

异氰酸酯化纤维素基润滑脂的制备及性能

楼高波 刘丽娜 李亮 曹森科 程型国

Preparation and properties of cellulose isocyanate based lubricating grease

LOU Gaobo, LIU Lina, LI Liang, CAO Senke, CHENG Xingguo

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240422.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纤维素离子凝胶的制备及性能

Preparation and properties of cellulose ionic gel

复合材料学报. 2021, 38(12): 4247–4254 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210303.002>

基于纤维素纤维的多孔碳材料的制备及应用

Preparation and application of cellulose fiber derived highly porous carbon materials

复合材料学报. 2020, 37(3): 724–730 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190612.002>

纤维素导电基底及其柔性电子器件的研究进展

Research progress of cellulose conductive substrates and its flexible electronic devices

复合材料学报. 2021, 38(8): 2428–2445 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210425.001>

乙二醇二缩水甘油醚原位交联纤维素-磷虾蛋白复合纤维的结构与性能

Structure and properties of cellulose–krill protein composite fibers in situ crosslinked with ethylene glycol diglycidyl ether

复合材料学报. 2020, 37(5): 1156–1166 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190923.002>

VN-Ag-MoO₃复合材料的制备及宽温域摩擦学行为

Preparation and wide temperature range tribological behavior of VN–Ag–MoO₃ composites

复合材料学报. 2021, 38(12): 4212–4219 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210208.001>

碳纤维/聚乳酸复合材料的结晶性能和流变特性

Crystallization and rheological properties of carbon fiber/poly (lactic acid) composites

复合材料学报. 2018, 35(6): 1402–1406 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170623.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240422.003

异氰酸酯化纤维素基润滑脂的制备及性能

楼高波^{1,2,3}, 刘丽娜¹, 李亮^{*2}, 曹森科³, 程型国^{*3}

(1. 浙江农林大学 化学与材料工程学院, 杭州 311300; 2. 中国科学院合肥物质科学研究院, 合肥 230031;

3. 杭州得润宝油脂股份有限公司, 杭州 311305)



分享本文

摘要: 随着石化资源的日益枯竭以及人们环保意识的提高, 润滑脂的绿色可持续发展迫在眉睫。本文以天然可再生的微晶纤维素为原料, 对其进行表面异氰酸酯化改性进而制备了环保型纤维素基润滑脂。采用 FTIR、SEM、XRD 以及 TG 等手段分析了纤维素表面的接枝效果。利用流变仪和四球摩擦试验机系统研究了纤维素基润滑脂的流变特性和摩擦学性能。研究结果表明: 纤维素经过异氰酸酯改性后, 极大地提高了其对基础油的增稠能力。相较于纯纤维素基润滑脂, 改性纤维素基润滑脂的抗剪切能力得到了提升, 临界点和流动点显著增加。并且, 两种润滑脂表现出相似的粘弹性规律, 在 0~50℃ 范围内, 线性粘弹性函数随温度升高而下降; 在 50~100℃ 范围内, 线性粘弹性函数则随温度升高而升高。改性纤维素基润滑脂的抗磨性有所提高, 磨斑直径从 0.873 mm 下降到 0.820 mm。该工作为环保型润滑脂的制备提供了创新思路。

关键词: 润滑脂; 纤维素; 异氰酸酯化; 流变特性; 摩擦学

中图分类号: TH117.2; TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2024)12-6569-11

Preparation and properties of cellulose isocyanate based lubricating grease

LOU Gaobo^{1,2,3}, LIU Lina¹, LI Liang^{*2}, CAO Senke³, CHENG Xingguo^{*3}

(1. College of Chemistry and Materials Engineering, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China; 2. Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 3. Hangzhou Derunbao Grease Co., Ltd., Hangzhou 311305, China)

Abstract: With the increasing depletion of petrochemical resources and the improvement of people's awareness of environmental protection, the green and sustainable development of grease is extremely urgent. In this study, environmental-friendly cellulose-based lubricating grease was prepared by surface isocyanate modification using natural and renewable microcrystalline cellulose as raw material. The grafting effect on the surface of cellulose was analyzed using FTIR, SEM, XRD, and TG methods. The rheological and tribological properties of cellulose based lubricating grease were studied using a rheometer and a four ball tribotester. The research results indicate that after modification with isocyanate, cellulose greatly improves its thickening ability on base oil. Compared to pure cellulose-based grease, the shear resistance of modified cellulose-based grease has been improved, and the critical point and flow point are significantly increased. Moreover, the two types of lubricating greases exhibit similar viscoelastic laws, with a linear viscoelastic function decreasing with increasing temperature in the range of 0-50°C; In the range of 50-100°C, the linear viscoelastic function increases with increasing temperature. The wear resistance of modified cellulose-based grease has been improved, and the wear spot diameter has decreased from 0.873 mm to 0.820 mm.

Keywords: lubricating greases; cellulose; isocyanation; rheological properties; tribology

收稿日期: 2024-01-24; 修回日期: 2024-04-08; 录用日期: 2024-04-14; 网络首发时间: 2024-04-23 11:13:20

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240422.003>

基金项目: 安徽省信息材料与智能传感实验室开放基金 (IMIS202201); 浙江农林大学人才启动项目 (2022LFR103); 浙江省科技厅领雁项目 (2022C03128) Open Fund of Information Materials and Intelligent Sensing Laboratory of Anhui Province (IMIS202201); Research Foundation of Talented Scholars of Zhejiang A&F University (2022LFR103); "Leading Goose" Projects of Zhejiang Provincial Department of Science and Technology (2022C03128)

通信作者: 李亮, 博士, 研究员, 研究方向为二维材料光电探测器 E-mail: liliang@issp.ac.cn;

程型国, 博士, 高级工程师, 研究方向为高性能润滑脂的设计与开发 E-mail: chengxingguo@derunbao.com

引用格式: 楼高波, 刘丽娜, 李亮, 等. 异氰酸酯化纤维素基润滑脂的制备及性能 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(12): 6569-6579.

LOU Gaobo, LIU Lina, LI Liang, et al. Preparation and properties of cellulose isocyanate based lubricating grease [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(12): 6569-6579 (in Chinese).

