂等)调制而成,如二烷基二硫代磷酸钼(MoDTC)、磷酸酯等,摩擦改性剂在改善摩擦性能的过程中,使用时会分解产生含硫、钼、磷等化合物以及灰分,对环境存在污染;传统润滑油的摩擦改进效果无法得到突破,更低的摩擦系数和磨损率成为新一代润滑油的指标。

[0003] 因此,在能够保证甚至提升摩擦学性能的基础上,如果能够减少使用传统添加剂,具有重要意义。

发明内容

[0004] 本发明的目的是针对上述传统汽车发动机润滑油所面临的两大问题,提供一种减少摩擦降低磨损效果更好、对环境更友好的低硫磷钼润滑油,同时提供这种润滑油的制备方法。

[0005] 本发明是通过以下技术方案实现的:

一种含有纳米级碳基固体添加剂的新型汽车发动机润滑油,包括基础油、固体添加剂、摩擦改进剂和极压抗磨剂,所述汽车发动机润滑油由下述质量百分含量的原料组成:基础油PA04 99.7~99.84%、纳米金刚石0.02~0.05%、洋葱碳0.02~0.05%、二烷基二硫代氨基甲酸钼(MoDTC) 0.06~0.1%、二硫代磷酸盐(ZDDP)0.06~0.1%。

[0006] 所述汽车发动机润滑油的固体添加剂原料以使用分析纯为佳。

[0007] 所述用于固体添加剂的纳米金刚石的粒径为5~10 nm,洋葱碳粒径为5~10 nm。该粒度范围内的纳米碳颗粒原料,有利于增强润滑油的分散性和提升抗磨损性能。

[0008] 所述的基础油聚 α 烯烃PA04,运动粘度100℃为3.84mm²/s,黏度指数为124,密度(20℃)为0.82g/ml。

[0009] 所述用于摩擦改进剂的二烷基二硫代氨基甲酸钼(MoDTC),密度(20℃)为1.01g/ml,Mo含量为10.0%,S含量为11.0%。二烷基二硫代氨基甲酸钼(MoDTC)的添加能够与纳米金刚石、洋葱碳形成协同作用,有效降低摩擦系数。

[0010] 所述用于极压抗磨剂的二硫代磷酸盐(ZDDP),密度(20℃)为1.13g/ml,Zn含量为10.0%,P含量为8%,S含量为16.0%。二硫代磷酸盐(ZDDP)的添加可以增强润滑油的抗磨损性能,同时ZDDP能够与纳米金刚石、洋葱碳发生协同作用,有效降低磨损。

[0011] 洋葱碳的制备方法,包括如下步骤:

S1、将粒径为5~10 nm的纳米金刚石放入石墨坩埚中,将石墨坩埚放入石英玻璃杯中,加盖石英玻璃盖,并将玻璃杯放入真空退火炉腔中;

S2、将真空退火炉进行腔内抽真空1~2 h,开始加热1~2 h至1200℃,保温1 h,降温至室温大气环境下,即得专用于本油品的低粒径(5~10 nm)洋葱碳。

[0012] 汽车发动机润滑油的制备方法,包括如下步骤:

S1、纳米金刚石、洋葱碳加入到石油醚中,在氮气的保护下进行球磨混合,转速30~35 r/min,球磨时间8~10 h;

S2、将预磨后的产物,加入到基础油PA04中混合,在超声振荡机中均匀处理1~2 h;

S3、将二烷基二硫代氨基甲酸钼,与上述步骤2混合后的产物进行混合,在磁力搅拌机中均匀处理1~2 h,在超声振荡机中均匀处理1~2 h;

S4、将二硫代磷酸盐,与上述步骤3混合后的产物进行混合,在磁力搅拌机中均匀处理1 h,在超声振荡机中均匀处理1~2 h,即得。

[0013] 优选的,步骤1中所述纳米金刚石、洋葱碳与石油醚以1:1:1.5~2的质量比混合。

[0014] 优选的,步骤2中所述固体添加剂混合物与基础油PA04以1:1998~2000的质量比混合。

[0015] 优选的,步骤3中所述二烷基二硫代氨基甲酸钼与混合油以1:998~1000的质量比混合。

[0016] 优选的,步骤4中所述二硫代磷酸盐与混合油以1:998~1000的质量比混合。

本发明优点在于:

