

DOI: 10.3969/j.issn.0254-0150.2017.02.010

沙棘油的提取及摩擦学性能研究*

袁 荔 夏延秋 冯 欣

(华北电力大学能源动力与机械工程学院 北京 102206)

摘要: 通过超临界 CO_2 萃取技术提取沙棘油 (SBO), 利用热失重分析仪 (TGA-DSC) 分析其热稳定性, 并与高性能的环保专用润滑油荷荷巴油 (JO) 进行比较; 利用 MFT-R4000 高速复摩擦磨损试验机对比研究沙棘油与荷荷巴油及加入二烷基二硫代氨基甲酸钼 (MoDTC)、二烷基二硫代磷酸锌 (ZnDTP) 添加剂后的摩擦学性能, 用光学显微镜 (LV150N) 和能谱仪 (EDS) 观察和分析钢块磨斑表面形貌和磨斑表面主要化学元素。结果表明: 沙棘油的耐热性能、润滑性能及对 MoDTC 和 ZnDTP 添加剂的感受性优于荷荷巴油; 沙棘油和 MoDTC 和 ZnDTP 复配油润滑下, 钢块磨斑表面 P 和 S 元素含量相对较高, 表明 S 和 P 元素在摩擦过程中与摩擦表面发生了摩擦化学反应, 生成了磷酸铁和硫化铁等反应膜, 提高了摩擦副的抗磨和减摩性能。

关键词: 沙棘油; 荷荷巴油; 添加剂; 摩擦学性能

中图分类号: TH117.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0254-0150 (2017) 02-051-05

Study on Extraction and Tribological Properties of Green Sea-buckthorn Oil

YUAN Li XIA Yanqiu FENG Xin

(School of Energy Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: Sea buckthorn oil (SBO) was extracted by supercritical CO_2 extraction, its thermal stability was analyzed by using thermogravimetric analyzer (TGA-DSC) and was compared with Jojoba oil (JO, a high-performance and eco-friendly lubricating oil). The tribological properties of SBO and JO and their compound oils after adding the additives of MoDTC and ZnDTP respectively were investigated on a reciprocating friction and wear testing machine of MFT-R4000. The worn surfaces of the lower discs were observed and analyzed by optical microscope (LV150N) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The results reveal that the heat resisting property and lubricating performance of SBO and the sensitivity to additives of MoDTC and ZnDTP are better than that of JO. Under the lubrication of SBO with additives of MoDTC and ZnDTP, the worn surface of the lower discs is relatively rich in S and P elements, indicating a friction chemical reaction is occurred between S and P elements and the friction surface during the friction process to form iron phosphate and ferric sulfate film, which improves the friction reducing and anti-wear properties of frictional pairs.

Keywords: sea-buckthorn oil; Jojoba oil; additives; tribological property

传统润滑剂常用矿物油或合成油作基础油, 但由于石油基润滑剂生物降解性差, 严重危害水环境和土壤环境, 虽然部分合成油降解性能好, 但成本高。在部分润滑领域, 传统的石油基和部分合成润滑剂逐步被环境友好型润滑剂所代替^[1]。植物油具有润滑性能好、生物降解性高等优点, 是环境友好型润滑剂发展的主流, 众多学者从不同角度对其进行改性处理, 并对

其作为润滑剂的摩擦学性能展开了研究。方建华等^[2-3]通过对菜籽油和蓖麻油等进行改性, 发现改性后的植物油作为润滑剂均表现出良好的减摩抗磨性能; 李清华等^[4]对豆油进行化学改性, 提高了豆油的氧化稳定性和润滑性。荷荷巴油由于分子结构独特, 成为航空航天工业、特种机械等高科技领域专用的润滑油, 最新的研究成果表明, 它可用于磁记忆媒体的润滑剂、柴油机润滑^[5-6]。臧茜茜等^[7]发现沙棘油主要成分是油酸、亚油酸、亚麻酸, 它们具有优异的润滑性能, 但其作为润滑剂还没有人进行研究。本文作者以荷荷巴油为对比油, 研究了沙棘籽油和加入添加剂后的润滑油的摩擦磨损性能。

