

以二羧酸为载体水基润滑添加剂的合成与性能研究

魏 赛, 余宪虎*, 周小虎

(武汉纺织大学 化学与化工学院, 湖北 武汉 430073)

摘 要: 以二羧酸、油酸为原料, 乙二胺为酰化试剂, 聚乙二醇为水溶性改性试剂, 从分子设计角度介绍其合成水基润滑添加剂的思路与方法。通过产率、结构、润滑性能分析评价这种新型水溶性润滑添加剂的性能。详细讨论聚乙二醇分子量对产品水溶性和润滑性能的影响。对性能最佳产物EDOP1000进行正交试验优化产率从而使其水溶性和润滑性均达到最佳效果, 从而最佳合成产品, 具有一定的应用价值。

关键词: 二羧酸; 乙二胺; 水溶性润滑添加剂

中图分类号: TH117.22

文献标识码: A

文章编号: 2095-414X(2013)03-0083-05

随着世界环境下人们对能源枯竭和对环境保护的重视, 以水代油进行润滑成为一种趋势。水基润滑添加剂相比油基润滑剂有巨大优势, 比如良好的生物降解性、无生态污染、优良的冷却效果、不燃、易清洗和成本低廉。但是由于其局限性在润滑性方面表现并不突出。因此, 研制一种润滑性能优良, 生态绿色可生物降解的水基润滑添加剂是我们研究的主要课题, 也是日后提高水基润滑添加剂质量的关键^[1-3]。

根据以上观点, 从分子设计角度出发, 以具备一定润滑性和防锈性的二羧酸为承载物, 在其分子双羧基上进行分子改性, 一端引入油酸使大分子具有优良的润滑性能和防锈防腐性能, 另一端用聚乙二醇进行水溶性改性。探讨其产品的合成工艺以及进行摩擦学研究, 探讨了其润滑机制。

1 水溶性润滑添加剂分子设计

水分散大分子润滑添加剂分子设计^[4-6]的理论依据是: 选用一个具有一定润滑能力的基础物, 在分子内搭载亲水基团, 产生水分散性; 另外搭载一个油性的吸附基团, 使之能在摩擦副表面吸附, 生成润滑薄膜产生润滑性。二羧酸对金属具有强烈的吸附力, 在金属表面能形成离子键结合的多分子层薄膜, 在极压条件下, 能显示出较高的润滑性和防锈力。选择二羧酸作为起始反应物, 而具有良好吸附性和润滑能力的油酸作为反应物, 乙二胺作为二者之间的键桥, 聚乙二醇作为酯化剂。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

二羧酸、乙二胺、油酸、对甲苯磺酸、邻苯二甲酸氢钾、氢氧化钾、酚酞(指示剂)、对-萘酚苯(指示剂)、无水乙醇、盐酸、异丙醇、聚乙二醇数均分子量分别为800、1000、2000, 以上均为分析纯。

VERTEX-70傅立叶红外光谱仪, 德国Bruker公司; MS-800型四球摩擦试验机, 厦门试验机厂; AR2140电子分析天平, 梅特勒-托利多仪器有限公司; JCD3光学显微镜, 浙江光学仪器制造有限公司; JSM-6460LV扫描电子显微镜, 日本电子株式会社。

2.2 实验合成原理和方法

参照EBS合成工艺^[7], 在类似条件下使二羧酸、油酸与乙二胺进行酰胺化反应, 实验原理见参考文献^[8-9]。由于聚乙二醇分子量的大小又决定着其水溶性程度^[10], 因此使用不同均分子量的聚乙二醇进行酯化反应。合成工艺如下:

取二羧酸0.1mol与0.1mol油酸, 在氮气保护下混合升温至90℃, 加入0.4%催化剂, 用恒压滴液漏斗将0.05mol乙二胺匀速滴入保持在40min左右滴完。在130℃下保温1h, 然后升温至180℃保温3h使之进行脱水。

*通讯作者: 余宪虎(1956-), 男, 教授, 研究方向: 精细化学品的研发、科研项目的产业化、市场开发和经营管理。

再取0.1mol不同均分子量的聚乙二醇加入上一步产物中, 恒定酯化温度180℃, 反应4h。待酸值小于10mgKOH/g时终止反应得到产物。

生成的目标产物命名为EDOP, 是一种高沸点的粘稠状混合物, 采用减压抽滤和蒸发结晶方法进行提纯。

2.3 性能检测

2.3.1 产率检测

采用GB/T4945-2002, 酸值测定方法。通过测定起始物的酸值与EDOP目标产物的酸值, 可以计算出EDOP的产率。产率计算方法如下式: $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \times 100\%$

