

文章编号:1004-4736(2008)02-0043-04

含氮硼酸酯的合成及其在菜籽油中摩擦学性能研究

张浩,涂政文

(武汉工程大学化工与制药学院,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:合成了一种新型的含氮硼酸酯,并利用红外光谱对其主要官能团进行了鉴定,通过四球试验机考察了其在菜籽油中的摩擦学性能,并采用扫描电子显微镜观察分析钢球磨斑表面形貌.结果表明,含氮硼酸酯具有较好的极压、抗磨减摩性能,且在菜籽油中的最佳添加量为3%;含氮硼酸酯较菜籽油能明显减轻钢球表面磨损.

关键词:含氮硼酸酯;菜籽油;摩擦学性能

中图分类号:TH 117.2;TQ 225.26 文献标识码:A

0 引言

润滑油是现代工业和国防工业运转的血液,而润滑油添加剂则是各种高级润滑油的精髓,是提高润滑油性能的关键.但随着润滑油产品标准的不断提高和人们的环保意识的不断加强以及环保法规的越来越严格,传统的润滑油添加剂面临着巨大的挑战,如 ILSAC GF-4 规格的实施,轿车发动机油要求磷含量不超过 0.08%,硫含量不超过 0.5%(0W/XX 和 5W/XX 油)和 0.7%(10W/XX 油);而且,预计将在 2009 年问世的 GF-5 轿车发动机油将把磷的含量控制在 0.05% 以内^[1];许多国家和组织如德国的“蓝色天使”对一些润滑油添加剂提出了可生物降解的要求^[2].有机硼酸酯,特别是含氮有机硼酸酯,由于具有无毒无臭、环境适应性好、水解稳定性好以及良好的抗氧化性和抗磨减摩性等特点,是近年来研究较多的一类新型绿色润滑油添加剂^[3-5];我国硼矿资源丰富但目前尚无性能优异的此类添加剂问世,本文通过化学方法合成出一种新型含氮硼酸酯润滑油添加剂,并从发展绿色润滑油产品的角度,选取菜籽油作为基础油,考察含氮硼酸酯在菜籽油中的摩擦学性能.

1 实验部分

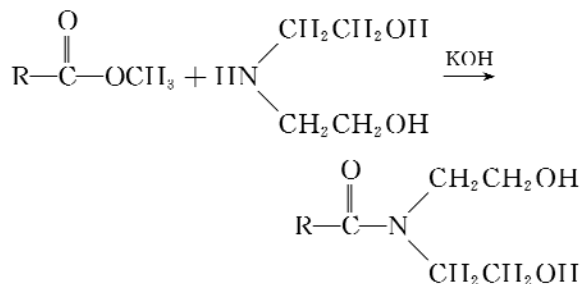
1.1 试剂与仪器

菜籽油,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;乙二醇胺,天津市博迪化工有限公司生产,分析纯;油酸,

天津市博迪化工有限公司生产,分析纯;N-(2-羟乙基)乙二胺,国药集团化学试剂有限公司生产,化学纯;硼酸,北京市新光化学试剂厂生产,分析纯;正辛醇,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.

1.2 含氮硼酸酯润滑油添加剂的合成

1.2.1 菜籽油酸二乙醇酰胺的合成 根据参考文献[6,7]的方法,将菜籽油和甲醇进行酯交换,得到菜籽油酸甲酯,然后在装有温度计、搅拌器、分水器、冷凝管的四口烧瓶内中按比例加入菜籽油酸甲酯和二乙醇胺,并加入适量 KOH 作为催化剂,在氮气保护下进行反应,无甲醇蒸出后继续保温 1 小时,粗产品精制后的得到棕黄色透明油状液体即为菜籽油酸二乙醇酰胺.



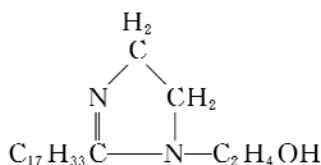
1.2.2 油酸咪唑啉的合成 根据参考文献[8]的方法,按比例将油酸和 N-(2-羟乙基)乙二胺加入到装有搅拌器、分水器、冷凝管、温度计的三口烧瓶中,以活性氧化铝为催化剂,二甲苯为带水剂,在 175~180℃ 条件下反应至无水生成后继续反应 1 小时,粗产品精制后得到黄色粘稠油状液体,冷却静置一段

收稿日期:2007-10-12

作者简介:张浩(1981-),男,湖北武汉人,在读硕士研究生.研究方向:绿色润滑油添加剂.

指导老师:涂政文,副教授,硕士生导师.研究方向:绿色润滑材料.

