

文章编号:1005-0523(2014)04-0105-06

改性菜籽油的制备及其摩擦学性能研究

何忠义, 吴余琴, 熊丽萍, 吴奕锋

(华东交通大学理学院, 江西 南昌 330013)

摘要:绿色润滑基础油的研究工作在国内外得到了越来越多的重视。以菜籽油为原料,进行酰胺化改性,通过碱值和氮含量的比较,挑选出两种改性菜籽油作为润滑基础油,和纯菜籽油以及加氢油5Cst在四球摩擦磨损试验机上进行摩擦学性能比较,发现改性后的菜籽油相对有较好的极压、抗磨和减摩性能。EDS对磨损钢球表面分析得出醇胺改性后的菜籽油由于含有活性氮元素,其在摩擦表面形成有机氮和无机氮组成的复杂膜,可以明显提高基础油的摩擦学性能。

关键词:菜籽油;改性;摩擦学性能

中图分类号:0623.626;TH117.3

文献标志码:A

目前许多国家已经着手开发研制绿色润滑油来取代传统的生物降解能力很差的矿物油^[1],可作为绿色润滑油基础油的物质主要有聚醚、合成酯、植物油等。

天然植物油包括菜籽油、大豆油、棕榈油、橄榄油等,主要成分是三脂肪酸甘油酯。菜籽油有具备作为润滑油基础油的诸多条件和优点,但要真正实现这一目的,还有很多问题要解决。菜籽油中的不饱和酸的C=C双键会和酯基等活性基团,通过摩擦过程中外激电子的能量作用发生摩擦聚合,从而在金属表面形成一种聚酯膜^[2-3],这种聚酯膜具有减摩抗磨作用。如果菜籽油中不饱和酸的含量越高,虽然低温流动性就越好,但是氧化稳定性就越差,因为不饱和酸的C=C双键会使植物油的氧化主要变为烯丙基自由基反应^[4]。研究表明通过酰胺化、酯交换、羟基化等^[5-6]方法对菜籽油进行改性可以提高其氧化稳定性。李久盛等人发现通过对菜籽油的改性,可以使其具备良好的润滑性能、抗氧化安定性、抗腐蚀性以及可生物降解性,使菜籽油作为绿色基础油可成为现实。如胡志孟等用深加工的植物油作为润滑油添加剂,首先开辟了绿色润滑剂新的内容,也对保护植物油资源具有重要意义。

菜籽油来源广泛,成本较低,又是可再生的资源,其本身就具有一定的润滑性能,对其进行提高抗氧化等性能的改性可以使其成为一类很好的绿色基础油。本课题选用一系列醇胺对菜籽油进行酰胺化改性^[7],并评价不同醇胺酰胺化后改性菜籽油的性能及其与加氢油5Cst的摩擦学性能。

1 实验部分

1.1 制备方法

所用基础油是天然菜籽油(九江地区出产的菜籽油品。其分子量约为860),乙醇胺,二乙醇胺,三乙醇胺,甲醇钠均为分析纯。制备步骤是:先将天然的菜籽油用砂芯漏斗进行抽滤除渣,将滤液加入带搅拌、控温和冷凝装置的反应器,升温至95℃,减压抽真空30 min,除去菜籽油中的水分。然后降温至80℃,加入计量的醇胺和催化剂甲醇钠,升温至110℃,恒温反应3 h,降温至50℃出料,在真空干燥箱中60℃干燥24 h。

收稿日期:2014-04-08

基金项目:国家自然科学基金(21163006);江西省自然科学基金(20122BAB203011);江西省教育厅科技计划(GJJ13358)

作者简介:何忠义(1971—),男,教授,博士,研究方向为摩擦化学。

1.2 摩擦磨损试验

选用纯菜籽油,改性后的两种菜籽油以及大庆石油公司生产的加氢油5Cst基础油进行摩擦学性能比较。济南试验机厂生产的MRS-10型摩擦磨损试验机,试验条件为:转速 $1450\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,室温,试验时间 30 min 。所用钢球为上海轴承厂生产的二级GCr15标准钢球(AISI-52100),其直径为 12.7 mm ,硬度为 $59\sim 61\text{ HRC}$,组成为(质量分数): $0.95\%\sim 1.05\%\text{ C}$, $0.15\%\sim 0.35\%\text{ Si}$, $0.20\%\sim 0.40\%\text{ Mn}$, $<0.027\%\text{ P}$, $<0.020\%\text{ S}$, $1.30\%\sim 1.65\%\text{ Cr}$, $<0.30\%\text{ Ni}$, $<0.25\%\text{ Cu}$ 。在MRS-10型摩擦磨损试验机上按照GB3142-82方法测定基础油及含添加剂的基础油的最大无卡咬负荷(P_0 值),试验时间为 10 s ,转速为 $1450\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.3 表面分析

