

化学改性豆油的烷链结构和摩擦学性能研究

李清华¹, 陶德华¹, 王 彬², 莫云辉¹

(1 上海大学 机电工程与自动化学院, 上海 200072; 2 上海大学 环境与化学工程学院, 上海 200072)

摘 要: 本文对豆油进行了化学改性, 豆油环氧后和不同链长的脂肪酸进行酯化反应, 生成一系列的改性豆油并对其结构进行表征; 考察了不同烷链结构的改性豆油的摩擦学性能, 结果表明所合成的系列改性豆油有优良的摩擦学性能, 随着直链酸链长的不同黏度也不同, 黏度越大润滑性能越好, 其中乙酯和丙酯的黏度最大、润滑性能最好, 摩擦学性能远远优于豆油和光亮油 150BS, 归因于豆油异构乙酯和丙酯含有极性基团, 且分子中氧的含量较高, 易生成吸附膜和氧化反应保护膜。豆油异构丙酯倾点最低, 其黏度高, 可以代替紧缺的光亮油和低黏度油调配成多种不同黏度级别的润滑油。豆油异构丙酯与聚醚调配的各黏度级别的润滑油的倾点明显低于同级别矿物油, 摩擦学性能优于同级别矿物油, 氧化稳定性也远远优于矿物油, 可用作高档次的合成润滑油。试验结果表明用本工艺改善植物油的氧化稳定性和润滑性行之有效。

关键词: 豆油; 化学改性; 摩擦学性能; 氧化稳定性

中图分类号: O623 61; TH117. 3

文献标识码: A

文章编号: 1004 - 0595 (2009) 03 - 0233 - 05

植物油润滑性能优良, 易生物降解, 且植物资源可以再生, 是很好的环境友好型润滑油材料^[1-2], 在当今石油资源日益紧缺的形势下, 研制和开发具有再生能力的植物油作为润滑油基础油, 不仅具有环保可持续发展的意义, 而且具有重大的社会和经济意义。

但植物油用作润滑剂还存在一些缺点, 如氧化稳定性、低温流动性较差, 运动黏度范围比较窄等, 这些缺点限制了植物油作为润滑油的使用^[3]。植物油的这些缺点与其自身的分子结构紧密相关, 因此人们采用各种方法对植物油进行化学改性以改善其性能。常见的改进氧化稳定性的方法有选择氢化^[4-5]、加成^[6]、环氧化^[7-8]等。叶斌^[9-10]等通过异构转酯化反应改善蓖麻油的摩擦学性能和低温流动性; 王斌^[11-12]通过环氧化、开环反应对豆油作了异构化饱和双键改性改进了其氧化稳定性。为了进一步改进改性植物油的摩擦学性能和抗氧化稳定性, 探讨分子结构对其性能的影响, 本文通过环氧化反应去除分子中的双键, 然后通过开环酯化反应在分子链中引入烷基基团, 合成了一系列不同烷链结构的改性豆油, 并对其摩擦学性能和氧化稳定性进行

行了考察, 研究了不同烷链结构对改性豆油性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料及合成方法

大豆油市售; 乙酸、丙酸、丁酸、己酸、辛酸、浓硫酸、苯均为化学纯, 市售。

在一个三口烧瓶中加入一定量的大豆油, 将一定量冰醋酸、过氧化氢和浓硫酸混和后滴加, 进行环氧化反应, 反应完毕后将反应产物进行碱洗、分离, 然后加入带水剂苯在催化剂的作用下与不同链长的有机酸 (乙酸、丙酸、丁酸、己酸、辛酸) 反应至油样环氧值达到 0 作为终点, 反应物经萃取、减压脱溶剂得到最终产物。

合成反应方程式如图 1 所示。

1.2 分析测试方法

合成产物采用 Avatar370 型傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR) 进行结构表征, 并测定了其运动黏度和倾点。在 MS - 800 型四球摩擦磨损试验机上进行摩擦磨损试验, 按照 GB3142 - 82 方法测定最大无卡咬载荷 P_b 值 (10 s), 并测定钢球的磨斑直径 $D_{30\text{ min}}^{294\text{ N}}$ 。