* 基金项目: 国家自然科学基金项目 (51575181)。

收稿日期: 2016-03-23

作者简介: 袁荔 (1991—), 女, 硕士研究生, 研究方向为新型绿色环保润滑油的摩擦学性能。E-mail: 591128139@qq.com。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验以沙棘种子 (图 1 (a)) 为原料, 采用超临界 CO_2 萃取技术萃取沙棘籽油作为基础油, 图 1 (b) 示出了超临界 CO_2 萃取装置, 超临界 CO_2 萃取法是利用 CO_2 作为超临界流体的有机溶剂提取法, 由于其具有常温、萃取时间短、产品质量高等特点, 在工业上被普遍采用。试验选择荷荷巴油为对比油, 并选择二烷基二硫代氨基甲酸钼 (MoDTC)、二烷基二硫代磷酸锌 (ZnDTP) 为添加剂。

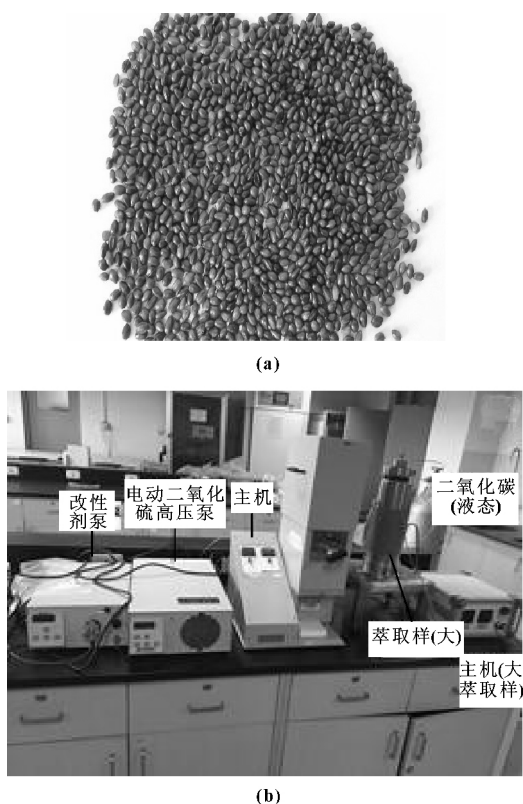


图 1 沙棘种子 (a) 和超临界 CO_2 萃取仪 (b)

Fig 1 Sea-buckthorn seeds (a) and supercritical carbon dioxide extraction (b)

1.2 摩擦磨损试验

试验选用中国科学院固体润滑国家重点实验室研制的 MFT-R4000 高速复摩擦磨损试验机进行减摩擦性能评价。该试验机的摩擦副为钢-钢球盘接触。试验条件如下: 室温, 额定载荷 50 ~ 125 N, 频率 5 Hz, 行程长度 5 mm, 试验时间 30 min。实验钢球为 AISI52100 钢, 钢球直径 5 mm, 硬度为 7.05 ~ 7.57 GPa。底盘为 AISI52100 钢, 尺寸是 24 mm × 7.8 mm, 硬度为 HV500, 钢块在实验前被抛光, 表面粗糙度

为 0.05 μm 。试验前后所有试件均采用石油醚超声清洗 10 min, 试验时, 在摩擦副接触表面区域滴加约 0.05 mL 润滑油。试验所用润滑油均以沙棘籽油、荷荷巴油为基础油, 每种添加剂的质量分数均为 2%。每种试验重复 3 次, 取 3 次实验的平均值以及误差棒作为最后结果。试验结束后, 采用光学显微镜 (LV150N) 测量磨痕宽度, 观察表面形貌, 采用能谱仪 (EDS) 分析磨斑表面主要化学元素。

1.3 分析设备

试验采用 SDT Q600 型热分析仪评价样品的热稳定性。试验条件: 氮气气氛, 升温速率为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 温度为室温至 500 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 沙棘油与荷荷巴油的理化性能

提取出的沙棘油为浅棕色液体, 对比研究的荷荷巴油为金黄色液体。表 1 给出了沙棘油、荷荷巴油的理化性能参数。

表 1 沙棘油、荷荷巴油的理化性能

Table 1 The physicochemical properties of sea buckthorn oil and Jojoba oil

Items	SBO	JO
Iodine value(每 100 g 消耗 I_2) m/g	141.63	77
Acid value(以 KOH 计) $\text{c/mg} \cdot \text{g}^{-1}$	8.76	0.1 ~ 5.2
Saponification value(以 KOH 计) $\text{c/mg} \cdot \text{g}^{-1}$	201.18	94

