

# 油酸甲酯基琥珀酸单甲酯的结构表征、 热稳定性及抗磨性能

夏鑫, 蔺建民, 李妍, 陶志平

(中国石油化工股份有限公司 石油化工科学研究院, 北京 100083)

**摘要:**为了制备新型柴油抗磨剂,以油酸甲酯、马来酸酐和甲醇为原料,合成了油酸甲酯基琥珀酸单甲酯。采用电喷雾电离质谱、傅里叶红外光谱、核磁共振氢谱、核磁共振碳谱等对油酸甲酯基琥珀酸单甲酯的结构进行表征,采用热重分析法对其热稳定性进行分析,同时采用高频往复试验机法(HFRR)考察其在低硫柴油中的抗磨效果。结果表明:油酸甲酯基琥珀酸单甲酯化合物具有典型的 $-C=C-$ 、 $-COOH$ 以及 $-COOCH_3$ 结构特征以及良好的热稳定性,可有效改善低硫柴油的润滑性能;在加剂量为 $200\ \mu\text{g/g}$ 时即可使低硫柴油满足润滑性使用要求,在低硫柴油中的加剂量为 $200\sim 1\ 500\ \mu\text{g/g}$ 范围时,可使所用的两种空白柴油的润滑性能分别提高 $35.4\%\sim 59.6\%$ 、 $33.9\%\sim 54.9\%$ 。

**关键词:**油酸甲酯;马来酸酐;抗磨剂;低硫柴油

中图分类号:TE624.81;TQ423.11 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2022)01-0081-08

## Structural characterization, thermal stability and lubricity property of methyl oleate monomethyl succinate

XIA Xin, LIN Jianmin, LI Yan, TAO Zhiping

(Research Institute of Petroleum Processing, China Petroleum & Chemical Corporation, Beijing 100083, China)

**Abstract:** In order to prepare a new lubricity additive of diesel, methyl oleate, maleic anhydride and methanol were used as raw materials to synthesize methyl oleate monomethyl succinate (OM). The structure of OM was characterized by electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS), Fourier infrared spectroscopy (FT-IR), proton nuclear magnetic resonance spectroscopy ( $^1\text{H}$  NMR), and carbon nuclear magnetic resonance spectroscopy ( $^{13}\text{C}$  NMR), and its thermal stability was evaluated by thermogravimetric analysis. In addition, the lubricity property of OM was specifically investigated in low sulfur diesel by high-frequency reciprocating rig (HFRR). The results showed that OM had the typical structure of  $-C=C-$ ,  $-COOH$  and  $-COOCH_3$ , and good thermal stability. The OM could effectively improve the lubricity properties of low sulphur diesel. The lubricity of low sulfur diesel at a dosage of  $200\ \mu\text{g/g}$  OM could meet the requirement of lubricity. What's more, when the OM was added to two low sulfur diesel at a dosage of  $200\sim 1\ 500\ \mu\text{g/g}$ , the lubricity properties of blank diesels increased by  $35.4\%\sim 59.6\%$  and  $33.9\%\sim 54.9\%$ , respectively.

**Key words:** methyl oleate; maleic anhydride; lubricity additive; low sulfur diesel

收稿日期:2020-12-21;修回日期:2021-08-27

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFB0306605)

作者简介:夏鑫(1994),男,助理工程师,硕士,主要从事柴油抗磨剂研究(E-mail)xiaxin\_001@163.com。

通信作者:蔺建民,教授级高级工程师(E-mail)linjm.ripp@sinopec.com。

脂肪酸甲酯因具有可再生、可生物降解等特点而在油脂工业和石油化工领域受到广泛关注,随着对脂肪酸甲酯性能研究的不断深入,其用途也不断扩展,在脂肪酸甲酯的诸多性能中,润滑性能是最受关注的研究方向之一。另外,随着柴油脱硫程度越来越高,低硫柴油润滑性能不足的问题也越来越突

出,因此向柴油中加入脂肪酸甲酯或改性脂肪酸甲酯以提高柴油润滑性的相关研究得到开展<sup>[1-2]</sup>。

梅德清等<sup>[3]</sup>研究发现,当饱和脂肪酸甲酯的体积分数达 3.0% 或不饱和脂肪酸甲酯的体积分数达 1.5% 时,低硫柴油的润滑性才能满足相关标准要求。张雁玲等<sup>[4]</sup>考察了不同植物油制备的脂肪酸甲酯(生物柴油)对超低硫柴油的润滑性的改善作用,发现当菜籽油生物柴油和玉米油生物柴油的添加量在 0.7% 以上时,才能使超低硫柴油的润滑性满足要求。可见脂肪酸甲酯改善低硫柴油润滑性的作用效果十分有限,因此将脂肪酸甲酯进行化学结构优化以提高其抗磨性能引起了关注。目前,对脂肪酸甲酯进行化学改性以提高其抗磨性能的研究集中于对甲酯基官能团的优化以及不饱和和碳碳双键的结构改进。如蔺建民等<sup>[5]</sup>将脂肪酸甲酯与脂肪胺或脂肪醇发生反应制备抗磨剂,其添加量为 300  $\mu\text{g/g}$  时即可使低硫柴油满足润滑性要求。Kumar<sup>[6]</sup>以不饱和脂肪酸甲酯为原料制备了环氧脂肪酸甲酯,在低硫柴油中加入相同剂量(加量 0.4%) 条件下,环氧脂肪酸甲酯的抗磨效果优于脂肪酸甲酯。

