

新型石墨烯润滑油抗磨剂的合成及其在基础润滑油中的性能研究

张 迁, 刘冬霞, 吾满江·艾力*, 阿布都热西提·阿布力克木*

新疆师范大学化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐

收稿日期: 2025年3月12日; 录用日期: 2025年5月15日; 发布日期: 2025年5月23日

摘要

合成酯类基础油三羟甲基丙烷油酸酯(TMPTO)具有优异的润滑性能和多种优异特质, 广泛应用于环保液压油、发动机油等抗燃液压油中。为提高TMPTO在复杂工况下的润滑性能, 并实现添加工艺简便、成本低廉、合成方法绿色, 本研究利用酯化反应合成了两种常用的润滑油添加剂1,6-己二异氰酸酯(HDI)和丙烯酸-2-羟乙酯(HEA)的半封端产物(HDI-HEA), 通过化学接枝在石墨烯及其衍生物的表面, 制备出了多种功能化改性石墨烯添加剂, 其中功能化改性石墨烯(G-HDI-HEA)可作为TMPTO的最佳润滑油添加剂。通过FTIR、XRD、SEM、TEM、Raman、XPS等表征分析证实HDI-HEA成功接枝到石墨烯表面。为了验证不同G-HDI-HEA含量的改良基础润滑油(G-HDI-HEA/TMPTO)的润滑性能, 通过四球摩擦试验机测试磨斑直径、摩擦系数确定G-HDI-HEA对TMPTO摩擦性能的影响。结果表明: 先合成HDI-HEA后接枝石墨烯的方法可以避免HDI上两个NCO同时连接一个或多个石墨烯, 提高石墨烯的扩散性能的同时也减少了石墨烯的团聚。由于采用的一锅串联法无需催化剂, 可以减少大量成本和复杂的后处理。当G-HDI-HEA的含量为0.01%时, G-HDI-HEA/TMPTO的磨斑直径减小约27%, 最大润滑系数降低10%。

关键词

石墨烯, 半封端, 三羟甲基丙烷油酸酯, 一锅法串联, 抗磨减摩

Synthesis of a New Graphene Lubricating Oil Antiwear Agent and Its Performance Study in Basic Lubricating Oil

Qian Zhang, Dongxia Liu, Wumanjiang Eli*, Abudu Rexit Abulikemu*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi Xinjiang

Received: Mar. 12th, 2025; accepted: May 15th, 2025; published: May 23rd, 2025

*通讯作者。

文章引用: 张迁, 刘冬霞, 吾满江·艾力, 阿布都热西提·阿布力克木. 新型石墨烯润滑油抗磨剂的合成及其在基础润滑油中的性能研究[J]. 化学工程与技术, 2025, 15(3): 151-161. DOI: 10.12677/hjct.2025.153014

Abstract

Synthetic ester base oil trimethylolpropane oleate (TMPTO) has excellent lubrication performance and various outstanding characteristics, and is widely used in environmentally friendly hydraulic oils, engine oils, and other fire-resistant hydraulic oils. To improve the lubrication performance of TMPTO base oil under complex working conditions, and to achieve simple addition process, low cost, and green synthesis method. This work utilized a catalyst free esterification reaction to connect two commonly used lubricant additives, 1,6-hexanedioic acid (HDI) and 2-hydroxyethyl acrylate (HEA), into a half sealed end product (HDI-HEA), which was grafted onto the surface of graphene and its derivatives to prepare various functionalized modified graphene additives. Among them, functionalized modified graphene (G-HDI-HEA) can be used as the best lubricant additive for TMPTO base oil. Characterization techniques such as FTIR, XRD, SEM, TEM, Raman, and XPS confirmed the successful grafting of HDI-HEA onto the graphene surface. To evaluate the lubricating performance of the modified base oil (G-HDI-HEA/TMPTO) with varying G-HDI-HEA content, a four-ball friction tester was used to measure the wear scar diameter and friction coefficient, determining the impact of G-HDI-HEA on the frictional properties of TMPTO. The results showed that the method of first synthesizing HDI-HEA and then grafting it onto graphene prevents the two NCOs of HDI from simultaneously bonding to one or multiple graphene sheets, thereby improving graphene dispersion while reducing agglomeration. Additionally, the one-pot tandem method employed requires no catalyst, significantly reducing costs and complex post-processing. When the G-HDI-HEA content was 0.01%, the wear scar diameter of G-HDI-HEA/TMPTO decreased by approximately 27%, and the maximum friction coefficient was reduced by 10%.

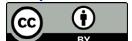
Keywords

Graphene, Half Sealed End, Trimethylolpropane Oleate, One Pot Method in Series, Wear Resistant and Friction Reducing

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

润滑油是一种可以使机械设备在运转过程中降低摩擦的润滑剂，由基础油和添加剂组成。由于提高基础油的润滑性能可以减少摩擦、降低磨损、提高设备运行效率、延长使用寿命和降低能耗，制备出合适的润滑油添加剂正逐渐成为现代工业发展重心。三羟甲基丙烷油酸酯(TMPTO)作为46号合成酯型抗燃液压油的基础油，其凭借卓越的润滑性能、低温流动性等功能[1]-[3]在工业领域中占据重要地位。TMPTO同时拥有高粘度指数、良好的抗燃性、水解稳定性、高闪点、低挥发性等特质使其广泛应用于环保液压油、链锯油、水上游艇发动机油以及金属加工液和纺织皮革助剂中[4]。然而，润滑性能出众的TMPTO在严苛工况下仍然需要添加制备工艺复杂、成本高昂、对环境危害的含磷等抗磨剂以增强其润滑性能[5][6]。

纳米碳材料的出现，为润滑油添加剂领域提供了更多可能[7]-[9]。将纳米材料应用于润滑油中，能够显著减少摩擦、抵抗磨损以及提高抗压性能。其中，石墨烯作为新型碳纳米材料[10]-[12]，凭借其质轻、高强度、优异的导电和导热特性，且石墨烯层与层之间可以滑动，完美契合了固体润滑添加剂的基本属性，正逐渐被人们应用于润滑油领域。然而，石墨烯的表面存在亲水基团，如羟基和羧基[13]-[16]，这导致石墨烯