收稿日期: 2008 - 05 - 06; 修回日期: 2008 - 12 - 15; 联系人: 陶德华, e-mail: taodehua1374@sina.com

作者简介: 陶德华 (1941 -), 教授, 博士生导师, 目前主要从事机械设计与理论、摩擦学、摩擦与润滑化学、润滑添加剂与纳米等方面的教学和研究。

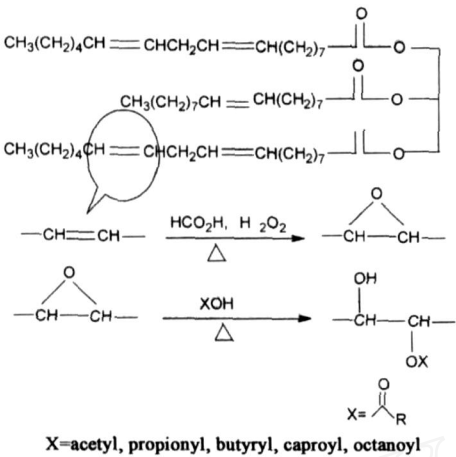


Fig 1 Synthesis of chemically modified soybean oils
图 1 化学改性豆油的合成

(WSD)和摩擦系数 μ 试验条件为:室温,转速 1 450 r/min,时间 30 min 用 PH 550ESCA/SAN 型 (Perkin - Elmer公司生产)多功能电子能谱仪对钢球进行 Auger能谱分析. 润滑油的氧化稳定性根据行业

标准 SH/T0719 - 2002 采用 PDSC 法在 200 、 3 5 MPa条件下测定,同时根据行业标准 SH/T 0193 - 1992采用旋转氧弹法在 140 的恒温条件下测定.

2 结果与讨论

2 1 红外分析结构表征

采用傅立叶变换红外光谱仪对所合成的改性豆油进行分析,823.69 cm^{-1} 处三圆环的顺式振动吸收峰消失,在 3 470 cm^{-1} 附近出现宽而强的醇羟基吸收峰,在 1 200 cm^{-1} 左右出现了强的脂族酯的吸收峰,从有机化学的反应原理和红外光谱可推测环氧豆油的三圆环在有机酸的作用打开,豆油的不饱和和双键得到饱和,在豆油的双键处引入了羟基且部分被酯化.

2 2 改性豆油的摩擦磨损性能

表 1列出了所合成的改性豆油、豆油和 150BS 的运动黏度、最大无卡咬载荷 P_B 值、钢球磨斑直径 (WSD 值)和不同载荷下的摩擦系数以及倾点.

表 1 改性豆油的摩擦磨损性能

Table 1 Tribological characteristics of the chemically modified soybean oils

X groups of modified soybean oil	Viscosity/ ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), 40	P_B /N	WSD /mm	Friction coefficient μ			Pour point /
				98 N	196 N	294 N	
Acetyl	1 469. 0	862. 4	0. 45	0. 049	0. 075	0. 077	- 8
Propionyl	1 145. 0	744. 8	0. 52	0. 055	0. 078	0. 080	- 12
Butyryl	237. 3	695. 8	0. 64	0. 060	0. 074	0. 073	- 6
Caproyl	545. 1	695. 8	0. 61	0. 063	0. 078	0. 076	- 4
Octanoyl	181. 5	695. 8	0. 65	0. 060	0. 076	0. 072	- 10
Soybean oil	27. 5	646. 8	0. 57	0. 068	0. 071	0. 072	- 9
150BS	1 540. 0	646. 8	0. 50	0. 057	0. 111	0. 129	- 7