目前,以脂肪酸甲酯为原料制备抗磨剂产品的研究报道集中于对甲酯基官能团的结构优化,对于脂肪碳链进行化学结构改性的研究,一方面缺少探索,另一方面经化学结构优化的产品的抗磨效果并不显著。考虑到油酸甲酯是一种重要的脂肪酸甲酯且有着广泛的应用,另外,油酸甲酯由于具有一个不饱和碳碳双键的活性反应位,为油酸甲酯能够进行多种化学改性提供了便利条件。因此,本文以油酸甲酯为反应原料之一,对油酸甲酯的碳链结构进行了优化,将阿德尔-烯反应(Alder-ene 反应)与酯化反应结合,制备了一种同时具有  $-\text{C}=\text{C}-$ 、 $-\text{COOH}$  以及  $-\text{COOCH}_3$  结构特征的新型柴油抗磨剂产品油酸甲酯基琥珀酸单甲酯,对产品结构进行了表征,对产品的热稳定性进行了分析,并着重评价了产品的抗磨性能。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

油酸甲酯(纯度 96%),北京伊诺凯科技有限公司;马来酸酐(分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;甲醇(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;空白柴油(加氢柴油,理化性质如表 1 所示),中国石化集团燕山石化分公司;工业级抗磨剂产品 LA,市售。

表 1 空白柴油的理化性质

项目	空白柴油 A	空白柴油 B	试验方法
密度(20 $^{\circ}\text{C}$ )/( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	822.7	833.2	GB/T 1884
十六烷值	54.7	50.1	GB/T 386
运动黏度(40 $^{\circ}\text{C}$ )/( $\text{mm}^2/\text{s}$ )	2.500	2.778	GB/T 265
硫含量/( $\text{mg}/\text{kg}$ )	10	11	SH/T 0689
闪点(闭口)/ $^{\circ}\text{C}$	78.6	73.5	GB/T 261
倾点/ $^{\circ}\text{C}$	-22	-10	GB/T 3535
冷滤点/ $^{\circ}\text{C}$	-5	-5	SH/T 0248
酸度(以 KOH 计)/( $\text{mg}/100\text{ mL}$ )	0.45	0.48	GB/T 258
机械杂质/%	无	无	GB/T 511
氧化安定性(以总不溶物计)/( $\text{mg}/100\text{ mL}$ )	<0.3	<0.3	SH/T 0175
灰分/%	<0.002	0.002	GB/T 508
润滑性(WSI.4)/ $\mu\text{m}$	621	563	SH/T 0765
铜片腐蚀(50 $^{\circ}\text{C}$ , 3 h)(级)	1a	1a	GB/T 5096
馏程/ $^{\circ}\text{C}$			GB/T 6536
初馏点	202.9	192.2	
5%	221.4	218.3	
10%	232.1	229.0	
30%	244.5	250.1	
50%	257.7	267.2	
70%	273.8	284.2	
90%	305.4	323.0	
95%	325.2	331.0	
终馏点	344.4	353.3	

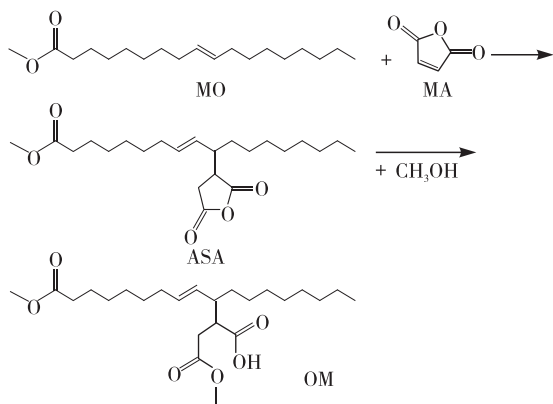
#### 1.1.2 仪器与设备

250 mL 三口烧瓶(带有机械搅拌和回流冷凝管,配有温控加热套);高频往复试验机(HFRR),英国 PCS 公司;Q600 热重差热联用分析仪,美国 TA 公司;Solarix XR 傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR mS);Nicolet IS50 型傅里叶变换红外光谱仪,赛默飞公司;<sup>UNITY</sup> INOVA 500 MHz 核磁共振波谱仪,美国 Varian 公司。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 油酸甲酯基琥珀酸单甲酯的合成

取 100 g 油酸甲酯和 33 g 马来酸酐于三口烧瓶中,在 200  $^{\circ}\text{C}$  下反应 10 h,冷却至室温,即得到经阿德尔-烯反应(Alder-ene 反应)合成的油酸甲酯基琥珀酸酐。称取 50 g 油酸甲酯基琥珀酸酐,与 5 g 甲醇在 80 ~ 90  $^{\circ}\text{C}$  下反应 1 h,即得油酸甲酯基琥珀酸单甲酯(产物为黏稠状棕色液体)。具体反应式如图 1 所示。



注:MO为油酸甲酯,MA为马来酸酐,ASA为油酸甲酯基琥珀酸酐,OM为油酸甲酯基琥珀酸单甲酯。

图1 油酸甲酯基琥珀酸单甲酯的合成反应式

### 1.2.2 产品结构表征

**电喷雾电离质谱表征:**将样品置于甲苯与甲醇体积比为1:1的溶液中,采用注射泵直接进样采集数据,采用正离子模式电喷雾电离源( $ESI^+$ )对样品进行分析。红外光谱表征:分辨率 $4\text{ cm}^{-1}$ ,扫描范围 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。核磁共振氢谱表征:将样品溶于氘代氯仿试剂中,测试温度为室温,化学位移定标 $\delta_{TMS}=0$ ,采样时间 $0.5\text{ s}$ ,谱宽 $8\,000\text{ Hz}$ 。核磁共振碳谱表征:将样品溶于氘代氯仿试剂中,测试温度为室温,化学位移定标 $\delta_{TMS}=0$ ,采样时间 $0.5\text{ s}$ ,谱宽 $31\,300\text{ Hz}$ 。

### 1.2.3 热稳定性分析

采用热重差热联用分析仪测试,测试条件:温度扫描范围 $50\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ ,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,氮气气氛。