时间后变为浅黄色膏状固体即为产物。



1.2.3 含氮硼酸酯的合成 取一定量自制的菜籽油酸二乙醇酰胺、油酸咪唑啉和硼酸、辛醇,按比例加入到装有搅拌机、温度计、分水器、冷凝管的三口烧瓶中,以甲苯为带水剂,加热到 135℃~140℃ 间反应,至没有水被分出后继续反应半小时,反应时间约 5 h,减压蒸除甲苯,得到粗产品。粗产品通过精制后即成为所合成的含氮硼酸酯产品。

1.3 含氮硼酸酯和中间产物的表征

对反应的中间产物和合成出的样品用 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含氮硼酸酯的承载能力(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,其直径为 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℃。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

将精制提纯后的含氮硼酸酯产品进行红外光谱分析,结果如下:

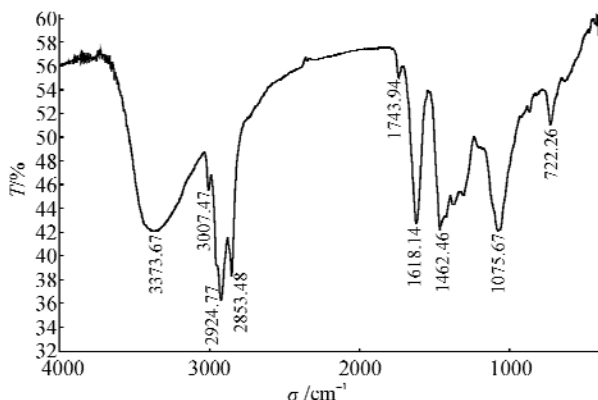


图1 含氮硼酸酯的红外光谱图

Fig. 1 IR spectrum of the nitrogen-containing borate

根据文献[9],有机硼酸酯中 B—O 键的吸收峰出现在 1350~1310 cm^{-1} 处,722 cm^{-1} 左右为长链硼酸酯的特征吸收峰该两处特征峰在图1中可以清楚找到,另外酰胺峰(为—CON—中 C=O 吸收峰)出现在 1 620 cm^{-1} 附近,咪唑啉环 C=N 伸缩振动为 1 600~1 610 cm^{-1} ,故谱图中 1 618 cm^{-1}

处的强吸收峰为酰胺和咪唑啉特征峰的叠加。1 075 cm^{-1} 处的强吸收峰为 C—N 伸缩振动吸收峰因此可以确定所合成的样品为所预期的目标产物。

2.2 理化指标

经测定,合成的含氮硼酸酯添加剂的理化指标如表1所示。

表1 含氮硼酸酯添加剂的各项理化指标

Table 1 Typical properties of the nitrogen-containing borate

项目	检测结果	检测方法
外观	棕黄色透明油状液	目测
密度 $\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.06	GB/T 1884-2000
运动粘度(100℃)/ $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	46.2	GB/T 265-88
闪点(开口杯)/℃	230	GB/T 267 88
pH 值	7.7	SH/T 0298
铜片腐蚀(100℃, 3 h)	1a	GB/T 5096-91
B 质量分数/ %	1.9	SH/T 0227-92
N 质量分数/ %	3.6	SH/T 0224-92

2.3 摩擦学性能

将合成的添加剂样品按 0.005、0.01、0.02、0.03、0.04(质量分数)的添加量加入到菜籽油基础油中,在四球摩擦试验机上分别测定润滑油的承载能力,392 N 下添加剂含量对抗磨、减摩性能的影响。

2.3.1 承载能力 从图2中可以看出加入含氮硼酸酯添加剂到菜籽油中后,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 509.6 N 增大到 646.8 N; 当添加量为 2% 时, P_B 值达到最大值 695.8 N, 较菜籽油的 P_B 值增加了 36.5%, 但添加剂含量继续增加时, P_B 值不再变化。这种情况可能是因为在高载荷时,由于所加载荷较大,钢球表面微凸体直接接触,产生局部高温使得含氮硼酸酯在摩擦表面难以成膜,添加剂中只有部分含氮硼酸酯参与摩擦表面成膜起到提高承载能力的作用,因此含氮硼酸酯含量的进一步增加并不能继续提高基础油的承载能力。

