

酶法改性环氧大豆油的流变学与摩擦学性能研究

向 檬, 潘树鑫, 王 玥, 姜 鹏, 张大斌, 曹 阳

(贵州大学机械工程学院, 贵阳 550025)

摘要:为扩大大豆油的应用范围,采用脂肪酶 Novozym435 催化大豆油环氧化改性合成环氧大豆油,对环氧大豆油进行了红外光谱和核磁共振氢谱表征,并考察其流变学和摩擦学性能。结果表明:成功合成了环氧大豆油;相较于大豆油,环氧大豆油的黏度指数增大,黏温性能更优异;相较于矿物润滑油和大豆油,环氧大豆油的平均摩擦系数及磨损体积减少率分别为 21.6%、17.0% 和 71.2%、64.9%,减摩抗磨性能显著提升。环氧大豆油可在摩擦表面形成致密、厚实的物理化学吸附膜,从而有效减摩抗磨,提高润滑性。

关键词:大豆油;脂肪酶 Novozym435;环氧化;流变学性能;摩擦学性能

中图分类号:TQ645.1;TH117.1 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2024)01-0095-05

Rheological and tribological properties of enzymatic modified epoxidized soybean oil

XIANG Meng, PAN Shuxin, WANG Yue, JIANG Peng,
ZHANG Dabin, CAO Yang

(College of Mechanical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: In order to expand the application range of soybean oil (SO), lipase Novozym435 was used to catalyze the epoxidation modification of SO to synthesize epoxidized soybean oil (ESO), and the ESO was characterized by infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance hydrogen spectroscopy, and its rheological and tribological properties were investigated. The results showed that the ESO was successfully synthesized; compared with SO, the viscosity index of ESO increased, and the viscosity-temperature performance was better; compared with mineral lubricant and SO, the reduction rates of average friction coefficient and wear volume of the ESO were 21.6%, 17.0%, and 71.2%, 64.9%, respectively, and the friction and wear reduction performance was significantly improved. ESO can form a dense, thick physicochemical adsorption film on the friction surface, thus effectively reducing friction and anti-wear and improving lubricity.

Key words: soybean oil; lipase Novozym435; epoxidation; rheological property; tribological property

据统计,全世界近 1/3 的能量因摩擦损耗,一半以上的机器零部件因磨损而失效^[1]。机械行业通

常使用润滑油缓解机器零部件的磨损。目前,食品机械行业广泛使用的润滑油为矿物润滑油,但矿物润滑油与环境相容性极差,对人体健康有极大危害^[2]。大豆油(SO)具有可生物降解、环境友好和可再生等优点,是一种潜在的绿色高效润滑基础油^[3],因此可将其作为食品机械行业中矿物润滑油的替代品,但 SO 中含有大量 C=C 以及与邻位官能团相连的碳原子上的 β 氢原子,导致其氧化安定性和低温流动性较差,限制了其应用范围。

环氧化改性可改善 SO 的氧化安定性,目前已

收稿日期:2022-09-06;修回日期:2023-07-27

基金项目:国家自然科学基金(51965009);清华大学摩擦学重点实验室开放基金(KLTKF18B01);贵州省科技支撑(黔科合支撑[2019]2826);贵州省人才计划(黔科合平台人才-GCC[2022]007-1)

作者简介:向 檬(1998),男,硕士研究生,研究方向为摩擦磨损及表面工程(E-mail)2564044520@qq.com。

通信作者:王 玥,副教授,博士(E-mail)ywang9@gzu.edu.cn。

用于 SO 基润滑油的制备,如: Borugadda 等^[4]以强酸性离子交换树脂催化以 SO 为主要成分的餐饮废油脂进行非均相酯交换,得到一种可生物降解的润滑油;彭元怀等^[5]采用强酸性阳离子交换树脂催化 SO 合成环氧大豆油(ESO),得到淡黄色黏稠状透明润滑油。近年来,脂肪酶因反应选择性高、条件温和、绿色环保,成为植物油环氧化改性方法的新方向,如甄曰菊等^[6]开发出一种以假丝酵母 99-125 脂肪酶催化 SO 制备 ESO 的方法。