η ——EDOP的产率(%) ; T_1 ——反应之前总添加物的酸值(mgKOH/g); T_2 ——反应后生成物EDOP的酸值(mgKOH/g)。

2.3.2 润滑性能检测

采用MS-800型四球摩擦试验机评价其最大无卡咬负荷(P_B)和磨斑直径(W_D)。试验条件为:转速1450r/min, 运行30min, 室温25℃、常压。磨斑直径对比试验在特定压力396N下进行, 测试时间为30min。钢球为武汉钢球厂生产的直径为12.7mm的Ⅱ级GCr15钢球, 硬度为(59~61)HRC。

2.3.3 结构表征

采用VERTEX-70傅立叶红外光谱仪, 对合成的EDOP产物进行结构表征, 分析其特征官能团, 从而证明目标产物的生成。

2.3.4 水溶液表面张力

用毛细管上升法测定产物水溶液表面张力 σ , 毛细管直径为0.2mm, 测试温度为30℃。

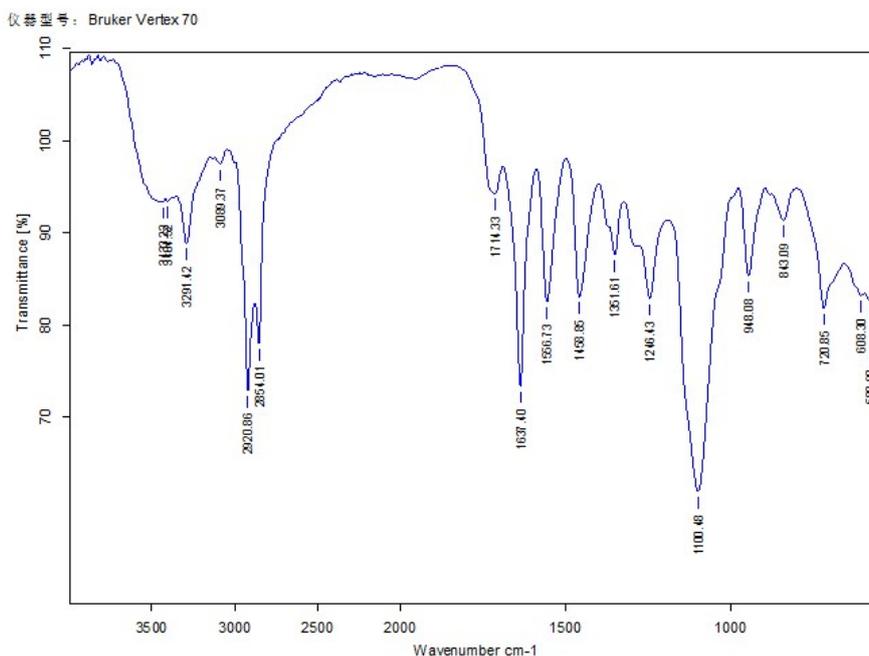
2.3.5 磨损表面分析

采用JSM-6460LV型扫描电子显微镜(放大倍数为150倍)对液体石蜡基础油和EDOP产物进行其对应的钢球磨损点表面形态分析。

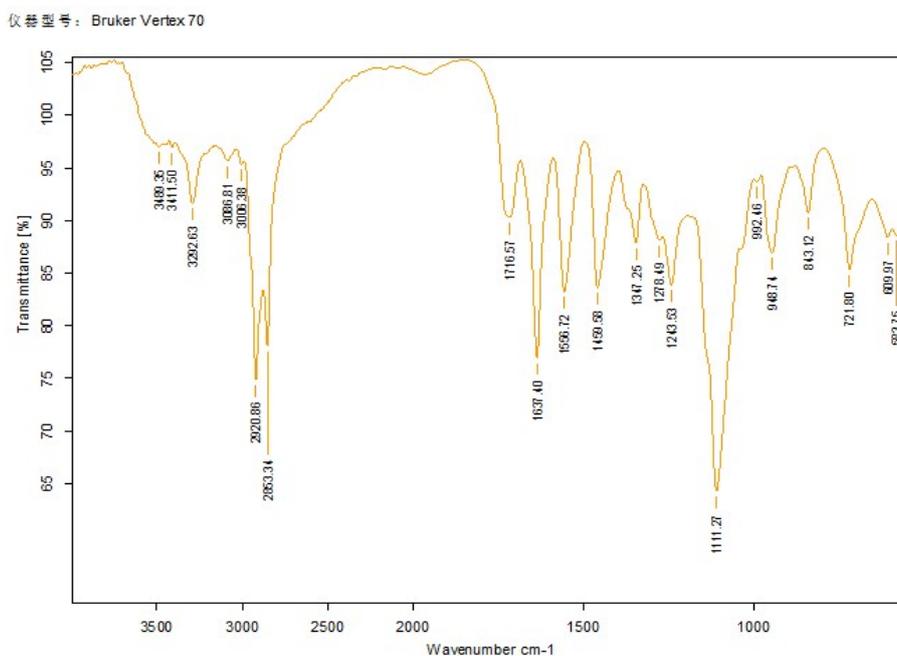
3 结果与讨论

3.1 红外光谱分析

由于反应在基本反应路径的一致性, 决定了其红外光谱的高度重合性, 只是因为聚乙二醇均分子量的不同而使其在某些方面的细微差别。因此, 对PEG800和PEG1000的合成产物(简称EDOP800与EDOP1000)进行红外光谱分析, 共同证明目标产物的生成。红外光谱图如图1所示。



(a) EDOP800红外光谱



(b) EDOP1000红外光谱图

图1 EDOP800、EDOP1000红外光谱图

根据图1, 3411 cm^{-1} 、 3292 cm^{-1} 处的吸收峰是产品酰胺结构上N-H的伸缩振动引起的; 1637 cm^{-1} 的吸收峰为酰胺结构上C=O伸缩振动引起的; 1459 cm^{-1} 为酰胺上C-N伸缩振动的吸收峰; 1566 cm^{-1} 为酰胺上N-H的弯曲振动吸收峰。