(1)按照本发明的固体添加剂配方所制备的汽车发动机专用润滑油,摩擦改进剂MoDTC分子中的Mo-S键发生了电子转移,生成三个自由基,两个二硫代氨基甲酸自由基和一个硫氧化钼自由基,其中硫氧化钼自由基,在摩擦过程中会产生MoS₂,结晶成片层状,在与纳米金刚石摩擦过程中,硫元素会产生催化作用,促使纳米金刚石向洋葱碳转变,与原配方中的洋葱碳产生共同的降低摩擦作用,相较于传统的润滑油相比,拥有更好的摩擦学性能,摩擦系数更低、磨损体积更少; MoDTC产生的硫氧化钼自由基对ZDDP受热分解也起到了促进作用,加快了极压抗磨剂的作用效果。

[0017] (2)按照本发明的固体添加剂配方所制备的汽车发动机专用润滑油,极压抗磨剂ZDDP分子中的P=S、P-S键受热分解断链,S与Fe反应生成FeS反应膜,具有一定的抗磨损作用。在与纳米金刚石摩擦过程中,硫元素会产生催化作用,促使纳米金刚石向洋葱碳转变; ZDDP产生的二硫代磷酸酯会枝接于纳米金刚石表面,极大提升纳米金刚石在油中的分散性; ZDDP分解产生的锌元素会促进MoDTC受热分解过程的化学反应活性,促进MoS₂的产生,加快了摩擦改进剂的作用效果。

[0018] (3)按照本发明的固体添加剂配方所制备的汽车发动机专用润滑油,纳米金刚石的加入会产生滚珠效应,降低边界摩擦过程中初期的跑合时间,降低摩擦系数,提升摩擦过程中MoDTC、ZDDP受热分解产生的摩擦反应膜的成膜速度;在硫的催化作用下向洋葱碳转变的过程中纳米金刚石是起始成分,可以提升本油品的摩擦学性能。

[0019] (4)按照本发明的固体添加剂配方所制备的汽车发动机专用润滑油,洋葱碳的加入会与纳米金刚石发生协同效应,在摩擦初期为纳米金刚石的转变提供石墨碳源,加快催

化转变速率,促进摩擦系数的降低;洋葱碳表面的无定形碳会在边界润滑中起到对磨痕犁沟的填补作用,降低表面粗糙度,降低磨损。

[0020] (5) 本产品的配方中,MoDTC、ZDDP、洋葱碳、纳米金刚石所构成的协同效应,使得该任意单一添加剂的降低摩擦磨损效果更佳,同时,降低了油溶性有机化合物(MoDTC与ZDDP)的添加量,降低环境污染。

[0021] (6) 本产品的制备方法,在步骤一中的预磨过程中,使用 Al_2O_3 对纳米金刚石与洋葱碳的球磨过程中, Al_2O_3 球磨产生的Al离子,会吸附在纳米金刚石表面,产生由表面上存在的离子基团或吸附离子引起的静电稳定,提升了本油品中的纳米金刚石与洋葱碳具有优良的分散性;同时 Al_2O_3 的磨屑会在无定形碳的包裹中,被带到油品中,在摩擦过程中,外包裹石墨的核壳结构,能够有效降低跑合期,降低摩擦系数,降低磨损率。

[0022] (7) 本产品的制备方法,洋葱碳的合成步骤,在5~10 nm纳米金刚石的高温真空退火中产生的洋葱碳,具有低粒径(5~10 nm)的特点,使得纳米金刚石与洋葱碳的粒径尺寸无差异,在油中产生的协同作用更为稳定。

具体实施方式

[0023] 一种含有纳米级碳基固体添加剂的新型汽车发动机润滑油,包括基础油、固体添加剂、摩擦改进剂和极压抗磨剂,所述汽车发动机润滑油由下述质量百分含量的原料组成:基础油PA04 99.7~99.84%、纳米金刚石0.02~0.05%、洋葱碳0.02~0.05%、二烷基二硫代氨基甲酸钼(MoDTC) 0.06~0.1%、二硫代磷酸盐(ZDDP)0.06~0.1%。

[0024] 所述汽车发动机润滑油的固体添加剂原料以使用分析纯为佳。

[0025] 所述用于固体添加剂的纳米金刚石的粒径为5~10 nm,洋葱碳粒径为5~10 nm。

[0026] 所述的基础油聚 α 烯烃PA04,运动粘度100℃为 $3.84\text{mm}^2/\text{s}$,黏度指数为124,密度(20℃)为 $0.82\text{g}/\text{ml}$ 。

[0027] 所述用于摩擦改进剂的二烷基二硫代氨基甲酸钼(MoDTC),密度(20℃)为 $1.01\text{g}/\text{ml}$,Mo含量为10.0%,S含量为11.0%。二烷基二硫代氨基甲酸钼(MoDTC)的添加能够与纳米金刚石、洋葱碳形成协同作用,有效降低摩擦系数。