### 1.2.4 抗磨性能分析

参照SH/T 0765—2005《柴油润滑性评定法(高频往复试验机法)》测定抗磨性能,试验参数如表2所示。

表2 高频往复试验机参数

参数	数值
液体体积/mL	$2.0\pm 0.2$
样品温度/ $^\circ\text{C}$	$60.0\pm 2.0$
频率/Hz	$50.0\pm 1.0$
时间/min	$75.0\pm 0.1$

## 2 结果与讨论

### 2.1 油酸甲酯基琥珀酸单甲酯的结构分析

#### 2.1.1 电喷雾电离质谱分析

图2是油酸甲酯(MO)、油酸甲酯基琥珀酸酐(ASA)及油酸甲酯基琥珀酸单甲酯(OM)的电喷雾电离质谱图。

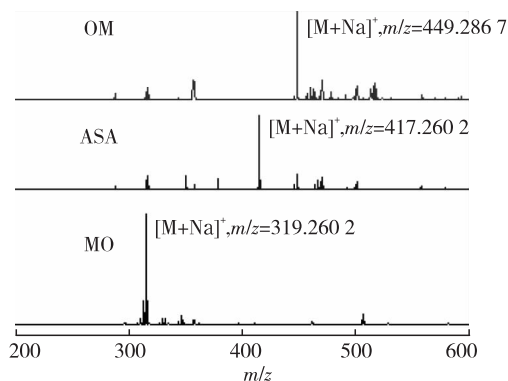


图2 MO、ASA和OM的质谱图

图2中质荷比 $319.2602$ 对应油酸甲酯与 $\text{Na}^+$ 的加合峰, $417.2602$ 对应油酸甲酯基琥珀酸酐与 $\text{Na}^+$ 的加合峰, $449.2867$ 对应油酸甲酯基琥珀酸单甲酯与 $\text{Na}^+$ 的加合峰。

碱金属离子如 $\text{Na}^+$ 等易与氧原子结合<sup>[7]</sup>,结合配位化学理论,油酸甲酯分子、油酸甲酯基琥珀酸酐分子、油酸甲酯基琥珀酸单甲酯分子能与 $\text{Na}^+$ 构成共价键,使得原本中性的分子阳离子化。从图2可见,油酸甲酯分子、油酸甲酯基琥珀酸酐分子、油酸甲酯基琥珀酸单甲酯分子与 $\text{Na}^+$ 加合峰的谱峰强度较强。另一方面,油酸甲酯基琥珀酸酐与油酸甲酯的 $\text{Na}^+$ 加合峰的质荷比之差为 $98$ ,恰为油酸甲酯基琥珀酸酐的理论相对分子质量与油酸甲酯的理论相对分子质量之差;而油酸甲酯基琥珀酸单甲酯与油酸甲酯基琥珀酸酐的 $\text{Na}^+$ 加合峰的质荷比之差约为 $32$ ,恰为油酸甲酯基琥珀酸单甲酯的理论相对分子质量与油酸甲酯基琥珀酸酐的理论相对分子质量之差。因此,从电喷雾电离质谱的分析结果来看,以油酸甲酯为原料之一,阿德尔-烯反应和酯化反应的结合实现了油酸甲酯基琥珀酸单甲酯化合物的制备。

#### 2.1.2 傅里叶红外光谱分析

油酸甲酯(MO)、油酸甲酯基琥珀酸酐(ASA)和油酸甲酯基琥珀酸单甲酯(OM)的红外光谱图如图3所示。

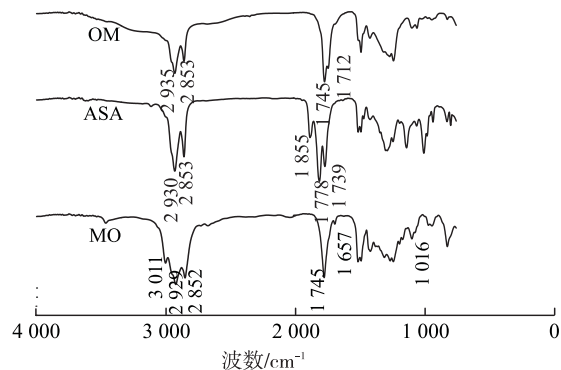


图3 MO、ASA及OM的红外光谱图

由图3可知:对于油酸甲酯,  $3\ 011\ \text{cm}^{-1}$  对应碳碳双键的 C—H 伸缩振动峰, 在  $1\ 657\ \text{cm}^{-1}$  出现中等强度的伸缩振动峰, 对应油酸甲酯的 C=C 结构特征, 在  $1\ 745\ \text{cm}^{-1}$  出现很强的伸缩振动峰, 对应酯基官能团的 C=O 结构特征, 在  $1\ 016\ \text{cm}^{-1}$  出现强的伸缩振动峰, 对应酯基官能团的 C—O—C 结构特征; 相对于油酸甲酯, 油酸甲酯基琥珀酸酐在  $1\ 900\sim 1\ 730\ \text{cm}^{-1}$  之间出现较大变化, 在  $1\ 855\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 778\ \text{cm}^{-1}$  出现了典型的五元环酸酐耦合振动双峰<sup>[8-9]</sup>,  $1\ 739\ \text{cm}^{-1}$  处对应酯基官能团的 C=O 结构特征, 说明出现了油酸甲酯基琥珀酸酐结构特

征; 相对于油酸甲酯基琥珀酸酐, 油酸甲酯基琥珀酸单甲酯典型的五元环酸酐耦合振动双峰消失,  $1\ 745\ \text{cm}^{-1}$  处出现强的伸缩振动峰, 对应酯基官能团的 C=O 结构特征,  $1\ 712\ \text{cm}^{-1}$  处出现的伸缩振动峰对应羧基官能团的 C=O 结构特征, 说明油酸甲酯基琥珀酸酐的五元环酸酐被打开转化为羧基 (—COOH) 和甲酯基 (—COOCH<sub>3</sub>)。

