

[研究·设计]

DOI:10.3969/j.issn.1005-2895.2015.06.007

# 含氮硼酸酯对蓖麻油润滑性能的影响

陈旭亮, 钱善华, 李庆忠

(江南大学机械工程学院, 江苏无锡 214122)

**摘要:**为改善植物油的润滑性能,探索含氮硼酸酯作为添加剂应用于植物油的可行性,以蓖麻油为基础油,某含氮硼酸酯为添加剂,配制4种不同质量分数的混合蓖麻油,分别在红外光谱仪、热重分析仪、四球摩擦磨损试验机、扫描电子显微镜(SEM)上考察其理化性能和润滑性能,探讨含氮硼酸酯对蓖麻油的作用机理。结果表明:该含氮硼酸酯与蓖麻油具有良好的相容性和水解稳定性的油基润滑添加剂,并且可以明显改善蓖麻油的抗磨减摩性能。

**关键词:**蓖麻油;含氮硼酸酯;水解稳定性;润滑性能

中图分类号:TE666 文献标志码:A 文章编号:1005-2895(2015)06-0029-04

## Lubrication Properties of Nitrogen-Containing Borate as Castor Oil Lubricant Additives

CHEN Xuliang, QIAN Shanhua, LI Qingzhong

(School of Mechanical Engineer, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

**Abstract:** In order to improve the lubricating properties of vegetable oil, the probability that nitrogen-containing borate was used as additives in vegetable oil was discussed. Castor oil as the base oil, nitrogen-containing borate as additive, four kinds of different mass fractions of castor oils were prepared respectively. The physical and chemical performances and lubrication properties of mixed castor oils were investigated by the infrared spectrometer, thermo gravimetric analyzer, four-ball friction testing fig, and SEM. The mechanism of nitrogen-containing borate on castor oil was explored. The results show that: nitrogen-containing borate is a kind of oil-based lubricant additive that has good compatibility and hydrolytic stability with castor oil, and can significantly improve the antiwear properties of castor oil.

**Key words:** castor oil; nitrogen-containing borate; hydrolytic stability; lubricating properties

随着现代机械设备性能的不断发展和人类对环境要求的日益严格,对润滑油基础油和添加剂都提出更高的要求。可生物降解的环境友好润滑油以其低污染性和高抗磨性等优点,取代传统的矿物油基润滑油润滑成为研究的趋势。植物油作为传统的环境友好润滑油,具有成本低、来源丰富和可再生等优点<sup>[1]</sup>。属于非粮生物能源类的蓖麻油,不仅具有植物油的一般特性,而且具有比其它植物油更优的润滑和抗氧化性能<sup>[2-8]</sup>。因此,蓖麻油更适宜作为可生物降解润滑剂的基础油。

但在通常情况下,植物油的润滑性能与现代机械所要求的润滑特性存在差距。为了改善植物油的润滑性能,保证机械在复杂工况下的正常运行,研究新型高效、无灰无磷硫的环境友好添加剂成为迫切需求<sup>[9]</sup>。

有机硼酸酯,特别是含氮有机硼酸酯,由于其具有无毒无臭、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,成为近年来研究较多的一类新型绿色润滑油添加剂<sup>[10-12]</sup>。

目前,虽然蓖麻油和含氮硼酸酯均具有良好的生物降解性和润滑性能,但尚未发现含氮硼酸酯作为蓖麻油添加剂关于润滑性能的研究。本文以蓖麻油为基础油,在四球摩擦磨损试验机上考察不同质量分数含氮硼酸酯的混合蓖麻油的润滑性能,讨论其相互作用机理,以期以后蓖麻油的工程应用提供参考。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器和试剂

某品牌数码超声波清洗机:PS-08A;电热鼓风干

收稿日期:2015-03-10;修回日期:2015-04-08

基金项目:国家自然科学基金重点项目(51205168);清华大学摩擦学国家重点实验室开放基金项目(SKLTKF12B09)

