

文章编号:1674-2869(2012)03-0015-03

以菜籽油为基础油的绿色润滑剂制备

王宁¹, 胡萍^{1,2*}, 袁继勇², 黄樟华², 熊先江¹, 潘濛¹, 罗琴琴¹

(1. 武汉理工大学化学工程学院, 湖北 武汉 430070;

2. 浙江宝晟铁路新材料科技有限公司, 浙江 嵊州 312400)

摘要:以菜籽油为原料,通过环氧化、酯交换反应对菜籽油进行改性,制备一种绿色润滑剂基础油环氧脂肪酸甲酯;并对菜籽油和改性菜籽油的结构进行红外表征;同时测定其抗氧化、摩擦、微生物降解和其他理化性能.结果表明:最终产品环氧脂肪酸甲酯的碘值为3.6;最大无卡咬负荷 P_b 值达到333 N;运动粘度为 $9.6 \text{ mm}^2/\text{s}$,且具有较强的生物降解能力.红外光谱证明了改性后的菜籽油中存在环氧键和甲酯基团.

关键词:菜籽油;环氧化;酯交换;摩擦性能;降解性能

中图分类号:TQ645.1;TQ646

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.03.004

0 引言

随着理论和技术的不断完善和发展,以及人们对环境友好的绿色化工产品的需求愈来愈强,绿色润滑剂的应用到了广泛的重视.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.国外对“绿色”润滑剂的研究较早,制定了相应的法规条例,我国在“绿色”润滑剂的研究方面起步较晚^[1-3].为此,本研究选择菜籽油为原料,通过环氧化反应、酯交换反应^[4-8]对菜籽油进行改性,并以此作为一种绿色润滑剂基础油,同时考察其氧化稳定性、低温流动性、极压耐磨性、生物降解等性能^[9-15].

1 实验部分

1.1 润滑剂的合成

1.1.1 试剂及主要仪器 实验试剂:菜籽油,益海嘉里粮油有限公司生产;冰醋酸(分析纯),武汉亚泰化工试剂有限公司生产;732[#]阳离子交换树脂(分析纯),内蒙古包头市第三化工厂生产;双氧水30%、甲醇、氢氧化钠、浓硫酸、氯化钠,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产.

实验仪器:电子天平,最小刻度为0.000 1 g;三口烧瓶250 mL;磁力搅拌器JB50-D型最大转速为1 300 r/min;冷凝管;30~100℃恒温水浴锅;恒温油浴;乌氏粘度计,内径0.5~0.6 mm的粘度计常数 $0.006 519 \text{ mm}^2/\text{s}^2$,内径0.7~0.8 mm的

粘度计常数 $0.030 45 \text{ mm}^2/\text{s}^2$;250 mL碘量瓶;50 mL碱式滴定管;分液漏斗;SHZ-D型循环水式真空泵,极限真空0.1 MPa;红外光谱分析仪;四球摩擦试验机.

1.1.2 润滑剂的制备 在250 mL三口烧瓶中加入100 g菜籽油,再加入30 g乙酸和5 g阳离子交换树脂催化剂,瓶口的另一端插入装有62.5 g双氧水的滴液斗.将烧瓶固定在装有搅拌器、回流冷凝管的水浴锅中,升温搅拌,同时缓慢滴加双氧水,控制滴定速度,使之在2 h左右滴完,滴加完毕后保温65℃反应8 h,过滤、洗涤、减压蒸馏得到环氧化菜籽油;然后将0.5 g氢氧化钾和19.2 g甲醇充分互溶后,转移至已经预热的50 g环氧油中,开启搅拌,恒温60℃,甲醇回流反应一个小时,取出静止,分层,上层为甲酯层,下层为粗甘油层.取上层甲酯用稀硫酸中和至中性,水洗后常压蒸馏回收甲醇,干燥后即得到环氧脂肪酸甲酯.

1.2 润滑剂的性能测试方法

润滑剂的性能测试方法如表1所示.

表1 润滑剂的性能测试方法

Table 1 Lubricant performance test method

性能	测试方法
氧化性能	Hanus 溶液法
流动性能	乌氏粘度计法(GB 265-88)
极压耐磨性能	四球机实验法(GB 3142-82)
生物降解性能	微生物培养基法

收稿日期:2011-12-26

作者简介:王宁(1992-),男,安徽利辛人,本科.研究方向:精细化学品合成工艺.