[0028] 所述用于极压抗磨剂的二硫代磷酸盐(ZDDP),密度(20℃)为 $1.13\text{g}/\text{ml}$,Zn含量为10.0%,P含量为8%,S含量为16.0%。二硫代磷酸盐(ZDDP)的添加可以增强润滑油的抗磨损性能,同时ZDDP能够与纳米金刚石、洋葱碳发生协同作用,有效降低磨损。

[0029] 洋葱碳的制备方法,包括如下步骤:

S1、将粒径为5~10 nm的纳米金刚石放入石墨坩埚中,将石墨坩埚放入石英玻璃杯中,加盖石英玻璃盖,并将玻璃杯放入真空退火炉腔中;

S2、将真空退火炉进行腔内抽真空1~2 h,开始加热1~2 h至1200℃,保温1 h,降温至室温大气环境下,即得专用于本油品的低粒径(5~10 nm)洋葱碳。

[0030] 汽车发动机润滑油的制备方法,包括如下步骤:

S1、纳米金刚石、洋葱碳加入到石油醚中,在氮气的保护下进行球磨混合,转速30~35 r/min,球磨时间8~10 h;

S2、将预磨后的产物,加入到基础油PA04中混合,在超声振荡机中均匀处理1~2 h;

S3、将二烷基二硫代氨基甲酸钼,与上述步骤2混合后的产物进行混合,在磁力搅拌机

中均匀处理1~2 h,在超声振荡机中均匀处理1~2 h;

S4、将二硫代磷酸盐,与上述步骤3混合后的产物进行混合,在磁力搅拌机中均匀处理1 h,在超声振荡机中均匀处理1~2 h,即得。

[0031] 优选的,步骤1中所述纳米金刚石、洋葱碳与石油醚以1:1:1.5~2的质量比混合。

[0032] 优选的,步骤2中所述固体添加剂混合物与基础油PA04以1:1998~2000的质量比混合。

[0033] 优选的,步骤3中所述二烷基二硫代氨基甲酸钼与混合油以1:998~1000的质量比混合。

[0034] 优选的,步骤4中所述二硫代磷酸盐与混合油以1:998~1000的质量比混合。

[0035] 以下通过优选实施例对本发明工艺作进一步的详细说明,但本发明的保护范围并不局限于此。

[0036] 实施例1

一种含有纳米级碳基固体添加剂的新型汽车发动机润滑油,包括基础油、固体添加剂、摩擦改进剂和极压抗磨剂,所述汽车发动机润滑油由下述质量百分含量的原料组成:运动粘度100℃为3.84mm²/s,黏度指数为124,2密度(20℃)为0.82g/ml的基础油PA04 99.7%;粒径为10 nm的纳米金刚石0.05%,粒径为10 nm的洋葱碳0.05%;密度为1.01g/ml,20℃条件下Mo含量为10.0%,S含量为11.0%的二烷基二硫代氨基甲酸钼0.1%;20℃条件下密度为1.13g/ml,Zn含量为10.0%,P含量为8%,S含量为16.0%的二硫代磷酸盐0.1%。

[0037] 其中洋葱碳的制备方法,包括如下步骤:

步骤1,将粒径为10 nm的纳米金刚石放入石墨坩埚中,将石墨坩埚放入石英玻璃杯中,加盖石英玻璃盖,并将玻璃杯放入真空退火炉腔中;

步骤2,将真空退火炉进行腔内抽真空1~2 h,开始加热1~2 h至1200℃,保温1 h,降温至室温大气环境下,即得粒径为10 nm的洋葱碳。

[0038] 汽车发动机润滑油的制备方法,包括如下步骤:

步骤1,纳米金刚石、洋葱碳与石油醚以1:1:1.5~2的质量比混合,在氮气(1个大气压)的保护下进行球磨混合,使用直径为 $\phi 4\sim\phi 12$ mm的Al₂O₃对磨球转速30~35 r/min,球磨时间8~10 h;

步骤2,将预磨后的产物,加入到基础油聚 α 烯烃(PA04)中混合,预磨产物与基础油聚 α 烯烃(PA04)以1:1998~2000的质量比混合,在超声振荡机中均匀处理1~2 h;

步骤3,将二烷基二硫代氨基甲酸钼与上述步骤2混合油以1:998~1000的质量比混合,在磁力搅拌机中均匀处理1~2 h,在超声振荡机中均匀处理1~2 h;