由表 1 可以看出,改性豆油的倾点在 - 4 ~ - 12 之间;随着直链酸链长的不同,改性豆油的运动黏度也发生变化,其中乙酯和丙酯的黏度很高, V_{40} 大于 1 000 mm^2/s 豆油环氧异构酯化后,随着黏度的下降,承载能力下降,同时由于豆油环氧异构酯化后,随着烷基链链长的增加,分子中氧的含量相对减少,与金属的亲和能力降低,形成保护膜的能力减弱,导致润滑性能有所下降. 其中乙酯和丙酯的润滑性能最好,WSD 值和 150BS 差不多,而 P_B 值则远远大于豆油和 150BS 改性豆油的摩擦系数随着黏度的降低而降低,在轻载荷下,改性豆油和 150BS 的摩擦系数较小,低于豆油的摩擦系数,归因于其黏度较高,在低载荷下接近于弹流润滑状态,摩擦系数较小;随着载荷的增大,其摩擦系数均变大,而 150BS 的摩擦系数增加较快,这是由于 150BS 黏度

较大,在载荷增大的情况下,其流动到润滑表面的速度较慢,易产生缺油现象,而改性豆油分子中氧的含量较高,其吸附到摩擦金属表面的能力较强,并且生成了氧化反应膜^[11].

2 3 改性豆油调配成各黏度级别的普通低温润滑油的研究

豆油经过环氧异构酯化后所得的乙酯和丙酯的 V_{40} 大于 1 000 mm^2/s ,具有良好的摩擦润滑性能,但由于其黏度高,一般不直接用作润滑油,而是代替光亮油与低黏度的润滑油混合调配各种黏度级别的润滑油. 低黏度的聚醚是目前常用的合成生物降解型润滑油,其与改性豆油有很好的相溶性,因而若将其与改性豆油进行调配可得到多种不同黏度级别的牛顿型润滑油,其抗剪切性好且生物降解性好. 由于豆油异构丙酯具有较低的倾点,综合性能比较

好,因此我们用豆油异构丙酯代替高黏度的光亮油与聚醚进行调配,配制了 7 个黏度级别 (32[#], 46[#], 68[#], 100[#], 150[#], 220[#], 320[#]) 的调配油,其中豆油异构丙酯占的百分比依次为: 3.9%, 13.6%, 24.1%,

34.5%, 45.4%, 55.9%, 66.1%. 本试验考察了 7 个黏度级别的豆油异构丙酯调配油的摩擦润滑性能,并与同级别矿物油 (中石化市售通用机械机油) 进行了比较,结果见表 2 和表 3

表 2 各级别矿物油的摩擦学性能
Table 2 Tribological characteristics of mineral oils

Base oil	P_B /N	WSD /mm	Friction coefficient μ			Pour point/
			98 N	196 N	294 N	
32 [#]	470.4	0.60	0.074	0.086	0.090	-10
46 [#]	470.4	0.62	0.079	0.082	0.085	-9
68 [#]	509.6	0.59	0.084	0.087	0.090	-8
100 [#]	509.6	0.59	0.086	0.091	0.092	-7
150 [#]	548.8	0.57	0.102	0.099	0.094	-6
220 [#]	597.8	0.58	0.106	0.102	0.090	-6
320 [#]	597.8	0.58	0.119	0.106	0.105	-5

表 3 豆油异构丙酯调配的不同黏度级别的润滑油的摩擦学性能
Table 3 Tribological characteristics of diversified oil prepared by propionyl soybean oils

Base oil	P_B /N	WSD /mm	Friction coefficient μ			Pour point/
			98 N	196 N	294 N	
32 [#]	597.8	0.66	0.074	0.086	0.088	< -50
46 [#]	597.8	0.65	0.076	0.078	0.082	< -50
68 [#]	597.8	0.63	0.082	0.084	0.086	-45
100 [#]	646.8	0.60	0.083	0.085	0.086	-37
150 [#]	646.8	0.61	0.086	0.088	0.084	-30
220 [#]	695.8	0.59	0.088	0.092	0.089	-24
320 [#]	695.8	0.57	0.091	0.095	0.097	-17
polyether	548.8	0.67	0.072	0.084	0.088	< -50