2.2 沙棘油与荷荷巴油的热稳定性分析

图 2 (a) 示出了沙棘油与荷荷巴油的热分析曲线, 可见荷荷巴油的起始分解温度比较高, 为 330 $^{\circ}\text{C}$, 这是由于荷荷巴油是一种乙醇聚合物与脂肪酸的结合, 因此其结构异常稳定, 不会被高温破坏; 沙棘油起始分解温度为 372 $^{\circ}\text{C}$, 高于荷荷巴油, 说明其热稳定性比荷荷巴油更好, 两者均满足润滑油的工况使用要求。但沙棘油在 280 $^{\circ}\text{C}$ 时有轻微的失重, 可能是在制备中存在微量低热成分。2 种样品从起始温度到 500 $^{\circ}\text{C}$ 区间, 均为连续失重, 500 $^{\circ}\text{C}$ 时润滑油基本分解完全。

图 2 (b) 示出了 DSC 曲线, 体现了整个过程中热量的变化趋势, 荷荷巴油与沙棘油在 70 $^{\circ}\text{C}$ 左右和 450 $^{\circ}\text{C}$ 左右均出现了吸热峰, 说明有物质产生分解。荷荷巴油、沙棘油分别在 320、380 $^{\circ}\text{C}$ 时, 生成一个放热峰, 说明二者都具有较强的耐热性, 且沙棘油的耐热性要好于荷荷巴油, 但荷荷巴油放热峰面积范围较大, 说明荷荷巴油可能在较高温度范围内润滑性较好。

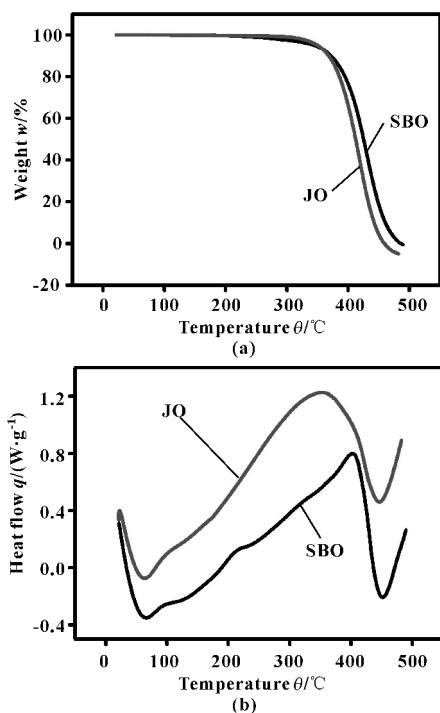


图2 沙棘油与荷荷巴油的 TGA-DSC 曲线

Fig 2 The TGA-DSC curves of SBO and JO

2.3 沙棘油与荷荷巴油的摩擦学性能

图3示出了载荷100 N下含有不同添加剂润滑体系的摩擦因数和磨痕宽度。由图3(a)可见,纯沙棘油的摩擦因数在0.16附近波动。在沙棘油中加入不同添加剂后摩擦因数明显降低,其中加入ZnDTP和MoDTC的2个样品减摩性相差不多,2个样品在试验的前3 min内摩擦因数均较高,而后摩擦因数逐渐降低且趋于平稳,这是由于试验过程中生成了稳定的低剪切强度的摩擦化学反应膜^[8]。而在荷荷巴油中加入MoDTC后,摩擦因数与基础油相当,没有起到减摩作用;加入ZnDTP的荷荷巴油减摩性能不稳定,有较大的波动,平均减幅仅为8%。图3(b)示出了载荷100 N下含有不同添加剂润滑下的磨痕宽度。

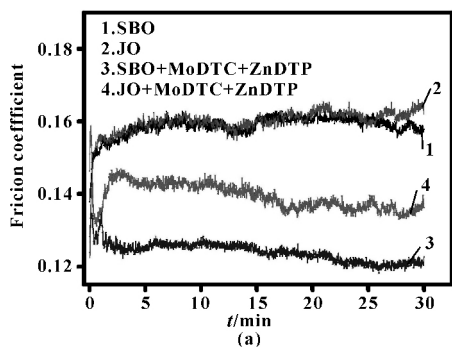


图4 复配添加剂对沙棘油和荷荷巴油的摩擦因数和磨痕宽度的影响

Fig 4 Effect on friction coefficient and wear scar width of SBO and JO by compound additives

可以看出,沙棘油基础油的抗磨性能好于荷荷巴油基础油,不同润滑油添加剂的抗磨性能由大到小的顺序为: SBO + ZnDTP、SBO + MoDTC、SBO、JO、JO + MoDTC、JO + ZnDTP; 对比纯沙棘油,含ZnDTP的沙棘油抗磨性能最优,其磨痕宽度减小23.27%。沙棘油的抗磨性能整体优于荷荷巴油。

