

磷氮化蓖麻油润滑添加剂的合成及其摩擦学性能

李昌进,涂政文,徐旺生*

(武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,
湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘要:在蓖麻油中引入磷和氮,合成了一种磷氮化改性蓖麻油型添加剂,并利用红外光谱对其主要官能团进行了鉴定,利用四球试验机考察其在150SN基础油中的摩擦学性能,用扫描电子显微镜观察分析磨斑表面的形貌。结果表明:磷氮化改性蓖麻油型添加剂具有优异的极压、抗磨减摩性能,且在150SN基础油中的最佳添加量为2%,它较150SN基础油能明显减轻钢球表面磨损。

关键词:磷氮化改性;摩擦学性能;最佳添加量

中图分类号:TH 117.2;TQ 225.26 文献标识码:A

0 引言

现代工业社会广泛使用各种润滑剂,其中大部分为矿物油基润滑剂。矿物油基润滑剂的生物降解性能差,某些还具有生态毒性。随着人类环保意识 and 环保立法的不断加强,矿物油基润滑剂造成的环境污染问题越来越受到人们关注。植物油无毒并具有良好的可生物降解性,可望成为环境友好润滑剂的主流,因此以植物油为原料研制新型添加剂成为一个热点方向^[1-2]。研究表明磷、氮化合物可明显促进生物难降解润滑油的生物降解。这是由于磷、氮化合物可诱导微生物体内的生物降解酶组分产生,促进微生物生长,增强微生物活性,因而促进了难降解润滑油的生物降解^[3]。本研究以蓖麻油为原料,合成了一种磷氮化改性植物油型添加剂,研究了它在基础油中的摩擦学性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

蓖麻油,中盛食用油镇江有限公司生产,一级;甲醇,上海振兴化工一厂生产,分析纯;二乙醇胺,天津市博迪化工有限公司生产,分析纯;磷酸,天津市博迪化工有限公司生产,分析纯;五氧化二磷,国药集团化学试剂有限公司生产,化学纯;正己醇,天津市博迪化工有限公司生产,分析纯。

增力电动搅拌器,江苏大地自动化仪器厂生

产,DJ1C型;电子万用炉,天津泰斯特仪器有限公司生产,1 000 W;Impact型傅立叶红外光谱仪;MRS-10A屏显示四球摩擦试验机;JSM-5510LV型扫描电子显微镜。

1.2 磷氮化改性植物油型添加剂的合成

1.2.1 酯交换 精炼蓖麻油与甲醇的酯交换反应,在碱性催化剂作用下进行,反应过程中甲醇过量或除去反应过程中生成的甘油,有利于甲酯生成^[4]。具体操作步骤如下:在装有温度计和回流冷凝管的三口瓶中,量取一定量的蓖麻油、一定量的甲醇和催化剂,在磁力搅拌及一定温度下反应数小时。反应结束后,减压蒸馏除去过量的甲醇,将反应产物移入分液漏斗中,静置分层,上层为脂肪酸甲酯,下层为甘油。将下层甘油放出,上层产物用60℃热水洗涤两次,弃去水层,油层转入已知质量的烧杯中真空干燥。

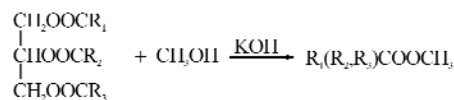


图1 酯交换反应

Fig. 1 The ester exchange reaction

1.2.2 蓖麻油酸二乙醇酰胺的合成 由蓖麻油经酯交换后生成的脂肪酸甲酯与二乙醇胺反应生成蓖麻油酸二乙醇酰胺。由于甲醇可以不断蒸发除去,有利于反应向右进行,这一过程副反应少,单烷醇酰胺产率高^[5]。合成步骤为:称取一定量的脂肪酸甲酯、二乙醇胺和催化剂,加入到带有常压蒸馏装置的三口烧瓶中,在一定温度下反应数小

时,边加热反应边蒸出反应生成的甲醇.反应结束后,冷却,精制.

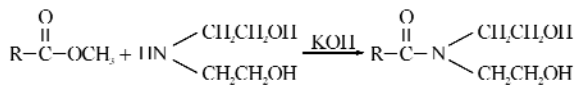


图 2 蓖麻油酸二乙醇酰胺的合成

Fig. 2 Synthesis of the coconut diethanol amide

1.2.3 磷酸化试剂的制备 取称量好的 85% 的磷酸加入到装有温度计、搅拌器的三口烧瓶中,搅拌下加入一定量 P_2O_5 ,缓慢升温,维持温度在 90~100 °C,连续反应 1~4 h,降温至室温^[6].