指导老师:胡萍,女,教授,硕士研究生导师.研究方向:高分子材料及精细化工.*通信联系人

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

环氧脂肪酸甲酯的红外光谱图中 2925 cm^{-1} 处为亚甲基 CH_2 的不对称伸缩振动吸收峰; 1375 cm^{-1} , 2868 cm^{-1} 处为甲基 CH_3 的对称伸缩振动吸收峰; 1165 cm^{-1} 处吸收峰表明了脂肪酸甲酯基团的存在. 而 826 cm^{-1} 、 881 cm^{-1} 为顺式酯环醚特征峰, 1248 cm^{-1} 为反式酯环醚特征峰, 证明其中酯环醚即环氧基团的存在. 结合上面的分析可知, 对菜籽油进行环氧化反应和酯交换反应可以引入环氧基团和甲酯基团. 881 cm^{-1} , 722 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{H}$ 弯曲振动吸收峰, 表明菜籽油的双键只是部分被环氧化, 见图 1.

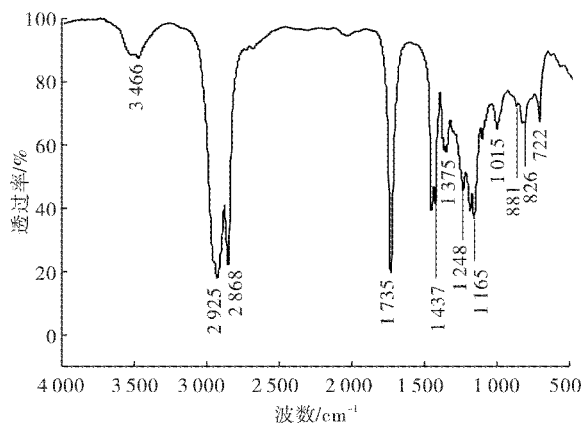


图 1 环氧脂肪酸甲酯的红外图谱

Fig. 1 Epoxy fatty acid methyl ester of infrared mapping

2.2 碘值和运动粘度

用 Hanus 溶液法测定所得油品碘值: 用 IBr 与油品加成, 反应完全后加入 KI 释放未反应 IBr 中碘, 最后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定释放的碘, 得到所制油品碘值. 碘值是 100 克油脂吸收碘的克数, 表明脂肪中双键的数目, 是表征油品抗氧化性能的重要指标. 从碘值测定结果来看, 菜籽油的碘值较大, 环氧油和环氧脂肪酸甲酯的碘值均小于 5, 相比较菜籽油其抗氧化性能明显提高, 原因在于环氧化反

应使油品中 $\text{C}=\text{C}$ 转化成环氧键, 双键数目大大减少, 见表 2.

运动粘度测试中, 环氧油的运动粘度最大, 原因是双键被环氧化, 降低了其不饱和度, 使得其低温流动性变差; 酯交换反应中由于生成了分子量较小的环氧脂肪酸甲酯使得其流动性得以改善.

表 2 油品的碘值和运动粘度

Table 2 Iodine value of oil viscosity and movement

测试油	碘值/ g(100 g 油品中)	运动粘度/ (mm^2/s)
菜籽油	111.9	37.4
环氧油	2.9	137.2
环氧脂肪酸甲酯	3.6	9.6

2.3 摩擦性能

一般认为抗磨机理是油品与金属在摩擦中发生物理化学反应, 生成了极压膜覆盖在金属表面, 从而不致损伤金属. 最大无卡咬负荷反映了油品的极压耐磨性能. 从最大无卡咬负荷 (PB) 上来看, 摩擦性能优劣依次是环氧菜籽油、菜籽油、环氧脂肪酸甲酯. 环氧油最好, 原因是它的粘度最大, 与金属接触时形成的极压膜强度也最大, 钢球发生卡咬时需要的工作压力越大, 这也导致其低温流动性最差. 因此, 环氧油适合在较高温度且高负荷下工作, 而环氧脂肪酸甲酯则相反, 粘度低导致其极压膜强度减小, 因此环氧脂肪酸甲酯适合在较低温度较低负荷下工作, 见表 3.