流变学性能及摩擦性能是润滑油的两个重要指标。国内外许多学者对环氧植物油的流变学和摩擦学性能开展了相关研究,如:张强^[7]对菜籽油进行环氧化改性,发现环氧菜籽油黏度增加,黏度指数增大,抗磨性能提高;李清华等^[8]考察了烷基链结构对环氧植物油流变学和摩擦学性能的影响,发现烷基链越长,抗磨性能越差;La 等^[9]对植物油进行环氧化改性,发现植物油饱和度和环氧化程度越高,黏度越大,抗磨性能越好。目前,关于将以脂肪酶催化改性制备的 ESO 用于润滑油的流变学性能及摩擦学性能研究相对较少。

本文以脂肪酶 Novozym435 为催化剂,对 SO 进行改性制备 ESO,考察其流变学及摩擦学性能,为研发环境友好型高效食用油基润滑剂提供一种新思路。

1 材料与方法

1.1 实验材料

大豆油(SO),一级,山东香满园粮油有限公司;合成基础油(PAO),山东李斯特润滑油科技有限公司;Novozym435 脂肪酶(7 000 PLU/g),丹麦诺维信公司;硬脂酸(AR)、无水碳酸钠(AR),上海迈瑞尔化学技术有限公司;过氧化氢溶液(30%水溶液),重庆川东化工(集团)有限公司;Na₂CO₃溶液、正己烷(AR),上海麦克林生化科技有限公司;石油醚(AR),国药集团化学试剂有限公司。

2XZ-2 型旋片式真空泵,北京中兴伟业仪器有限公司;BS210s 型电子天平,赛多利斯天平(北京)有限公司;GTK-19-1030 型三维白光干涉仪,美国 Bruker 公司;博纳 SHA-B 水浴振荡器,武汉格莱莫检测设备有限公司;JP-120S 数控台式超声波清洗机,深圳洁盟设备有限公司;Tescan Mira4 型扫描电子显微镜,Tescan 中国有限公司;Rtec MFT-5000 摩擦磨损试验机,德可纳利(上海)仪器有限公司;Bruker Avance NEO600 核磁共振仪,Bruker 磁共振事业部;DHR-2 旋转流变仪,美国 TA 沃特斯公司;X 射线能谱仪。

1.2 实验方法

1.2.1 酶法改性环氧大豆油(ESO)的制备

称取 30 g SO 于 250 mL 的三口烧瓶中,依次加入 2.0 g 硬脂酸、0.9 g Novozym435 脂肪酶以及 90 mL 正己烷,将三口烧瓶置于水浴振荡器中,振荡升温至 40 ℃,滴加 50 mL 30% 的过氧化氢溶液(在 25 min 内分 5 次完成滴加),恒温反应 10 h,反应完成后加入过量的碳酸钠溶液中和硬脂酸,将混合物倒入真空抽滤瓶中抽滤,滤液转移至分液漏斗中,用 40 ℃ 热水水洗至中性后,使用减压蒸馏仪除去溶剂正己烷和残留的水分,得到 ESO。

1.2.2 结构表征

1.2.2.1 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析

采用溴化钾压片法进行红外光谱检测,红外光谱扫描范围为 500~4 000 cm⁻¹。

1.2.2.2 核磁共振氢谱(¹H-NMR)分析

使用氘代氯仿(CDCl₃)溶解油样,采用核磁共振仪进行 ¹H-NMR 分析,分析条件:以四甲基硅烷(TMS)为内标,样品出峰化学位移(δ)范围 1~9,常温,共振频率 400 MHz。