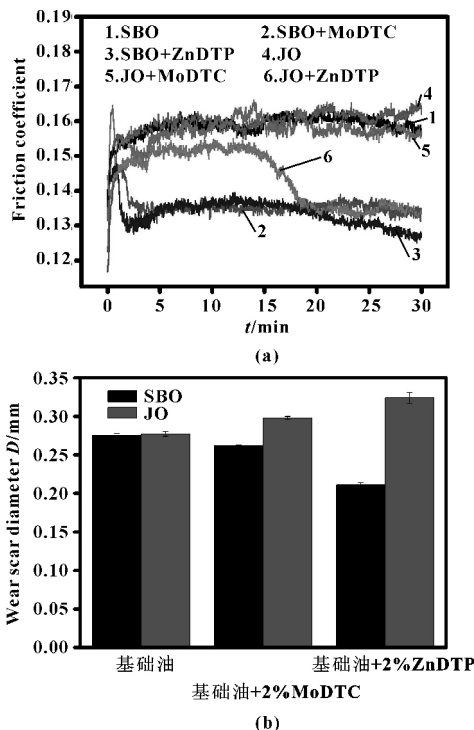
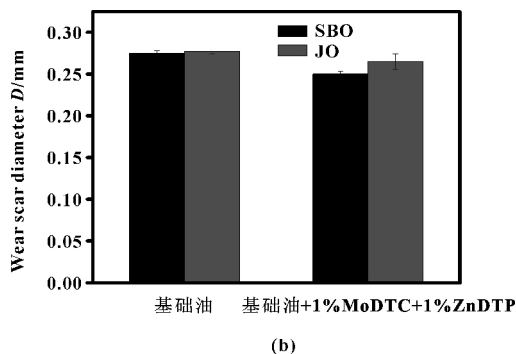


图3 不同添加剂在沙棘油和荷荷巴油中的摩擦因数和磨痕宽度

Fig 3 The friction coefficient and wear scar width of different additives in SBO and JO

图4示出了载荷100 N下与MoDTC和ZnDTP复配的2种植物油的摩擦学性能,可见1% MoDTC与1% ZnDTP的复配在沙棘油基础油中表现出了优异的协同作用,其中减摩性能提高约8%。抗磨性变化不大。



(b)

2.4 表面分析以及机制探讨

为了进一步研究沙棘油与荷荷巴油及加入不同添加剂后的摩擦学作用机制,用光学显微镜观察分析不

同润滑油润滑下的磨斑表面形貌,结果如图 5 所示。

图 6 为不同润滑条件下钢块表面的能谱分析图。

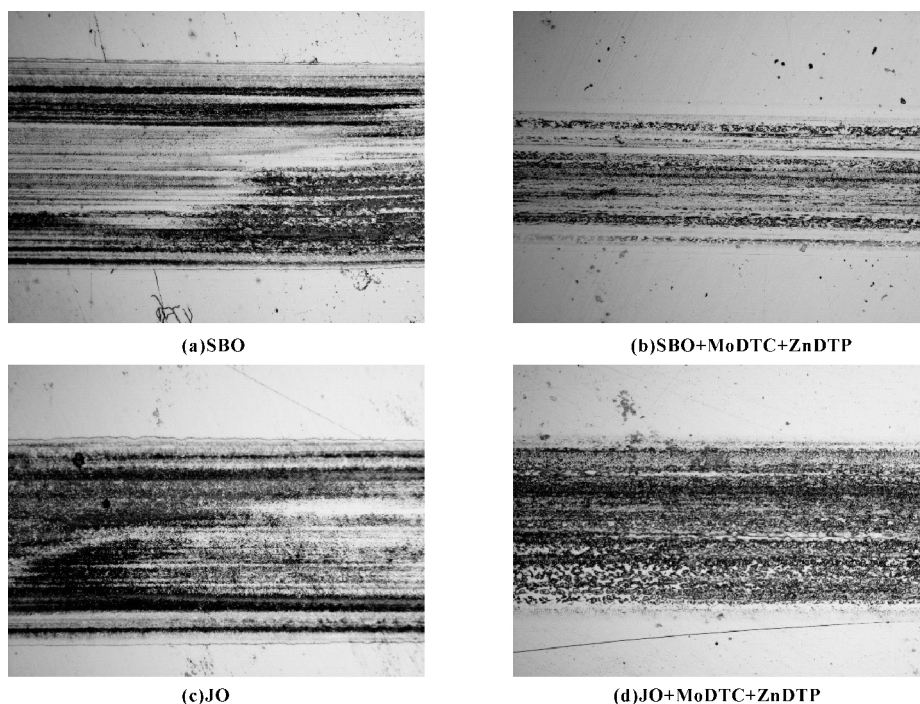


图 5 不同润滑体系下钢块磨痕表面形貌照片

Fig 5 Surface topography of wear scar of steel block under different lubrication system