### 2.1.3 核磁共振波谱分析

图4是油酸甲酯(MO)、油酸甲酯基琥珀酸酐(ASA)和油酸甲酯基琥珀酸单甲酯(OM)的核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H NMR)图。

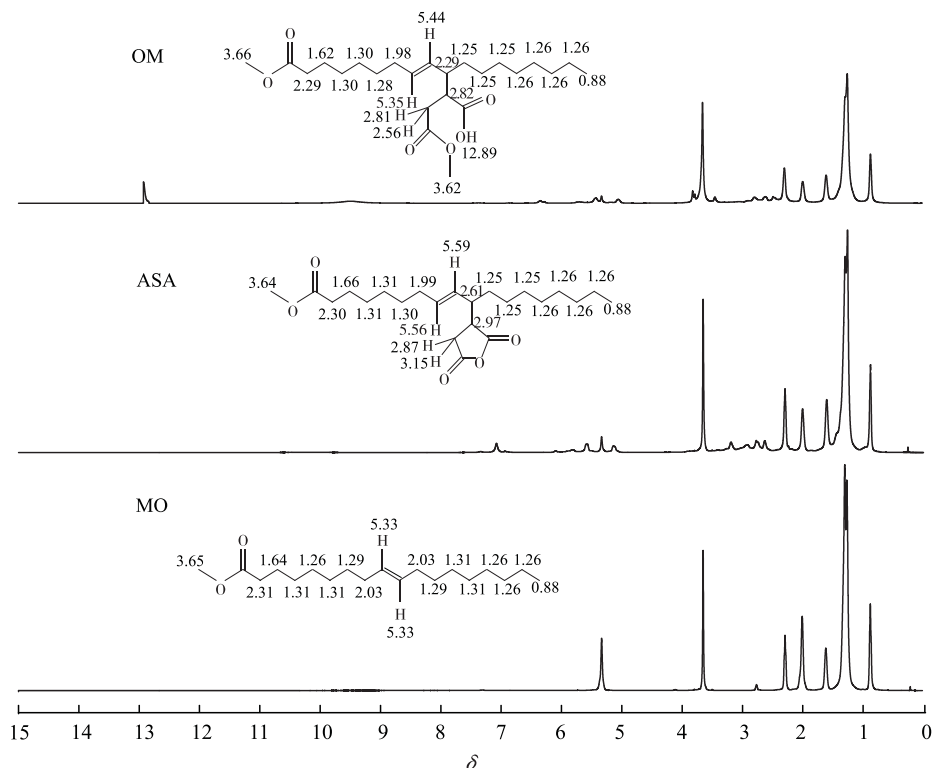


图4 MO、ASA及OM的核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H NMR)图

由图4可知:对于油酸甲酯, 化学位移(δ)5.33处为—CH=CH—上的氢峰位; 对于油酸甲酯基琥珀酸酐, 化学位移5.56和5.59处为—CH=CH—上的氢峰位, 由于琥珀酸酐基团化学键合在油酸甲酯碳链上, 导致油酸甲酯分子中的—CH=CH—的氢环境发生变化, 其化学位移移向低场, 化学位移2.97处为琥珀酸酐基团键接位点的氢峰位, 化学位移2.61处为油酸甲酯键接位点的氢峰位; 对于油酸甲酯基琥珀酸单甲酯, 化学位移2.29处为油酸甲酯键接位点的氢峰位, 化学位移2.82处为琥珀酸酐基团键接位点的氢峰位, 由于琥珀酸酐基团的五元环结构被打开形成单甲酯结构, 导致化学键合位的氢环境发生变化, 化学位移移向高场, 化学位移12.89处出现—COOH的氢峰位, 化学位移3.62处为琥珀

酸单甲酯基团的—CH<sub>3</sub>上的氢峰位。核磁共振氢谱的表征结果说明, 琥珀酸酐基团与油酸甲酯键合, 琥珀酸酐基团开环形成半酯结构, 形成了油酸甲酯基琥珀酸单甲酯的化学结构特征。

图5是油酸甲酯(MO)、油酸甲酯基琥珀酸酐(ASA)和油酸甲酯基琥珀酸单甲酯(OM)的核磁共振碳谱(<sup>13</sup>C NMR)图。

由图5可知:对于油酸甲酯, 化学位移174.1处为甲酯基C=O上的碳峰位, 化学位移130.1处为—CH=CH—上的碳峰位; 对于油酸甲酯基琥珀酸酐, 化学位移136.4处为—CH=CH—上的碳峰位, 由于具有吸电子性质的琥珀酸酐基团化学键合在油酸甲酯碳链上, 导致油酸甲酯分子中的—CH=CH—的碳环境发生变化, 其化学位移移向

低场,化学位移 45.7 处为琥珀酸酐基团链接位点的碳峰位,化学位移在 34.4 处为油酸甲酯链接位点的碳峰位,化学位移 170.8 和 171.9 处为琥珀酸酐基团 C=O 上的碳峰位;对于油酸甲酯基琥珀酸单甲

酯,化学位移 177.7 和 175.0 处为琥珀酸单甲酯基团的 C=O 上的碳峰位,由于琥珀酸酐基团的五元环结构被打开形成吸电子的羧基结构和酯基结构,因此 C=O 上碳的化学位移移向低场。