1.2.4 添加剂的合成 取一定量的蓖麻油酸二乙醇酰胺、磷酸化试剂、正己醇,按比例将反应物加入到装有搅拌器、温度计、冷凝管的三口烧瓶中,加热到 75~80 °C 间反应,反应时间约 4 小时.反应结束后,将反应产物移入分液漏斗中,静置分层,上层为棕黄色透明液体,下层为黄色带絮状沉淀物液体.分出上层,提纯精制后即得到磷氮化改性蓖麻油型的添加剂.

1.3 添加剂样品的表征

对合成的添加剂样品用 Nicolet 公司生产的 Impact 型傅立叶红外光谱仪进行表征.

1.4 摩擦学性能测试

采用济南思达测试技术有限公司生产的 MRS-10A 屏显示四球摩擦试验机评价添加剂的承载能力(P_B 值)和抗磨减摩性能.所用钢球为武汉钢球厂生产的二级 GCr15 钢球,直径 12.7 mm,硬度为 59~61 HRC.试验条件为:转速 1 450 r/min,长磨时间为 10 min,室温 25 °C.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

对添加剂样品进行红外光谱分析,结果如图 3.

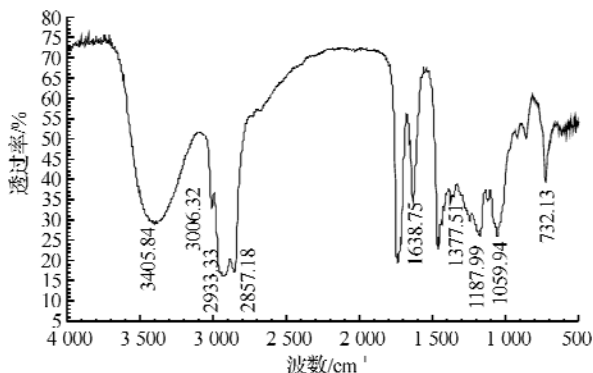


图 3 添加剂样品的红外光谱图

Fig. 3 IR spectrum of the additive

根据文献介绍,一般在 1 300.0~1 140.0 cm^{-1}

处 $\text{P}=\text{O}$ 呈强吸收峰,当分子内有羟基或氨基时,容易产生缔合氢键,并向低波数方向移动^[7].由图 3 可知,位于 1 187.99 cm^{-1} 处的强吸收峰则应为 $\text{P}=\text{O}$ 吸收峰,而此外,在 1 059.94 cm^{-1} 处出现了 $\text{C}-\text{P}-\text{O}$ 的较强吸收峰.可见,这种化合物应归属于磷酸酯化合物.红外光谱图中 1 377.51 cm^{-1} 处的较强吸收峰是 $\text{O}-\text{C}-\text{N}$ 的吸收峰,1 638.75 cm^{-1} 处是酰胺中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的特征峰,可以确定所合成的样品为含酰胺结构的磷酸酯.

2.2 理化指标

经测定,合成的添加剂的理化指标如表 1 所示.

表 1 添加剂的各项理化指标

Table 1 Typical properties of the additive

项目	检测结果	检测方法
外观	棕色透明油状液体	目测
密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.82	GB/T 1884-2000
运动粘度(40 °C)/($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	71.2	GB/T 265-88
闪点(开口杯)/°C	220	GB/T 267-88
PH 值	6.9	SH/T 0298
铜片腐蚀(100 °C, 3 h)	1a	GB/T 5096 91

2.3 摩擦学性能

将合成的添加剂样品按一定的质量分数加入到 150SN(石蜡基)基础油中,在四球机上分别测定润滑油的承载能力,392 N 下的抗磨减摩性能.

2.3.1 承载能力 图 4 为润滑油的承载能力 P_B 随添加剂含量的变化情况.从图 4 中可知加入添加剂到 150SN 基础油后,其 P_B 值随着添加量的增加而增大,添加量为 0.5% 时, P_B 值从 392 N 增大到 646.8 N;当添加量为 2% 时, P_B 值达到最大值 921.2 N,较 150SN 基础油的 P_B 值增加了 135%.但添加剂含量继续增加时, P_B 值不再变化,这是由于载荷较大时,温度高,只有部分添加剂在摩擦表面成膜起作用.总而言之,添加剂表现出优异的极压性能,最大承载能力达到 921.2 N.