由此,证明了EDOP分子内酰胺结构的存在。在 1243 cm^{-1} 以及 1111 cm^{-1} 为生成酯内C-O-C的伸缩振动吸收峰; 3489 cm^{-1} 为酯内C=O伸缩振动吸收峰。因此,证明了EDOP分子内酯结构的存在。而 2863 cm^{-1} 、 2920 cm^{-1} 为烷基链C-H伸缩振动吸收峰; 721 cm^{-1} 为聚乙二醇另外一段O-H的弯曲振动吸收峰; 3086 cm^{-1} 、 3006 cm^{-1} 为分子内C=C双键上C-H的伸缩振动吸收峰,这些原产物的特征吸收峰仍然存在于目标产物EDOP的结构上面。据此,特征峰的出现,以及原有特征峰的保留,一起证明了目标产物EDOP的预期结构生成。

3.2 EDOP的润滑性能

对所合成的不同PEG分子量的产物进行抗磨性能、表面张力和直观检测。结果如下表1。可以看出,PEG分子量的不同对产品性能有直接影响,而对于产率影响不大。在PEG均分子量增加的过程中,使表面张力降低,产物的水溶性是增强的。但是实测的最大无卡咬负荷和润滑性能却呈现不规律性。从溶液状态综合分析,可知,在数均分子量为800时,亲水基团合成的产物水溶解性太差,可供钢球表面吸附的基团总量太少,润滑性能不好。但是当数均分子量为2000时,因为钢球表面积固定,在单位重量相同情况下,吸附在钢球表面的活性基团相对含量减少,也导致溶液的润滑性能不如PEG1000。因此,可以知道,只有在钢球表面附着活性基团有效比最佳时,润滑性能才最好。

表1 EDOP四球抗磨试验机效果检测及产率

PEG分子量	$P_0(\text{N})$	W_{D30}^{396} (mm)	$\sigma(\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$	产率	1%水溶液状态
水	< 98		0.0712		
液体石蜡基础油	678	0.594			
800	568	0.772	0.0540	70.8%	浅黄色浑浊液
1000	692	0.583	0.0366	71.1%	白色乳液
2000	643	0.615	0.0347	71.2%	浅白色乳液