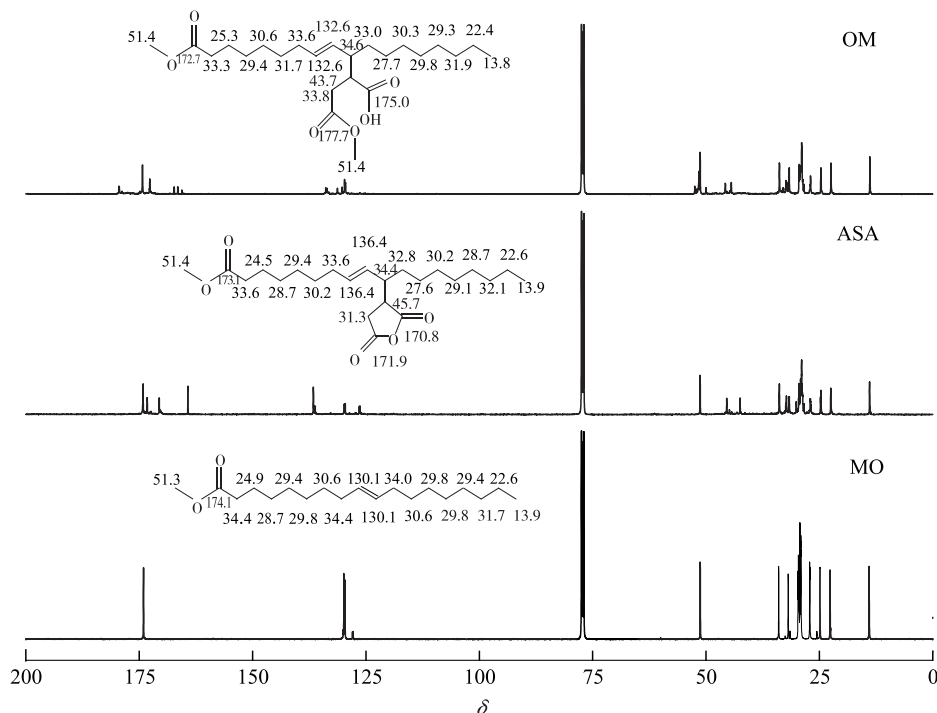


图5 MO、ASA及OM的核磁共振碳谱( $^{13}\text{C}$  NMR)图

综合电喷雾电离质谱、傅里叶红外光谱、核磁共振氢谱和核磁共振碳谱的表征结果,可以确认合成了具有油酸甲酯基琥珀酸单甲酯分子结构的目标化合物产品。

## 2.2 油酸甲酯基琥珀酸单甲酯的热稳定性

图6是油酸甲酯(MO)与油酸甲酯基琥珀酸单甲酯(OM)的失重曲线,其中, $T_s$ 为起始燃烧温度<sup>[10]</sup>, $T_f$ 为燃烧终了温度<sup>[11]</sup>。

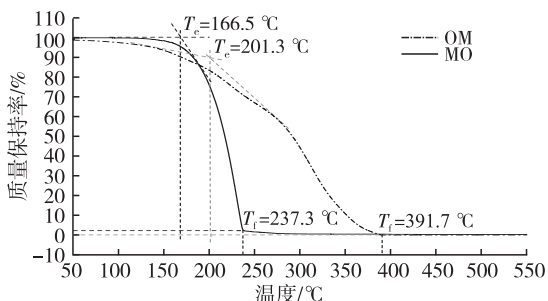


图6 MO和OM的TG曲线

由图6可见,相比油酸甲酯,油酸甲酯基琥珀酸单甲酯的起始燃烧温度和燃烧终了温度均向高温区偏移,其中起始燃烧温度较油酸甲酯提高 34.8 °C,燃烧终了温度较油酸甲酯提高 154.4 °C,热稳定性有所提高。这是由于油酸甲酯基琥珀酸单甲酯的相

对分子质量较油酸甲酯增加 130,同时油酸甲酯基琥珀酸单甲酯分子结构中存在羧基官能团,易形成分子间氢键作用,较油酸甲酯的分子间作用力更强,因此油酸甲酯基琥珀酸单甲酯热稳定性较油酸甲酯更高。这说明油酸甲酯基琥珀酸单甲酯在柴油中处于低温、高负荷的边界润滑条件下,仍能够保持良好的热稳定性,可防止摩擦副相对运动过程中油膜结构被破坏,从而起到保障柴油润滑性能的作用<sup>[12]</sup>。

## 2.3 油酸甲酯基琥珀酸单甲酯的抗磨性能

### 2.3.1 加剂量 200 $\mu\text{g/g}$ 时的抗磨性能

将油酸甲酯基琥珀酸单甲酯产品以 200  $\mu\text{g/g}$  的加剂量分别加入到两种加氢柴油(空白柴油)中,并进行润滑性能评价(高频往复试验机法, HFRR),结果见表3。

表3 加剂前后平均摩擦系数及平均油膜覆盖率

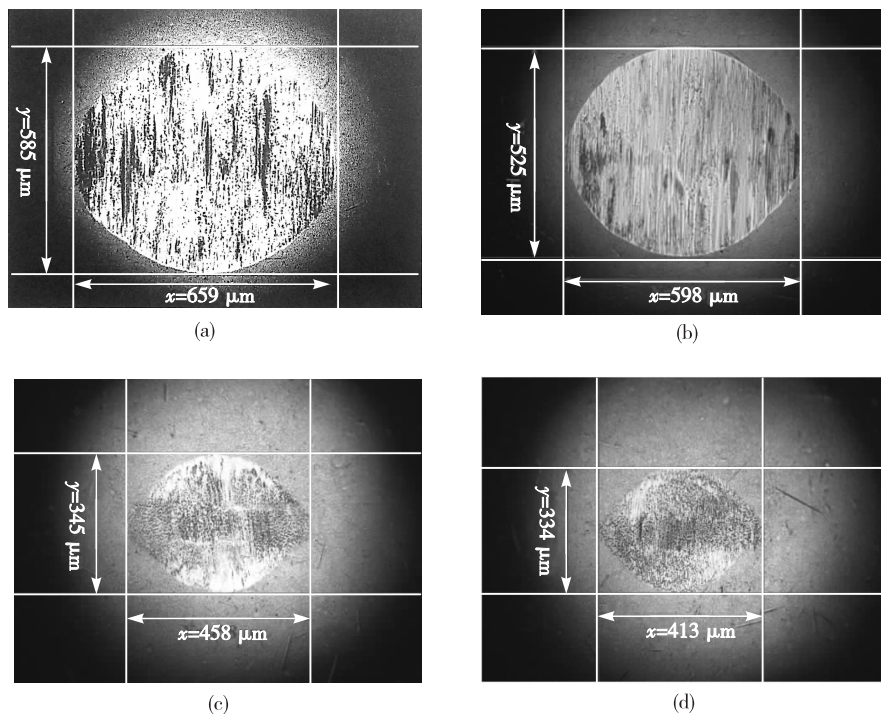
试验油	平均摩擦系数	平均油膜覆盖率/%
空白柴油 A	0.400	30
空白柴油 B	0.334	19
加剂柴油 A	0.184	70
加剂柴油 B	0.181	84