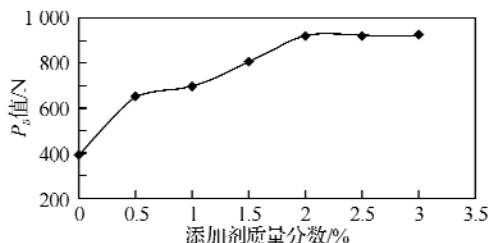


图 4 P_B 值随添加剂含量的变化

Fig. 4 P_B of the lubc oil vs mass fractions of additive

2.3.2 抗磨性能 图 5 为在载荷 392 N 下 150SN 基础油的抗磨性能随添加量的变化关系.从图中可知出随着添加剂含量的增加,钢球的磨斑直径逐渐减小,在含量为 2% 时,其磨斑直径达最小值 0.324 mm,当添加量大于 2% 时,磨斑直

径稍有增大.这可能是因为随着添加量增加,钢球表面的腐蚀磨损增大所致.磷、氮化改性植物油添加剂的极压抗磨机理,实质上是一种控制性腐蚀现象,由于摩擦过程产生的局部高温,导致母体磷酸的生成,而磷、氮型添加剂中的氮是一种较强的路易斯碱,能有效地抑制元素磷的过度腐蚀作用^[8].添加剂含量过高会出现轻微腐蚀现象,由此可知,添加剂的含量应该维持适当的比例.

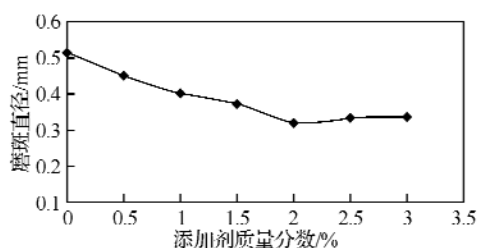


图5 磨斑直径随添加剂含量的变化

Fig. 5 The wear scar diameter vs mass fractions of additive

2.3.3 减摩性能 图6为在载荷392 N条件下添加剂的含量对摩擦系数的影响.可见添加剂表现出较好的减摩效果,随着添加剂浓度增大,其摩擦系数变小,在添加量质量分数为2%时润滑油的摩擦系数最小为0.041,较150SN基础油的摩擦系数减小了28%.它的变化规律基本上和磨斑直径随添加剂的含量的变化相似,在添加量超过2%时,摩擦系数略有增加.

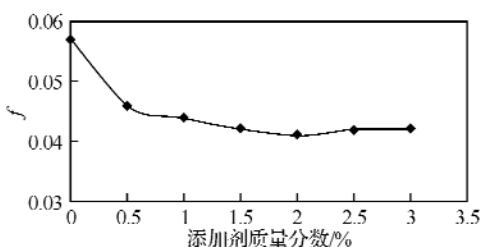


图6 摩擦系数随添加剂含量的变化

Fig. 6 The friction coefficient vs mass fractions of additive

2.4 钢球磨斑表面形貌分析

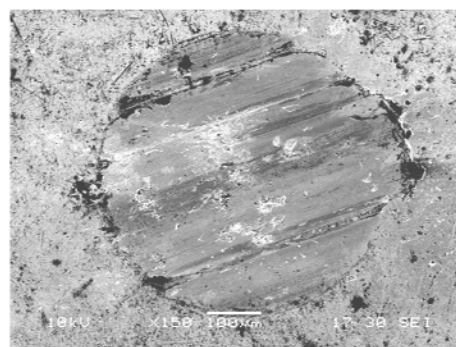
采用JSM-5510LV型扫描电子显微镜(SEM)对钢球磨斑表面形貌进行了分析,分析前将待测钢球在石油醚中超声清洗5 min.

润滑介质:150SN基础油,含2%添加剂的150SN基础油.

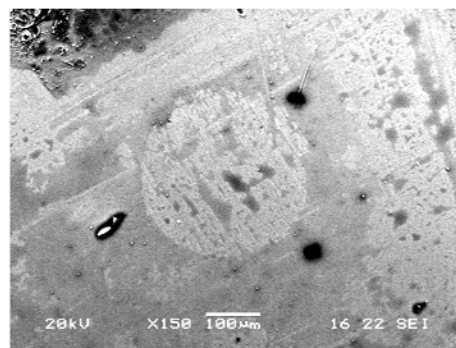
试验条件:392 N下摩擦10 min.