与合成酯类基础油之间的相容性较差。因此，将石墨烯添加到合成酯类基础油中时，往往会出现分散稳定性差、石墨烯颗粒易团聚、易沉淀等问题，从而限制了石墨烯性能在合成酯类基础油中的充分发挥。

目前对石墨烯在合成酯基础油中的应用研究主要集中在两个方面：一方面是制备特定结构、层数的石墨烯[17]-[20]，从而提高石墨烯的润滑性能；另一方面则是对石墨烯的表面进行改性[21]-[26]，从而改善石墨烯与合成酯基础油的相容性。2006 年开始，有大量文献报道通过异氰酸酯与石墨烯表面的含氧基团形成酰胺和氨基甲酸酯来制备改性石墨烯，并在极性溶剂中形成稳定的分散体[27][28]。2018 年，Diez-Pascual 课题组[29]通过 HDI 两端的异氰酸酯连接两个石墨烯，制备得到的改性石墨烯可以在多种极性和非极性溶剂中均匀悬浮。2019 年，李课题组[30]通过甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)连接在石墨烯表面后，再和聚己内酯二醇(PCL)原位聚合得到聚氨酯纳米复合材料。2022 年，孙课题组[31]通过二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)连接在石墨烯表面后，再和聚乙二醇(PEG)原位聚合得到改性石墨烯复合材料。这些通过异氰酸酯改性石墨烯表面的方法可以很好地同时将亲水性的羟基和羧基修饰成亲酯性的酰胺和氨基甲酸酯，很大程度上提高石墨烯的润滑性能。酰胺基团因其极性相互作用机制能够有效与金属表面结合，形成稳定的氢键来紧密吸附于金属表层，进而构建起一层保护性的分子膜。这层分子膜的存在，极大地减少了金属表面间的直接接触，从而有效降低了摩擦系数与磨损程度。同时，酰胺分子中的 N-H 基团在含有氢键的摩擦界面上，能够削弱离子键的相互作用力，进一步减小了摩擦力与磨损。然而，这些改性方法都不可避免地会将二异氰酸酯的两端同时连接在一个或多个石墨烯上，会造成易团聚等问题[32]。通常情况下分子链的长度越长，改性石墨烯在合成酯类润滑油中的扩散性能越佳，但无法保证润滑性能的提高。所以提高润滑油润滑性能不仅需要延长修饰的分子链的长度，更要引入更多的亲酯基团。如果二异氰酸酯两端同时连接在石墨烯上，则很难再延长接枝化合物的碳链长度，无法进一步提高其润滑性能。

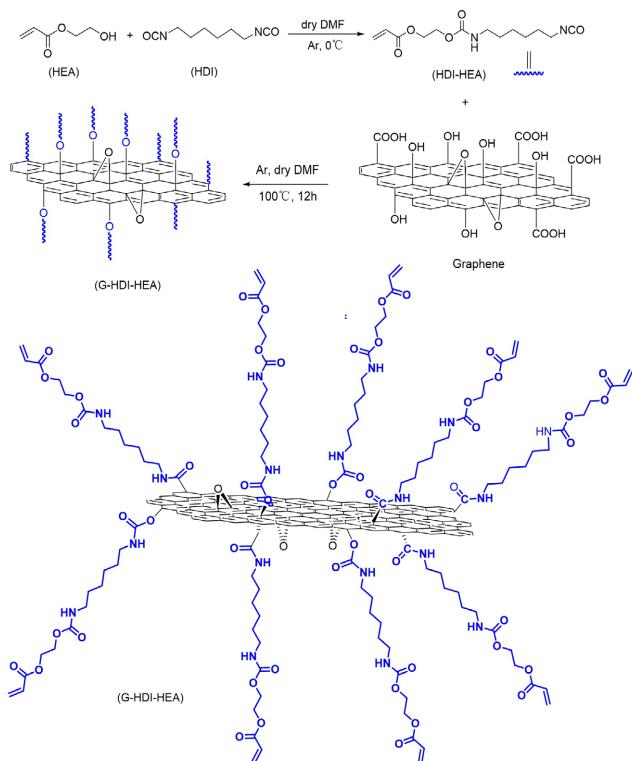


Figure 1. Grafting reaction of half capped HDI-HEA with graphene
图 1. HDI-HEA 与石墨烯的接枝反应

为了解决改性石墨烯易团聚、不易再修饰的问题，本工作通过酯化反应先将 HDI 和 HEA 合成了半封端产物(HDI-HEA)，此过程需要无水无氧、低温且无催化剂的条件来保护 NCO 基团。接着将 HDI-HEA 接枝到经过无水 DMF 充分扩散后的石墨烯及其衍生物表面(图 1)，制备出的功能化改性石墨烯(G-HDI-HEA)扩散在 TMPTO 基础油中即可得到改良基础润滑油(G-HDI-HEA/TMPTO)。

这种接枝方法可以有效避免 HDI 两端的两个异氰酸酯基团同时和一个或多个石墨烯分子同时相连(图 2)，从而减少改性后石墨烯的团聚现象，提高其扩散性能。我们通过 FTIR、XRD、SEM、TEM、Raman、XPS 表征分析证实 HDI-HEA 成功接枝到石墨烯表面，并确定了制备 G-HDI-HEA/TMPTO 时所需要 G-HDI-HEA 的最佳含量，并通过四球摩擦试验机测试磨斑直径、摩擦系数确定改性石墨烯对基础油润滑性能的影响。