比较表 2 和 3 可以看出:豆油异构丙酯调配的各不同黏度级别的润滑油的倾点明显低于同级别矿物油,而且各黏度级别的润滑油的倾点随豆油异构丙酯含量的增加 (黏度级别的增大) 而升高. 润滑油黏度低时,豆油异构丙酯调配的润滑油 (32[#], 46[#], 68[#]) 的磨斑直径与同级别的矿物油相比较差,但其承载能力明显优于矿物油;黏度增大后,豆油异构丙酯调配的润滑油 (100[#] - 320[#]) 的磨斑直径与同级别的矿物油相差不大,其承载能力却比同级别矿物油的大很多,这是由于其中的豆油异构丙酯在摩擦过程中能够形成化学反应膜;豆油异构丙酯调配的润滑油的摩擦系数小于同级别矿物油;豆油异构丙酯调配的润滑油和矿物油的磨斑直径均随黏度级别的增大而减小,承载能力随黏度级别的增大而增大,符合黏度对摩擦学性能的影响规律.

2.4 改性豆油的氧化稳定性

分别采用癸二酸二异辛酯和聚醚两种生物降解润滑油与豆油异构丙酯调配成为黏度级别为 32[#]的

调配油,其中豆油异构丙酯在与癸二酸二异辛酯调配的调配油中占的百分比为 22.3%,在与聚醚调配的调配油中占的百分比为 3.9%. 抗氧化剂可以大大延长润滑油的使用寿命,一般的润滑油产品中都含有抗氧化剂. 本试验在癸二酸二异辛酯和聚醚调配的两种豆油异构丙酯调配油和 32[#]黏度的矿物油中添加了相同的抗氧化剂 (1% PAN + 0.2% T501),采用 PDSC 法和旋转氧弹法,测试其抗氧化稳定性并进行了比较,结果见表 4

由表 4 可知,采用癸二酸二异辛酯和聚醚调配的两种豆油异构丙酯调配油其 PDSC 和 ROBST 的氧化诱导期均强于矿物油,可见本文作者采用环氧化异构酯化成功改善了植物油的氧化稳定性.

3 结论

a 所合成的系列改性豆油具有优良的摩擦学性能,随着直链酸链长的不同,改性豆油的运动黏度也有变化,黏度越高润滑性能越好,其中乙酯和丙酯

表 4 豆油异构丙酯的氧化稳定性
Table 4 Oxidation stability of propionyl soybean oil

Base oil*	Oxidation delayed period values evaluated by PDSC /min	Oxidation delayed period values evaluated by ROBST/min
Propionyl soybean oil + Dioctyl Sebacate	20.9	632
Propionyl soybean oil + Polyether	17.2	733
Mineral oil	5.8	34

* The viscosity levels of these three base oil are all 32[#].

的黏度最大, 润滑性能最好.

b 豆油异构乙酯和豆油异构丙酯具有很高的黏度, 可以代替光亮油与低黏度的润滑油混合调配各种黏度的润滑油. 豆油异构丙酯调配的各黏度级别的润滑油倾点明显低于同级别矿物油, 摩擦学性能优于同级别矿物油. 豆油异构丙酯用聚醚调配后, 可用作高档次润滑油.

c 豆油异构丙酯调配的油样具有很好的氧化稳定性, 优于矿物油, 说明用环氧化异构酯化能够有效改善植物油的氧化稳定性.

参考文献:

[1] 王大璞, 乌学东, 张信刚, 等. 绿色润滑油的发展概况 [J]. 摩擦学学报, 1999, 19 (2): 181 - 186
Wang D P, Wu X D, Zhang X G, et al. Developing status of green lubricating oils [J]. Tribology, 1999, 19 (2): 181 - 186

[2] 叶斌, 陶德华. 绿色润滑剂的特点与发展 [J]. 现代制造工程, 2002 (7): 6 - 8
Ye B, Tao D H. Development and characteristics of green lubricants [J]. Modern Manufacturing Engineering, 2002, (7): 6 - 8

[3] Jackson M. Environmentally compatible lubricants, focusing on the long - term [J]. NLGI Spokesman, 1995, 59 (2): 16 - 20.