作者简介:陈旭亮(1989),男,河北邯郸人,硕士研究生,主要研究方向为机械摩擦润滑。E-mail:cxl\_hd@126.com

燥箱:GZX-9076 MBE;红外光谱仪:Impact 型傅里叶红外光谱仪;热重分析仪:Q500 TGA;微机控制电液伺服四球摩擦试验机:MRS-10W,其结构示意图如图 1 所示;四球试验机磨斑图像采集器;四球摩擦试验机所用钢球:GCr15 二级钢球,直径为 12.7 mm,硬度为 HRC 59~61;SEM(扫描电子显微镜):SU1510;基础油:蓖麻油,其理化性质如表 1 所示;添加剂:含氮硼酸酯,其理化性质如表 2 所示;无水乙醇:分析纯 AR;石油醚 30~60 ℃:分析纯 AR。

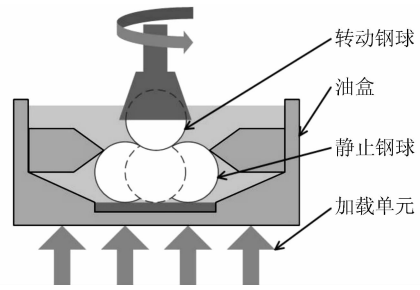


图 1 四球试验机的示意图

Figure 1 Schematics for four-ball testing experiment

表 1 蓖麻油的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of castor oil

酸值/mg		皂化值/mg		碘值/g		密度(20 ℃)/(g · mL <sup>-1</sup> )		折光率(n <sub>20D</sub> )	
检测结果	检测方法	检测结果	检测方法	检测结果	检测方法	检测结果	检测方法	检测结果	检测方法
0.90	GB/T5530-2008	179.70	GB/T5534-2008	84.51	GB/T5532-2008	0.946 7	密度瓶法	1.480	GB/T5527-2010

表 2 含氮硼酸酯的理化性质

Table 2 Physical and chemical properties of nitrogen-containing borate

外观		密度(20 ℃)/(g · mL <sup>-1</sup> )		运动黏度(100 ℃)/(mm <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> )		铜片腐蚀(100 ℃, 3 h)		pH 值	
检测结果	检测方法	检测结果	检测方法	检测结果	检测方法	检测结果	检测方法	检测结果	检测方法
棕黄色黏稠液	目测	1.099 6	密度瓶法	52.3	GB/T265-88	1a	GB/T5096-91	8.5	pH 酸度计

### 1.2 配制润滑剂

分别配制以蓖麻油为基础油,含氮硼酸酯质量分数分别为 1%、2%、3% 和 5% 的混合蓖麻油,将装有配制好的润滑剂的烧杯放入超声波清洗机中,搅拌 5 min,使含氮硼酸酯和蓖麻油混合均匀。

### 1.3 物理性质

#### 1.3.1 添加剂的红外表征

采用傅里叶红外光谱仪对含氮硼酸酯进行表征。

#### 1.3.2 油溶性试验

分别将含氮硼酸酯按照质量分数 1%、2%、3% 和 5% 加入基础油中,在超声波清洗机中搅拌下加热至 20 ℃。待完全互溶后置于电热鼓风干燥箱中,室温静置 72 h 后观察其溶解情况。

#### 1.3.3 水解稳定性

采用敞口观察法考察含氮硼酸酯的水解稳定性,取干燥的 25 mL 烧杯,加入 10 mL 1% 含氮硼酸酯的液体石蜡溶液,在空气中观察液体开始变浑浊的时间。变浑浊表示已水解生成固态硼酸等不溶于石蜡的物质,以此时间来判断水解速率。

#### 1.3.4 热稳定性

采用 Q500 TGA 热重分析仪研究蓖麻油的热稳定

性。选择铂金样品盘的坩埚,去除空样品坩埚的皮重,将适量样品装入微型坩埚中,通过 TA 控制器输入实验信息,包括样品信息和仪器信息,在氮气保护下,以 10 ℃ · min<sup>-1</sup> 的速率从 0 ℃ 升至 700 ℃,同时记录其热失重曲线。