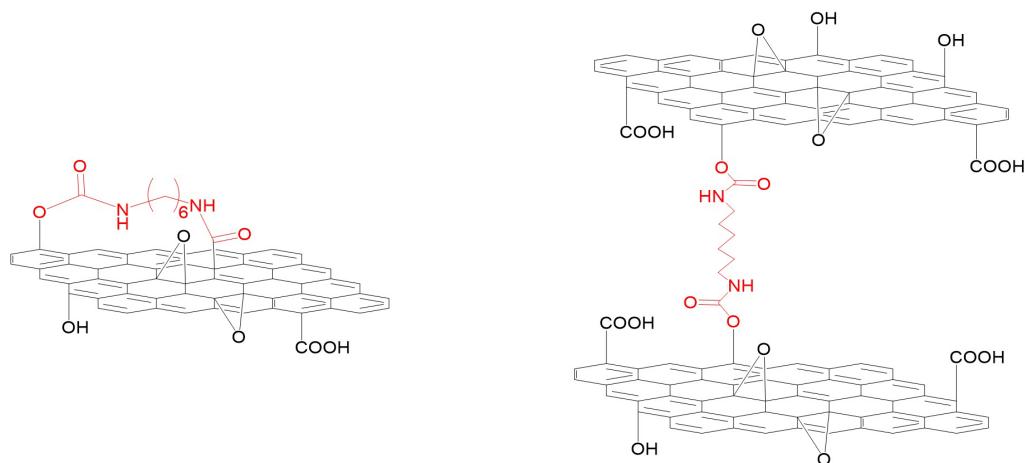


Figure 2. Side reaction products that can be avoided by grafting graphene using the semi capped method
图 2. 半封端法接枝石墨烯可以避免的副反应产物

测试结果表明：基础油 TMPTO 中石墨烯含量控制在 0.01% 时，润滑性能最佳：磨斑直径减小约 25%，平均摩擦系数不变；增加或减少石墨烯含量都会增大摩擦系数。同时，当 G-HDI-HEA 的含量为 0.01% 时，磨斑直径继续减小 2%，最大摩擦系数降低 10%，润滑性能明显提升。

2. 实验部分

2.1. 改性石墨烯润滑油添加剂 G-HDI-HEA 的制备

在氩气保护下，将 1,6-己二异氰酸酯(HDI, 150 mg)加入无水 DMF(2 mL)中，冰浴下充分搅拌。将丙烯酸-2-羟乙酯(HEA, 150 mg)用无水 DMF(1 mL)溶解后，缓慢加入到 HDI/DMF 中(30 min 内加完)，冰浴下反应 8 h。将氩气保护和超声浴下充分扩散的石墨烯(G, 30 mg)/DMF(10 mL)扩散液加入反应体系中，冰浴下继续反应 0.5 h，升至室温反应 1 h，最后在 100℃下反应 12 h。反应结束后将反应体系冷却至室温，加入无水乙醇凝结产物，过滤洗涤 3 次。得到的粗产物研磨成粉末后用乙酸乙酯洗涤，再用无水乙醇洗涤 3 次，在 50℃下真空干燥 12 h 后得到改性石墨烯润滑油添加剂 G-HDI-HEA。

2.2. 改性润滑油 G-HDI-HEA/TMPTO 的制备

将改性石墨烯(G-HDI-HEA, 20 mg)扩散在 10 mL 二氯甲烷(DCM)中，超声 1 h 后旋蒸除去 DCM，再用石油醚(PE, 2 mL)充分扩散，超声 1 h 后旋蒸除去石油醚。将改性石墨烯(G-HDI-HEA)加入 20 g 三羟甲

基丙烷油酸酯中，在超声 1 h 后将石油醚完全挥发，得到改性石墨烯润滑油 G-HDI-HEA/TMPTO。

3. 结果与讨论

3.1. 改性石墨烯(G-HDI-HEA)材料表征

傅里叶红外光谱可以对石墨烯材料的分子结构和官能团进行分析，同时也可以鉴别改性石墨烯上的官能团类型，是最为常用的石墨烯表征方法。通过还原法得到的石墨烯只在表面存在少量的羧基、羟基以及环氧基团，所以其 FTIR 图谱中只能观察到 3300 cm^{-1} 左右微弱的-OH 振动吸收峰和 1700 cm^{-1} 左右-C=O(羧基)振动吸收峰(图 3)。将 HDI-HEA 上的-NCO 通过酯化反应接枝在单层石墨烯表面，形成酰胺键和氨基甲酸酯，因此 G-HDI-HEA 相对于单层石墨烯中最具特征的变化在于 3400 cm^{-1} 左右出现-NH 的振动吸收峰；在 2933 cm^{-1} 和 2861 cm^{-1} 附近的峰值归因于 sp^2 C-H 拉伸带，为亚甲基的对称和不对称伸缩振动吸收峰； 1726 cm^{-1} 左右位置的为-C=O-(羧基)的伸缩振动吸收峰； 1622 cm^{-1} 处的谱带归属于 C=C 双键的拉伸， 1420 cm^{-1} 和 1130 cm^{-1} 左右位置的为 C-O(环氧基)的伸缩振动和拉伸振动吸收峰； 1052 cm^{-1} 左右位置的为 C-O(烷氧基)的伸缩振动峰。这些结果表明 HDI-HEA 已经成功接枝在单层石墨烯表面，HDI-HEA 大量酰胺基团和氨基甲酸酯基团上带有的活泼-NH 易与摩擦副表面形成氢键，并削弱离子键的相互作用力，从而减小摩擦。