近年来,生物基材料凭借其绿色环保、可降解可再生、储量丰富等优点越来越受到了人们的重视^[1-3]。我国的生物基材料市场规模由2014年的98.16亿元增长至2021年的199.23亿元,扩张迅猛。2022年5月中华人民共和国国家发展和改革委员会出台的《“十四五”生物经济发展规划》中明确指出,将生物基材料代替传统化学原料列入发展目标,完善生物基可降解材料评价标准和标识制度,扩大市场应用空间。因此,以生物基材料为原料制备润滑脂稠化剂激发了人们的极大兴趣,一些相关的研究也时有报道。Wu等^[4]通过硅烷偶联剂对木质素改性制备了木质素基润滑脂,当木质素的添加量为20wt%时,润滑脂的摩擦系数为0.097,低于纯润滑油的0.106,磨损体积比纯润滑油低约64%,180℃氧化诱导时间为1959 s,远低于纯润滑油的20 s。Sanchez等^[5]通过壳聚糖与几种不同烃链长度的酰氯进行酰化得到了酰化壳聚糖并对蓖麻油进行稠化。结果表明,用癸酰氯进行N-酰化和棕榈酰氯进行N-、O-酰化得到的酰化壳聚糖基润滑脂,其线性粘弹性函数随频率的演变与商用润滑脂类似。由此可见,生物基稠化剂在润滑脂领域具有广阔的应用前景。

在众多生物基材料中,纤维素在地球上的储量最为丰富,占地球总生物储量的40%~50%,每年通过光合作用就可产生 10^{11} ~ 10^{12} t纤维素^[6-7]。若能以低成本的纤维素为原料开发出润滑脂的环保型稠化剂,将会解决目前润滑脂行业受资源约束的发展困境,极大地促进润滑脂的可持续发展。但纤维素分子中的多羟基结构赋予其较强的极性,与基础油的相溶性较差,直接将其分散于基础油中难以得到稳定的润滑脂凝胶体,不具备实际应用能力。这需要对其进行表面改性,引入与基础油相溶性较好的组分,从而使其具备良好的增稠能力。

本文以天然的微晶纤维素为原料,通过异氰酸酯与纤维素表面的羟基发生加成反应,对其进行疏水改性,从而改善纤维素与基础油的相容性,达到增稠基础油的目的。接着对润滑脂的流变特性和摩擦学性能进行了测试,旨在开发出具有实际应用前景的环保型润滑脂。

1 材料及方法

1.1 原材料

微晶纤维素(Microcrystalline cellulose, MCC,

针叶木浆,纯度99.9%, $D_{50} \leq 15 \mu\text{m}$),北方世纪(江苏)纤维素有限公司提供;矿物油(150BS基础油,运动黏度40℃为496,黏度指数为94),杭州得润宝油脂股份有限公司提供;甲苯(C_7H_8 , 99.5%),西陇科学股份有限公司;三乙胺($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 99.0%)、二苯基甲烷二异氰酸酯(Diphenylmethane diisocyanate, MDI, 98%)、十八胺(90%, $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{N}$),上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 异氰酸酯化纤维素的制备

在装有150 mL甲苯的三颈烧瓶中,加入9 g MCC、0.5 g三乙胺、6.25 g MDI。之后,在氮气气氛和搅拌条件下,室温下反应24 h。结束后,抽滤并用甲苯洗涤3次,得到的产物转移至烘箱,60℃干燥24 h,即可得到异氰酸酯化的纤维素(MCC-MDI)。

1.3 润滑脂的制备

异氰酸酯化纤维素基润滑脂(MCC-MDI/O)的制备过程如下:在敞口的烧杯中加入40 g矿物油,升温至120℃,机械搅拌下将15 g MCC-MDI分多次加入矿物油中,充分共混20 min。后降至室温继续搅拌30 min,将所制备的润滑脂放入三辊研磨机中反复研磨3次,得到均一的润滑脂产品。纯纤维素基润滑脂(MCC/O)的制备方法同上,将MCC-MDI改为MCC即可。

1.4 测试与表征

对纤维素样品进行表面喷金处理,使用扫描电子显微镜(SEM, SU 8010, 株式会社日立制作所)观察纤维素改性前后的表面形貌;使用X射线能谱仪(EDS, SU 8010, 株式会社日立制作所)对MCC-MDI进行表面元素分析;使用傅里叶变换红外光谱分析仪(FTIR, Bruker Vetex-70 IR, 德国布鲁克公司)对纤维素样品的官能团进行鉴定和化学表征;使用X射线衍射(XRD, SmartLab 9, 日本理学公司)对纤维素样品的结构进行分析。

使用热重分析仪(TG, TA Q500, 美国TA仪器公司)对纤维素及润滑脂样品进行热稳定性分析,氮气流量为40 mL/min,升温速率为10℃/min,温度范围为30~800℃。

流变实验采用奥地利安东帕公司的MCR 302型旋转流变仪,使用25 mm平板夹具,平板间距为1 mm。测试方法如下:粘剪切测试采用控制剪切速率模式,剪切速率 $\dot{\gamma}$ 范围为0~100 s^{-1} ,温度为25℃。触变性测试采用控制剪切速率模式,剪切速率从0~100 s^{-1} ,再从100~0 s^{-1} ,形成流动的

滞后环。粘弹性测试采用平板振荡模式, 剪切变形量为 0.1%~100%。频率扫描测试采用小幅振荡剪切模式, 角频率 ω 范围为 1~100 rad/s, 温度范围 0~100℃。

采用自动滚珠轴承润滑脂低温转矩测定仪 (ST0338-2A, 武汉研润发展科技有限公司) 按 SH/T 0338—92 标准测试润滑脂在 -20℃ 下的启动转矩和运转转矩^[8]。

采用四球摩擦试验机 (MS-10JS, 3.0 kW, 厦门天机自动化有限公司) 测试润滑脂的摩擦学性能, 载荷为 392 N, 转速为 1 200 r/min, 运行时间

为 60 min。使用光学显微镜观察钢球的磨斑直径。

2 结果和讨论

2.1 MCC-MDI 的制备及表征

纤维素是由成千上万个 D-葡萄糖通过 β -1, 4 糖苷键以椅形构象连接而成的链状高分子化合物, 其分子结构上含有多羟基结构, 可与异氰酸酯基发生亲核加成反应, 生成氨基甲酸酯^[9-11]。图 1 为 MCC 与 MDI 的反应示意图, MCC 表面的羟基与 MDI 反应, 进而在 MCC 表面接枝上一层异氰酸酯, 大大降低了 MCC 的极性, 改善了与基础油的相溶性, 提升了增稠能力。