1.2.3 性能测试

1.2.3.1 流变学性能

采用 DHR-2 旋转流变仪检测油样的流变学性能,绘制黏温曲线和剪切应力-剪切速率曲线。黏温曲线实验条件:使用 60 mm 平板,剪切速率 50 s⁻¹,温度变化范围 0~110 ℃,升温速率 5 ℃/min,稳态模式。剪切应力-剪切速率曲线实验条件:使用 60 mm 平板,剪切速率范围 0.1~1 000 s⁻¹,温度 25 ℃,稳态模式。

1.2.3.2 摩擦学性能

以 PAO 和 ESO 为对照,采用 Rtec MFT-5000 摩擦磨损试验机进行摩擦实验,试验机上钢球与下板材质均为 304 不锈钢,接触方式为球-板式,钢球直径为 5 mm,下板规格为 30 mm × 15 mm × 4 mm,两者硬度均为 75 HRB,钢球表面粗糙度(Ra)小于 30 nm,下板表面粗糙度(Ra)小于 100 nm。实验条件:测试温度(25 ± 5) ℃,相对湿度(40 ± 10)%,法向载荷 150 N,频率 1 Hz,试验时间 60 min,往复行程 2 mm。记录往复运动过程中摩擦系数的动态变化曲线。摩擦实验后的钢板先后用石油醚、无水乙醇清洗,去除磨痕表面的物理吸附物,采用三维白光干涉仪观测下钢板磨痕表面的三维形貌,并绘制磨痕截面轮廓曲线。利用扫描电子显微镜(SEM)观测钢板磨痕的微观形貌,利用 X 射线能谱仪分析特征元素含量。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 FT-IR

SO 和 ESO 的 FT-IR 谱图见图 1。

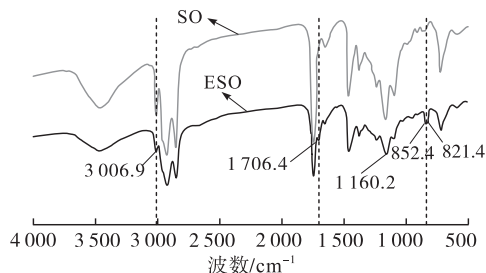


图1 SO 和 ESO 的 FT-IR 谱图

如图 1 所示:3 006.9 cm^{-1} 附近为 $\text{C}=\text{C}$ 上的 $\text{C}-\text{H}$ 键伸缩振动峰, ESO 在此峰附近的强度较 SO 明显减弱, 表明 ESO 的 $\text{C}=\text{C}$ 含量降低; 852.4 cm^{-1} 附近为环氧基团的伸缩振动吸收峰, ESO 在此峰附近有较强的新峰生成, 说明 SO 的 $\text{C}=\text{C}$ 成功断裂生成环氧基团且效果比较明显; ESO 在 1 706.4 cm^{-1} 处出现了酮基的振动吸收峰, 可能是环氧化副产物——链状饱和酮^[10]。另外, ESO 在 821.4 cm^{-1} 处也出现了环氧基团的特征吸收峰, 说明 ESO 分子链具有空间位阻效应, 导致环氧基团形成氢键时其特征吸收频率向低波数位移^[10]。