图7显示了392 N下,长磨10 min后150SN基础油和含2%添加剂的150SN基础油的磨斑表面形貌SEM照片,在图中磨斑被放大150倍.从图中可知,150SN基础油润滑时,磨斑面积大,磨痕宽且明显,磨斑上的犁沟较深,磨斑表面磨损较为严重;而以含2%添加剂的150SN基础油作为

润滑介质时,磨斑直径明显减小,且磨痕细小,说明添加剂在摩擦副表面形成较好抗磨性能的保护膜,使其在摩擦过程中主要发生疲劳磨损和擦伤.



(A)150SN基础油润滑的磨斑表面



(B)含质量分数为2%添加剂的150SN基础油润滑的磨斑表面

图7 磨斑表面形貌

Fig. 7 The morphologies of the worn scars

3 结 语

a. 以蓖麻油为原料,通过化学改性方法,合成了一种磷氮化植物油型润滑添加剂,其主要成分为含酰胺结构的磷酸酯.

b. 这种添加剂加在150SN基础油中表现出优异的极压性能, P_B 值达到最大921.2 N,说明它能显著提高150SN基础油的承载能力.

c. 综合极压、抗磨和减摩性能,这种添加剂在150SN基础油中的最佳添加量为2%(质量分数).在添加剂质量分数为2%时,磨斑直径达最小值0.324 mm,摩擦系数最小为0.041,磨斑表面磨痕细小,表现出优异的抗磨减摩性能.加入添加剂的150SN基础油能明显减轻钢球表面磨损.

参考文献:

- [1] 杜勇,刘红研,张春辉,等. 环境友好润滑剂的开发[J]. 合成润滑材料,2005,32(4):19-21.
- [2] 方建华,陈波水,董凌,等. 环境友好的植物油[J]. 合成润滑材料,2005,32(3):37-43.
- [3] 陈波水,方建华,董凌,等. 磷、氮化合物促进润滑油

- 生物降解的作用[J]. 石油学报, 2007, 23(4): 72-75.
- [4] 杨振强, 谢文磊, 左玉. 固体碱催化剂在油脂酯交换反应中应用[J]. 粮食与油脂, 2006, 7: 13-16.
- [5] 魏玉娟, 王学川, 张晓镭. 棉籽油酰胺化改性反应的研究与应用[J]. 中国油脂, 2003, 28(5): 61-63.
- [6] Reicerson R L. A kind of synthetic method for phosphorylation reagent: US, 5550274[P]. 1996-09-12.
- [7] 陈洁. 有机波谱分析[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1994. 223-224.
- [8] 李久盛, 冯敏. 磷氮型极压抗磨添加剂在润滑油中的应用现状和发展趋势[J]. 润滑油与燃料, 2004, 1: 11-13.

Synthesis and tribological characteristics of phosphorous-nitrogen-incorporated castor oil as lubricating additive

LI Chang-jin, TU Zheng-wen, XU Wang-sheng

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology; Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Hubei Key Laboratory of Novel Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: A kind of phosphorous-nitrogen-incorporated castor oil was synthesized and characterized by IR spectrum. The tribological characteristics of phosphorous nitrogen incorporated castor oil as additive for 150SN basic oil were investigated on four ball tester. The morphologies of the worn scars were observed by means of scanning electron microscopy. The results show that the phosphorous-nitrogen-incorporated castor oil as additive has better load-carrying, anti-wear and friction-reducing capability and the optimum amount of addition in the 150SN basic oil is percent 2%, it can obviously abate the abrasion of the steel balls compares with the 150SN basic oil.

Key words: phosphorous-nitrogen-incorporated; tribological characteristics; the best mass fractions

本文编辑: 张 瑞



(上接第 12 页)

Study on synthesis process of calcium formate by dialysis

XUE Qiang, CHEN Jin-fang, CHEN Qi-ming, ZHAO Fen

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology; Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Hubei Key Lab of Novel Chemical Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Calcium formate was recovered from sodium and formate by calcium hydroxide ion-exchange membrance dialysis with three compartments to provided reference for a green technology of calcium formate synthesis. It made HCOO^- and OH^- through the anion exchange membrane under differential concentrations while Ca^{2+} and HCOO^- binding to form calcium formate. The influence of initial concentration of sodium formate and using period of membrane on ion exchange ratio of on was investigated. The results showed that HCOO^- content was the highest in products when concentration of sodium formate is 15 g/L. The membrane efficiency decreased as the increase of using period of anion-exchange membrane under the same condition. The highest content of Ca^{2+} and HCOO^- of the first experiment is 1.68 times and 2.13 times of the fourth, respectively.

Key words: calcium formate; dialysis; ion exchange

本文编辑: 张 瑞