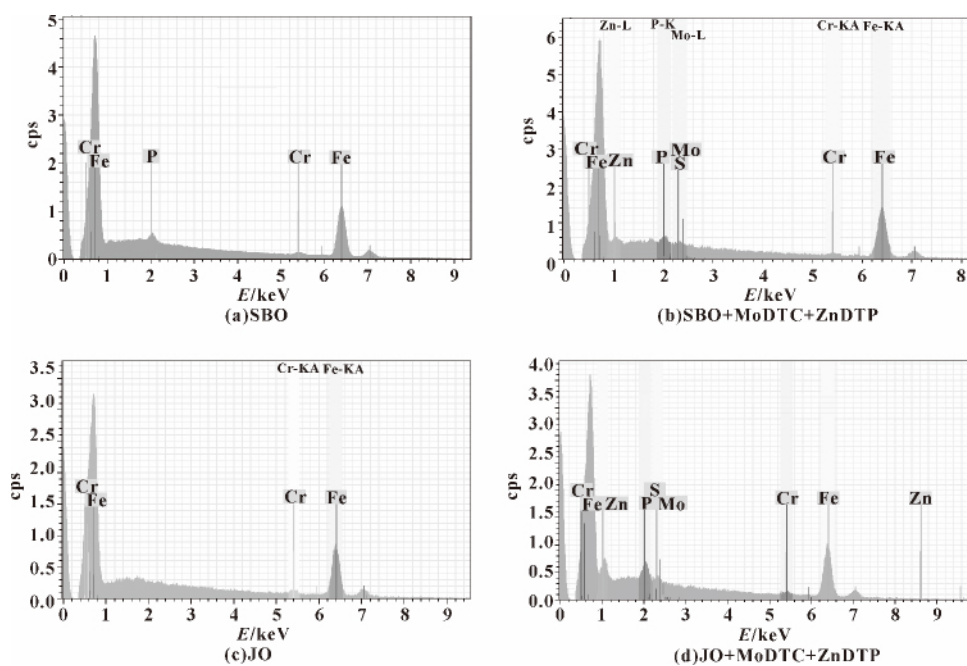


图 6 不同润滑体系下钢块磨痕表面能谱图

Fig 6 Surface energy spectrum of steel block wear trace under different lubrication system

从图5可见,纯沙棘油润滑下,磨斑表面粗糙,犁沟痕迹比较明显,而ZnDTP和MoDTC复配沙棘油润滑下的磨斑表面出现了剥落和较浅的犁沟;在纯荷荷巴油润滑下,磨斑表面的犁沟浅而细,ZnDTP和MoDTC复配荷荷巴油润滑下的磨斑表面变得粗糙,这表明在摩擦过程中,钢盘表面可能发生摩擦化学反应,并产生化学腐蚀。

通过以上分析可以看出,沙棘基础油润滑下的磨斑表面比荷荷巴基础油润滑时光滑,这与前面所述的磨痕宽度的实验结果相一致。加入复配添加剂后,沙棘油的抗磨性能得到了改善,荷荷巴油的抗磨性能反而变差,磨斑表面形成了化学腐蚀。说明ZnDTP和MoDTC复配添加剂对沙棘油的感受性较强,能起到较大的改善效果。

对比图6所示的能谱结果发现,4种油样润滑下的磨损表面都含有Cr、Fe 2种基本元素。在沙棘油润滑条件下,磨斑表面没有S元素,含有少量P元素;在沙棘油和ZnDTP+MoDTC的复配油润滑下的磨斑表面含有S元素,以及P、Mo、Zn元素;在荷荷巴润滑下的磨损表面只检测到了Fe、Cr基本元素;在荷荷巴和ZnDTP+MoDTC复配油润滑下,磨斑中含有P元素,但其含量相对较少,意味着在钢块表面生成的有极压抗磨作用的保护膜较少。其中,S和P元素在摩擦过程中与摩擦表面生了磷酸铁和硫化铁等摩擦化学反应膜^[9],提高了摩擦副的抗磨和减摩性能。