2.1.2 $^1\text{H}-\text{NMR}$

图 2 为 SO 和 ESO 的 $^1\text{H}-\text{NMR}$ 谱图。

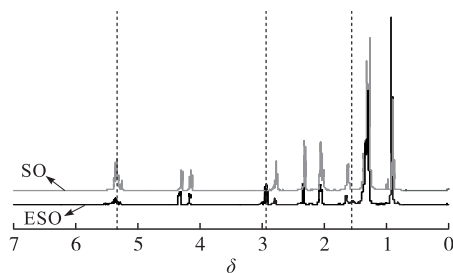


图2 SO 和 ESO 的 $^1\text{H}-\text{NMR}$ 谱图

由图 2 可知, SO 在 $\delta 5.34$ 附近有较强的特征吸收峰, 这是 $\text{C}=\text{C}$ 上 H 的化学位移, 而 ESO 在 $\delta 5.34$ 附近峰值不高, 呈明显减弱的现象, 说明 SO 中的 $\text{C}=\text{C}$ 已经参与了环氧化反应, 使 $\text{C}=\text{C}$ 的含量减少。在 $\delta 2.90$ 附近为环氧基团中碳上 H 的化学位移, SO 在此处附近没有该基团的特征吸收峰, 而 ESO 在此处出现了明显的特征吸收峰, 推测 $\text{C}=\text{C}$ 已经转化为环氧基团^[10]。此外, SO 在 $\delta 2.10$ 附近出现了较强的 $\text{C}=\text{C}$ 相邻的亚甲基 H 的特征吸收峰, 而在 ESO 图谱中此位置的特征吸收峰显著减弱, 同时 ESO 在 $\delta 1.55$ 附近出现了一个新的较明显的特征吸收峰, 推测 $\text{C}=\text{C}$ 被环氧化后, 与之相邻的

亚甲基 H 的化学位移向低场移动^[11]。

FT-IR 和 $^1\text{H}-\text{NMR}$ 结果表明, SO 分子结构中的 $\text{C}=\text{C}$ 参与环氧化反应并转化为环氧基团。

2.2 性能测试

2.2.1 流变学性能

图 3 为 SO 和 ESO 的黏温曲线。

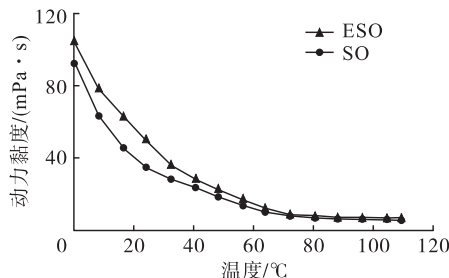


图3 SO 和 ESO 的黏温曲线

由图 3 可知, 随温度升高, 2 种油样黏度均呈先指数降低而后稳定的变化趋势, 这是因为油样在较低温度下分子间作用力较强, 黏度较高, 随着温度的升高, 分子间运动加快, 分子间隙增大, 导致黏度降低^[12]。相同温度下 ESO 的黏度比 SO 高, 可能是改性使化学结构发生了改变^[13]。

黏度指数反映润滑剂对温度的敏感程度, 其值越高, 润滑剂黏温性能越好^[14]。表 1 为 SO 和 ESO 的黏度指数。

表 1 SO 和 ESO 黏度指数

样品	运动黏度/(mm^2/s)		黏度指数 (VI)
	40 $^{\circ}\text{C}$	100 $^{\circ}\text{C}$	
SO	23.5	5.6	192
ESO	28.5	7.4	245

由表 1 可知, ESO 黏度指数较 SO 更高, 为 245, 表明 ESO 对温度敏感程度更低, 黏温性能更优异, 在实际工况条件下, 即使工作环境温度发生变化, 仍然能够确保有效润滑^[14]。

图 4 为 25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温条件下 SO 和 ESO 的剪切应力-剪切速率曲线。