用HITACHI公司的X-650型扫描电子显微镜(SEM)分析392N载荷下四球长磨试验下钢球磨损表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 改性菜籽油的性能

菜籽油与醇胺的物质的量比为 $1:0.125$, $1:0.25$ 和 $1:0.5$ 进行选择反应。对改性菜籽油按照GB/T 4945-2002测定碱值,SH/T0162-92测定氮含量,其结果如表1所示。

表1 各类改性菜籽油的碱值和氮含量

Tab. 1 TBN and Nitrogen content of modified rapeseed oil

名称	碱值/($\text{mgKOH}\cdot\text{g}^{-1}$)	N含量/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
纯菜籽油	0.80	0.1975
单乙醇胺改性菜籽油(物质的量比)	0.125	0.913
	0.250	2.426
	0.500	2.918
二乙醇胺改性菜籽油(物质的量比)	0.250	3.782
	0.500	5.304
三乙醇胺改性菜籽油(物质的量比)	0.250	1.107
	0.500	4.532

一般情况下,碱值越高,其抗氧化性越强,氮含量越大,其生物降解性能越好。根据改性后的菜籽油碱值和氮含量,选择二乙醇胺改性菜籽油(摩尔配比0.5)(改性①号)和三乙醇胺改性菜籽油(摩尔配比0.5)(改性②号),两种改性菜籽油进行摩擦学性能研究。菜籽油及改性菜籽油的红外分析如图1所示。图1中 3007 , 2924 cm^{-1} 和 2854 cm^{-1} 为C-H伸缩振动, 1747 cm^{-1} 为饱和脂肪酸中酯的C=O伸缩振动, 1465 cm^{-1} 为C-H弯曲振动, 1163 cm^{-1} 为饱和脂肪族中C-O伸缩振动, 722 cm^{-1} 为 $(\text{CH}_2)_n$ 骨架振动。图3和图4中在 3470 cm^{-1} 左右均出现的峰为-OH和-NH-的伸缩振动, 1650 cm^{-1} 左右出现的强峰为酰胺基中C=O键的伸缩振动, 1550 cm^{-1} 左右出现的强峰为N-H键的弯曲振动^[8],上述3个吸收峰可以说明烷醇酰胺化合物的存在。在 1747 cm^{-1} 处峰强度明显弱于菜籽油原料中 1747 cm^{-1} 处峰的强度,也说明三甘酯结构中酯键的裂解,烷醇酰胺化合物的生成。

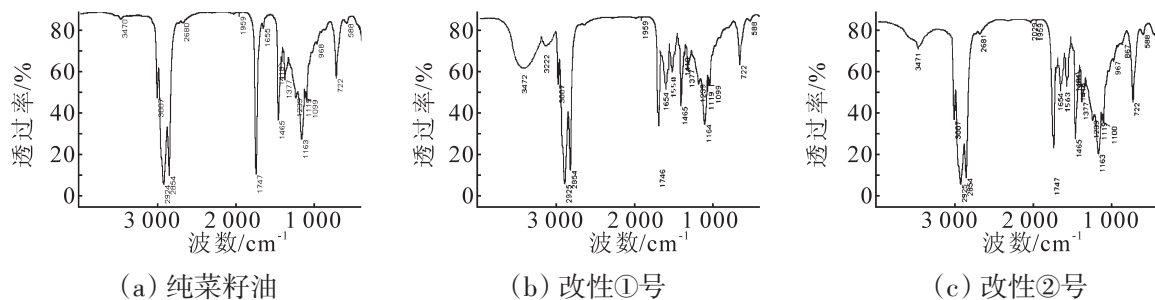


图1 基础油的红外图

Fig. 1 FT-IR Spectra of rapeseed oil

2.2 极压性能

室温下测定了各润滑油的最大无卡咬负荷(P_B 值),结果如表2所示,可以看出,菜籽油系列的基础油都比传统的矿物油5 Cst的承载能力好,改性后的菜籽油的承载能力要高于纯菜籽油,尤其是改性①号基础油的承载能力明显高于菜籽油的。

表2 各类基础油的最大无卡咬负荷(P_B 值)