[4] Johansson L E, Lundin S T. Copper catalysts in the selective hydrogenation of soybean and rapeseed oils: The activity of the copper chromite catalyst [J]. J Am Oil Chem Soc, 1979, 56: 974 - 980.

[5] Hemendra N Basu, Ellen M Robley, Max E Norris. Preparation of glycol derivatives of partially hydrogenated soybean oil fatty

acids and their potential as lubricants [J]. J Am Oil Chem Soc, 1994, 71 (11): 1 227 - 1 230.

[6] Biemann U, Metzger J O. Friedel - Crafts Alkylation of Alkenes: Ethylaluminium Sesquichloride Induced Alkylations with Alkyl Chloroformates [J]. Angew Chem Int Engl, 1999, 38: 3 675 - 3 677.

[7] Wu X D, Zhang X G, Yang S R, et al. Study of epoxidized rapeseed oil used as a potential biodegradable lubricant [J]. J Am Oil Chem Soc, 2000, 77 (5): 561 - 563.

[8] Adhvaryu A, Erhan S Z. Epoxidized soybean oil as a potential source of high - temperature lubricants [J]. Industrial Crops and Products, 2002, 15: 247 - 254.

[9] 叶斌. 新型改质植物油和环境友好润滑剂的摩擦学性能和应用性研究 [D]. 上海: 上海大学, 2002
Ye Bin. Study on tribology and application characteristics of the new type chemically restructured vegetable oil and environmentally friendly lubricants [D]. Shanghai: Shanghai University, 2002.

[10] 陶德华, 叶斌. 改性蓖麻润滑剂及其制备方法 [P]. ZL02160701. X, 2002.
Tao D H, Ye B. The preparation method of chemically modified castor oil used as lubricants [P]. ZL02160701. X, 2002.

[11] 王彬. 两种新型环境友好润滑剂及其润滑性和应用性研究 [D]. 上海: 上海大学, 2006.
Wang Bin. Lubrication and application properties of two new environmental friendly lubricants [D]. Shanghai: Shanghai University, 2002.

[12] 陶德华, 王彬. 醇酯型环境友好润滑油的制备方法 [P]. 200610028169. 3, 2006.
Tao D H, Wang B. The preparation method of ester style environmentally friendly lubricating oil [P]. 200610028169. 3, 2006.

The Alkyl Chain Structure and Tribology Characteristics of Chemically Modified Soybean Oil

LI Qing-hua¹, TAO De-hua¹, WANG Bin², MO Yun-hui¹

(1. College of Mechatronics Engineering and Automation, Shanghai University, Shanghai 200072, China;

2. College of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: A series of chemically modified soybean oil was prepared by epoxidizing soybean oil and fatty acids with different chain lengths through esterification reaction, and the molecular structure of chemically modified soybean oil was identified. Their tribological characteristics were evaluated and analyzed. And the acetyl-chemically-modified soybean oil was analyzed by Auger Electron spectroscopy (AES). Results showed that the chemically modified soybean oils had good tribological characteristics. The chemically modified soybean oils with different acyl chain lengths had different viscosities. The higher the viscosity was, the better lubricating characteristics became. Acetyl-chemically-modified soybean oil and propionyl-chemically-modified soybean oil had high content of oxygen and strong adsorption activity to the frictional surface and can produce protection film. Therefore its lubricating characteristics were better than that of soybean oil and 150BS bright stock. The propionyl-chemically-modified soybean oil had high viscosity and the lowest pour point and could be used to blend the lubricating oils with diversified viscosity levels instead of bright stock. These blended lubricating oils prepared by propionyl-chemically-modified soybean oil and polyether had lower pour point and better tribological characteristics than that of the mineral oils of comparable viscosity level, the oxidation stability was also far better than that of mineral oil.

Key words: soybean oil, chemical modification, tribological characteristic, oxidation stability

Author: TAO De-hua, male, born in 1941, Professor, e-mail: lisq1669@163.com