由表 3 可以看出:空白柴油的平均摩擦系数较高、平均油膜覆盖率低,说明空白柴油的润滑性能较差;而加入 200  $\mu\text{g/g}$  油酸甲酯基琥珀酸单甲酯后,空白柴油 A 和 B 的平均摩擦系数分别下降了 0.216 和 0.153,平均油膜覆盖率分别提高 40、65 百分点。较低的平均油膜覆盖率反映了摩擦副在相对运动过程中产生了较为明显的摩擦力,使金属发生了磨损;

而较高的平均油膜覆盖率则说明在摩擦副相对运动过程中,金属表面存在具有润滑性的保护膜,起到隔离摩擦副微凸体的作用,从而降低金属磨损程度<sup>[4,13]</sup>。因此,油酸甲酯基琥珀酸单甲酯有效改善了空白柴油的润滑性能。

图 7 是空白柴油和加入 200  $\mu\text{g/g}$  油酸甲酯基琥珀酸单甲酯后柴油的 HFRR 磨斑。



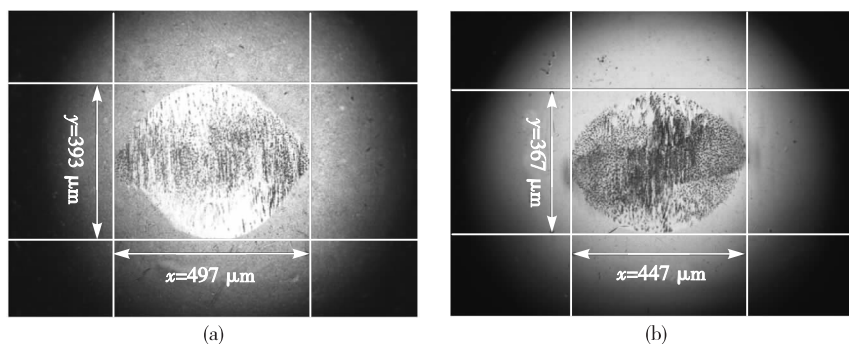
注:(a)空白柴油 A( $WS_{1.4} = 621 \mu\text{m}$ );(b)空白柴油 B( $WS_{1.4} = 563 \mu\text{m}$ );(c)加剂柴油 A( $WS_{1.4} = 401 \mu\text{m}$ );(d)加剂柴油 B( $WS_{1.4} = 372 \mu\text{m}$ )。

图 7 加剂前后空白柴油 HFRR 磨斑

由图 7 可见:空白柴油 A 的  $x$  轴磨斑直径为 659  $\mu\text{m}$ , $y$  轴磨斑直径为 585  $\mu\text{m}$ ,校正磨斑直径( $WS_{1.4}$ )为 621  $\mu\text{m}$ ;空白柴油 B 的  $x$  轴磨斑直径为 598  $\mu\text{m}$ , $y$  轴磨斑直径为 525  $\mu\text{m}$ ,校正磨斑直径为 563  $\mu\text{m}$ ;加剂柴油 A 的  $x$  轴磨斑直径为 458  $\mu\text{m}$ , $y$  轴磨斑直径为 345  $\mu\text{m}$ ,校正磨斑直径为 401  $\mu\text{m}$ ,较空白柴油 A 的校正磨斑直径减小 220  $\mu\text{m}$ ;加剂柴油 B 的  $x$  轴磨斑直径为 413  $\mu\text{m}$ , $y$  轴磨斑直径为 334  $\mu\text{m}$ ,校正磨斑直径为 372  $\mu\text{m}$ ,较空白柴油 B 的校正磨斑直径减小 191  $\mu\text{m}$ 。空白柴油的磨斑直径较大,润滑性能较差,不能满足车用柴油标准(GB 19147—2016)的润滑性要求( $WS_{1.4}$  不超过 460  $\mu\text{m}$ ),而加剂柴油的磨斑直径大大减小,说明加入 200  $\mu\text{g/g}$  油酸甲酯基琥珀酸单甲酯后,柴油的润滑性能得到较大的改善,满足了车用柴油标准对于柴油润滑性的要求。在摩擦副相对运动过程中,空白

柴油由于缺乏具有润滑性能的极性组分,难以在金属表面形成有效的润滑膜,导致 HFRR 试验件出现磨损,致使磨斑区域较大,而油酸甲酯基琥珀酸单甲酯分子结构中具有两个极性的甲酯基官能团和一个极性的羧基官能团,能够有效地在金属表面发生吸附作用,在摩擦副相对运动过程中,油酸甲酯基琥珀酸单甲酯能够在金属表面形成润滑膜,阻碍摩擦副微凸体的直接接触,从而有效地降低磨损,提高柴油的润滑性能。

图 8 为工业抗磨剂产品 LA 在空白柴油 A 和空白柴油 B 中的抗磨效果(加剂量均为 200  $\mu\text{g/g}$ )。将图 8(a)、图 8(b)分别与图 7(c)、图 7(d)进行对比,可以明显看出,油酸甲酯基琥珀酸单甲酯抗磨剂的磨斑区域明显小于 LA 的磨斑区域,说明油酸甲酯基琥珀酸单甲酯的抗磨效果优于 LA。

