

油田化学品与油品添加剂

蓖麻油酸二乙醇酰胺硼酸酯合成工艺及摩擦性能

李亚科, 宋香琳, 李 栋, 王留成*

(郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 为开发环境友好型润滑油添加剂, 以蓖麻油酸、二乙醇胺为原料, 采用两步合成法制备了蓖麻油酸二乙醇酰胺 (RA), 然后 RA 与硼酸合成蓖麻油酸二乙醇酰胺硼酸酯 (RAB)。利用 FTIR 对 RA 及 RAB 的结构进行表征, 并以菜籽油为基础油, 考察 RAB 的摩擦性能。通过单因素实验得到合成 RA 的最佳条件为: 酰化反应中 $n(\text{蓖麻油酸}) : n(\text{二乙醇胺}) = 1.0 : 0.8$, 150 °C 下反应 6 h; 胺解反应中 $n(\text{蓖麻油酸}) : n(\text{二乙醇胺}) = 1.0 : 0.4$, NaOH 用量为蓖麻油酸和二乙醇胺总质量的 1%, 95 °C 下反应 3 h, RA 产率达 88.10%。RAB 的最佳合成条件为: $n(\text{RA}) : n(\text{硼酸}) = 1.8 : 1.0$, 对甲苯磺酸用量为 RA 和硼酸总质量的 1.5%, 140 °C 下反应 100 min, RAB 产率达 92.78%。添加 RAB 的菜籽油在摩擦表面形成含 B、N 的复合润滑保护膜, 当 RAB 添加量为 2% (以菜籽油的质量计, 下同) 时, 油样最大无卡咬负荷 (P_B) 比菜籽油提高了 61%; 当 RAB 添加量为 1% 时, 油样表现出良好的摩擦保护性能。

关键词: 蓖麻油酸; 二乙醇胺; 硼酸酯; 摩擦性能; 油品添加剂

中图分类号: TQ216; TH117.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 05-1063-09

Synthesis technology and tribological properties of borate of ricinoleic acid diethanolamine

LI Yake, SONG Xianglin, LI Dong, WANG Liucheng*

(College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China)

Abstract: In order to develop environment-friendly lubricant additives, ricinoleic acid diethanolamide (RA) was prepared using ricinoleic acid and diethanolamine by two-step synthesis method, and then reacted with boric acid to synthesize ricinoleic acid diethanolamide borate (RAB). The structures of RA and RAB were characterized by FTIR. The tribological properties of RAB were investigated using rapeseed oil as base oil. The optimal conditions for the synthesis of RA were obtained by single factor experiment as follows: in acylation reaction, $n(\text{ricinoleic acid}) : n(\text{diethanolamine}) = 1.0 : 0.8$, reaction time of 6 h and reaction temperature of 150 °C. In aminolysis reaction: $n(\text{ricinoleic acid}) : n(\text{diethanolamine}) = 1.0 : 0.4$, sodium hydroxide dosage being 1% of the total mass of ricinoleic acid and diethanolamine, reaction temperature of 95 °C and reaction time of 3 h. Under these conditions, the yield of RA reached 88.10%. Under the conditions of $n(\text{RA}) : n(\text{diethanolamine}) = 1.8 : 1.0$, *p*-toluenesulfonic acid dosage being 1.5% of the total mass of RA and boric acid, and the yield of RAB reached 92.78% at 140 °C for 100 min. Rapeseed oil added with RAB formed a composite lubricating protective film containing B and N on the friction surface. When the additive amount of RAB was 2% (based on the mass of rapeseed oil, the same below), the maximum non-seizure load (P_B) of oil sample increased by 61% compared with that of rapeseed oil. While the additive amount of RAB was 1%, the oil sample showed good friction protection performance.

Key words: ricinoleic acid; diethanolamine; borate; tribological properties; petroleum additives

废弃润滑油对环境的危害性部分原因是来自其 中的添加剂。传统润滑油添加剂大多含有 P、S、Cl

收稿日期: 2021-11-17; 定用日期: 2021-12-24; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211171

作者简介: 李亚科 (1996—), 男, 硕士生。联系人: 王留成 (1963—), 男, 教授, E-mail: wanglc@zzu.edu.cn。

或金属元素^[1], 如二烷基二硫代磷酸锌 (ZDDP)、氯化石蜡、磷酸三苯酯、二硫化钼等^[2], 因此, 开发环境友好型润滑油添加剂成为该行业的研究趋势。

植物油具有高生物降解性、低生态毒性以及可再生性。目前, 利用植物油制备润滑油添加剂为该行业的发展方向之一^[3-4], 但相关研究较少, 一般是通过化学修饰的方法在植物油分子中引入具有润滑性能的活性元素或官能团^[5-6], 使之具有良好的抗磨减摩性能。李维民等^[7]利用菜籽油与亚磷酸二正丁酯进行加成反应, 制备出的植物油基润滑油添加剂表现出优异的抗磨减摩性能; DING 等^[8]将 P、S 元素引入到蓖麻油酸分子中, 合成了两种水性润滑油添加剂, 摩擦性能测试结果表明含磷润滑油添加剂的抗磨减摩性能更好, 但极压性能略低。现有研究表明, 在植物油分子中引入 B、N 元素^[9-10], 合成的植物油基含氮有机硼酸酯润滑油添加剂可与摩擦表面形成稳定的化学反应膜, 具有出色的抗磨减摩性、抗氧化腐蚀性和良好的水解稳定性^[11-13]。

为开发新型绿色环保润滑油添加剂, 本文以蓖麻油酸、二乙醇胺、硼酸为反应原料, 在蓖麻油酸分子中合理地引入了 B、N 元素, 优化了植物油基含氮有机硼酸酯的合成工艺, 并研究了产物在菜籽油中的摩擦学性能, 采用 SEM、EDS 和 XPS 对四球实验的钢球摩擦面进行了分析, 研究结果为植物油基润滑油添加剂的合成和应用提供基础数据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

蓖麻油酸, 工业纯, 合肥诺泰生物科技有限公司; 菜籽油, 分析纯, 益海粮油工业有限公司; 二乙醇胺、硼酸、NaOH、KOH、无水乙醇、对甲苯磺酸、甲苯, 分析纯, 郑州派尼化学试剂厂。

Nicolet iS5 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo Fisher 公司; MS-10A 型四球摩擦磨损试验机, 厦门天机试验机厂; TESCAN MIRA4 型扫描电子显微镜, 泰思肯上海有限公司; PHI 5000 Versaprobe III 型 X 射线光电子能谱仪, 高德英特科技有限公司。