Tab. 2 P_B value of base oils

基础油	纯菜籽油	改性①号	改性②号	大庆5 Cst
P_B 值/N	510	736	540	470

2.3 抗磨及减摩性能

4种基础油在不同载荷下的平均磨斑直径结果如图2所示,从图中可以看出,各类基础油随载荷的增加,磨斑直径增大。在低负荷98 N下,纯菜籽油的磨斑直径最大,抗磨效果不佳,但随着负载的增加,纯菜籽油显示出比加氢油5 Cst更好的抗磨性能,由二乙醇胺改性的菜籽油-改性①号的磨斑直径始终小于纯菜籽油的磨斑直径,尤其在中高载荷下,表现出不错的抗磨性能,而改性②号的抗磨性能不佳,说明菜籽油的不同改性,其抗磨性能表现不一样。

基础油的摩擦系数和载荷的关系如图3所示。从图可知,各类基础油的摩擦系数都随着载荷的增加而逐渐增大,纯菜籽油及改性的菜籽油的摩擦系数均比加氢油5 Cst的摩擦系数小,其中改性①号的减摩性能最好,而改性②号的摩擦系数在低载荷和高载荷的时候小于纯菜籽油的摩擦系数,说明菜籽油类基础油的减摩性能均好于传统的矿物油5 Cst,而改性①号的减摩性能明显优于纯菜籽油和其他油品。由于菜籽油分子不含羟基,对菜籽油进行酰胺化改性可使其羟值增加,因为每一分子菜籽油与一分子单乙醇胺反应,理论上可以在产物分子上引入两个羟基(若是二乙醇胺就是3个羟基,三乙醇胺就是4个羟基),因此随菜籽油酰胺化反应程度的提高,产物的羟值逐渐增加。菜籽油经过羟基化以后,极性增强,更加容易吸附在金属表面,形成一层表面膜,具有减摩作用。

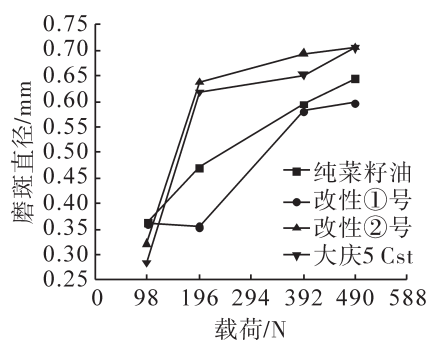


图2 磨斑直径与载荷关系图

Fig. 2 Relationship between WSD and applied load

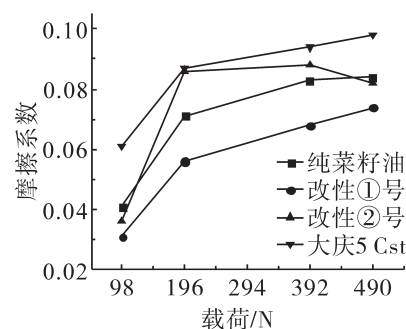


图3 平均摩擦系数与载荷关系图

Fig. 3 Relationship between friction coefficient and applied load

各种基础油在392 N载荷下的摩擦系数随时间的变化关系如图4所示。从图中可以看出,所有油样的摩擦系数随着时间都有一个先增大后减小然后趋于平缓的过程,说明它们在钢球表面均有物理吸附的过程,改性①号基础油的摩擦系数要普遍低于其他基础油的,而且其摩擦系数随时间的下降趋势也最为明显,随而5 Cst的摩擦系数增加也很明显。

2.4 改性菜籽油摩擦后的粘度变化

考察润滑油在摩擦过程中的粘度变化,所用粘度计为上海精天电子仪器有限公司生产的SNB-1型数字式粘度计。测量温度为40℃,用1号转子,转速为30 rpm,结果如表3所示。由表可知,随着摩擦时间的增加,油品的粘度逐渐变小,改性菜籽油粘度比纯菜籽油都有不同程度的增加。并且改性①号的粘度变化

值比改性②号的粘度变化值大。

表3 摩擦后的基础油粘度分析

Tab. 3 Viscosity of base oil after tribological process

油品	392 N下不同摩擦时间后 油样粘度/(mPa·s)			
	未进行 摩擦	摩擦 10 min	摩擦 20 min	摩擦 30 min
纯菜籽油	129.2	120.7	112.1	105.3
改性①号	220.1	177.0	136.0	115.3
改性②号	159.6	147.5	121.3	107.5