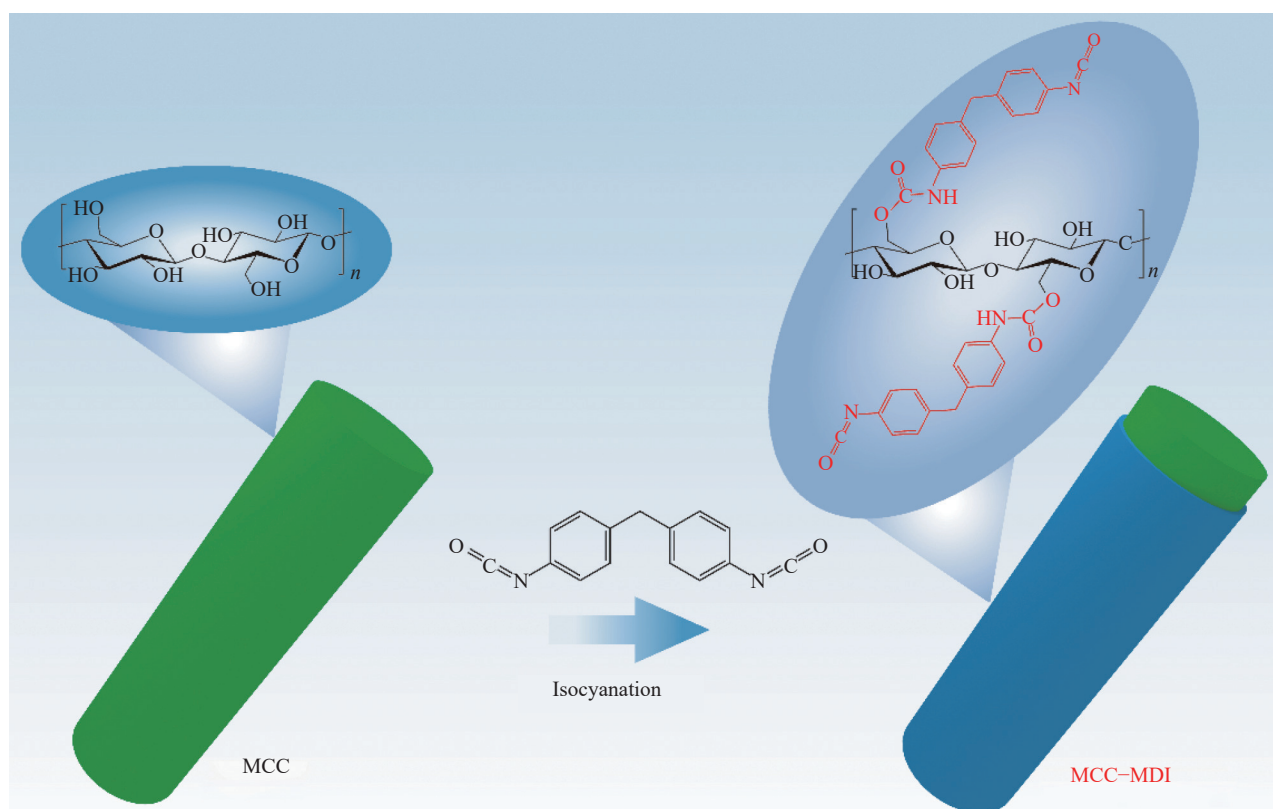


图 1 微晶纤维素 (MCC)-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 的合成示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the synthesis of microcrystalline cellulose (MCC)-diphenylmethane diisocyanate (MDI)

图 2 为 MCC 改性前后的红外和 XRD 表征谱图。可以看到, 改性后的 MCC-MDI 在 $2\ 280\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 540\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现了新的特征峰, 分别对应于双官能度 MDI 上未反应的异氰酸酯基团和新生成氨基甲酸酯上的 N—H^[12]。XRD 谱图显示了 MCC、MCC-MDI 在 $2\theta=16.5^\circ$ 和 22.5° 有两处明显的特征衍射, 这分别对应于纤维素的 (110) 和 (200) 晶格位面^[13]。但是相比于 MCC, MCC-MDI 的特征衍射峰强度明显降低, 尤其是 (200) 位面的特征衍射。

这是由于异氰酸酯化过程中, 纤维素表面的羟基与 MDI 中的异氰酸酯基通过亲核加成反应生成了氨基甲酸酯, 导致纤维素结晶度降低。以上红外和 XRD 表征证明了 MCC 表面已成功接枝上异氰酸酯。

为了更直观地表征纤维素接枝异氰酸酯的效果, 对 MCC 和 MCC-MDI 进行了 SEM 和 EDS 测试, 如图 3 所示。可以看到, 纯 MCC 表面光滑, 且 EDS 结果显示只含有 C、O 元素。相比之下, MCC-