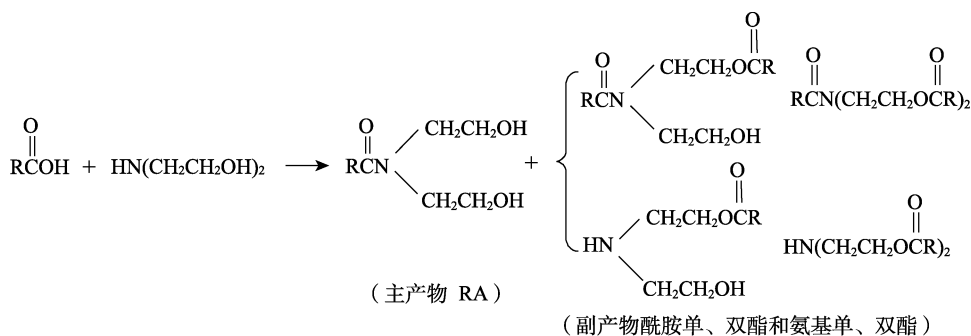
1.2 实验方法

1.2.1 蓖麻油酸二乙醇酰胺 (RA) 的合成

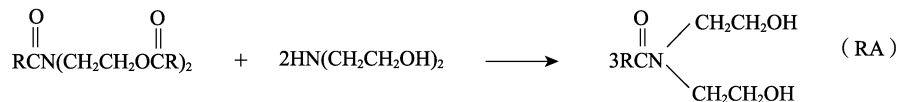
采用“两步合成法”制备蓖麻油酸二乙醇酰胺。

(1) 酰化反应: 将 59.68 g 蓖麻油酸 (0.2 mol) 搅拌升温至 150 °C, 加入 16.82 g 二乙醇胺 (0.16 mol), 恒温反应至酸值不再降低。该过程主产物为 RA, 酯化反应为副反应, 副产物有少量酰胺单、双酯和氨基单、双酯等^[14-15]。

(2) 胺解反应: 上述酰化反应液静置降温至 95 °C 后加入 0.85 g 催化剂 NaOH 和 8.41 g 二乙醇胺, 恒温反应至胺值不再降低。该过程为酰胺酯和氨基酯进一步与二乙醇胺进行胺解反应生成 RA^[16-17], 反应结束后快速倒出反应液, 室温静置, 产物为呈深黄褐色黏稠液体。RA 的合成路线如下:



胺解反应 (以酰胺双酯胺解为例):

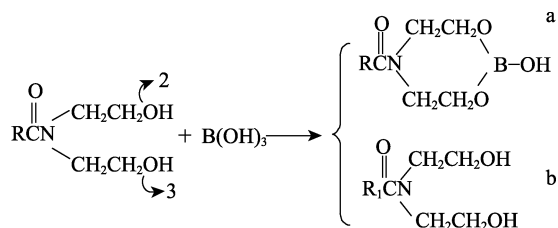


其中, R 为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7-$

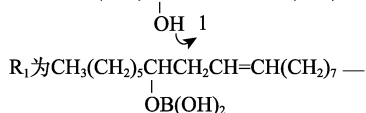
1.2.2 蓖麻油酸二乙醇酰胺硼酸酯 (RAB) 的合成

在装有搅拌器、温度计、冷凝管的三口烧瓶中, 依次加入 68.55 g RA (0.176 mol)、20 mL 甲苯及 1.11 g 对甲苯磺酸催化剂, 搅拌加热至 140 °C, 分批加入 6.07

g 硼酸粉末 (0.098 mol), 进行真空脱水酯化反应, 每隔 20 min 测定产物酸值, 当无水产生且酸值稳定时即为反应终点, 产物 RAB 趁热倒出, 室温下呈光亮琥珀色黏稠液体, RAB 的合成路线如下所示:



其中, R为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7-$;



RA 分子中 3 个羟基均可与硼酸酯化, 2 位、3 位羟基属于同一类型, 其羟基活性和空间位阻相同, 与硼酸中羟基的结合能力也相同, 因此, 2 位和 3 位羟基会与硼酸同时发生酯化反应, 形成含 C、N、B 元素的环状结构, 如 a 所示; 1 号羟基活性较弱, 与硼酸酯化生成如 b 所示结构^[17], a、b 均为产物 RAB。

1.3 分析方法

1.3.1 RA 合成分析方法

酰化反应通过测定体系中游离酸的质量分数、胺值和羟值来判断酰化反应程度, 胺解反应通过测定酸值和胺值计算 RA 产率。

(1) 游离酸质量分数和酸值测定

游离酸质量分数和酸值参照 GB/T 601—2002 《标准溶液配制和标定标准》进行测定, 以 KOH-乙醇标准滴定溶液测定反应体系游离酸质量分数 ($W_{\text{游离酸}}$) 和酸值。

(2) 胺值测定

胺值测定是利用盐酸标准溶液滴定样品中—NH—组分。取 0.5 g 样品于干燥的 250 mL 锥形瓶中, 迅速加入 50 mL 混合溶剂 (乙醇与乙醚体积比 1:1), 样品完全溶解后, 加 2~3 滴溴酚蓝指示剂, 用 0.1 mol/L 的盐酸标准溶液滴定, 滴定终点为溶液由蓝色突变为蓝绿色。胺值由公式 (1) 计算, RA 产率由公式 (2) 计算得到^[17]。

$$AV = \frac{n_{\text{HCl}} \times 56.11}{m_{\text{样品}}} \times 1000 \quad (1)$$

$$RA \text{ 产率} / \% = \frac{n_{\text{二乙醇胺}} - \frac{AV}{56.11} \times 10^{-3} \times m_{\text{总}}}{m_{\text{总}}} \times M_{\text{RA}} \times 100 \quad (2)$$

式中: AV 为反应体系的胺值, 以 KOH 的毫克数来表示, 即 1 g 样品中所含有胺或氨的量, mg KOH/g; n_{HCl} 为滴定时消耗 HCl 的物质的量, mol; $m_{\text{总}}$ 为体系中所有物质的总质量 ($m_{\text{蓖麻油酸}} + m_{\text{二乙醇胺}} + m_{\text{水}}$), g; $m_{\text{样品}}$ 为胺值测定时称取的样品质量, g; M_{RA} 为 RA 的摩尔质量, g/mol; $n_{\text{二乙醇胺}}$ 为二乙醇胺总物质的量, mol。

(3) 羟值测定和酰胺化产物含量计算

酰化产物羟值参照 GB/T 7383—2007 《非离子表面活性剂羟值的测定》中乙酰吡啶法进行测定, 进而通过公式 (3)、(4) 计算出酰胺化产物含量:

$$I(\text{OH}) = \frac{\Delta V_{\text{KOH}} \times C_{\text{KOH}} \times 56.11 \times 1000}{m_{\text{样品}}} - AV \quad (3)$$

$$W_{\text{酰胺化产物}} / \% = \frac{I(\text{OH})}{56.11 \times 3} \times 10^{-3} \times M_{\text{RA}}}{m_{\text{样品}}} \times 100 \quad (4)$$