3.3 EDOP1000的优化

根据以上分析,可以得出EDOP1000是聚乙二醇分子量为800,1000,2000条件下,综合性能最好的一个。

而且同等条件下,其产率越高必然导致其水溶性和润滑性能越好。为了对比评价其应用性能,对其进行正交试验,优化其产率。保持酰胺化条件不变,对物料比和酯化反应温度进行正交试验设计,如下表2。

表2 EDOP1000正交试验

水平	正交因素				合成目标
	二羧酸/油酸 /mol/mol	二羧酸/乙二胺 /mol/mol	二羧酸/PEG /mol/mol	酯化温度 /℃	
1	1:0.8	1:0.8	1:0.85	170	EDOP1000 产率
2	1:1	1:1	1:1	180	
3	1:1.2	1:1.2	1:1.15	190	

进行3水平4因素的正交试验,结果如下表3。

表3 EDOP1000正交试验结果

序号	因素A、B、C、D			反应温度 (℃)	反应产率(%)
	n(二羧酸):n (油酸)	n(二羧酸):n (乙二胺)	n(二羧酸):n (PEG1000)		
1	1:0.8	1:0.8	1:0.85	170	70.8
2	1:0.8	1:1	1:1	180	71.1
3	1:0.8	1:1.2	1:1.15	190	75.1
4	1:1	1:0.8	1:1	190	65.7
5	1:1	1:1	1:1.15	170	71.4
6	1:1	1:1.2	1:0.85	180	71.9
7	1:1.2	1:0.8	1:1.15	180	74.7
8	1:1.2	1:1	1:0.85	190	71.6
9	1:1.2	1:1.2	1:1	170	72.3
均值1	72.333	70.400	71.433	71.500	
均值2	69.667	71.367	69.700	72.567	
均值3	72.867	73.100	73.733	70.800	
极差	3.200	2.700	4.033	1.767	

据表中分析可得,PEG1000最佳合成路线为:二羧酸与油酸的物料配比为1:1.2,二羧酸与乙二胺物料配比为1:1.2,二羧酸与PEG1000的物料配比为1:1.15,酯化反应温度为180℃,即最佳正交试验结果为A₃B₃C₃D₂。对其进行试验,得到最总EDOP1000最佳工艺其产率为76.3%。

3.4 钢球磨损表面分析

选取EDOP1000最佳产物,同等条件下对比工业用液体石蜡基础油进行四球抗磨试验机检测。用JCD3光学显微镜检测二者磨斑直径大小,采用JSM-6460LV型扫描电子显微镜(放大倍数为150倍)对二者钢球磨损表面检测其SEM图。

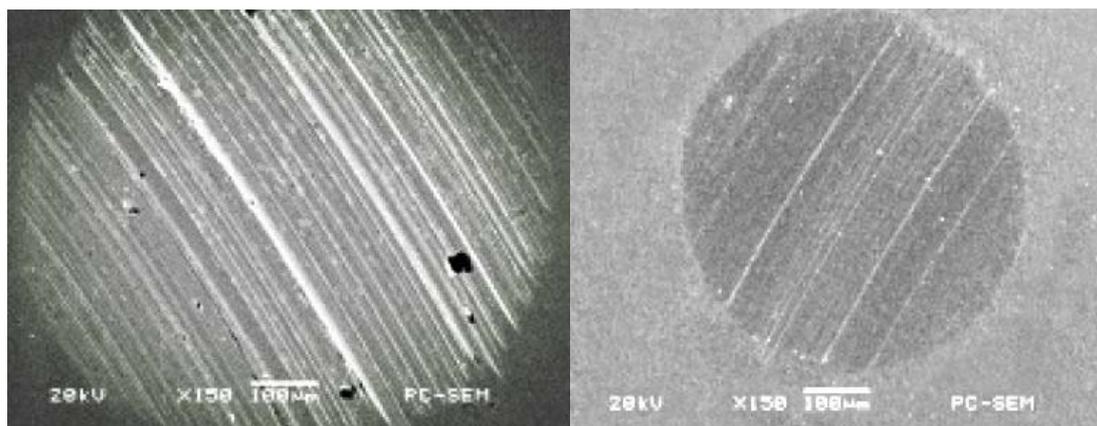
其磨斑直径大小对比检测如表4。

表4 EDOP1000最佳产物与液体石蜡基础油磨斑直径大小对比

PEG分子量	P _B (N)	W _{D30} ³⁹⁶ (mm)	σ(N.m ⁻¹)	产率	1%水溶液状态
水	<98		0.0712		
液体石蜡基础油	678	0.601			
1000	692	0.563	0.0347	75.3%	白色乳液