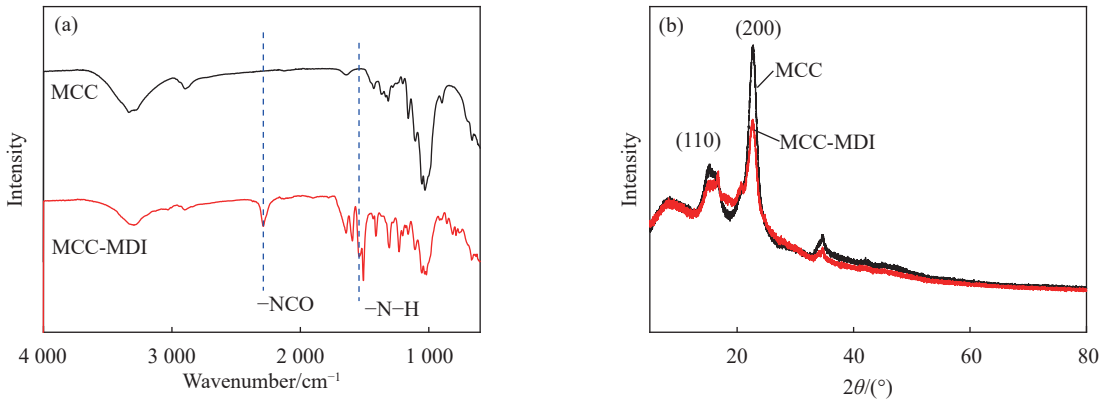


图2 MCC 和 MCC-MDI 的红外和 XRD 表征

Fig. 2 FTIR and XRD characterization of MCC and MCC-MDI

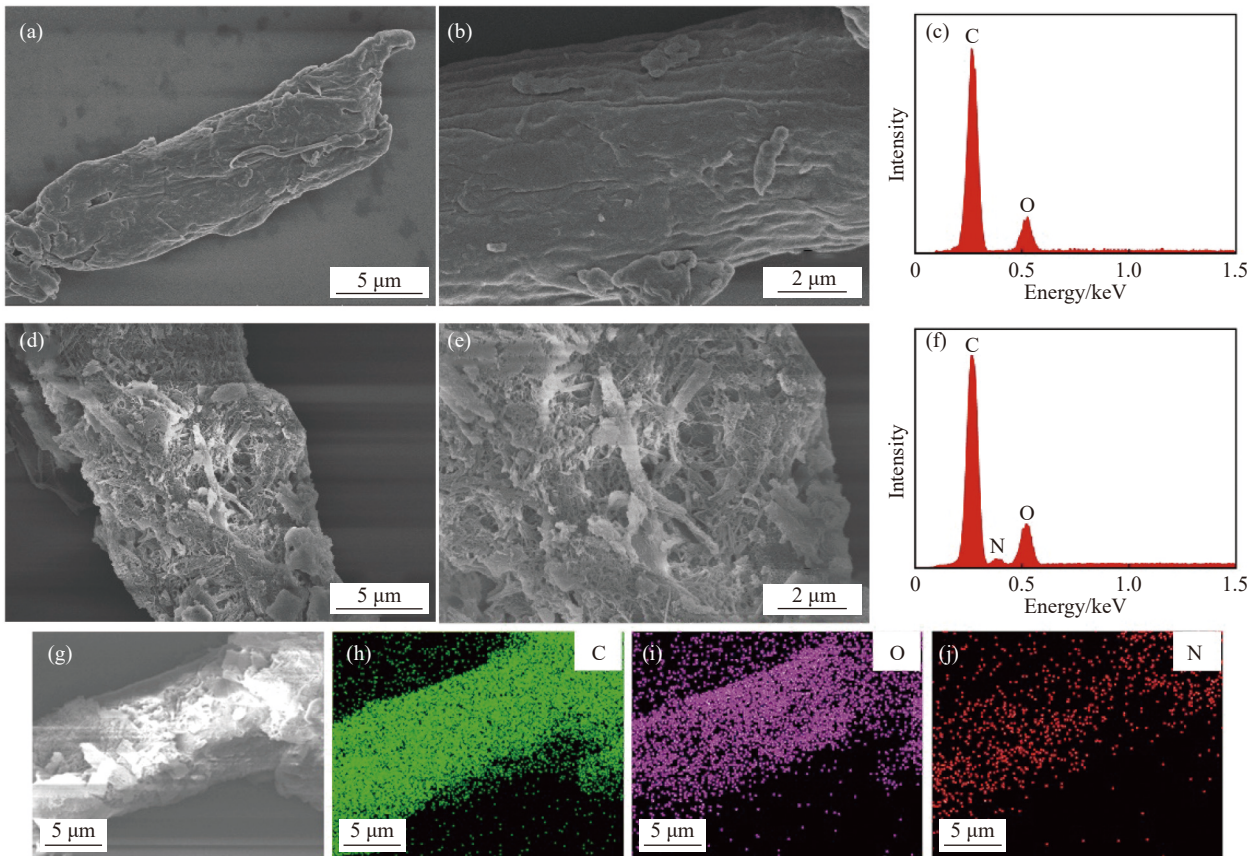


图3 MCC ((a), (b)) 和 MCC-MDI ((d), (e)) 的 SEM 图像; MCC (c) 和 MCC-MDI (f) 的 EDS 图谱; ((g)-(j)) MCC-MDI 的元素 Mapping 图像

Fig. 3 SEM micrographs of MCC ((a), (b)) and MCC-MDI ((d), (e)); EDS images of MCC (c) and MCC-MDI (f);

((g)-(j)) Elemental Mapping images of MCC-MDI

MDI 表面较为粗糙, 可以明显地观察到有一层物质包裹在纤维素表面。MCC-MDI 的 EDS 结果除了 C、O 元素外, 还多了 N 元素, 元素 Mapping 显示 MCC-MDI 表面均匀分散有 C、O、N 元素, 这表明纤维素表面已成功接枝上 MDI。

2.2 改性纤维素及润滑脂的热重分析

图 4 为 MDI、MCC、MCC-MDI 以及润滑脂在

氮气氛围下的热分解图, 相关数据列于表 1。可以看到, 相较于 MDI 和 MCC, MCC-MDI 的初始分解温度 $T_{5\%}$ (质量损失为 5wt% 时的温度) 和残炭率 Y_c 均显著提升。MCC-MDI 的初始分解温度由 MDI 的 169.0℃ 和 MCC 的 271.2℃ 提高到了 290.1℃, 在 800℃ 下的残炭率由 MDI 的 1.8% 和 MCC 的 4.3% 提升至 14.3%。这可能是由于 MDI 和 MCC 发挥了

协同作用, MDI 分解后在 MCC 表面形成致密残炭, 延缓了内部的 MCC 进一步降解挥发, 导致 MCC-MDI 的热稳定性得到提升。而且与 MDI 和 MCC 的热降解行为不同, MCC-MDI 出现了两个

最大热降解峰, 分别为 347.7°C 和 373.0°C。第一个热降解峰是由于 MCC-MDI 上氨基甲酸酯键的断裂引起的, 第二个热降解峰对应于纤维素链本身的降解^[12]。