3 结论

(1) 利用超临界CO₂萃取技术提取了沙棘油,研究发现沙棘油的热分解温度优于荷荷巴油。

(2) 沙棘油的润滑性能和添加剂的感受性优于荷荷巴油,其优良的润滑性能归结于摩擦表面生成了润滑保护膜。

参考文献

- [1] 巩清叶,余来贵.环境友好润滑剂及其添加剂的摩擦学研究现状[J].润滑与密封,2005,30(5):65-68.
GONG H Q, YU L G. Current situation of research on the tribological properties of environmental friendly lubricant additives[J]. Lubrication engineering, 2005, 30(5): 65-68.
- [2] 方建华,陈波水,董凌,等.酰胺型改性菜籽油润滑添加剂对钢-钢摩擦副和钢-铝摩擦副摩擦磨损性能的影响[J].摩擦学报,2005,25(2):145-148.
FANG J H, CHEN B S, DONG L, et al. Effect of amide type modified rapeseed oil as lubricating additive on friction and wear behavior of steel-steel and steel-aluminum alloy systems[J]. Tribology, 2005, 25(2): 145-148.
- [3] 方建华,陈波水,董凌,等.酰胺型改性蓖麻油润滑添加剂对钢-钢摩擦副和钢-铝摩擦副摩擦学性能的影响[J].石油学报(石油加工),2009,25(S1):78-81.
FANG J H, CHEN B S, DONG L, et al. Effect of amide type modified castor oil as lubricating additive on friction and wear behavior of steel-steel and steel-aluminum alloy systems[J]. Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section), 2009, 25(S1): 78-81.
- [4] 李清华,陶德华,王彬,等.化学改性豆油的烷链结构和摩擦学性能研究[J].摩擦学报,2009,29(3):233-237.
LI Q H, TAO D H, WANG B, et al. Study on the structure and tribological properties of the alkyl chains of chemically modified soybean oil[J]. Tribology, 2009, 29(3): 233-237.
- [5] SHEHATA M S, RAZEK S M A. Experimental investigation of diesel engine performance and emission characteristics using jojoba/diesel blend and sunflower oil[J]. Fuel, 2011, 90(2): 886-897.
- [6] OSSIA C V, HAN H G, KONG H S. Tribological evaluation of selected biodegradable oils with long chain fatty acids[J]. Industrial Lubrication and Tribology, 2010, 62(1): 26-31.
- [7] 臧茜茜,邓乾春,从仁怀,等.沙棘油功效成分及药理功能研究进展[J].中国油脂,2015(5):76-81.
ZANG Q Q, DENG Q C, CONG R H. Review on functional components and pharmacological property of sea buckthorn (Hippophae rhamnoides L.) oil[J]. China Oil and Fats, 2015(5): 76-81.
- [8] FENG X, XIA Y Q. Tribological properties of gray cast iron lubricated using organic compounds containing Mo and ZnDTP additives[J]. Lubrication Science, 2012, 24: 153-164.
- [9] 侯翔坤,王毓民,孙志强.硫、磷系添加剂复合使用在菜籽油中的抗磨性能研究[J].润滑与密封,2006,31(4):98-99.
HOU X K, WANG Y M, SUN Z Q. Research on the antiwear properties of the sulfur-system and phosphorus-system compound lubricant additives in rapeseed oil[J]. Lubrication Engineering, 2006, 31(4): 98-99.
- [10] Engineers, 2014: V07BT32A010V07BT32A010.
- [11] ANDRÉS S L, TAO Y. The role of pivot stiffness on the dynamic force coefficients of tilting pad journal bearings[J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2013, 135(11): 112505.
- [12] ANDRÉS S L, TAO Y, LI Y. Tilting pad journal bearings: on bridging the hot gap between experimental results and model predictions[C]//ASME Turbo Expo2014: Turbine Technical Conference and Exposition. American Society of Mechanical Engineers, 2014: V07BT32A010V07BT32A010.
- [13] 杨利花,李辉光,虞烈.可倾瓦动压气体轴承动态特性的频率效应[J].西安交通大学学报,2007,41(3):330-333.
YANGLI H, LI H G, YU L. Frequency effects on the dynamic characteristics of the aerodynamic tiltingpad journal bearings[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2007, 41(3): 300-333.
- [14] 魏浩东.硬盘加载与卸载及冲击过程中的动力学和摩擦学特性研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2011.

(上接第34页)