表 3 油品的最大无卡咬负荷值

Table 3 The biggest oil without card bite load value

油品	最大无卡咬负荷 P_B 值/N
菜籽油	647
环氧菜籽油	784
环氧脂肪酸甲酯	333

2.4 降解性能

绿色润滑剂要求油品有较好的可降解性能. 从图 2 的照片中可知, 空白只接种微生物或只加入油品, 无微生物生长迹象; 而同时加入微生物和

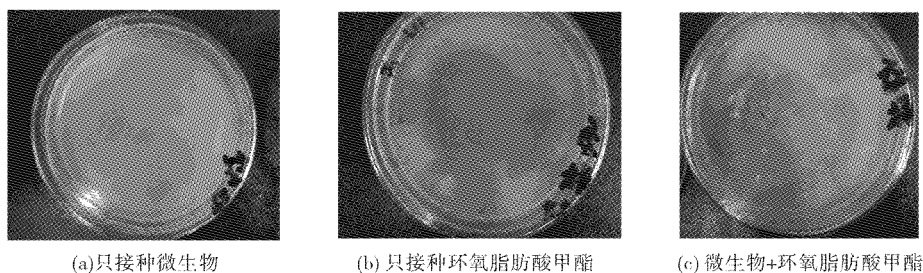


图 2 降解实验对比图

Fig. 2 Degradation experiment contrast figure

油品可观察到有微生物生长,说明微生物吸收了环氧脂肪酸甲酯作为其生长物质,由此可证明环氧脂肪酸甲酯具有较强生物降解性。

3 结 语

a. 菜籽油经环氧化法、酯交换法合成的环氧脂肪酸甲酯的碘值由 111.9 降低到 3.6,抗氧化性得到明显提高;运动粘度由 37.4 mm²/s 降低到 9.6 mm²/s,表明其低温流动性好。

b. 环氧脂肪酸甲酯的 P_B 值为 333 N,适合在较低温度较低负荷下工作。

c. 生物降解性实验表明,本产品具有一定的生物降解性能,是环境友好的绿色润滑剂。

参考文献:

- [1] 陈波水,方建华,李芬芳. 环境友好润滑剂[M]. 北京:中国石化出版社,2006.
- [2] 叶斌,陶德华. 环境友好润滑剂的特点及发展[J]. 润滑与密封,2002(5):73-76.
- [3] 王怀文,刘维明. 植物油作为环境友好润滑剂的研究概况[J]. 润滑与密封,2004(5):127-130.
- [4] 张强,李文林,郑畅,等. 菜籽油环氧化新工艺制备润滑油基础油的研究[J]. 可再生能源,2009(4):20-23.
- [5] 李美华,袁存光. 植物油酯交换法合成脂肪酸甲酯[D]. 青岛:中国石油大学化学工程学院,2007.
- [6] 郭学阳. 环氧菜籽油生产技术[J]. 安徽化工,1990(4):20-22.
- [7] 韩恒文,刘学宾. 植物油环境友好润滑油的改性研究进展[J]. 润滑油,2008(12):6-12.
- [8] 吕亮. 菜油酯交换新进展[J]. 中国油脂,2000,25(4):20-21.
- [9] Holser R A. Transesterification of epoxidized soybean oil to prepare epoxy methyl esters [J]. Industrial Crops and Products,2008,27:130-132.
- [10] 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.
- [11] 卢艳杰. 油脂检测技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [12] 王昆. 润滑油生物降解性快速测定方法的研究[D]. 重庆:后勤工程学院,2004.
- [13] 胡志梦,党鸿辛. 植物油脂肪酸的摩擦特性[J]. 润滑油,2000,15(4):38-40.
- [14] Havet L, Blouet J, Valloire F R, et al. Tribological characteristics of some environmentally friendly lubricants [J]. Chemical engineering, 2001, 248:140-146.
- [15] Thompson B A W, Goldsworthy P M, Riddle M J, et al. Contamination effects by a conventional and a biodegradable lubricant oil on infaunal recruitment to Antarctic[J]. Chemical Communication, 2007,340:213-226.

Preparation of green lubricants used rapeseed oil as base oil

WANG Ning¹, HU Ping^{1,2}, YUAN Ji-yong², HUANG Zhang-hua²,
XIONG Xian-jiang¹, PAN Meng¹, LUO Qing-qing¹

(1. Department of Chemical Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. Zhejiang Baosheng Railway Materials Co. Ltd, Shengzhou 312400, China)

Abstract: Rapeseed oil named epoxy fatty acid methyl ester was modified by epoxidation and ester exchange reaction. Then the structure of rapeseed oil and modified rapeseed oil was characterized by infrared Spectroscopy. And oxidative stability, friction, biodegradability and other physical and chemical properties were determined. The results show that the iodine value of epoxy fatty acid methyl ester of the final product obtained is 3.6, the maximum no seizure load P_B is 333 N, kinematic viscosity of the product is 9.6 mm²/s, and epoxy fatty acid methyl ester has better biodegradability. Infrared spectroscopy proves that epoxy bond and methyl ester group are found in the modified rapeseed oil.

Key words: rapeseed oil; epoxidation; transesterification; friction properties; degradation

本文编辑:张 瑞