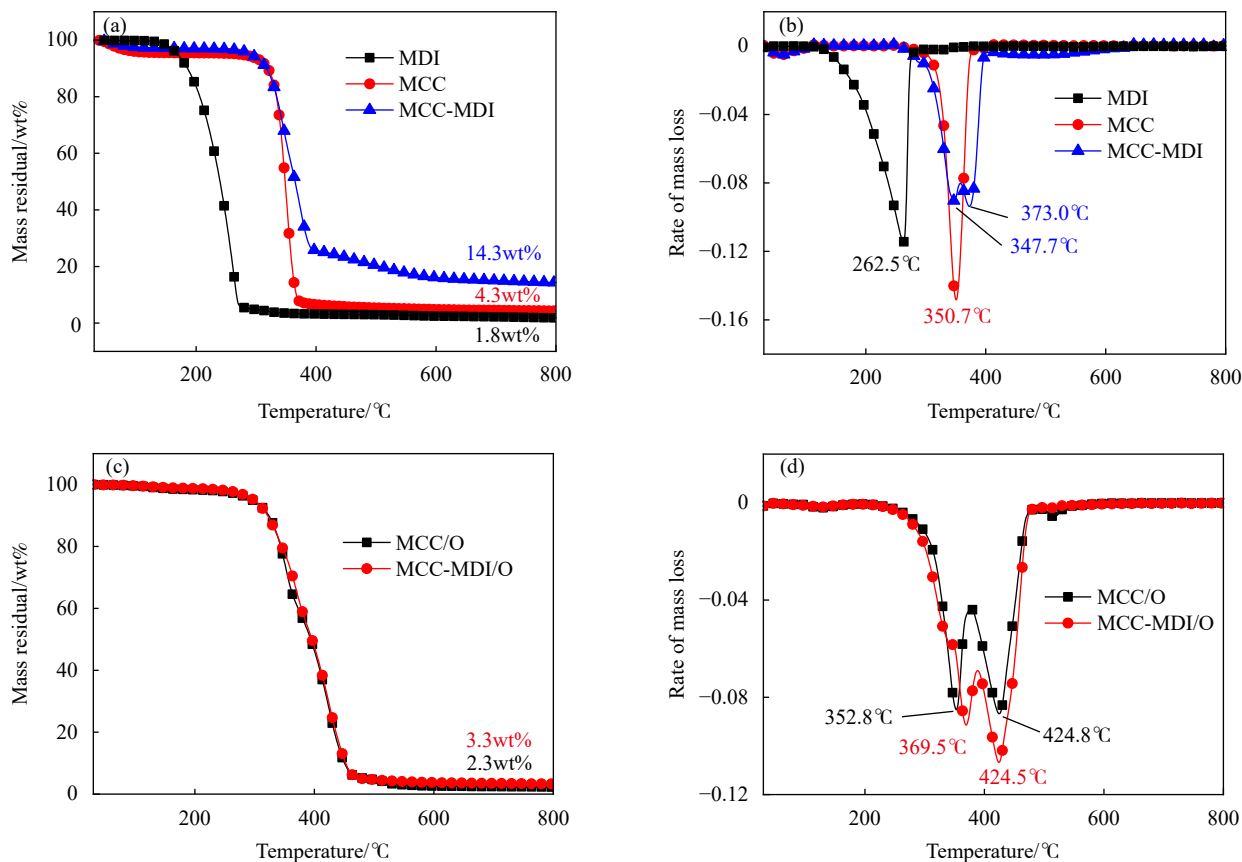


图4 MDI、MCC、MCC-MDI ((a), (b)) 以及润滑脂 ((c), (d)) 的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 4 TG and DTG curves of MDI, MCC, MCC-MDI ((a), (b)) and lubricating grease ((c), (d))

表1 MDI、MCC、MCC-MDI 以及润滑脂的 TGA 数据

Table 1 TGA characteristic parameters for the MDI, MCC, MCC-MDI and lubricating grease

Samples	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	$Y_c/\%$
MDI	169.0	262.5	1.8
MCC	271.2	350.7	4.3
MCC-MDI	290.1	347.7/373.0	14.3
MCC/O	296.1	352.8/424.8	2.3
MCC-MDI/O	298.7	369.5/424.5	3.3

Notes: $T_{5\%}$ —Onset degradation temperature; T_{max} —Maximum decomposition; Y_c —Char yield at 800°C.

将 MCC 和 MCC-MDI 分别分散于基础油中制备了润滑脂 MCC/O 和 MCC-MDI/O。从图 4(c) 和 4(d) 可以看出, MCC/O 和 MCC-MDI/O 显示出了相似的热降解行为, 初始分解温度和最大降解速率温度十分接近。这是由于润滑脂配方中主要含量为基础油, 基础油的热降解行为占据了主导, 导致稠化剂对润滑脂降解行为的影响不明显。

2.3 润滑脂的流变性能

由于 MCC 经过异氰酸酯化改性后, 其对基础油的增稠能力大大提升。从所制备的润滑 MCC/O 呈现为较为稀薄的状态, 流动性较强, 而 MCC-MDI/O 则呈现出半固体状态。为了深入研究二者在承受剪切时流变行为的变化, 对其进行了一系列的流变学测试。

2.3.1 粘剪切分析

图 5 为控制剪切速率模式下，润滑脂表观黏度 (η) 和剪切应力 (τ) 随剪切速率 ($\dot{\gamma}$) 扫描的变化图。可以发现，MCC/O 和 MCC-MDI/O 显示出了相似的规律，即润滑脂的表观黏度随着剪切速率的增加而降低，剪切应力随着剪切速率的增加而增加，呈现非牛顿流体剪切特征。而且，在低剪切速率下表观黏度的下降趋势更为明显，当剪切速率较高时，表观黏度趋势稳定，如图 5(a) 所示。这是由于高剪切速率下，纤维素趋于定向排列，黏度也随之趋于定值，剪切变稀效应变弱^[14]。在整个剪切速率扫描过程中，MCC-MDI/O 的表观黏度和剪切应力值是始终高于 MCC/O 的，这表明 MCC-MDI 与基础油的相溶性更好，润滑脂的结构强度更大，能够承受更高的剪切速率。

2.3.2 触变性能分析

润滑脂在受到剪切作用时，其内部的微结构会遭到破坏，导致黏度下降。而撤去剪切作用后，其结构又会慢慢恢复，黏度逐渐上升，这种性能称为润滑脂的触变性。不同的润滑脂在结构恢复过程中表现出不同的恢复速度和程度，通常可用触变环的面积来反映润滑脂结构恢复的快慢^[15-16]。触变环是剪切速率按先增大后减小的规律变化时，对应剪切应力所围成的封闭环。触变环的面积越大，表明破坏润滑脂内部微结构所需的能量也越大，反之亦然。从图 6 可以看到，MCC/O 的触变环面积为 $1\ 608\ \text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ ，而 MCC-MDI/O 的触变环面积达到了 $9\ 508\ \text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ ，这表明纤维素经过异氰酸酯化改性后，所制备的润滑脂结构稳定性得到了大大提升。