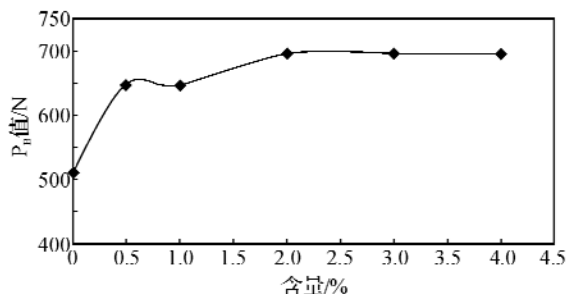


图2 P_B 值随添加剂含量的变化

Fig. 2 P_B of the lube oil vs mass fractions of nitrogen-containing borate

2.3.2 添加剂含量对磨斑直径的影响 从图3

中可以看出在载荷 392 N 条件下,随着添加剂含量的增加,钢球的磨斑直径(WSD)逐渐减小,在含量为 3%时,其磨斑直径达最小值 0.356 mm,比较菜籽油的磨斑直径减少了 22.94%,但以后随着添加剂含量增加,其磨斑直径基本不变.这主要是由于添加剂浓度增加使表面上分子排列更加紧密,生成的膜相应增厚,从而提高了抗磨能力,但摩擦表面吸附参与反应的添加剂量已达到平衡,故当浓度进一步增加,润滑油的抗磨性并不改变.

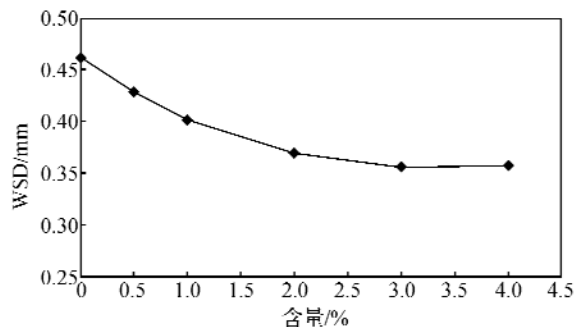


图 3 磨斑直径随添加剂含量的变化

Fig. 3 The wear scar diameter vs mass fractions of nitrogen-containing borate

2.3.3 添加剂含量对摩擦系数的影响 从图 4 中可以看出,含氮硼酸酯表现出较好的减摩效果,在添加量为 0.5%时润滑油的摩擦系数(f)较菜籽油的摩擦系数减小了 22.1%,但随着添加剂浓度增大,其摩擦系数变化很小.

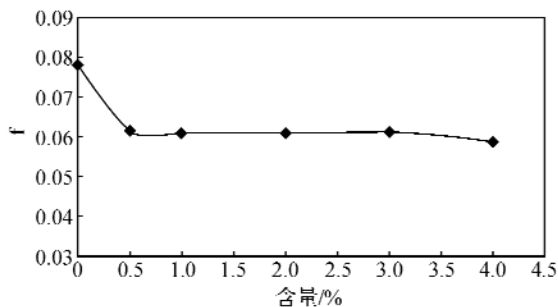


图 4 载荷 392N 下摩擦系数随添加剂含量的变化

Fig. 4 The friction coefficient vs mass fractions of nitrogen-containing borate

根据图 2、3、4 可知所合成的含氮硼酸酯在菜籽油中的最佳添加量为 3%.

2.4 钢球磨斑表面形貌分析

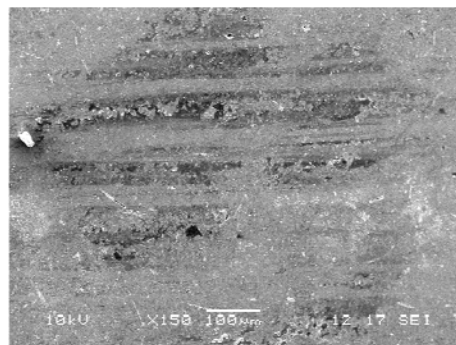
采用 JSM 5510LV 型扫描电子显微镜(SEM)对钢球磨斑表面形貌进行了分析,分析前将待测钢球在石油醚中超声清洗 5 min.

润滑介质:菜籽油基础油,含 3%含氮硼酸酯的菜籽油.

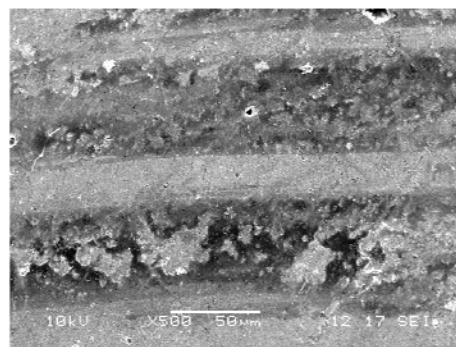
试验条件:392 N 下摩擦 10 min.