式中: $I(\text{OH})$ 为体系羟值, mg KOH/g; ΔV_{KOH} 为样品羟值实验与空白 (2~3 滴蒸馏水) 羟值实验消耗 KOH 标准滴定溶液体积差值, L; C_{KOH} 为 KOH 标准滴定溶液的浓度, mol/L; $m_{\text{样品}}$ 为羟值测定时称取的样品质量, g; AV 为样品的胺值, mg KOH/g; M_{RA} 为 RA 的摩尔质量, g/mol; $W_{\text{酰胺化产物}}$ 为以 RA 摩尔质量计算的酰胺化反应产物质量分数的总和, 包括 RA (主产物)、酰胺单酯 (少量) 和氨基单酯 (微量), %。

1.3.2 RAB 合成分析方法

采用酸碱滴定法, 以反应前后硼酸的变化量表示产物 RAB 的酯化率^[17]。

$$AV_0 = \frac{n_{\text{硼酸}} \times 56.11 \times 10^3}{m_{\text{总}}} \quad (5)$$

$$AV_t = \frac{n_{\text{KOH}} \times 56.11 \times 10^3}{m_{\text{样品}}} - Y \quad (6)$$

$$\text{酯化率} / \% = \frac{AV_0 - AV_t}{AV_0} \times 100 \quad (7)$$

式中: $n_{\text{硼酸}}$ 为消耗硼酸的物质的量, mol; n_{KOH} 为消耗 KOH 标准滴定溶液的物质的量, mol; Y 为催化剂对甲苯磺酸在反应体系中的酸值计算值, mg KOH/g; AV_0 为硼酸理论计算的初始酸值, mg KOH/g; AV_t 为实验测定 t 时刻的酸值, mg KOH/g; $m_{\text{样品}}$ 为酸值测定时称取的样品质量, g。

1.4 RAB 添加剂的摩擦性能测试

参照文献[13], 将 RAB 加入菜籽油中, 配成不同质量分数的实验油样进行四球摩擦性能测试, 实验油样均澄清透明, 无浑浊或沉淀出现。

1.4.1 极压性能测试

样品的最大无卡咬负荷值 (P_B) 参照 GB/T 3142—82 《润滑剂承载能力测定法 (四球法)》测定, 以 P_B 值评价添加剂的极压性能。测试条件为: 转速 1450 r/min, 测试时间 10 s, 室温。

1.4.2 抗磨减摩性能测试

样品的抗磨减摩性能参照 SH/T 0189—92 《润滑油抗磨损性能测定法 (四球机法)》测定, 通过测量磨斑直径 (WSD) 评价抗磨性能, 测定摩擦系数

的变化评价减摩性能。测试条件为:转速 1200 r/min, 载荷 392 N, 测试时间 30 min, 温度 75 °C。

1.4.3 摩擦面分析

使用 SEM 观察钢球磨斑表面形貌,分析摩擦面的磨损情况,通过 EDS 和 XPS 对摩擦面元素组成和化学状态进行分析。

2 结果与讨论

2.1 RA 合成工艺优化

2.1.1 原料物质的量比及反应时间对酰化反应的影响

控制酰化反应温度为 150 °C, 考察蓖麻油酸与二乙醇胺物质的量比和反应时间对体系游离酸质量分数的影响, 结果见图 1。可以看出, 相同物质的量比下游离酸质量分数均随反应时间延长逐渐减小, 在 6 h 基本结束反应。相同时间下, 随两者物质的量比的降低, 游离酸质量分数呈降低趋势, 当两者物质的量比为 1 : 0.8 时游离酸质量分数达到最小值。

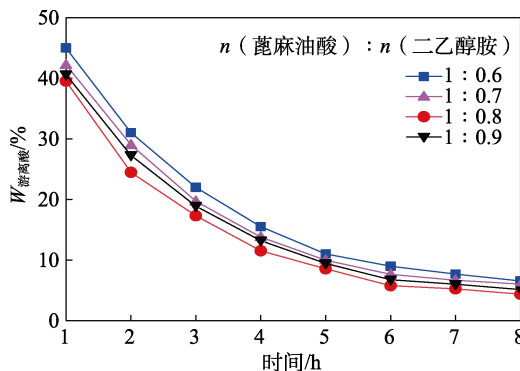


图 1 酰化反应中游离酸质量分数随时间的变化

Fig. 1 Change of free acid mass fraction with time in acylation reaction

为进一步探究酰化产物组分, 测定反应温度为 150 °C、反应时间为 6 h 时不同原料物质的量比下体系游离酸质量分数、胺值和羟值, 进而计算出酰胺化产物及副产物含量, 结果见表 1。

表 1 反应原料配比对酰化反应后酰胺化产物和酯化产物质量分数的影响

Table 1 Influence of raw materials on the mass fraction of amidated and esterified products after acylation

n (蓖麻油酸): n (二乙醇胺)	W_1 /%	AV/ (mg KOH/g)	$W_{\text{酰胺化产物}}/\%$	$W_{\text{酯化产物}}/\%$
1 : 0.6	91.02	14.24	51.21	39.81
1 : 0.7	92.84	15.90	60.47	32.37
1 : 0.8	94.23	17.96	66.75	27.48
1 : 0.9	93.25	29.80	67.18	26.07

注: W_1 为体系中除去游离酸后的物质的质量分数之和, 即 $W_1=1-W_{\text{游离酸}}$; $W_{\text{酰胺化产物}}$ 为体系中含有羟基化合物的质量分数之和; $W_{\text{酯化产物}}$ 为所有酯化产物质量分数总和, 即 $W_{\text{酯化产物}}=W_1-W_{\text{酰胺化产物}}$, 下同。

由表 1 可见, 随着蓖麻油酸与二乙醇胺物质的量比降低, $W_{\text{酰胺化产物}}$ 明显提高, 表明产物中 RA 含量增多, 但当 n (蓖麻油酸) : n (二乙醇胺) = 1 : 0.9 时, AV 显著增加, 说明副产物氨基酯含量增多或部分二乙醇胺未参与反应, 且氨基酯在胺解反应中难以降解^[18]。因此, 选择酰化反应最佳 n (蓖麻油酸) : n (二乙醇胺) = 1 : 0.8, 反应时间为 6 h。

2.1.2 反应温度对酰化反应的影响

酰化反应为吸热反应, 温度是酰化反应的重要影响因素。控制 n (蓖麻油酸) : n (二乙醇胺) = 1 : 0.8, 反应时间为 6 h, 考察反应温度对反应体系中游离酸质量分数的影响, 结果见图 2。通过测定体系游离酸质量分数、胺值和羟值, 进而计算出酰胺化产物及副产物含量, 结果见表 2。

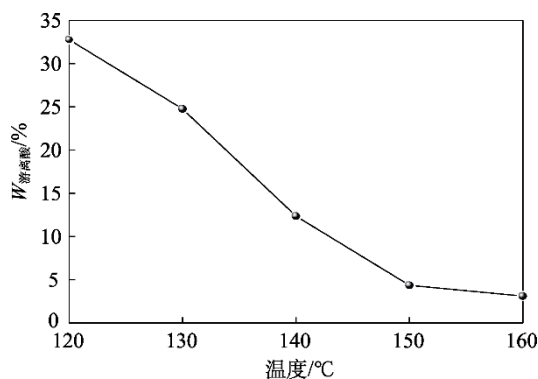


图 2 反应温度对酰化反应的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on the cyclation reaction