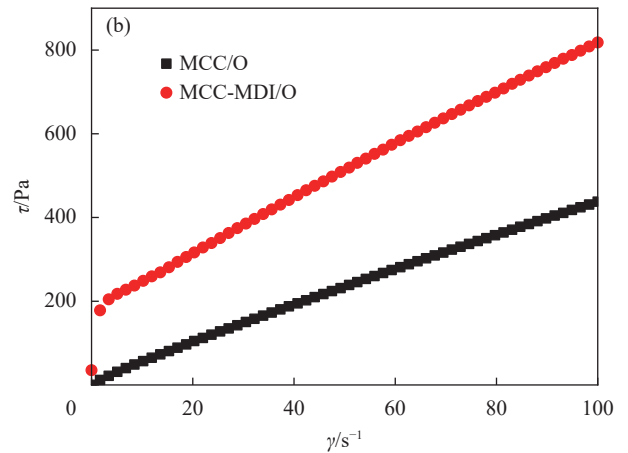
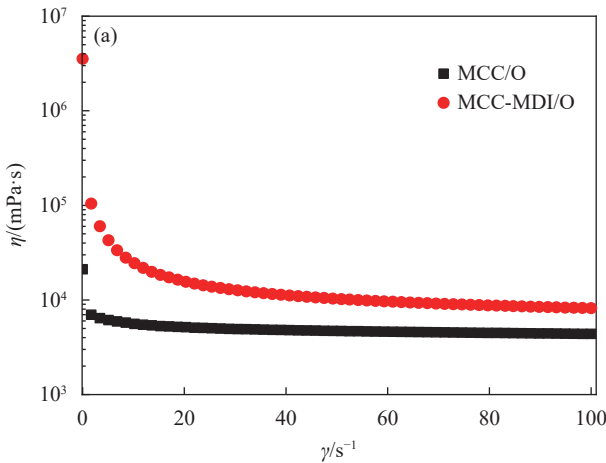


图 5 MCC/O 和 MCC-MDI/O 的表观黏度 (η) (a) 和剪切应力 (τ) (b) 随剪切速率 ($\dot{\gamma}$) 的扫描图

Fig. 5 Apparent viscosity (η) (a) and shear stress (τ) (b) of MCC/O and MCC-MDI/O with the shear rate ($\dot{\gamma}$) sweep

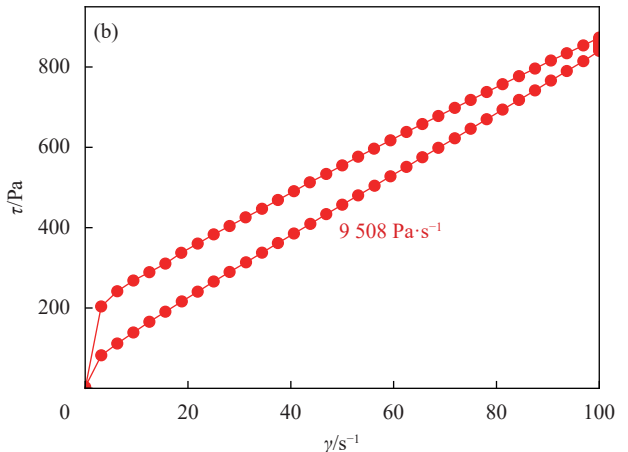
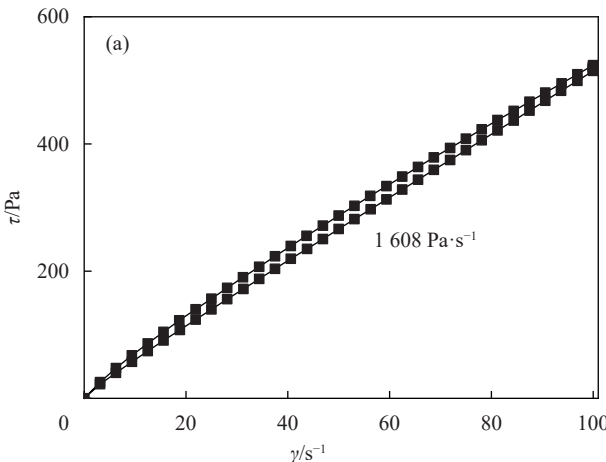


图 6 MCC/O (a) 和 MCC-MDI/O (b) 的触变测试

Fig. 6 Thixotropic test of MCC/O (a) and MCC-MDI/O (b)

2.3.3 粘弹性分析

图7为MCC/O和MCC-MDI/O在振荡剪切模式下储能模量(G')和损耗模量(G'')随扫描应变的变化规律。从图中可以看出,在应变值较小时,储能模量和损耗模量处于一个稳定的值。当应变超过某一值时(A点),储能模量开始下降,而损耗模量开始上升,两者趋相交。此时的A点称为润滑脂线性粘弹区与非线性粘弹区的临界点,对应的应变为临界应变^[17]。在线性粘弹区内,应力与应变值成正比,超过该临界值,润滑脂的结构

开始遭到破坏^[18]。储能模量与损耗模量相较于B点,该点称为润滑脂流动点。超过该值,损耗模量将开始大于储能模量,即润滑脂黏性流动所消耗的能量大于弹性形变所存储的能量,润滑脂开始流动^[19]。可以发现,MCC-MDI/O的临界点和流动点均大于MCC/O,这表明MCC-MDI/O更够承受更大的应变才能由固态转变为流动态,润滑脂的结构强度更高。这是由于相比于未改性的MCC,MCC-MDI与基础油之间的结合力更好,导致润滑脂结构更为稳定。