### 1.4 摩擦磨损试验

试验前,先将钢球置入无水乙醇中清洗 5 min,再将钢球置入石油醚中清洗 5 min,清洗过程均在超声波清洗机中进行,然后在电热鼓风干燥箱内烘干。

#### 1.4.1 抗磨损性能测定

采用微机控制电液伺服四球摩擦试验机 MRS-10W 测试含氮硼酸酯质量分数分别为 1%、2%、3% 和 5% 的润滑剂及纯蓖麻油的抗磨损性能。按照 SH/T 0189-92 方法评定蓖麻油在低负荷下的长时磨损性能。长磨试验条件为:时间 60 min;转速 1 200 r · min<sup>-1</sup>;载荷 392 N;温度 75 ℃;注油量 5.6 mL。在四球试验机磨斑图像采集器上测定 3 个钢球的平均磨斑直径。采集每组试验中摩擦系数数据。每一组试验均更换新的钢球,重复试验。

#### 1.4.2 SEM 试验

将摩擦磨损试验后的钢球置于扫描电子显微镜中

观察钢球表面的磨斑形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物理性质

#### 2.1.1 添加剂的红外表征

图2所示为含氮硼酸酯的红外光谱图。含氮硼酸酯中酰胺峰(为 $-\text{CON}-$ 中 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰)出现在 $1620\text{ cm}^{-1}$ 附近,咪唑啉环 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动为 $1600\sim 1610\text{ cm}^{-1}$ ,故谱图中 $1620\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰为酰胺和咪唑啉特征峰的叠加。 $1400\text{ cm}^{-1}$ 左右为 $\text{B}-\text{O}$ 键的特征吸收峰, $1071\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰为由于长链烷基影响的 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动吸收峰, $860\text{ cm}^{-1}$ 左右为 $\text{B}-\text{O}$ 半极性键的特征吸收峰, $720\text{ cm}^{-1}$ 左右为长链硼酸酯的特征吸收峰。以上结果说明该添加剂为含氮硼酸酯。

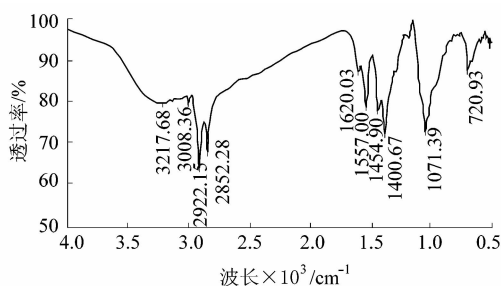


图2 含氮硼酸酯的红外光谱图

Figure 2 IR of spectrum of nitrogen-containing borate

#### 2.1.2 油溶性试验

表3所示为不同质量分数含氮硼酸酯在蓖麻油中油溶性。可以看出含氮硼酸酯在蓖麻油中有良好的溶解性,静置72 h后,混合蓖麻油依然澄清,具备作为蓖麻油添加剂的重要条件。

表3 不同质量分数含氮硼酸酯在蓖麻油中的油溶性

Table 3 Oil-soluble nitrogen-containing borate dissolved in mixed castor oil

含氮硼酸酯 质量分数/%	油溶性	含氮硼酸酯 质量分数/%	油溶性
1	油品澄清	3	油品澄清
2	油品澄清	5	油品澄清

#### 2.1.3 水解稳定性

通过采用敞口观察法试验考察含氮硼酸酯的水解稳定性发现,含氮硼酸酯在60 d后,溶液开始浑浊,表明含氮硼酸酯已经开始水解。说明了该含氮硼酸酯具有良好的水解稳定性。

#### 2.1.4 热稳定性能

表4所示为不同质量分数含氮硼酸酯下混合蓖麻油的热稳定特征参数。由表4可知,不同质量分数含

氮硼酸酯均提高了蓖麻油的外延起始降解温度、最大降解温度、外延终止降解温度。由此证明以该含氮硼酸酯作为蓖麻油的润滑添加剂,有助于改善蓖麻油的热稳定性能。

表4 不同质量分数含氮硼酸酯下混合蓖麻油的热稳定特征参数

Table 4 Characteristic parameters in mixed castor oil containing different nitrogen-containing borate concentrations