表 2 反应温度对酰化反应后酰胺化产物和酯化产物质量分数的影响

Table 2 The effect of reaction temperature on the mass fraction of amidated and esterified products after acylation

反应温度 /°C	W_1 /%	AV/ (mg KOH/g)	$W_{\text{酰胺化产物}}/\%$	$W_{\text{酯化产物}}/\%$
120	67.29	61.37	55.71	11.58
130	76.24	46.48	52.98	23.26
140	87.64	37.59	60.49	27.15
150	95.37	17.96	66.75	28.62
160	96.86	19.07	63.73	33.13

从图 2 和表 2 可以看出, 随着反应温度升高, 酰胺化反应和酯化反应速率均显著增加。 $W_{\text{游离酸}}$ 随着反应温度升高而不断降低, 150 °C 时继续升高温度 $W_{\text{游离酸}}$ 降低不明显。当温度升高至 150 °C, W_1 接近最大, AV 最小, 说明体系中反应原料基本消耗殆尽; 继续提高反应温度, AV、 $W_{\text{酯化产物}}$ 增加, 但 $W_{\text{酰胺化产物}}$ 减小, 说明反应体系中酰化反应速率大于酯化反应速率, 酯化产物增加, RA 产率降低, 因此, 控制酰化反应最佳温度为 150 °C。

2.1.3 反应温度及反应时间对胺解反应的影响

控制酰化反应 $n(\text{蓖麻油酸}) : n(\text{二乙醇胺}) = 1 : 0.8$, 温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应 6 h 后, 在胺解反应阶段加入二乙醇胺, 其中 $n(\text{蓖麻油酸}) : n(\text{二乙醇胺}) = 1 : 0.4$, 催化剂用量为蓖麻油酸和二乙醇胺总质量的 1.0% , 考察不同反应时间及反应温度对体系胺值和 RA 产率的影响, 结果见图 3 和图 4。

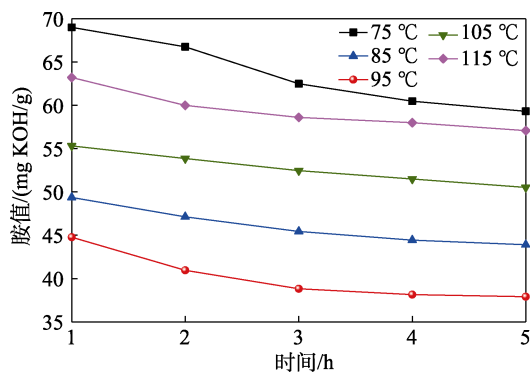


图 3 反应时间对胺解反应产物胺值的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on amine value of aminolysis products

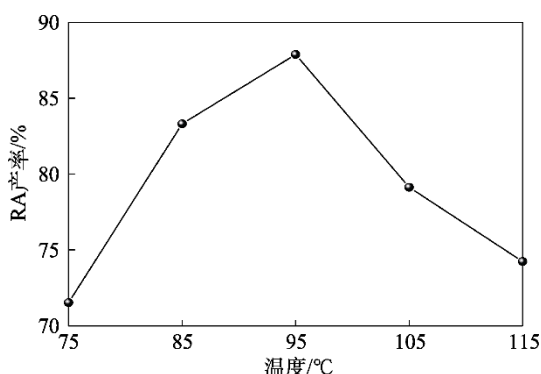


图 4 反应温度对 RA 产率的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on RA yield

由图 3 可见, 随着反应的进行体系胺值均逐渐降低, 当反应时间 3 h 、温度 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时体系胺值降至最低, 说明此时酰胺酯胺解反应较为完全。从图 4 也可看出, 此条件下 RA 产率最大, 为 88.10% 。当温度过低时, 胺解反应速率较慢, 反应不充分、不完全; 温度超过 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后, 体系胺值较大, 未反应的二乙醇胺较多, 对逆反应更有利, 胺解速率降低, 胺解反应不彻底, 致使 RA 产率降低。因此, 胺解反应最佳温度为 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间为 3 h 。

2.1.4 催化剂用量对胺解反应的影响

控制酰化反应 $n(\text{蓖麻油酸}) : n(\text{二乙醇胺}) = 1 : 0.8$, 温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应 6 h 后, 在胺解反应阶段加入二乙醇胺, 其中 $n(\text{蓖麻油酸}) : n(\text{二乙醇胺}) = 1 : 0.4$, 胺解反应温度为 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间为 3 h , 考察催化剂 NaOH 用量 (以蓖麻油酸和二乙醇胺总质量计, 下同) 对体系胺值和 RA 产率的影响, 结果见图 5。

由图 5 可见, 随着 NaOH 用量增加, 胺值先降后升, 当 NaOH 用量为 1% 时, 胺值降至最低, 继续增加催化剂用量, 胺值明显升高; 且当 NaOH 用量为 1% 时, RA 产率最大, 为 88.10% , NaOH 用量超过 1% 后, 产率迅速降低。说明此时 NaOH 可能与酯类发生皂化反应, 体系中部分二乙醇胺未参与胺解反应, 导致 RA 产率降低。因此, 控制催化剂用量为蓖麻油酸和二乙醇胺总质量的 1% 。

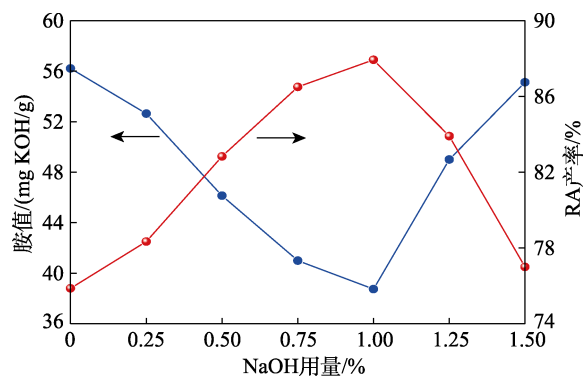


图 5 NaOH 用量对体系胺值和 RA 产率的影响

Fig. 5 Effect of NaOH dosage on amine value and RA yield of the system

2.1.5 蓖麻油酸与二乙醇胺物质的量比对胺解反应产率的影响

“两步合成法”制备蓖麻油酸二乙醇酰胺最关键的步骤为第二步。加入二乙醇胺和催化剂后, 副产物酰胺酯迅速胺解成 RA。控制酰化反应 $n(\text{蓖麻油酸}) : n(\text{二乙醇胺}) = 1 : 0.8$, 温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$; 胺解反应温度为 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间为 3 h , 催化剂 NaOH 用量为 1% , 考察胺解反应中所加二乙醇胺的量对胺值和 RA 产率的影响, 结果见图 6。