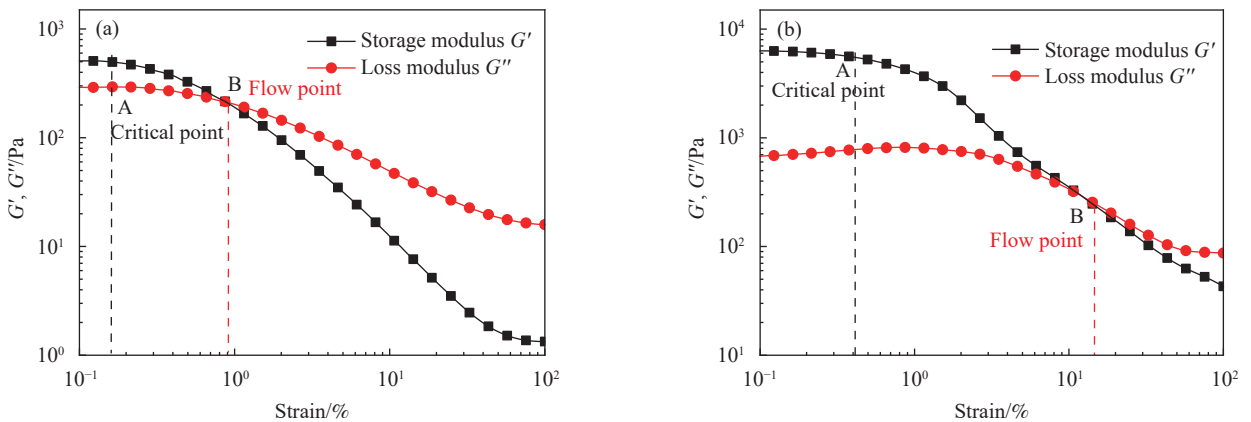


图7 MCC/O (a) 和 MCC-MDI/O (b) 的应变扫描

Fig. 7 Strain sweep of MCC/O (a) and MCC-MDI/O (b)

2.3.4 频率扫描分析

为了进一步评估润滑脂的内部结构,在线性粘弹区范围内,采用小幅振荡剪切模式测试润滑脂储能模量和损耗模量随角频率 ω 的变化关系。从图8可以看到,MCC/O与MCC-MDI/O的模量随 ω 的变化存在明显的差异。在频率 ω 逐渐增大的过程中,MCC-MDI/O的储能模量始终高于

MCC/O的储能模量,这表明MCC-MDI/O的结构强度高于MCC/O。并且,MCC-MDI/O的储能模量始终高于损耗模量,而MCC/O的储能模量始终低于损耗模量,这表明在测试过程中,MCC-MDI/O弹性形变大于黏性形变,而MCC/O则是黏性形变大于弹性形变。另外,损耗因子 $\tan\delta$ 可以用来描述润滑脂的相对弹性,其值为损耗模量

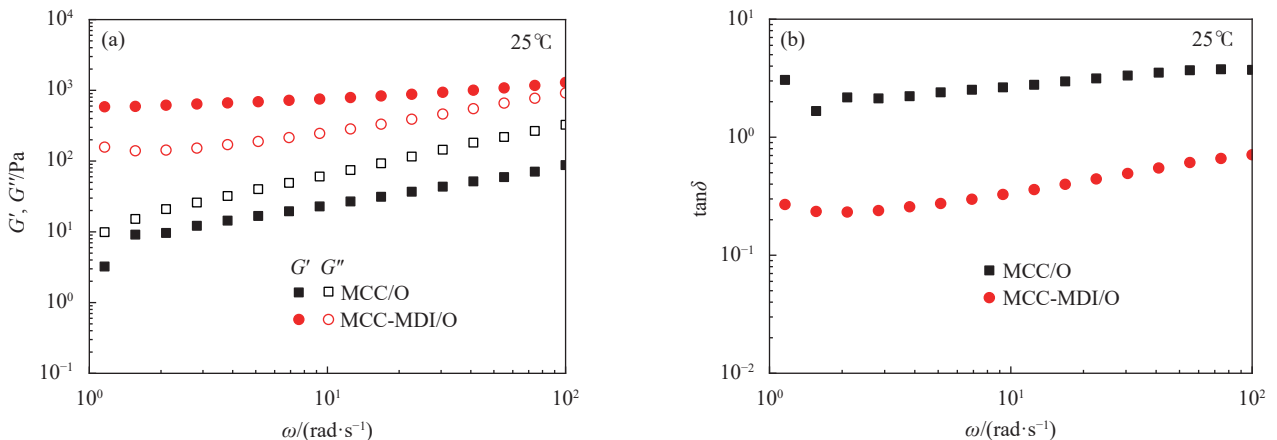


图8 MCC/O和MCC-MDI/O的储能模量(G')、损耗模量(G'') (a) 以及损耗因子 $\tan\delta$ (b) 随角频率 ω 的变化规律

Fig. 8 Frequency dependence of storage modulus (G'), loss modulus (G'') (a) and loss tangent $\tan\delta$ (b) for MCC/O and MCC-MDI/O

与储能模量之比^[20]。可以看到, MCC-MDI/O 的损耗因子始终大于 MCC/O, 这说明 MCC-MDI/O 的相对弹性更大, 即润滑脂的结构强度更高。

图 9 为润滑脂在宽温度范围内粘弹性模量以及损耗因子随角频率 ω 的变化规律。可以发现, 润滑脂的流变特性存在临界温度。在 0~50℃ 范围内, MCC/O 和 MCC-MDI/O 的线性粘弹性函数随着温度的升高而降低; 而在 50~100℃ 范围内, 线

性粘弹性函数随着温度的升高而升高。这可能是由于纤维素与基础油的溶胶-凝胶转变导致的, 而这种转变发生在 50℃ 左右^[21]。而在整个温度范围内, 两种润滑脂的损耗因子随着温度的升高持续下降, 表明润滑脂的相对弹性降低, 黏性流动趋势增加。这是由于温度升高, 分子的运动加剧, 使得纤维素之间的内摩擦减小, 相对弹性也随之降低。