含氮硼酸酯 质量分数/%	外延起始 降解温度/°C	最大降解 温度/°C	外延终止 降解温度/°C
0	351.66	382.57	413.03
1	357.26	389.60	411.90
2	366.57	390.95	415.51
3	368.08	398.20	419.51
5	370.61	400.76	424.48

### 2.2 摩擦磨损试验

#### 2.2.1 抗磨损性能测定

图3所示为含氮硼酸酯添加量对钢球表面磨斑直径的影响。由图3可以看出,不同质量分数含氮硼酸酯下的混合蓖麻油均小于纯蓖麻油的磨斑直径,说明含氮硼酸酯有良好的减摩效果。随着蓖麻油中含氮硼酸酯含量的增加,磨斑直径不断减小,添加质量分数为2%时磨斑直径最小,达到 $0.617\text{ mm}$ ,较纯蓖麻油减小12.73%。质量分数超过2%后,混合蓖麻油的磨斑直径变大。原因是随着含氮硼酸酯的增多,摩擦副表面的吸附膜厚度也相应增加,使减摩效果更加明显,但是吸附膜存在饱和现象,当含氮硼酸酯的剂量超过饱和剂量时,过量的含氮硼酸酯则会分解并与摩擦产生的铁屑等物质混合,导致磨损加剧。

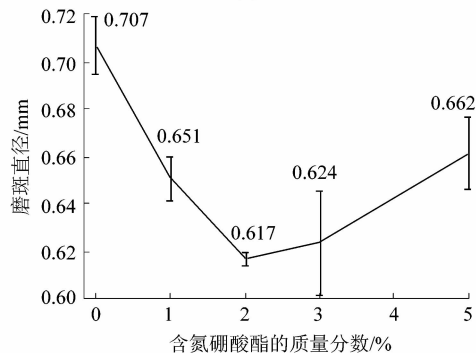


图3 长时磨损磨斑直径随含氮硼酸酯质量分数的变化关系

Figure 3 Variation of WSD with nitrogen-containing borate concentration during long-time friction testing

图4所示为含不同质量分数含氮硼酸酯的混合蓖麻油摩擦磨损试验中摩擦系数的变化情况。由图4可以看出,摩擦试验开始后,摩擦系数迅速增加,大约200 s时,摩擦系数达到一峰值,然后逐渐减小,最终趋于平缓。但是试验过程中,纯蓖麻油的摩擦系数均较高于其他添有含氮硼酸酯添加剂的组,并且含氮硼酸酯浓度越高,摩擦系数越小,这是由于含氮硼酸酯含有电负性很强的氮原子,容易吸附在钢球表面,增加了吸附膜的厚度和强度,从而使得摩擦系数减小。含氮硼酸酯浓度越高,吸附膜则越厚,强度越强,摩擦系数越小。

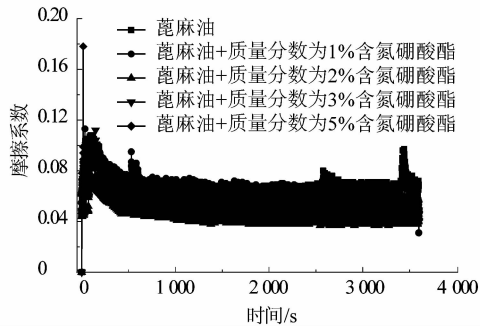


图4 长时磨损下摩擦系数随含氮硼酸酯质量分数的变化关系

Figure 4 Variation of coefficient of friction with nitrogen-containing borate concentration during long-time friction testing

2.2.2 SEM 试验

图5所示为纯蓖麻油和含质量分数为2%含氮硼酸酯的混合蓖麻油长时磨损试验后的钢球表面形貌。可以看出,在不含氮硼酸酯的蓖麻油润滑下钢球磨损区域的表面不平滑,出现较宽较深的犁沟,磨损严重,如图5(b)所示;而在添加含氮硼酸酯后,钢球表面的划痕宽度变窄,没有明显的犁沟出现,磨损较轻,如图5(d)所示。这说明含氮硼酸酯在钢球表面生成了有效的润滑保护膜,对于摩擦磨损起到了明显改善作用。