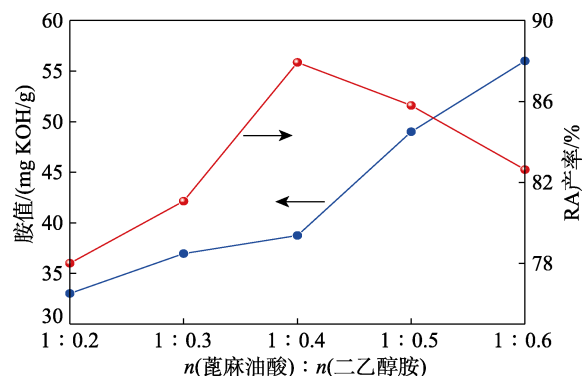


图 6 胺解反应中二乙醇胺加量对胺值和 RA 产率的影响
Fig. 6 Effect of diethanolamine addition on amine value and RA yield in aminolysis reaction

从图 6 可见, 当 $n(\text{蓖麻油酸}) : n(\text{二乙醇胺}) = 1 : 0.4$ 时体系胺值较低, 且 RA 产率达到最高, 为 88.10% 。当二乙醇胺量过少时, 酰胺酯胺解不完全, RA 产率较低; 二乙醇胺量过多导致部分二乙醇胺未

参与反应，体系胺值较大，不仅导致 RA 产率降低，造成资源浪费，且碱性环境对 RA 的性能也有很大影响，因此，胺解反应中选择 $n(\text{蓖麻油酸}) : n(\text{二乙醇胺}) = 1 : 0.4$ 。

2.2 RAB 合成工艺优化

2.2.1 RA 和硼酸物质的量比对酯化反应的影响

为探究 RA 和硼酸物质的量比对酯化反应的影响，控制酯化反应温度为 140 °C，反应时间为 2 h，催化剂对甲苯磺酸用量为 RA 和硼酸总质量的 1.5%，反应过程及产物状态见表 3。

表 3 RA 和硼酸物质的量比对反应过程及产物状态的影响
Table 3 Effect of molar ratio of RA to boric acid on reaction process and product state

$n(\text{RA}) : n(\text{硼酸})$	反应过程及产物状态
1.2 : 1	反应剧烈，产物黏稠度大，易结成块状、絮状
1.4 : 1	反应剧烈，产物黏稠度大，搅拌困难，有明显硼酸颗粒
1.6 : 1	反应正常，产物黏稠度良好，光泽度差
1.8 : 1	反应正常，产物黏稠度良好，光亮琥珀色

由表 3 可知， $n(\text{RA}) : n(\text{硼酸})$ 较小时，硼酸过多，反应剧烈，产物黏稠度增大，易结成块状、絮状，导致硼酸聚集不能继续参与反应；随着 $n(\text{RA}) : n(\text{硼酸})$ 增大，产物黏稠度良好，硼酸颗粒度减小，光泽度变好，最终选择 $n(\text{RA}) : n(\text{硼酸})$ 为 1.8 : 1^[18-19]。

2.2.2 反应温度与反应时间对酯化反应的影响

RA 和硼酸的酯化反应为吸热反应，提高反应温度促进反应向正方向进行，增大反应速率，提高反应酯化率；但温度过高时易发生副反应，产物颜色加深，影响产物品质。控制 $n(\text{RA}) : n(\text{硼酸}) = 1.8 : 1$ ，催化剂对甲苯磺酸用量为总质量的 1.5%，通过酸值变化量考察不同反应温度及反应时间对酯化反应的影响，结果见图 7。

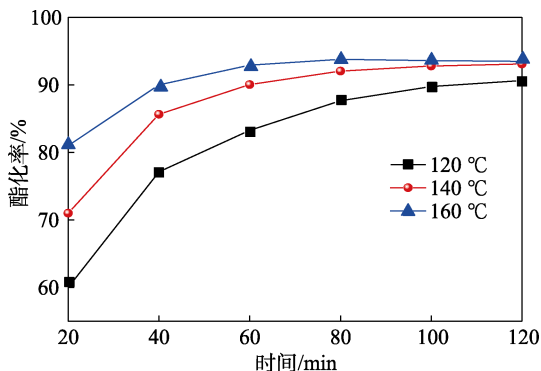


图 7 反应温度对酯化率的影响

Fig. 7 Effect of reaction temperature on esterification rate

由图 7 可见，不同温度下酯化率均随着时间延长而逐渐增大，140 °C 时反应速率增加较快，100 min 基本达到反应平衡，反应较为完全，酯化率

为 92.78%，此时反应产物呈光亮琥珀色，流动性良好；160 °C 时反应迅速且剧烈，产生大量的水气，短时间内酯化率就达到很高，80 min 时酯化率达到了 93.81%，但随时间延长酯化率有所降低，可能是副反应化程度高于主反应，生成的高分子聚合物增多，产品质量下降，且反应结束后产物色泽变暗，黏稠度大。因此，确定酯化反应最优反应温度为 140 °C，反应时间为 100 min。

2.2.3 催化剂用量对酯化反应的影响

用对甲苯磺酸作催化剂，控制酯化反应 $n(\text{RA}) : n(\text{硼酸}) = 1.8 : 1$ ，反应温度为 140 °C，反应时间为 100 min，考察不同催化剂用量（以 RA 和硼酸总质量计，下同）对酯化率的影响，结果见图 8。

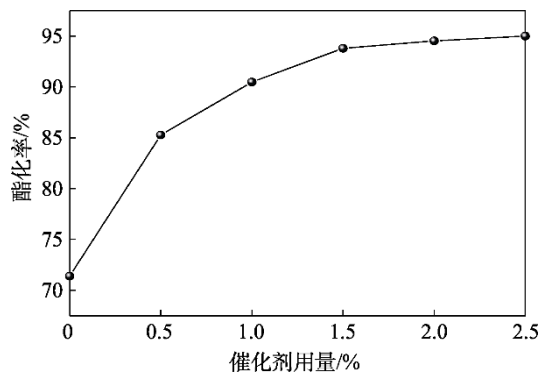


图 8 催化剂用量对酯化反应的影响

Fig. 8 Effect of catalyst dosage on esterification

由图 8 可知，酯化反应酯化率随催化剂用量增加而不断增大，但增速不断减小。当催化剂用量为 1.5% 时酯化率达到 92.78%；当催化剂用量低于 1.5% 时，酯化率随催化剂用量增大而提高较为明显；继续增大催化剂用量，产物酯化率无明显提高，因此，催化剂最佳用量为 RA 和硼酸总质量的 1.5%。