2.5 机理分析

为了更好地揭示添加剂在摩擦过程中的作用,对磨斑表面进行了SEM分析,图5是载荷为392 N,各种基础油润滑体系下钢球磨损表面的形貌图。

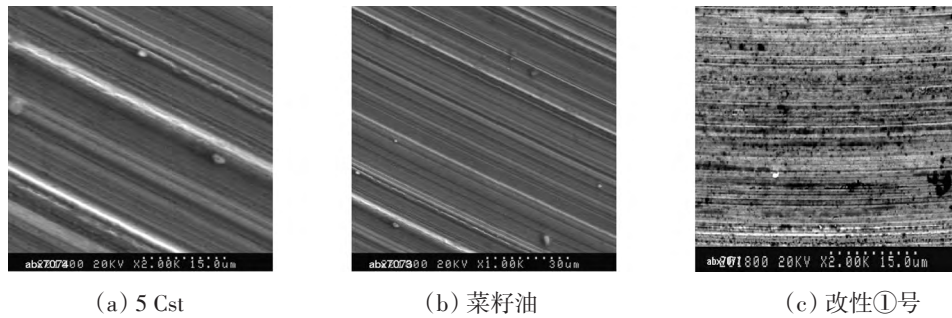


图5 钢球的磨损表面SEM照片

Fig. 5 SEM images of worn surface of steel ball

从图中可以得出,5 Cst 润滑下的钢球表面均有很深的犁沟,而菜籽油润滑下的钢球表面也产生犁沟,但是其表面粗糙度小于5 Cst 润滑下的钢球表面,产生犁沟磨损的原因是发生了磨粒磨损^[9],而进行改性的菜籽油的钢球表面比纯菜籽油润滑下的钢球表面要平滑很多,没有犁沟现象,表明改性后的菜籽油可以明显提高基础油的摩擦学性能。

为了更好的分析基础油在摩擦过程的摩擦学机理,对在392 N下,5 Cst、菜籽油以及改性①号菜籽油润滑时的摩擦下试球进行了EDS表面元素分析,结果如图6和表4所示。从图中可以看出加氢油5 Cst 润滑下的钢球表面出现的是钢球中的元素,而菜籽油润滑下的钢球表面出现了N元素,N元素来源于菜籽油中的植物蛋白,但其N元素含量较低,改性①号菜籽油润滑表面出现了一定量的N元素,而大量的氮元素主要来源于醇胺,说明醇胺改性后的菜籽油中的氮元素在摩擦过程中起到了很大的作用。

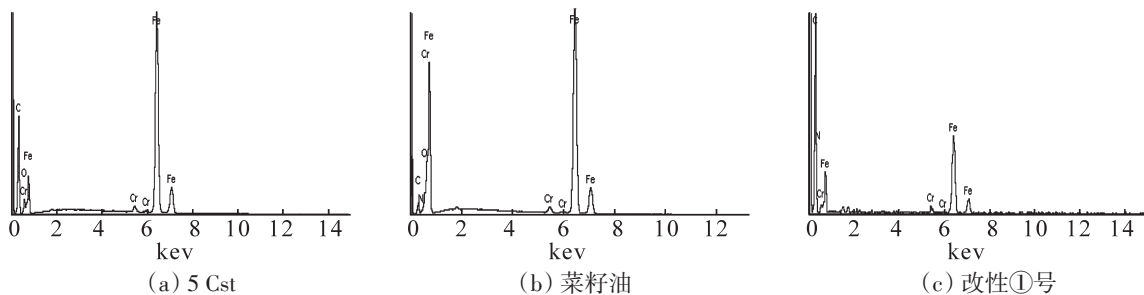


图6 磨损表面元素能谱分析

Fig. 6 Element analysis of worn surface

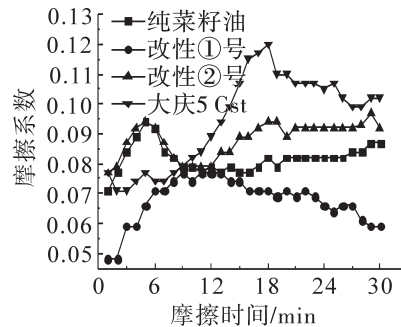


图4 摩擦系数与摩擦时间关系图

Fig. 4 Relationship between friction coefficient and frictional time

表4 表面元素含量
Tab. 4 The content of the surface elements

样品	C	N	O	Fe	Cr
5 Cst	28.67	0	8.29	61.69	1.14
菜籽油	28.64	0.21	3.59	63.96	1.79
改性①号	28.96	3.66	3.41	62.64	1.33

从表4中可以看出,加氢油润滑下的钢球的摩擦表面主要是 Fe, Cr, O 和 C 元素,菜籽油润滑下的表面出现 N 元素,并且 O 含量下降, Fe 含量上升,而改性①号菜籽油润滑下的表面的 N 元素丰度很大, O 含量进一步下降,说明钢球表面的摩擦磨损与含 N 有机化合物的加入有关,含 N 有机化合物起到减少摩擦磨损的作用。