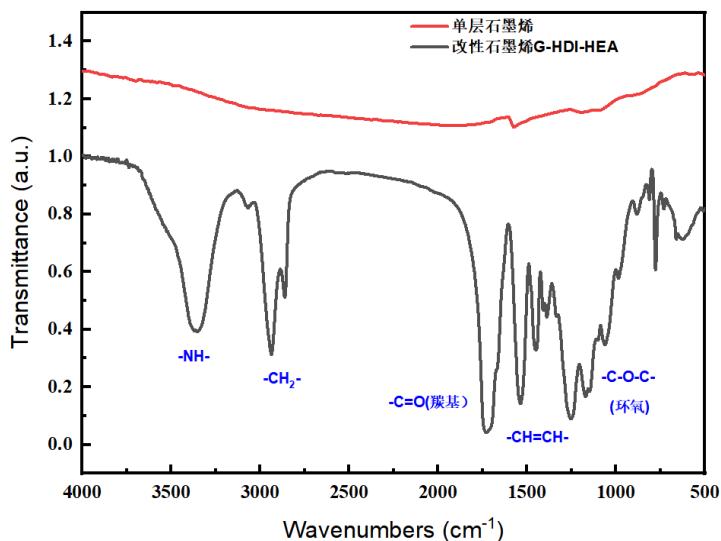
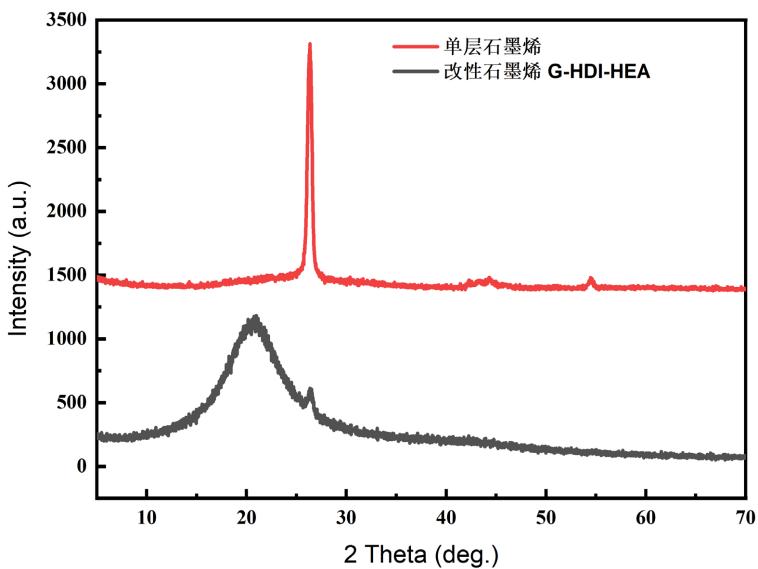


Figure 3. FTIR patterns of single-layer graphene and G-HDI-HEA
图 3. 单层石墨烯与 G-HDI-HEA 的 FTIR 图谱

X 射线衍射谱图可以表征石墨烯材料的晶体结构、晶面间距等，可以分析石墨烯的还原程度、层间距和缺陷情况。单层石墨烯的 XRD 谱图中(图 4)，位于 26.6° 和 54.7° 两处的特征峰分别归属于单层石墨烯(002)晶面和(004)晶面的特征衍射峰，其中(002)晶面特征峰表现出了较强的尖峰，说明单层石墨烯中碳原子排列规整。而在成功接枝半封端后，(002)晶面衍射峰移动至 23.4° ，且衍射峰宽且强度低。不仅如此，石墨烯(002)晶面衍射峰从 26.6° 变为 23.4° ，根据布拉格方程计算发现，G-HDI-HEA 的层间距相比单层石墨烯明显增加。由于石墨烯层与层之间可以发生滑动，本身就可以减小润滑油的摩擦，当 G-HDI-HEA 层与层间距增大，摩擦会进一步减小，通过充分扩散可以改善石墨烯的团聚现象减弱，有利于其在润滑油中扩散。

**Figure 4.** XRD patterns of single-layer graphene and G-HDI-HEA**图 4.** 单层石墨烯与 G-HDI-HEA 的 XRD 图谱

扫描电子显微镜和透射电子显微镜作为石墨烯材料常用的表征方法，它们对于石墨烯及石墨烯改性材料的微观表面结构有重要的辨别作用。单层石墨烯表面呈现大量含有褶皱的片层状结构，且可以明显观察到单层石墨烯的团聚情况(图 5(a))。而 G-HDI-HEA 的表面片层状结构已经完全覆盖，可以清晰地观察到改性石墨烯层与层之间的界限(图 5(b))，这很好地表明了 HDI-HEA 已经修饰在了石墨烯表面，并增大了层间距，为其在润滑油中的扩散做出了铺垫。

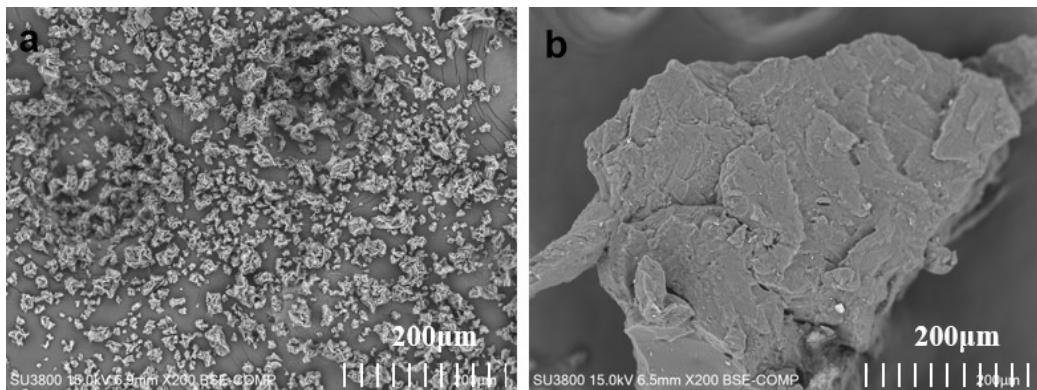
**Figure 5.** SEM patterns of (a) single-layer graphene and (b) G-HDI-HEA**图 5.** (a) 单层石墨烯；(b) G-HDI-HEA 的 SEM 图谱

图 6 为单层石墨烯和 G-HDI-HEA 的 TEM 图像，能观察到石墨烯材料的微观表面结构。结果显示，单层石墨材料呈现均匀分散、边缘平滑的大片层状形态，片层尺寸大约 400~500 nm (图 6(a), 图 6(b))，可以清晰地观察到石墨烯表面的褶皱。将 HDI-HEA 接枝在单层石墨烯表面，石墨烯的层状结构能够基本维持(图 6(c), 图 6(d))。与单层石墨烯不同的是，原本清晰可见的平整片层边缘已经消失不见，半封端产物均匀地接枝在石墨烯的表面，使其表面和边缘呈现模糊的雾状形态，无法观察到原本的褶皱，这表明 HDI-HEA 已经接枝在石墨烯的表面。聚乙烯吡咯烷酮(PVP)具有表面活性作用[33]，可以吸附在石墨烯表