2.3 红外光谱表征

蓖麻油酸、RA 和 RAB 的红外光谱见图 9。

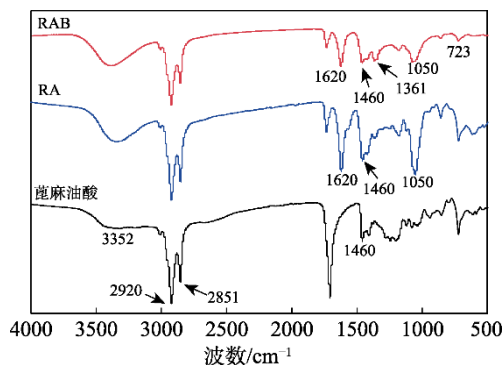


图 9 蓖麻油酸、RA 和 RAB 的 FTIR 谱图

Fig. 9 FTIR spectra of ricinoleic acid, RA and RAB

由图 9 可知，2920、2851 cm^{-1} 处分别为亚甲基、

甲基中 C—H 的伸缩振动吸收峰, 1460 cm^{-1} 处为亚甲基中 C—H 的弯曲振动吸收峰; 在 RA 谱图中, 1620 cm^{-1} 处为酰胺基中 C=O 的强吸收峰, 而受长链烷基影响, 1050 cm^{-1} 处为酰胺基中 C—N 的伸缩振动吸收峰, 说明目标产物 RA 顺利合成; 在 RAB 谱图中, 1361 cm^{-1} 处为 B—O 键的特征吸收峰, 723 cm^{-1} 处为长链硼酸酯的特征吸收峰。因此, 可以确定 B 元素已成功引入 RA 中, 目标产物 RAB 顺利合成。

2.4 RAB 添加剂的摩擦性能

2.4.1 极压性能

菜籽油及不同 RAB 添加量 (以菜籽油的质量计, 下同) 的菜籽油的 P_B 值见图 10。

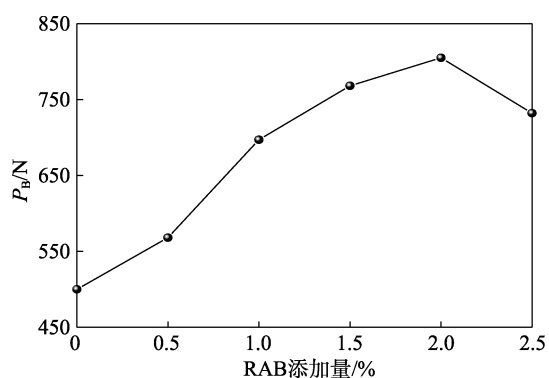


图 10 P_B 值随 RAB 添加量的变化

Fig. 10 Change of P_B value with additive amount of RAB

图 10 显示, 随着 RAB 添加量的增加, P_B 值显著增大, 当 RAB 添加量为 2% 时, P_B 值最高, 为 805 N, 相比于菜籽油的 P_B 值 500 N 提高了 61%, 说明 RAB 作润滑油添加剂可明显提高菜籽油的承载能力。结果表明, RAB 与杨蔚权等^[20]制备的含氮硼酸酯在菜籽油中的极压性能较接近, 但 RAB 添加剂的合成工艺更简单, 操作更简便。

2.4.2 抗磨减摩性能

钢球的 WSD 随着 RAB 添加量的变化见图 11。

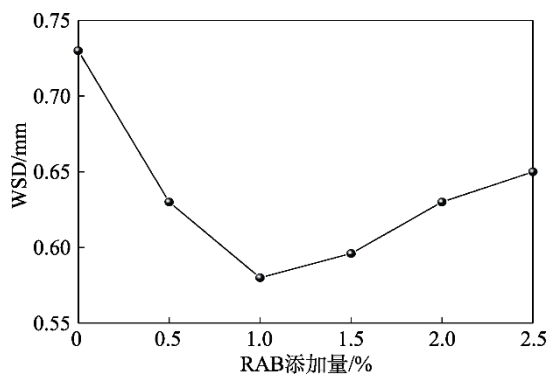


图 11 WSD 随 RAB 添加量的变化

Fig. 11 Change of WSD with additive amount of RAB

由图 11 可知, 菜籽油润滑下钢球的 WSD 较大,

为 0.732 mm, 随着 RAB 用量的增加, 磨斑直径逐渐减小, 在添加量为 1% 时磨斑直径降低到 0.580 mm, 较菜籽油减小 20.8%, 说明 RAB 作润滑油添加剂能够有效减少磨损, 具有良好的抗磨能力。

图 12 为钢球摩擦系数随 RAB 添加量的变化。由图可知, 菜籽油的摩擦系数为 0.074, 加入 RAB 后摩擦系数迅速减小; 当添加量为 1% 时, 摩擦系数为 0.050, 相比菜籽油下降了 32.4%; 添加量超过 1% 后摩擦系数减小趋势减缓。

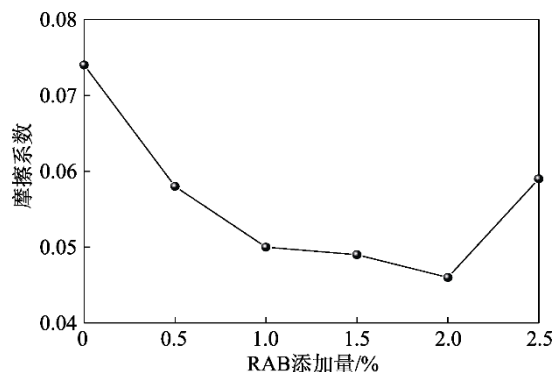


图 12 摩擦系数随着 RAB 添加量的变化

Fig. 12 Change of friction coefficient with additive amount of RAB

图 13 为在菜籽油及添加 1% RAB 菜籽油润滑条件下钢球摩擦系数随时间的变化。可以看出, 菜籽油的摩擦系数随时间波动较大, 而添加 1% RAB 后摩擦系数显著降低且波动变小, 说明在长时间的摩擦过程中, RAB 能有效降低摩擦副表面粗糙度, 具有良好的、稳定的减摩性能^[21]。

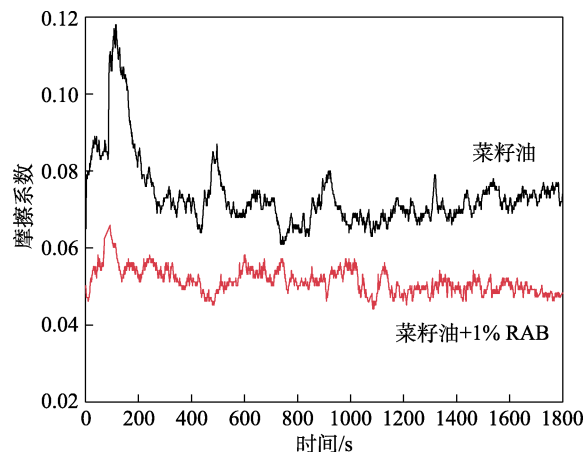


图 13 摩擦系数随时间的变化

Fig. 13 Change of friction coefficient with time

2.4.3 摩擦面 SEM 及 EDS 分析

图 14 为钢球在菜籽油、添加 1% RAB 菜籽油摩擦磨损实验后摩擦表面的磨斑形貌, 图 15 和表 4 为添加 1% RAB 菜籽油的摩擦面 EDS 谱图和分析数据。