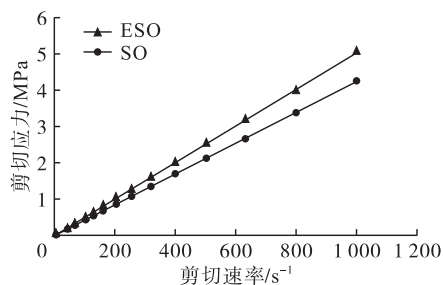


图4 SO 和 ESO 的剪切应力-剪切速率曲线

由图 4 可知, SO 和 ESO 的剪切应力均随剪切速率的增加而线性增加, 说明油样均为牛顿流体, 油样的黏度不随剪切速率变化而变化^[15]。这样的流

体特性使它们能够在润滑过程中稳定成膜,避免因剪切速率剧变而导致物理化学吸附膜破裂,形成更有效的润滑油膜^[16]。

2.2.2 摩擦学性能

2.2.2.1 减摩抗磨性能

图5为PAO、SO和ESO的摩擦系数随时间的变化曲线。

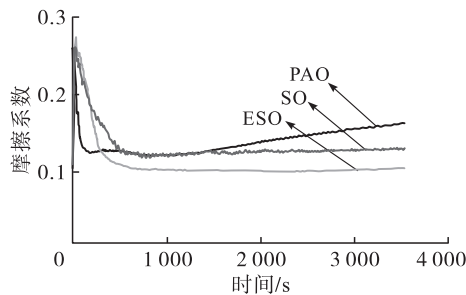


图5 PAO、SO和ESO摩擦系数随时间的变化曲线

由图5可知,PAO的摩擦系数在磨合初期(5~500 s)降低,在稳定润滑初期(500~1 500 s)较平稳,但随后(1 500 s后)快速升高,这可能是因为载荷过高造成润滑膜破裂,导致润滑失效^[16]。SO和ESO的摩擦系数变化趋势一致,磨合初期降低,而后趋于平稳;在稳定磨损阶段ESO的摩擦系数较SO变化更为平稳,说明ESO能够比SO形成更稳定的润滑膜。3种油样的摩擦系数在磨合初期(0~500 s)均较高且急剧下降,可能是因为在在此阶段润滑油还未在摩擦副间形成润滑膜。实验结束3种油样平均摩擦系数为ESO(0.110 5) < SO(0.132 9) < PAO(0.141 0),说明ESO比SO、PAO具有更加优异的减摩性能。

图6为3种油样的钢板磨痕表面三维形貌,图7为其磨痕截面轮廓曲线。表2为3种油样的平均摩擦系数和钢板的磨损参数。

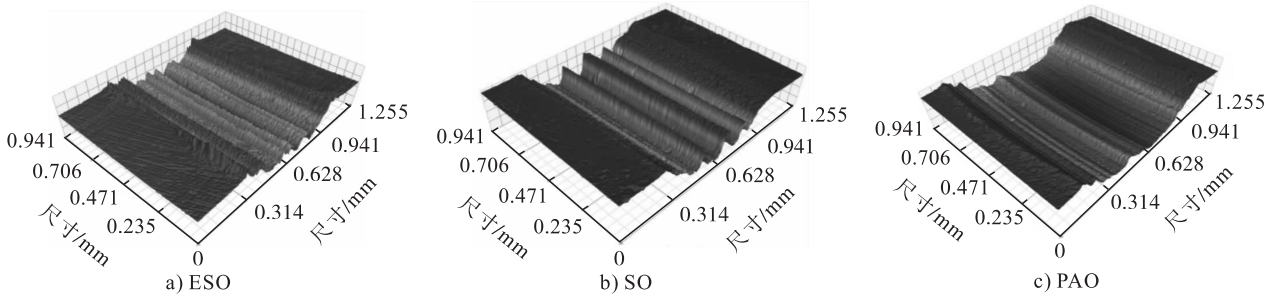


图6 3种油样的钢板磨痕表面三维形貌

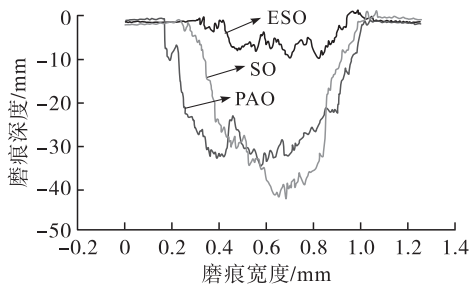


图7 3种油样的钢板磨痕截面轮廓曲线

表2 3种油样的平均摩擦系数和钢板的磨损参数

油样	平均摩擦系数	磨痕深度/ μm	磨损体积/ μm^3	减少率/%	
				平均摩擦系数	磨损体积
PAO	0.141 0	42.331	71.32×10^6		
SO	0.132 9	32.275	58.48×10^6	5.7 ^①	18.0 ^①
ESO	0.110 5	9.964	20.53×10^6	21.6 ^① /17.0 ^②	71.2 ^① /64.9 ^②