面，降低石墨烯层间的表面张力，促进其在扩散溶剂中的分散和稳定。因此，添加 PVP 后的改性石墨烯(图 6(e), 图 6(f))可以更好地观察到清晰的边界，这些枝桠状的边界可以增大石墨烯层的层间距，更有效地减小摩擦力，这预示着该石墨烯材料良好的润滑能力。

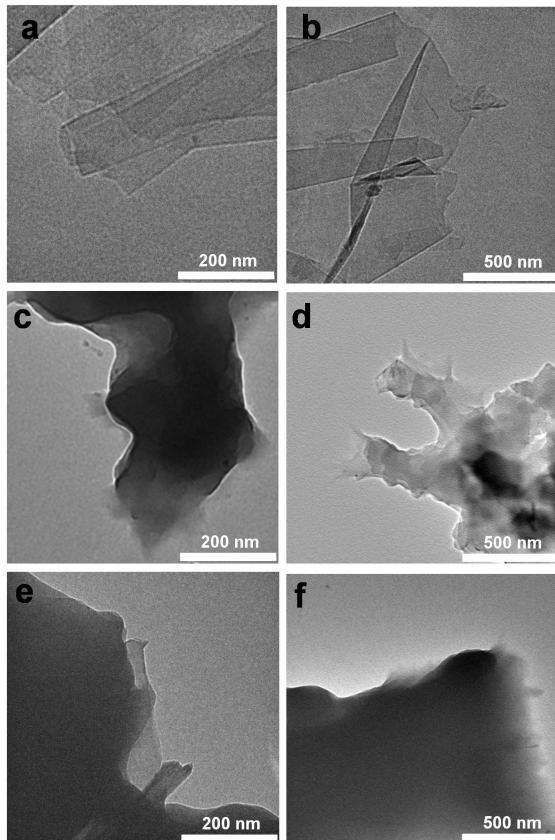


Figure 6. (a) (b) Single-layer graphene; (c) (d) G-HDI-HEA; (e) (f) TEM images of G-HDI-HEA dealing with PVP
图 6. (a) (b) 单层石墨烯；(c) (d) G-HDI-HEA；(e) (f) G-HDI-HEA 经过 PVP 处理后的 TEM 图像

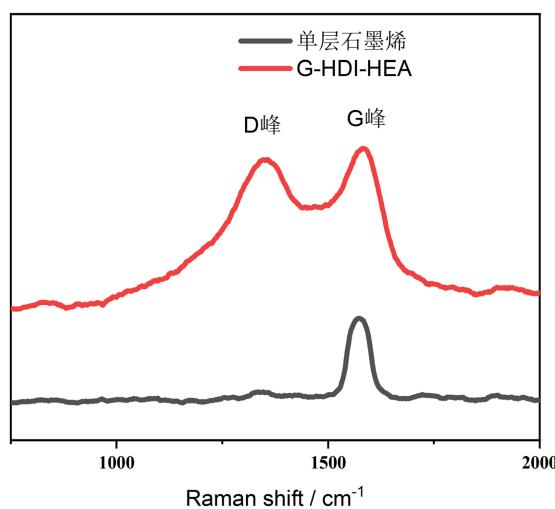


Figure 7. Raman patterns of single-layer graphene and G-HDI-HEA
图 7. 单层石墨烯与 G-HDI-HEA 的 Raman 图谱

石墨烯材料的拉曼光谱最重要的特征是 1345 cm^{-1} 处表明结构无序的程度 D 峰, 以及 1595 cm^{-1} 处由石墨烯片平面内位移引起的 G 峰。拉曼光谱中 D 峰和 G 峰强度比(I_D/I_G)可用于评价石墨烯的缺陷密度, 比值越高, 无序度越高[34][35]。由于单层石墨烯上只含有少量的含氧基团, 所以其 D 带的强度很小, 而接枝后的 G-HDI-HEA 会明显增强石墨烯表面的无序度(图 7), 使得 D 带的峰强度明显增强, 但仍然低于 G 带, 即 $I_D/I_G < 1$ 。石墨烯表面无序度的增大一定程度上表明了良好的接枝情况, 证明了石墨烯表面并不是完全被 HDI-HEA 产生的聚合物覆盖, 与我们的设计目标一致。

为了检查化学引起的变化并测量元素含量, 进行了 X 射线光电子能谱(XPS)测量。单层石墨烯的 XPS 光电子能谱显示, C_{1s} 和 O_{1s} 的峰值分别位于 285 eV 和 534 eV 左右。在接枝 HDI-HEA 后引入的大量酰胺基团(HN-C=O)和氨基甲酸酯基团(HN-COO-)使得 G-HDI-HEA 在约 399.5 eV 处出现 N_{1s} 峰(图 8(a)), 且 534 eV 的 O_{1s} 的峰值明显增强。单层石墨烯的 C_{1s} XPS 光谱(图 8(b))清楚地表明了三种不同组分的碳原子: 芳香环中的 C=C/C-C、C-O(环氧和烷氧基)、羧酸碳(O-C=O), 分别集中在 284.8、285.3 和 291.3 eV。G-HDI-HEA 的 C_{1s} XPS 光谱(图 8(c))也表明存在这些相同的氧官能团, 但 286.5 eV 和 287.8 eV 处的峰强度变得小得多。不仅如此, 在 289.2 eV 出现的酰胺键碳峰(HN-C=O)和 284.8 eV 处出现的碳氮键(C-N)则表明半封端(HDI-HEA)的接枝成功。此外, G-HDI-HEA 的 N_{1s} XPS 光谱(图 8(d))也在 399.2 eV 和 399.8 eV 处出现的酰胺键氮峰(HN-C=O)和碳氮键(C-N)。这些峰的出现也能证明成功接枝。