由图 14 可见, 以菜籽油为润滑介质的钢球表面

划痕较宽，犁沟较多、较深，且有明显的擦伤现象；而含 RAB 的菜籽油摩擦表面犁沟划痕较浅，摩擦痕迹较为平整，有效降低了摩擦磨损。图 15 和表 4 结果表明，摩擦钢球表面存在 B 和 N 元素，表明 RAB 与钢球表面金属反应，形成了含有 B、N 元素的复合润滑保护膜^[13]。

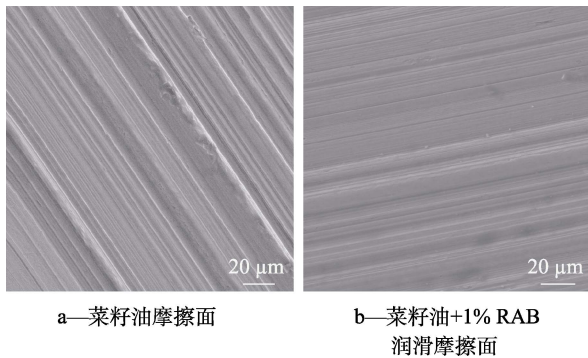


图 14 钢球摩擦面 SEM 图

Fig. 14 SEM images of friction surface of steel ball

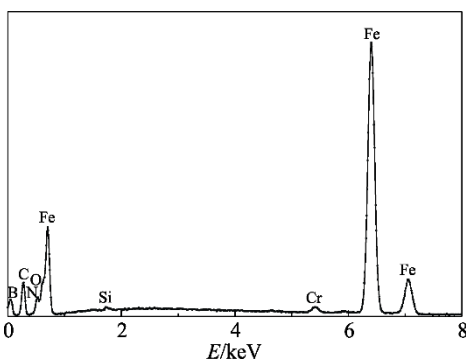


图 15 钢球摩擦面 EDS 谱图

Fig. 15 EDS spectrum of friction surface of steel ball after test

表 4 摩擦表面的元素组成

Table 4 Elemental composition of friction surface

元素	B	N	O	C	Fe
质量分数/%	1.87	0.73	9.11	3.38	84.91

2.4.4 摩擦面 XPS 分析

图 16 为添加 1% RAB 菜籽油润滑条件下钢球摩擦表面的 XPS 谱图。

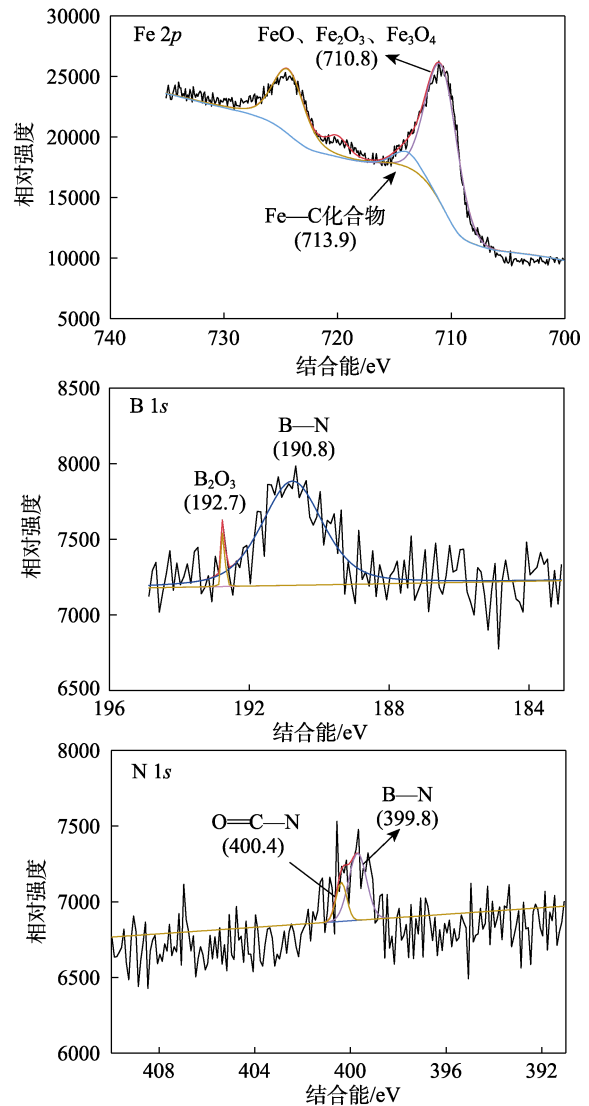
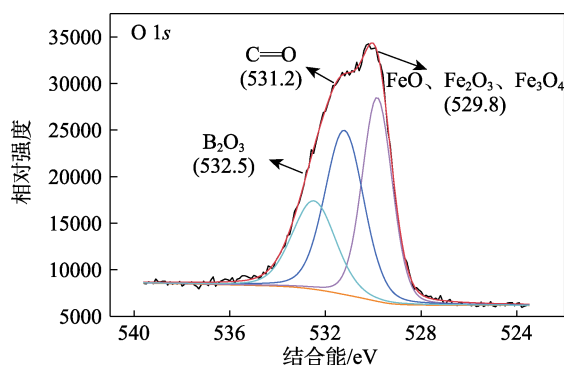


图 16 钢球摩擦表面的 XPS 谱图

Fig. 16 XPS spectra of friction surface of steel ball

由图 16 可见，在 O 1s 的谱图中，529.8、531.2 和 532.5 eV 处吸收峰分别对应铁的氧化物、C=O 键和 B₂O₃；结合 Fe 2p 的谱图中 710.8 eV 处吸收峰，可确定铁的氧化物为 FeO、Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄^[9-10]，713.9 eV 处为 Fe—C 化合物的特征吸收峰；B 1s 的谱图中，有 190.8 和 192.7 eV 两个峰存在，结合 O 1s 的谱图，确定 B 元素是以有机硼氮化合物或 B₂O₃ 的形式存在^[22]；N 1s 的谱图中，有 399.8 和 400.4 eV 两个吸收峰，分别属于含氮有机物中的 B—N 键和酰胺键中 C—N 键。结合 EDS、XPS 谱图和分析数据，表明摩擦过程中 RAB 在钢球摩擦表面生成了铁的氧化物（FeO、Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄）和 Fe—C 化合物、B₂O₃ 和含氮有机物等，这些摩擦化学产物与有机分子碎片形成了复杂的润滑保护膜。