从图 5(a),(b)中可以看出,菜籽油基础油润滑时,磨斑面积大,磨痕宽且明显,磨斑上的犁沟

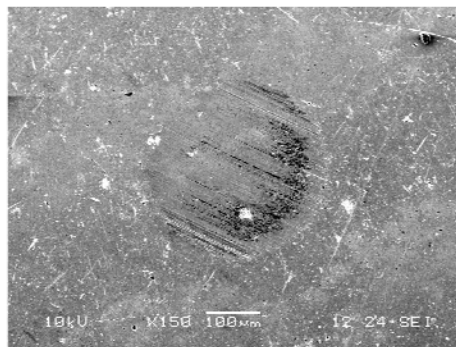
较深,磨斑表面磨损较为严重;而从图 5(c),(d)中可以看出,以含 3%含氮硼酸酯的菜籽油作为润滑介质时,磨斑直径明显较菜籽油基础油润滑时明显减小,且磨痕细小、犁沟浅,说明含氮硼酸酯在摩擦副表面形成了具有较好抗磨性能的保护膜,使其在摩擦过程中主要发生疲劳磨损和擦伤.



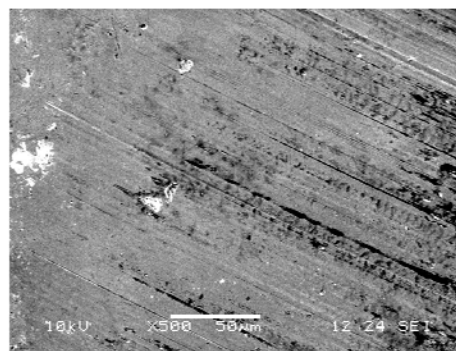
(a) 菜籽油基础油($\times 150$)



(b) 菜籽油基础油($\times 500$)



(c) 含 3%含氮硼酸酯的菜籽油($\times 150$)



(d) 含 3%含氮硼酸酯的菜籽油($\times 500$)

图 5 磨斑的表面形貌

Fig. 5 The morphologies of the worn scars

3 结 语

a. 合成了一种新型含氮硼酸酯润滑添加剂, 其红外光谱图证明为所预期的目标产物。

b. 含氮硼酸酯在菜籽油中能提高菜籽油的承载能力, 添加剂含量为 2% 时, 其 P_B 值较基础油增加 36.5%。

c. 所合成的含氮硼酸酯具有较好的极压、抗磨性能和良好的抗腐蚀性能, 在菜籽油中的最佳添加量为 3%。

参考文献:

- [1] 姚俊兵. 润滑油脂抗磨极压添加剂研究进展[J]. 润滑油, 2006, 21(3): 29-37.
- [2] 王德义, 谭秀民, 郭亚平, 等. 绿色润滑剂的特点与发展[J]. 化学工程师, 2004, 2: 31-32.
- [3] 谢亚杰, 宋伟明, 王则臻. 蓖麻油酸咪唑啉硼酸酯的合成与摩擦学性能研究[J]. 齐齐哈尔大学学报, 2002, 18(1): 4-6.
- [4] Zheng Z, Shen G, Wan Y, et al. Synthesis, Hydrolytic Stability and Tribological Properties of Novel Borate Esters Containing Nitrogen as Lubricant Additives[J]. Wear, 1998, 222: 135-144.
- [5] 王永刚, 张梅, 李久盛. 有机硼酸酯用作润滑油多功能添加剂的研究进展[J]. 润滑油与燃料, 2006, 16(3): 1-6.
- [6] 冯光炷, 谢文磊, 吴平格, 等. 菜油脂肪酸烷基醇酰胺硫酸盐和硼酸酯的合成[J]. 郑州粮食学院学报, 1997, 18(4): 19-24.
- [7] 李国龙. 菜籽油烷基醇酰胺的制备研究[J]. 湘潭师范学院学报(自然科学版), 2003, 25(2): 74-76.
- [8] 李树安, 陈尚开. 催化合成咪唑啉型阳离子表面活性剂[J]. 精细石油化工, 1995, 6: 15-17.
- [9] 谢晶曦. 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987. 264-312.

Synthesis of nitrogen-containing borate and study on the tribological characteristics in rapeseed oil

ZHANG Hao, TU Zheng-wen

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Hubei Key Lab of Novel Reactor & Green Chemical Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: In this article, a kind of novel nitrogen-containing borate was synthesized and characterized by IR spectrum. The tribological characteristics of nitrogen containing borate as additive for rapeseed 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 nitrogen-containing borate as additive has better load-carrying, anti-wear and friction-reducing capability and the optimum amount of addition in the rapeseed oil is 3 percent; The nitrogen containing borate can obviously abate the abrasion of the steel balls compare with the rapeseed oil.

Key words: nitrogen-containing borate; rapeseed oil; tribological characteristics

本文编辑: 陈晓革