注:表中上标①、②分别表示与PAO、SO比较

由图6、图7可知,ESO润滑下钢板磨痕宽度较SO和PAO更窄,磨痕更浅;由表2可知,ESO磨损体积较SO和PAO分别降低了64.9%和71.2%;ESO比SO及PAO具有更优异的抗磨性能。

2.2.2.2 磨斑表面分析

图8为PAO、SO和ESO润滑下钢板的磨痕在

低倍(40 \times)和高倍(1 500 \times)镜下的SEM图像。由图8a可看出,PAO、SO和ESO的磨痕宽度依次为964.90、871.27、824.80 μm ,ESO磨痕宽度小于PAO和SO,表明ESO较SO和PAO的抗磨性能更好,PAO及SO润滑下钢板磨痕表面存在大量细小划痕,磨损程度和犁沟效应比较严重,而ESO润滑下钢板的磨痕表面比较光滑,无明显划痕。由图8b可看出,PAO和SO润滑下钢板磨痕表面发生了严重的磨粒磨损。以上说明ESO较PAO和SO的抗磨性能更加优异。

表3为3种油样润滑下钢板磨痕表面的元素含量。由表3可看出,相比未加工表面,PAO润滑下钢板磨痕表面O和Fe含量有少量升高,说明磨痕表面未形成致密、均匀的润滑膜,表面发生了氧化作用,SO和ESO润滑钢板磨痕表面的C、O含量增大,其中,SO润滑下钢板磨痕表面C和O的含量分别达到4.68%和1.35%,ESO润滑下C和O的含量分别为7.17%和6.42%。C、O是脂肪酸中的两个特征元素,它们在磨痕表面的沉积说明了油样在润滑过程中形成了物理化学吸附膜^[17],且ESO磨痕表面形成的物理化学吸附膜更厚、更致密,从而有效保护了接触区钢板的摩擦磨损。

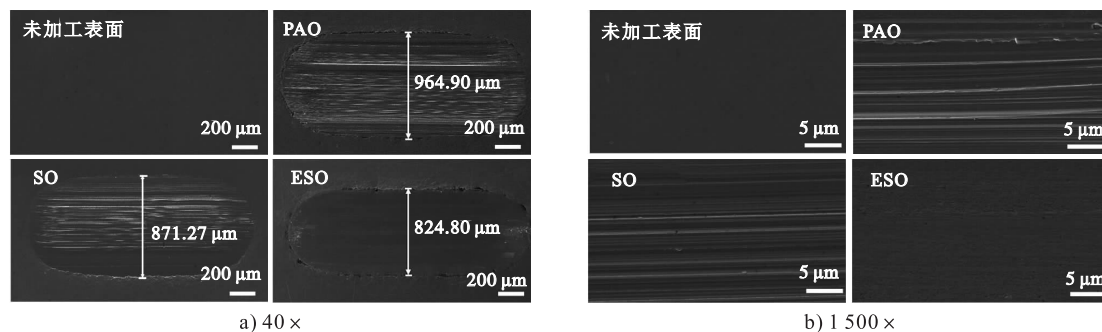


图 8 3 种油样润滑下钢板磨痕的 SEM 图像

表 3 3 种油样润滑下钢板磨痕表面元素含量

钢板磨痕表面	C	O	Fe	Al	Si	Cr	Mn	Ni	%
未加工表面	2.58	0.49	68.24	0.14	0.49	19.06	1.23	7.77	
PAO 润滑表面	2.48	0.91	68.92	0.12	0.41	18.36	1.08	7.72	
SO 润滑表面	4.68	1.35	67.05	0.56	0.46	17.29	1.05	7.56	
ESO 润滑表面	7.17	6.42	61.68	0.30	0.47	15.82	0.76	7.38	