3 结论

(1) 以蓖麻油酸和二乙醇胺为原料，NaOH 为

催化剂, 采用两步法合成了 RA。酰化反应 n (蓖麻油酸) : n (二乙醇胺) = 1 : 0.8 时, 150 °C 下反应 6 h; 胺解反应 n (蓖麻油酸) : n (二乙醇胺) = 1 : 0.4, NaOH 用量为 1%, 95 °C 下反应 3 h, 此条件下 RA 产率达 88.10%。

(2) 以 RA 和硼酸为原料, 对甲苯磺酸为催化剂, 在 n (RA) : n (硼酸) = 1.8 : 1, 催化剂用量为 1.5%, 140 °C 下反应 100 min 时, RAB 产率达 92.78%。

(3) 对蓖麻油酸、RA 和 RAB 进行红外光谱表征, 在 RA 和 RAB 谱图上均发现酰胺基的 C=O 和 C—N 伸缩振动峰, 在 RAB 谱图上发现了 B—O 特征吸收峰, 表明 RA 和 RAB 顺利合成。

(4) 使用四球摩擦试验机对 RAB 在菜籽油中的摩擦性能进行了测试, 结果表明, RAB 添加量为 2% 时, P_B 达到 805 N, 比菜籽油增加了 61%; RAB 添加量为 1% 时, 磨斑直径最小, 为 0.580 mm, 比菜籽油下降 20.8%, 摩擦系数下降 32.4%; SEM 分析表明, 含 RAB 的菜籽油润滑时, 钢球摩擦表面犁沟较浅, 摩擦痕迹较为平整; EDS 和 XPS 分析表明, 摩擦表面生成了铁的氧化物 (FeO、Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄) 和 Fe—C 化合物、B₂O₃ 和含氮有机物等, 这些摩擦化学产物与有机分子碎片形成了复杂的润滑保护膜, 表现出良好的摩擦保护性能。

参考文献:

- [1] LIAO J X (廖俊旭), LU H (鲁浩), DAI K X (戴康徐), *et al.* Tribological properties of nitrogen-containing lubricant additives[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition) (华南理工大学学报:自然科学版), 2018, 46(7): 70-78.
- [2] GUAN L (关磊), ZHANG L Q (张力婧), YAN Q B (闫启博), *et al.* Research progress on preparation of novel lubricant additives and properties of lubricating oils[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐通报), 2018, 37(5): 1632-1636.
- [3] KARMAKAR G, GHOSH P, SHARMA B K, *et al.* Chemically modifying vegetable oils to prepare green lubricants[J]. Lubricants, 2017, 5(4):44.
- [4] GASNI D, CHANDRA D, PUTRA A A, *et al.* Effect of garlic oil as lubricant additive into coconut and palm oils on the physical and tribological properties[J]. IOP Conf Ser Mater Sci Eng, 2019, 602(1): 012068.
- [5] DING L Q (丁丽芹), LI M G (李孟阁), NIAN L L (念利利), *et al.* Research progress on preparation of lubricant additives from vegetable oils[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section) [石油学报(石油加工)], 2019, 35(2): 414-420.
- [6] DING L Q (丁丽芹), FENG H (冯豪), NIAN L L (念利利), *et al.* Research progress on synthesis of lubricating base oil and additives based on vegetable oil[J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry (合成化学), 2020, 28(10): 924-931.
- [7] LI W M (李维民), JIANG C (姜程), WANG X B (王晓波), *et al.* Preparation and tribological of vegetable oil based lubricating oil additive[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section) [石油学报(石油加工)], 2015, 31(2): 468-475.
- [8] DING H Y, YANG X H, XU L N, *et al.* Analysis and comparison of tribological performance of fatty acid-based lubricant additives with phosphorus and sulfur[J]. Journal of Bioresources and Bioproducts, 2020, 5(2): 134-142.
- [9] NING P, WANG L, WANG W Y, *et al.* Tribological studies on two novel borate esters with nitrogen-containing heterocyclic and alkanolamide as multifunctional additives in rapeseed oil[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2015, 37(5): 699-705.
- [10] JIN F J, YANG G B, PENG Y, *et al.* Preparation of borate ester and evaluation of its tribological properties as an additive in different base oils[J]. Lubrication Science, 2016, 28(8): 505-519.
- [11] FAN B J (范冰冰). The synergistic effect of N-containing borate ester and phosphate ester on tribological performances[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University (上海交通大学), 2016.
- [12] ZHU M (朱苗). Synthesis and performance of boric acid ester containing N, S element[D]. Daqing: Northeast Petroleum University (东北石油大学), 2016.
- [13] ZHANG G J (张冠军), YI S Z (衣守志), ZHANG C X (张晨曦), *et al.* Preparation and tribological properties of phenyl borate ester containing sulphur and nitrogen[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2018, 35(11): 1956-1960.
- [14] JIN D Y (靳大耀), HAO Y M (郝聿铭), JIA X Q (贾晓强). Study of preparation of alkanolamide from waste oil[J]. Applied Chemical Industry (应用化工), 2016, 45(2): 350-355.
- [15] LI L M (李伶敏), JIANG W W (蒋文伟), WANG J W (王俊武), *et al.* Synthesis of fatty acid alkanolamide and evaluation of its properties[J]. Fine Chemical Intermediates (精细化工中间体), 2016, 46(6): 59-63.
- [16] ZHAO X H (赵小红). Synthesis of rosin acid diethanolamide ether carboxylate[J]. Journal of Forestry Engineering (林业科技开发), 2014, 28(3): 119-123.
- [17] ZHANG P (张萍), ZOU D W (邹灯旺), LAN Y J (兰云军), *et al.* Synthesis of 12-hydroxystearic acid diethanolamide[J]. China Leather (中国皮革), 2016, 45(11): 41-44, 47.
- [18] YUAN B (袁博), YI S Z (衣守志), DU T Y (杜天源). Development of twelve acid diethanolamide boric acid ester and its application in semi-synthetic cutting fluid[J]. Lubrication Engineering (润滑与密封), 2015, 40(12): 99-102.
- [19] LIU J (刘军), SONG Y Y (宋扬扬). Preparation of oleic diethanolamide borate and its application in synthetic cutting fluid[J]. Chemical Engineer (化学工程师), 2015, 29(12): 54-56, 50.
- [20] YANG W Q (杨蔚权), CHEN B S (陈波水), FANG J H (方建华), *et al.* Synthesis of boric acid ester containing nitrogen from methyl oleate and its tribological performance[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section) [石油学报(石油加工)], 2016, 32(1): 82-87.
- [21] ZHU M (朱苗), WANG J (王鉴), TANG H Y (唐海燕), *et al.* Synthesis and tribological properties of the hydroxyl derivatives containing N and S[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section) [石油学报(石油加工)], 2016, 32(4): 800-807.
- [22] JIN X (金霞), ZHAO C J (赵传景). Study on the performance of a kind of sulfur-nitrogen heterocyclic borate as multifunctional additive for grease[J]. Zhejiang Chemical Industry (浙江化工), 2021, 52(9): 21-26.