二者钢球磨损表面SEM图如图2所示。

通过对比,可以看出,a样的磨痕明显而且突出,而且有些点有较大凹槽。而b样磨痕则较为细腻,磨痕也浅。就钢球磨损表面SEM图证明,EDOP润滑性能要优于液体石蜡基础油,这也与表4钢球磨斑直径的大小保持一致。因此,可以判定合成的水基润滑剂产品在润滑性能有良好的体现,而其水溶液表面张力的减小也证明其拥有良好的水溶性。



(a) 液体石蜡基础油钢球磨损SEM图

(b) EDOP1000钢球磨损SEM图

图2 钢球磨损表面SEM图

4 结论

(1) 以二羧酸为载体合成的水溶性润滑剂具有良好的水溶解性和润滑性能, 这是因为形成润滑薄膜的过程中, 油性基团本身具备良好的吸附性和润滑性能, 而且其碳链长, 形成的“润滑隔离层”相当于一层缓冲层, 从而大大增加了其润滑性能。从其元素角度分析, 产品无生理毒性, 生物降解性好, 绿色环保。

(2) 在选择PEG作为亲水酯化试剂时, 基本上对EDOP生成率没有影响, 而对于产率的水溶性和润滑效果影响较大。原因是由于产品本身分子量大, PEG在均分子量低时不足以将其大分子均向分布在水中从而水溶性不好, 而在均分子量大时, 在钢球表面铺展成膜的相对分子较少, 从而润滑性能较差。因此, 在合成水溶性润滑添加剂的过程中需要具体问题具体分析, 选择最佳分子量产品。

(3) 从产品设计到合成的过程中, 无三废产品生成, 生成的产品经济环保, 工艺简单, 通过优化并进行对比试验证明产品的水溶性和润滑性都具有良好效果, 具有一定的经济价值。

参考文献:

- [1] 周耀华, 张广林. 金属加工润滑剂[M]. 北京: 中国石化出版社, 1998.22.
- [2] 黄伟九, 谭援强, 王化培. 水溶性润滑添加剂研究概况[J]. 润滑与密封, 2002, (1):72-75.
- [3] 陈战, 王家序, 秦大同. 新型环保水基切削液的研制及应用[J]. 润滑与密封, 2001, (6): 55- 56.
- [4] 黄柏玲, 彭小平, 梅焕谋. 水系润滑液[J]. 润滑油, 1989,(5): 35.
- [5] 李茂生, 黄明智, 梅焕谋. 几种水溶性润滑添加剂[J]. 润滑油,1990, (6).
- [6] 刘忠, 梅焕谋, 李茂生. 水溶性润滑添加剂的分子设计浅说[J]. 润滑与密封,1995,(3).
- [7] 张建雨, 陈常见. 乙撑双硬脂酰胺的合成新工艺[J]. 广东化工, 2010, 37(11): 230-232.
- [8] 姜丹蕾, 石大川. 乙撑双硬脂酰胺的合成[J]. 化工科技, 1997, 7(3): 36-38.
- [9] 吴文娟, 徐冬梅. 乙撑双硬脂酰胺的合成[J]. 石油化工, 2003, 32(12): 16-18.
- [10] 黄雪红, 许国强. 水溶性聚合物—烷基聚乙二醇酯磷酸锌盐的摩擦性能[J]. 功能高分子学报, 2002, 15(4): 425-429.

Synthesis and Properties of Dimer Acid as a Carrier of Water-Based Lubricant Additives

WEI Sai, YU Xian-hu, ZHOU Xiao-hu

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan Hubei 430073, China)

Abstract: Use Dimer acid, Oleic acid, Ethylene diamine as the acylating agent, polyethylene glycol is a water-soluble modified reagent, from the point of introduction of molecular design ideas and methods of the synthesis of water-based lubricant additives. By the yield, structure, lubrication performance analysis and evaluation of the performance of this new type of water-soluble lubricant additives. Detailed discussion of polyethylene glycol molecular weight water-soluble and lubricating properties. The orthogonal test yielded the best performance product EDOP1000 making it water-soluble and lubricity achieve the best results, the best synthetic products, which has a certain value.

Key words: Dimer Acid; Ethylene Diamine; Water-Soluble Lubricant Additive