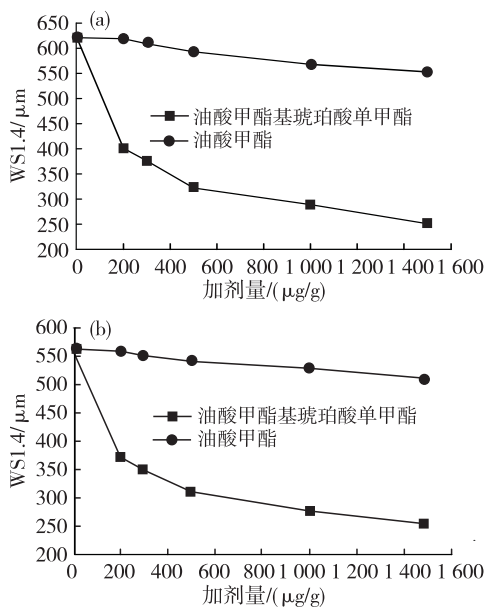


注:(a)加入工业抗磨剂的柴油 A (WS1.4 = 431  $\mu\text{m}$ , 平均摩擦系数 0.212);(b)加入工业抗磨剂的柴油 B (WS1.4 = 409  $\mu\text{m}$ , 平均摩擦系数 0.208)。

图8 工业抗磨剂产品 LA 在空白柴油中的抗磨效果

### 2.3.2 加剂量对空白柴油润滑性能的影响

图9是油酸甲酯和油酸甲酯基琥珀酸单甲酯加剂量对两种加氢柴油润滑性能的影响。



注:(a)空白柴油 A;(b)空白柴油 B。

图9 加剂量对柴油润滑性能的影响

由图9可见:油酸甲酯加剂量在 1 000  $\mu\text{g/g}$  及以下时,并不能明显改善加氢柴油的润滑性能;油酸甲酯在加剂量达到 1 500  $\mu\text{g/g}$  时,虽然使加氢柴油的润滑性能有所提升,但仍很差,尤其是对于空白柴油 A 而言,仍不能满足车用柴油标准对于柴油润滑性的要求(WS1.4 不超过 460  $\mu\text{m}$ )。油酸甲酯基琥珀酸单甲酯的加剂量仅为 200  $\mu\text{g/g}$  时就能使加氢柴油 A 的校正磨斑直径从 621  $\mu\text{m}$  降到 401  $\mu\text{m}$ ,降低幅度为 35.4%,随着油酸甲酯基琥珀酸单甲酯加剂量的增加,空白柴油 A 的润滑性能越来越好,在油酸甲酯基琥珀酸单甲酯的加剂量为 1 500  $\mu\text{g/g}$  时,空白柴油 A 的校正磨斑直径降到 251  $\mu\text{m}$ ,降低幅度达到 59.6%;对于空白柴油 B 而言,随着油酸甲酯基琥珀酸单甲酯加剂量的增加,也呈现柴油润

滑性能大幅度提高的趋势,在加剂量为 200  $\mu\text{g/g}$  时,空白柴油 B 的校正磨斑直径由 563  $\mu\text{m}$  降到 372  $\mu\text{m}$ ,降低幅度为 33.9%,在加剂量为 1 500  $\mu\text{g/g}$  时,空白柴油 B 的校正磨斑直径降到 254  $\mu\text{m}$ ,降低幅度达 54.9%。从图9中还可以看出,对于油酸甲酯基琥珀酸单甲酯而言,加剂量在 200 ~ 500  $\mu\text{g/g}$  范围内,随着加剂量的增加,柴油的润滑性能呈现线性提高的趋势,而加剂量在 500 ~ 1 500  $\mu\text{g/g}$  范围内,浓度效应则不显著。这是由于在摩擦副的微凸体处,油酸甲酯基琥珀酸单甲酯在金属表面的微凸体间隙形成吸附层,而吸附层厚度一般仅为纳米级的单分子层或多分子层<sup>[14]</sup>,油酸甲酯基琥珀酸单甲酯在一定浓度范围内即能够有效地在摩擦副的微凸体表面形成润滑膜而降低金属磨损;随着油酸甲酯基琥珀酸单甲酯浓度的提高,其在金属表面更易形成多分子层润滑膜,并通过配位键的形式形成致密的润滑膜结构<sup>[15]</sup>,抗磨性能得以提高;但是超过一定浓度范围,由于摩擦副微凸体处的空间限制,油酸甲酯基琥珀酸单甲酯在微凸体处无法进一步增加润滑膜厚度,因此虽然油酸甲酯基琥珀酸单甲酯在柴油中的浓度增加,但是抗磨效果提高的并不显著。

### 3 结论

(1)以油酸甲酯、马来酸酐和甲醇为原料合成油酸甲酯基琥珀酸单甲酯化合物,经电喷雾电离质谱、傅里叶红外光谱、核磁共振氢谱和核磁共振碳谱确定了油酸甲酯基琥珀酸单甲酯结构特征。

(2)油酸甲酯基琥珀酸单甲酯相比油酸甲酯,起始燃烧温度和燃烧终了温度均向高温区偏移,热稳定性有所提高。

(3)油酸甲酯基琥珀酸单甲酯化合物具有良好的抗磨性能,加剂量仅为 200  $\mu\text{g/g}$  时,能显著降低平均摩擦系数,提高平均油膜覆盖率,使柴油的润滑性满足 GB 19147—2016 使用要求。

(4) 油酸甲酯基琥珀酸单甲酯在两种加氢柴油中的加剂量为 200 ~ 1 500  $\mu\text{g/g}$  时,可使试验用空白柴油的润滑性能分别提高 35.4% ~ 59.6%、33.9% ~ 54.9%。