3 结 论

ESO 较 SO 分子中环氧基团含量增加, C=C 含量降低, 黏度指数变大, 黏温性能更优异; ESO 较矿物油 PAO 和 SO 的摩擦学性能提升显著, 摩擦系数分别降低了 21.6%、17.0%, 磨损体积分别降低了 71.2% 和 64.9%。ESO 优异的黏温性能可延长机件摩擦副表面物理化学吸附膜的有效工作时间, 牛顿流体特性使其形成致密、厚实的物理化学吸附膜, 从而有效减少了摩擦损失, 提高了润滑性。

参考文献:

[1] 刘超, 刘建芳. 植物油基润滑剂的化学修饰方法及进展[J]. 润滑与密封, 2021, 46(11):148-156.

[2] 孙果, MONONO E, WIESENORN D P, 等. 大豆油和棕榈油制备生物润滑油基础油三羟甲基丙烷脂肪酸酯的理化性质分析[J]. 中国油脂, 2016, 41(6):60-63.

[3] 杨小敏, 陈丽丽, 肖宇峰, 等. 植物油制备润滑基础油的化学改性技术研究进展[J]. 中国油脂, 2013, 38(11):55-60.

[4] BORUGADDA V B, GOUD V V. Improved thermo-oxidative stability of structurally modified waste cooking oil methyl esters for bio-lubricant application[J]. J Clean Prod, 2016, 112:4515-4524.

[5] 彭元怀, 韦禄菁, 凌泳. 阳离子树脂催化合成环氧化大豆油的研究[J]. 中国油脂, 2012, 37(3):63-65.

[6] 甄曰菊, 章俭, 司同, 等. 一种脂肪酶催化制备环氧化大豆油的方法: CN104561149A[P]. 2015-04-29.

[7] 张强. 植物油环氧化合成环境友好润滑油的研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2009.

[8] 李清华, 陶德华, 王彬, 等. 化学改性豆油的流变学特性及氧化稳定性研究[J]. 润滑与密封, 2008(5):64-67.

[9] LA S J, WOOL R P. Rheology of chemically modified triglycerides[J]. J Appl Polym Sci, 2005, 95(3):774-783.

[10] MAHENDRAN A R, AUST N, WUZELLA G, et al. Synthesis and characterization of a bio-based resin from linseed oil [C]//Macromolecular symposia. Weinheim: Wiley-Vch Verlag, 2012.

[11] 孙晓英, 赵雪冰, 杜伟, 等. 微量硫酸催化环氧化大豆油的合成[J]. 过程工程学报, 2010, 10(4):714-719.

[12] MEDINA-TORRES L, BRITO-DE LA FUENTE E, TORRESTIANA-SANCHEZ B, et al. Rheological properties of the mucilage gum (*Opuntia ficus indica*) [J]. Food Hydrocolloid, 2000, 14(5):417-424.

[13] MCNUTT J. Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification [J]. J Ind Eng Chem, 2016, 36:1-12.

[14] 张心爱. 基础润滑油摩擦学性能及其流变特性分析[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.

[15] 陈皓生, 陈大融, 汪家道, 等. 一类特殊的非牛顿介质剪切稀化过程的实验研究[J]. 中国科学: E 辑 技术科学, 2007(3):339-343.

[16] ZHU L, DONG J, ZENG Q, et al. A comprehensive study of amino acids based liquids as green lubricants for various contacts[J/OL]. Tribol Int, 2021, 162:107137 [2022-09-06]. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2021.107137>.

[17] GUSAIN R. Fatty acid-derived ionic liquids as renewable lubricant additive: Effect of chain length and unsaturation [J/OL]. J Mol Liq, 2020, 301:112322 [2022-09-06]. <https://doi.org/j.molliq.2019.112322>.