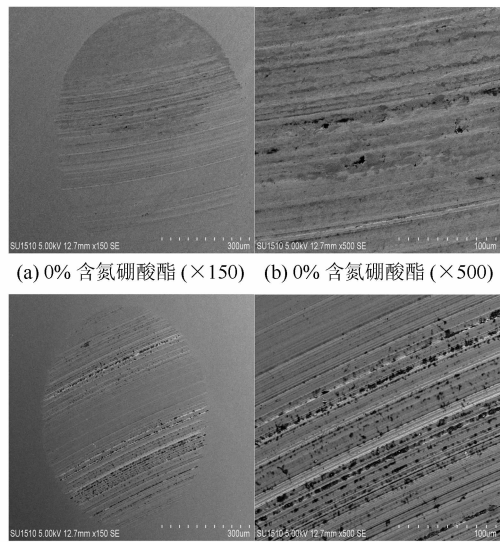
3 结论

1) 含氮硼酸酯是一种与蓖麻油具有良好的相溶性和水解稳定性的油基润滑添加剂,并且有助于改善蓖麻油的热稳定性;

2) 不同质量分数的含氮硼酸酯均使蓖麻油的抗磨损性能提高,并且不同程度地降低了蓖麻油的摩擦系数,其中含氮硼酸酯质量分数为2%的润滑剂的磨斑直径最小,由此说明含氮硼酸酯可以明显改善蓖麻油的抗磨减摩性能。

参考文献:

[1] BOYDE S. Green lubricants environmental benefits and impacts of



(c)质量分数为2%含氮硼酸酯(×150) (d)质量分数为2%含氮硼酸酯(×500)

图5 纯蓖麻油和含质量分数为2%含氮硼酸酯的蓖麻油润滑下钢球磨斑的表面形貌

Figure 5 Ball scar surface of pure castor oil and of 2% nitrogen-containing borate in mixed castor oil

lubrication [J]. Green Chemistry, 2002, 32(4):293-307.

[2] 念合新,陈国需,王泽爱,等. 蓖麻油在润滑领域中的应用[J]. 合成润滑材料,2011,38(1):32-34.

[3] GARCÍA-ZAPATEIRO L A, FRANCO J M, VALENCIA C, et al. Viscosity modification of high-oleic sunflower and castor oils with acid oils-derived estolides for lubricant applications [J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2013,115(10):1173-1182.

[4] GARCÍA-ZAPATEIRO L A, FRANCO J M, VALENCIA C, et al. Viscous, thermal and tribological characterization of oleic and ricinoleic acids-derived estolides and their blends with vegetable oils [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013, 19(4): 1289-1298.

[5] QUINCHIA L A, DELGADO M A, REDDYHOFF T, et al. Tribological studies of potential vegetable oil-based lubricants containing environmentally friendly viscosity modifiers [J]. Tribology International, 2014,69:110-117.

[6] KAR P, ASTHANA P, LIANG Hong. Formation and characterization of tribofilm [J]. Journal of Tribology, 2008, 130(4):4201-4206.

[7] OSSIA C V, HAN H G, KONG H. Response surface methodology for eisanoic acid triboproperties in castor oil [J]. Tribology International, 2009,42(1):50-58.

[8] 钱善华,胡含,刘科言,等. 液晶添加剂4-正戊基4'-氨基联苯混合后对蓖麻油润滑性能的影响[J]. 材料保护,2013,46(10):52-54.

[9] 李久盛,王永刚,任天辉. 二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)替代物的研究现状[J]. 润滑与密封,2006,31(8):168-172.

[10] 白雪峰,晏金灿,吴华,等. 含氮硼酸衍生物的摩擦学性能及与二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)配伍性能研究[J]. 摩擦学学报, 2013,33(3):215-221.

[11] 沈光球,郑直,万勇,等. 有机硼酸酯添加剂的水解稳定性及摩擦特性[J]. 清华大学学报(自然科学版),1999,39(10):97-100.

[12] 杨广彬,田雨,张金峰,等. 含氮杂环硼酸酯添加剂的合成及其摩擦学性能[J]. 摩擦学学报,2012,32(4):384-389.