#### 参考文献:

- [1] GELLER D P, GOODRUM J W. Effects of specific fatty acid methyl esters on diesel fuel lubricity[J]. *Fuel*, 2004, 83(17): 2351 - 2356.
- [2] LIU Z S, LI J, KNOTHE G, et al. Improvement of diesel lubricity by chemically modified tung - oil - based fatty acid esters as additives[J]. *Energ Fuel*, 2019, 33(6): 5110 - 5115.
- [3] 梅德清,罗演强,沈学峰,等. 脂肪酸甲酯生物柴油改善低硫柴油的润滑性能[J]. *农业工程学报*, 2016, 32(9): 193 - 197.
- [4] 张雁玲,凌凤香,雒亚东,等. 甲酯型生物柴油对超低硫柴油润滑性能的影响[J]. *中国油脂*, 2019, 44(9): 71 - 75.
- [5] 蔺建民,黄燕民,张永光,等. 改性生物柴油作为低硫柴油抗磨剂的应用:CN100448960C [P]. 2009 - 01 - 07.
- [6] KUMAR D. Ti/SiO<sub>2</sub> as a nanosized solid catalyst for the epoxidation of fatty acid methyl esters and triglycerides [J]. *Energ Fuel*, 2012, 26(5): 2953 - 2961.
- [7] ROSS A R, IKONOMOU M G, ORIANI K J. Electro spray ionization of alkali and alkaline earth metal species. Electrochemical oxidation and pH effects [J]. *J Mass Spectrom*, 2000, 35(8): 981 - 989.
- [8] 刘涛,付学俊,王国成,等. 马来酸酐熔融接枝 EPDM 的研究[J]. *弹性体*, 2008, 18(2): 21 - 25.
- [9] 赵路军,胡望明. 甲基乙烯基醚/马来酸酐共聚物的合成及表征[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2005, 39(7): 1082 - 1085.
- [10] 冯浩杰,孙平,刘军恒,等. 聚甲氧基二甲醚 - 柴油混合燃料对柴油机燃烧与排放的影响[J]. *石油学报(石油加工)*, 2016, 32(4): 816 - 822.
- [11] 李力成,王磊,赵学娟,等. 聚丙烯酸酯褐煤阻化剂的热分析[J]. *中国安全科学学报*, 2016, 26(11): 54 - 58.
- [12] 纪小峰. 油酸酯型柴油抗磨剂的合成与应用[D]. 西安:西安石油大学, 2019.
- [13] 胡泽祥,陶志平,李进,等. 直链脂肪酸酯类抗磨剂对超低硫柴油润滑性能的影响[J]. *润滑与密封*, 2017, 42(3): 129 - 133, 136.
- [14] 张霄英,甘礼华,徐子颀,等. 润滑油抗磨机理及边界膜模型的研究进展[J]. *润滑与密封*, 2006(1): 147 - 153.
- [15] 赵迎秋,黄占凯,董广前,等. 单油酸丙二醇酯型抗磨剂的制备及性能研究[J]. *材料保护*, 2018, 51(10): 96 - 100.
- (上接第 74 页)
- [52] 张雪,杨洁,王兴国,等. 乳脂肪球膜的组成、营养及制备研究进展[J]. *食品科学*, 2019, 40(1): 292 - 302.
- [53] 陈頔,朴玮,黄建. 磷脂酰丝氨酸复合胶囊辅助改善记忆功能研究[J]. *中国食物与营养*, 2020, 26(2): 69 - 74.
- [54] 唐勇,张乾勇,糜漫天,等. 强化磷脂酰丝氨酸纯牛奶改善记忆力人群试食研究[J]. *重庆医学*, 2011, 40(30): 3022 - 3023, 3026.
- [55] 苏玉芳,梅连杰,刘彪,等. 添加大豆磷脂酰胆碱的奶粉对小鼠记忆力的影响[J]. *中国乳品工业*, 2010, 38(1): 29 - 30, 34.
- [56] TANAKA K, HOSUZAWA M, KUDO N, et al. The pilot study: sphingomyelin - fortified milk has a positive association with the neurobehavioural development of very low birth weight infants during infancy, randomized control trial[J]. *Brain Dev*, 2013, 35(1): 45 - 52.
- [57] TAN W, ZHANG Q, DONG Z, et al. Phosphatidylcholine ameliorates LPS - induced systemic inflammation and cognitive impairments via mediating the gut - brain axis balance[J]. *J Agric Food Chem*, 2020, 68(50): 14884 - 14895.
- [58] 黄萍萍. 大豆磷脂的酶法改性研究[D]. 广州:暨南大学, 2007.
- [59] 崔洁,刘小芳,薛长湖,等. DHA - 磷脂对肥胖小鼠脂质代谢的影响[J]. *中国油脂*, 2014, 39(1): 27 - 31.
- [60] KOUTOKU T, TAKAHASHI H, TOMONAGA S, et al. Central administration of phosphatidylserine attenuates isolation stress - induced behavior in chicks [J]. *Neurochem Int*, 2005, 47(3): 183 - 189.
- [61] MAGGIONI M, PICOTTI G B, BONDILOTTI G P, et al. Effects of phosphatidylserine therapy in geriatric patients with depressive disorders [J]. *Acta Psychiat Scand*, 1990, 81(3): 265 - 270.
- [62] 翟光喜,娄红祥,邹立家,等. 药物磷脂复合物的研究进展[J]. *中国药学杂志*, 2001(12): 10 - 13.
- [63] 张慧杰,董海荣. 脂质在人冠状病毒感染中的作用[J]. *检验医学*, 2021, 36(3): 347 - 351.
- [64] 代荣阳. DHA 和 EPA 的抗炎及免疫调节功能[J]. *泸州医学院学报*, 2004(1): 83 - 84.
- [65] 马琴,王静凤,薛长湖,等. 二十二碳六烯酸 - 磷脂脂质体对 S<sub>180</sub> 荷瘤小鼠肿瘤抑制和免疫调节作用[J]. *中国药科大学学报*, 2008(2): 159 - 163.