由以上可知,对菜籽油进行酰胺化改性,可以很好减缓摩擦磨损,酰胺化后菜籽油中的活性元素 N 起到了至关重要的作用^[10], N 元素能与钢球表面的 Fe 元素形成稳定的配位键,一部分以有机 N 的形式吸附在钢球表面,一部分以无机含氮金属化合物的形式吸附在钢球表面。正是在摩擦副表面形成的有机氮和无机氮膜层的覆盖,并且长链脂肪酸链起到减少钢球与水中氧的直接接触的作用,从而阻止了钢球的摩擦磨损与氧化。说明二乙醇胺改性的菜籽油作为润滑基础油不仅具有传统的防腐蚀、抗氧化性能,还具有很好极压、抗磨减磨性能。

3 结论

1) 菜籽油有着比加氢油 5 Cst 更好的摩擦学性能,主要表现在抗磨减磨性能上,尤其是在较高载荷下,性能表现明显优于 5 Cst。

2) 通过对菜籽油的酰胺化改性,不但提高了菜籽油的抗氧化性和生物降解性,而且用二乙醇胺改性的菜籽油,其极压、抗磨和减磨性能较纯菜籽油均有显著提高。

3) 只含基础油润滑下的钢球表面产生犁沟磨损,而醇胺改性后的菜籽油由于含有活性氮元素,其在摩擦表面形成有机氮和无机氮组成的复杂膜,可以明显提高基础油的摩擦学性能。

参考文献:

- [1] PONNEKANTI NAGENDRAMMA, SAVITA KAUL. Development of ecofriendly/biodegradable lubricants: an overview [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012,16(1):764-774.
- [2] GIRMA BIRESAW, SVAJUS J ASADAUSKAS, TED G MCCLURE. Polysulfide and biobased extreme pressure additive performance in vegetable vs paraffinic base oils [J]. Ind Eng Chem Res, 2012,51(1):262-273.
- [3] ANDREW GREENALL, ANNE NEVILLE, ARDIAN MORINA, et al. Investigation of the interactions between a novel, organic anti-wear additive, ZDDP and overbased calcium sulphonate [J]. Tribology International, 2012,46(1):52-61.
- [4] SIDDHARTH JAIN, SHARMA M P. Oxidation stability of blends of Jatropha biodiesel with diesel [J]. Fuel, 2011,90(1):3014-3020.
- [5] WANG LIANYUAN, HE HUAYANG, XIE ZIFENG, et al. Transesterification of the crude oil of rapeseed with NaOH in supercritical and subcritical methanol[J]. Fuel Processing Technology, 2007,88:477-481.
- [6] 方建华, 陈波水, 刘维民, 等. 羟基改性菜子油润滑添加剂的摩擦学性能[J]. 合成润滑材料, 2004,31(3):1-5.
- [7] 邹祥龙, 兰云军, 罗卫平, 等. 菜籽油酰胺化改性反应的研究[J]. 中国油脂, 2007,32(9):38-40.

- [8] 苏克曼, 潘铁英, 张玉兰, 波谱解析[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2002:80-132.
- [9] HE ZHONGYI, WU YUQIN, LEI JUANHONG, et al. Tribological property study of novel water-soluble triazine derivative[J]. Proc. IMechE Part J: Journal of Engineering Tribology, 2014, 228(4):445-453.
- [10] 何忠义, 熊丽萍, 王俊肖, 等. Mannich 反应制取的 SPN 衍生物的摩擦学研究[J]. 华东交通大学学报, 2011, 28(3):55-58.

Preparation and Tribological Performance of Modified Rapeseed Oil

He Zhongyi, Wu Yuqin, Xiong Liping, Wu Yifeng

(School of Science, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: Nowadays, more and more attention has been paid to the research of green lubricating base oil at home and abroad. Using rapeseed oil as raw material, modifying them by amidation method, and comparing alkali value and nitrogen content of these modified rapeseed oil, this study selected two kinds of modified rapeseed oil as lubricating base oil to make a comparison with pure rapeseed oil and hydrogenated oil 5 Cst in terms of their tribological property through a four-ball tester. Based on the experiment, it finds that modified rapeseed oil has better property on pressure-resistance, wear-resistance and friction-reduction. Through EDS analysis of the worn surface of the steel ball, it concludes that rapeseed oil modified by alcohol amine, which contains reactive nitrogen element to form an organic nitrogen and inorganic nitrogen complex film, can significantly improve tribological property of base oil.

Key words: rapeseed oil; modify; tribological property