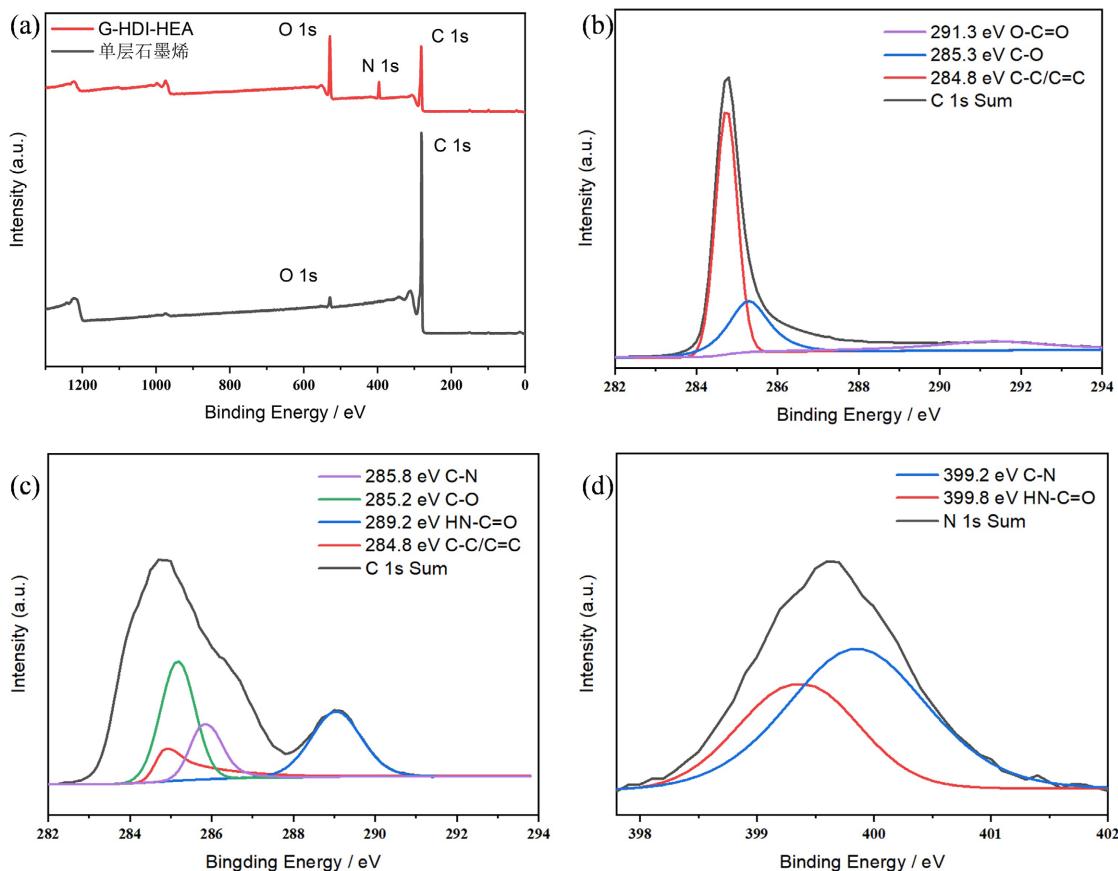


Figure 8. (a) XPS patterns of single-layer graphene and G-HDI-HEA; (b) C_{1s} XPS patterns of single-layer graphene; (c) C_{1s} XPS patterns of G-HDI-HEA; (d) N_{1s} XPS patterns of G-HDI-HEA

图 8. (a) 单层石墨烯和 G-HDI-HEA 的 XPS 图像; (b) 石墨烯的 C_{1s} XPS 图像; (c) G-HDI-HEA 的 C_{1s} XPS 图像; (d) G-HDI-HEA 的 N_{1s} XPS 图像

3.2. 改性润滑油 G-HDI-HEA/TMPTO 性能测试

3.2.1. 改性石墨烯 G-HDI-HEA 的分散性能

将 G-HDI-HEA 通过研钵充分研磨后，置于 DMF、二甲苯以及甲醇中扩散后静置 12 h 的扩散情况良好(图 9)。

观察发现，G-HDI-HEA 在极性溶剂 DMF 中的扩散性很好，且沉淀速度较慢(图 9(a))，在非极性溶剂二甲苯中的扩散性相对较差，但沉淀比极性溶剂中快(图 9(b))，在极性溶剂甲醇中的扩散性很好，且沉淀速度较慢(图 9(c))。G-HDI-HEA 在极性溶剂和非极性溶剂中都取得了较好的扩散性能，这预示着其在润滑油 TMPTO 中的良好润滑性能。

将改性石墨烯材料直接扩散在润滑油中的效果往往相对较差，常用于先将改性石墨烯材料扩散在石油醚中后再扩散在润滑油中，之后再将石油醚挥发的方法。因此，通过此种方法我们制成了改性润滑油 G-HDI-HEA/TMPTO，并考察了其扩散稳定性(图 9(d)，图 9(e))。我们发现改性石墨烯在三羟甲基丙烷油酸酯中能有很好的均匀扩散，并能保持 48 h 以上的持续扩散。

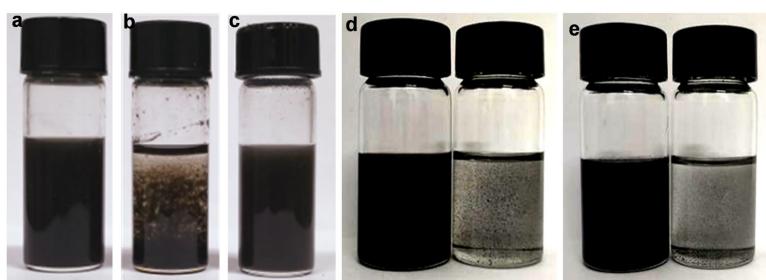


Figure 9. (a) Image of diffusion of G-HDI-HEA in DMF and standing for 12 hours; (b) Image of diffusion of G-HDI-HEA in xylene and standing for 12 hours; (c) Image of diffusion of G-HDI-HEA in methanol and standing for 12 hours; (d) Images of 0.01% monolayer graphene and G-HDI-HEA diffused in TMPTO and left to stand for 24 hours; (e) Images of 0.01% monolayer graphene and G-HDI-HEA diffused in TMPTO and left to stand for 48 hours