步骤4,将二硫代磷酸盐与上述步骤3混合油以1:998的质量比混合。在磁力搅拌机中均匀处理1~2 h,在超声振荡机中均匀处理1~2 h,即得。

[0039] 实施例2

一种含有纳米级碳基固体添加剂的新型汽车发动机润滑油,包括基础油、固体添加剂、摩擦改进剂和极压抗磨剂,所述汽车发动机润滑油由下述质量百分含量的原料组成:运动粘度100℃为3.84mm²/s,黏度指数为124,2密度(20℃)为0.82g/ml的基础油PA04 99.84%;粒径为10 nm的纳米金刚石0.02%,粒径为10 nm的洋葱碳0.02%;密度为1.01g/ml,20℃条件下Mo含量为10.0%,S含量为11.0%的二烷基二硫代氨基甲酸钼0.06%;20℃条件下密度为

1.13g/ml, Zn含量为10.0%, P含量为8%, S含量为16.0%的二硫代磷酸盐0.06%。

[0040] 其中洋葱碳的制备方法, 包括如下步骤:

步骤1, 将粒径为10 nm的纳米金刚石放入石墨坩埚中, 将石墨坩埚放入石英玻璃杯中, 加盖石英玻璃盖, 并将玻璃杯放入真空退火炉腔中;

步骤2, 将真空退火炉进行腔内抽真空1~2 h, 开始加热1~2 h至1200℃, 保温1 h, 降温至室温大气环境下, 即得粒径为10 nm的洋葱碳。

[0041] 汽车发动机润滑油的制备方法, 包括如下步骤:

步骤1, 纳米金刚石、洋葱碳与石油醚以1:1:1.5~2的质量比混合, 在氮气(1个大气压)的保护下进行球磨混合, 使用直径为 $\phi 4\sim\phi 12$ mm的 Al_2O_3 对磨球转速30~35 r/min, 球磨时间8~10 h;

步骤2, 将预磨后的产物, 加入到基础油聚 α 烯烃(PA04)中混合, 预磨产物与基础油聚 α 烯烃(PA04)以1:1998~2000的质量比混合, 在超声振荡机中均匀处理1~2 h;

步骤3, 将二烷基二硫代氨基甲酸钼与上述步骤2混合油以1:998~1000的质量比混合, 在磁力搅拌机中均匀处理1~2 h, 在超声振荡机中均匀处理1~2 h;

步骤4, 将二硫代磷酸盐与上述步骤3混合油以1:998的质量比混合。在磁力搅拌机中均匀处理1~2 h, 在超声振荡机中均匀处理1~2 h, 即得。

[0042] 实施例3

一种含有纳米级碳基固体添加剂的新型汽车发动机润滑油, 包括基础油、固体添加剂、摩擦改进剂和极压抗磨剂, 所述汽车发动机润滑油由下述质量百分含量的原料组成: 运动粘度100℃为3.84mm²/s, 黏度指数为124, 2密度(20℃)为0.82g/ml的基础油PA04 99.76%; 粒径为10 nm的纳米金刚石0.04%, 粒径为10 nm的洋葱碳0.04%; 密度为1.01g/ml, 20℃条件下Mo含量为10.0%, S含量为11.0%的二烷基二硫代氨基甲酸钼0.08%; 20℃条件下密度为1.13g/ml, Zn含量为10.0%, P含量为8%, S含量为16.0%的二硫代磷酸盐0.08%。

[0043] 其中洋葱碳的制备方法, 包括如下步骤:

步骤1, 将粒径为10 nm的纳米金刚石放入石墨坩埚中, 将石墨坩埚放入石英玻璃杯中, 加盖石英玻璃盖, 并将玻璃杯放入真空退火炉腔中;

步骤2, 将真空退火炉进行腔内抽真空1~2 h, 开始加热1~2 h至1200℃, 保温1 h, 降温至室温大气环境下, 即得粒径为10 nm的洋葱碳。

[0044] 汽车发动机润滑油的制备方法, 包括如下步骤:

步骤1, 纳米金刚石、洋葱碳与石油醚以1:1:1.5~2的质量比混合, 在氮气(1个大气压)的保护下进行球磨混合, 使用直径为 $\phi 4\sim\phi 12$ mm的 Al_2O_3 对磨球转速30~35 r/min, 球磨时间8~10 h;

步骤2, 将预磨后的产物, 加入到基础油聚 α 烯烃(PA04)中混合, 预磨产物与基础油聚 α 烯烃(PA04)以1:1998~2000的质量比混合, 在超声振荡机中均匀处理1~2 h;

步骤3, 将二烷基二硫代氨基甲酸钼与上述步骤2混合油以1:998~1000的质量比混合, 在磁力搅拌机中均匀处理1~2 h, 在超声振荡机中均匀处理1~2 h;

步骤4, 将二硫代磷酸盐与上述步骤3混合油以1:998的质量比混合。在磁力搅拌机中均匀处理1~2 h, 在超声振荡机中均匀处理1~2 h, 即得。