图 9.(a) G-HDI-HEA 在 DMF 中扩散后静置 12 h 的图像；(b) G-HDI-HEA 在二甲苯中扩散后静置 12 h 的图像；(c) G-HDI-HEA 在甲醇中扩散后静置 12 h 的图像；(d) 0.01% 单层石墨烯和 G-HDI-HEA 扩散在 TMPTO 中后静置 24 h 的图像；(e) 0.01% 单层石墨烯和 G-HDI-HEA 扩散在 TMPTO 中后静置 48 h 的图像

3.2.2. 改性润滑油 G-HDI-HEA/TMPTO 的摩擦性能

通过四球摩擦试验实验(NB/SH/T-0189)测试了抗磨减摩性能(表 1)，测试证明：基础油 TMPTO 中石墨烯含量控制在 0.01% 时，摩擦性能最佳，磨斑直径减小约 25%，平均摩擦系数不变；增加或减少石墨烯含量磨斑直径增大，摩擦性能降低；相对于单层石墨烯，加入 0.01% G-HDI-HEA 时，磨斑直径减小继续 2%，平均摩擦系数不变，最大摩擦系数减小约 10%，可以明显降低摩擦副的摩擦系数，对增强润滑油的减摩性能具有非常优良的促进作用。

以同样的方法接枝了氧化石墨烯(GO)和还原氧化石墨烯(rGO)，由于氧化石墨烯和还原氧化石墨烯表面含有的含氧基团过多，本身极大得增大了 TMPTO 的摩擦，但是经过接枝后的磨斑直径和摩擦系数明显减小，表明半封端接枝法具有普适性。

Table 1. Friction properties of graphene/GO/rGO with different contents and modified graphene/GO/rGO
表 1. 不同含量石墨烯及其衍生物及改性石墨烯的摩擦性能

名称	磨斑直径 mm	摩擦系数(平均/最大)
TMPTO	0.540	0/0

续表

0.01%G/TMPTO	0.414	0/0.021
0.005%G/TMPTO	0.415	0/0.007
0.02%G/TMPTO	未通过	未通过
0.01%G-HDI-HEA/TMPTO	0.409	0/0.019
0.01%GO/TMPTO	未通过	未通过
0.01%GO-HDI-HEA/TMPTO	0.470	0/0.019
0.01%rGO/TMPTO	未通过	未通过
0.01%rGO-HDI-HEA/TMPTO	0.431	0/0.010

4. 结论

本方法通过无催化剂的酯化反应合成了两种常用的润滑油添加剂 HDI 和 HEA 的半封端产物，并接枝到石墨烯及其衍生物表面，制备出的功能化改性石墨烯作为 TMPTO 基础油的润滑油添加剂。通过 FTIR、XRD、TEM、Raman 等表征分析证实 HDI-HEA 成功接枝到石墨烯表面。四球摩擦试验机测试磨斑直径、摩擦系数确定含量为 0.01% 的改性石墨烯将 TMPTO 润滑油磨斑直径减小约 27%，摩擦系数减少约 10%。本方法通过无催化剂法合成半封端产物(HDI-HEA)接枝石墨烯的方法可以高效避免 HDI 上两个 NCO 同时连接一个或多个石墨烯，有效避免了石墨烯的团聚问题，使其在 TMPTO 基础油中的扩散性能大幅增强，润滑性能明显提升。

基金项目

项目受新疆创新领军人才计划(地区基金) (No.2022TSYCLJ0055)资助。

参考文献

- [1] Wu, Y., Li, W. and Wang, X. (2014) Synthesis and Properties of Trimethylolpropane Trioleate as Lubricating Base Oil. *Lubrication Science*, **27**, 369-379. <https://doi.org/10.1002/lsc.1287>
- [2] Guimarey, M.J.G., Gonçalves, D.E.P., Liñeira del Río, J.M., Comuñas, M.J.P., Fernández, J. and Seabra, J.H.O. (2021) Lubricant Properties of Trimethylolpropane Trioleate Biodegradable Oil: High Pressure Density and Viscosity, Film Thickness, Stribeck Curves and Influence of Nanoadditives. *Journal of Molecular Liquids*, **335**, Article 116410. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116410>
- [3] Kathamore, P.S. and Bachchhav, B.D. (2021) Tribological Investigations of Trimethylolpropane Trioleate Bio-Based Lubricants. *Industrial Lubrication and Tribology*, **73**, 1074-1083. <https://doi.org/10.1108/ilt-05-2021-0157>
- [4] Lee, C.T., Lee, M.B., Hamdan, S.H., Chong, W.W.F., Chong, C.T., Zhang, H., et al. (2022) Trimethylolpropane Trioleate as Eco-Friendly Lubricant Additive. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, **35**, Article 101068. <https://doi.org/10.1016/j.estch.2021.09.014>
- [5] 山东信发瑞捷新材料科技有限公司. 一种抗磨型三羟甲基丙烷油酸酯基础油[P]. 中国专利, CN202310923156.6. 2024-12-27.
- [6] 苏州中润超能新材料有限公司. 一种高稳定高抗磨的石墨烯润滑油及其制备方法[P]. 中国专利, CN202410444377.X. 2024-07-16.
- [7] Liñeira del Río, J.M., Guimarey, M.J.G., Comuñas, M.J.P., López, E.R., Amigo, A. and Fernández, J. (2018) Thermo-physical and Tribological Properties of Dispersions Based on Graphene and a Trimethylolpropane Trioleate Oil. *Journal of Molecular Liquids*, **268**, 854-866. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.107>
- [8] 李春风, 张春雷, 王家鹏. 碳纳米颗粒作为润滑添加剂的摩擦学性能研究[J]. 润滑油, 2018, 33(4): 19-22.
- [9] 王旭生, 杨胥, 陈春辉, 等. 石墨烯量子点/铁基金属-有机骨架复合材料高效光催化二氧化碳还原[J]. 化学学报, 2022, 80(1): 22-28.

- [10] Khare, V., Pham, M., Kumari, N., Yoon, H., Kim, C., Park, J., et al. (2013) Graphene-Ionic Liquid Based Hybrid Nano-materials as Novel Lubricant for Low Friction and Wear. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**, 4063-4075. <https://doi.org/10.1021/am302761c>
- [11] 崔庆生, 乔玉林, 赵海朝, 等. 石墨烯在水中的分散稳定性及其减摩性能研究[J]. 润滑与密封, 2014, 39(5): 47-50, 120.
- [12] 黄杰, 奚江波, 陈伟, 柏正武. 石墨烯衍生物作为无金属碳基催化剂在有机催化中的应用[J]. 化学学报, 2021, 79(11): 1360-1371.
- [13] Costa, M.C.F., Marangoni, V.S., Ng, P.R., Nguyen, H.T.L., Carvalho, A. and Castro Neto, A.H. (2021) Accelerated Synthesis of Graphene Oxide from Graphene. *Nanomaterials*, **11**, Article 551. <https://doi.org/10.3390/nano11020551>
- [14] Méndez-Lozano, N., Pérez-Reynoso, F. and González-Gutiérrez, C. (2022) Eco-Friendly Approach for Graphene Oxide Synthesis by Modified Hummers Method. *Materials*, **15**, Article 7228. <https://doi.org/10.3390/ma15207228>
- [15] Pei, S., Wei, Q., Huang, K., Cheng, H. and Ren, W. (2018) Green Synthesis of Graphene Oxide by Seconds Timescale Water Electrolytic Oxidation. *Nature Communications*, **9**, Article No. 145. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02479-z>
- [16] 闫绍兵, 焦龙, 何传新, 等. ZIF-67/石墨烯复合物衍生的氮掺杂碳限域 Co 纳米颗粒用于高效电催化氧还原[J]. 化学学报, 2022, 80(8): 1084-1090.
- [17] 陆紫嫣, 黄飞, 胡坤宏. 三种碳纳米结构改性基础油的摩擦学性能[J]. 润滑油, 2018, 33(1): 39-45.
- [18] 赵冬梅, 李振伟, 刘领弟, 等. 石墨烯/碳纳米管复合材料的制备及应用进展[J]. 化学学报, 2014, 72(2): 185-200.
- [19] 郝冰洁, 宋涛, 黄晓宇, 等. 石墨烯共价修饰中的有机反应[J]. 有机化学, 2020, 40(10): 3279-3288.
- [20] 宁聪聪, 杨倩, 毛阿敏, 等. 石墨烯纳米带的可控制备研究进展[J]. 化学学报, 2023, 81(4): 406-419.
- [21] 张乐涛, 吾满江·艾力, 张亚刚, 等. 油酸改性碳纳米球在季戊四醇油酸酯中的减摩性能研究[J]. 润滑油, 2020, 35(1): 32-36.
- [22] 刘坪, 唐健, 吴江, 等. 氧化石墨烯的改性及其在矿物油中的摩擦学性能[J]. 摩擦学学报, 2020, 40(1): 30-39.
- [23] 闫龙龙, 厉晓英, 高洪强. 改性氧化石墨烯对不同种类润滑油的性能影响[J]. 润滑油, 2021, 36(1): 25-29.
- [24] 黄国家, 陈志刚, 李茂东, 等. 石墨烯和氧化石墨烯的表面功能化改性[J]. 化学学报, 2016, 74(10): 789-799.
- [25] 张芸秋, 梁勇明, 周建新. 石墨烯掺杂的研究进展[J]. 化学学报, 2014, 72(3): 367-377.
- [26] 马明昊, 徐明, 刘思金. 氧化石墨烯的表面化学修饰及纳米-生物界面作用机理[J]. 化学学报, 2020, 78(9): 877-887.
- [27] Luceño-Sánchez, J.A., Maties, G., Gonzalez-Arellano, C. and Diez-Pascual, A.M. (2018) Synthesis and Characterization of Graphene Oxide Derivatives via Functionalization Reaction with Hexamethylene Diisocyanate. *Nanomaterials*, **8**, Article 870. <https://doi.org/10.3390/nano8110870>
- [28] Lin, P., Meng, L., Huang, Y., Liu, L. and Fan, D. (2015) Simultaneously Functionalization and Reduction of Graphene Oxide Containing Isocyanate Groups. *Applied Surface Science*, **324**, 784-790. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.038>
- [29] Zheng, F., Jiang, P., Hu, L., Bao, Y. and Xia, J. (2019) Functionalization of Graphene Oxide with Different Diisocyanates and Their Use as a Reinforcement in Waterborne Polyurethane Composites. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, **56**, 1071-1081. <https://doi.org/10.1080/10601325.2018.1477479>
- [30] Bai, J., Hu, G., Zhang, J., Liu, B., Cui, J., Hou, X., et al. (2019) Preparation and Rheology of Isocyanate Functionalized Graphene Oxide/thermoplastic Polyurethane Elastomer Nanocomposites. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, **58**, 425-441. <https://doi.org/10.1080/00222348.2019.1565102>
- [31] 李守佳, 罗春燕, 陈卫星, 等. 氧化石墨烯接枝聚乙二醇对左旋聚乳酸结晶行为和热稳定性的影响[J]. 材料工程, 2022, 50(8): 99-106.
- [32] Akram, N., Saeed, M., Usman, M., Mansha, A., Anjum, F., Zia, K.M., et al. (2021) Influence of Graphene Oxide Contents on Mechanical Behavior of Polyurethane Composites Fabricated with Different Diisocyanates. *Polymers*, **13**, Article 444. <https://doi.org/10.3390/polym13030444>
- [33] 仇磊, 陈鼎, 朱莉莉, 等. 氧化石墨烯作为润滑油添加剂的分散稳定性[J]. 材料导报, 2019, 33(16): 2638-2643.
- [34] Schedin, F., Lidorikis, E., Lombardo, A., Kravets, V.G., Geim, A.K., Grigorenko, A.N., et al. (2010) Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Graphene. *ACS Nano*, **4**, 5617-5626. <https://doi.org/10.1021/nn1010842>
- [35] 吴娟霞, 徐华, 张锦. 拉曼光谱在石墨烯结构表征中的应用[J]. 化学学报, 2014, 72(3): 301-318.