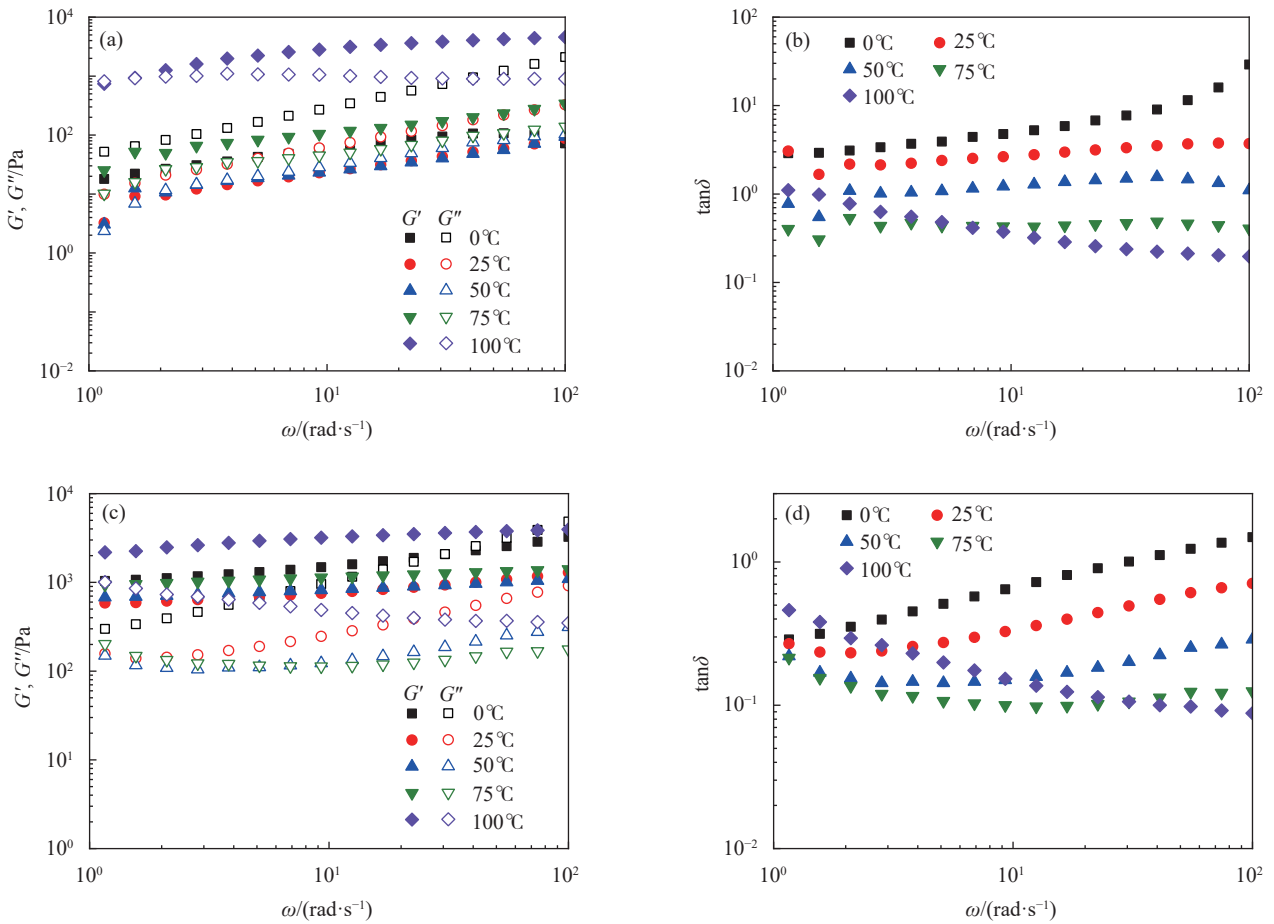


图 9 MCC/O ((a), (b)) 和 MCC-MDI/O ((c), (d)) 在不同温度下的 G' 、 G'' 以及 $\tan\delta$ 随 ω 的变化规律

Fig. 9 Frequency dependence of G' , G'' and $\tan\delta$ for MCC/O ((a), (b)) and MCC-MDI/O ((c), (d)) at different temperatures

2.4 润滑脂的低温性能

低温转矩特性是润滑脂低温性能的重要指标, 通过润滑脂在低温下的启动与运转转矩大小来考察脂的低温性能。转矩大的润滑脂低温性能不好, 在设备运行时消耗的动力大, 甚至在低温下不能启动, 烧毁电机设备。MCC-MDI/O 在 -20℃ 下启动转矩和运转转矩分别为 668 和 95 mN·m。行业内一般认为润滑脂的启动转矩和运行转矩分别小于 1 000 和 100 即可在该温度下正常运行。实验结果

表明 MCC-MDI/O 具有较好的低温性能, 可在 -20℃ 下正常工作。

2.5 润滑脂的摩擦学性能

采用四球摩擦试验机研究了 MCC/O 和 MCC-MDI/O 的摩擦学特性, 相关数据列于表 2^[22-32]。相比于 MCC/O, MCC-MDI/O 的摩擦系数和摩擦力平均值有所提高, 这可能是由于 MCC-MDI/O 的稠度较大, 润滑过程中的分油较 MCC/O 少, 导致摩擦系数和摩擦力升高。但是磨斑直径有所下

降,图10为典型的磨斑光学照片。可以看到, MCC/O

的磨损形貌边缘有一定的锯齿状, 相对应得到的磨斑面积也较小。

表2 MCC/O、MCC-MDI/O 以及 MCC-MDI-十八胺 (ODA)/O 的摩擦学性能表

Table 2 Friction performance of MCC/O, MCC-MDI/O and MCC-MDI-octadecylamine (ODA)/O

Sample	Friction coefficient	Friction force/N	Wear scar diameter/mm
MCC/O	0.077	3.783	0.873±0.075
MCC-MDI/O	0.113	5.542	0.820±0.062
MCC-MDI-ODA/O	0.085	4.169	0.455±0.037

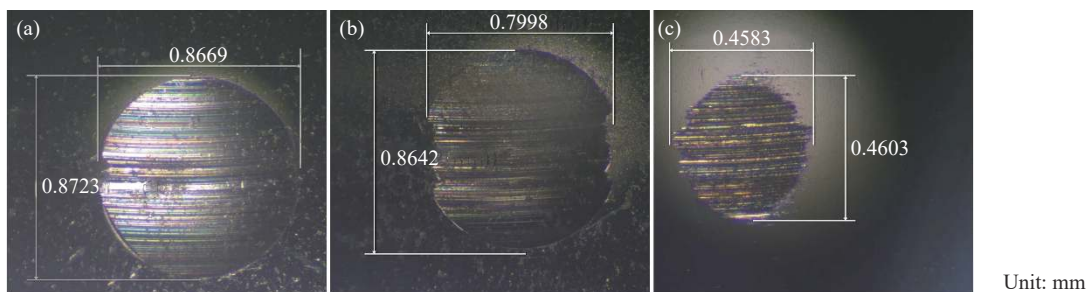


图10 MCC/O (a)、MCC-MDI/O (b) 以及 MCC-MDI-ODA/O (c) 润滑过的钢球磨斑照片

Fig. 10 Photos of wear spots on steel balls lubricated with MCC/O (a), MCC-MDI/O (b) and MCC-MDI-ODA/O (c)

由于经改性后的纤维素表面含有异氰酸酯基, 这导致所制备的润滑脂在实际使用过程中会对铁、钢、锌等金属产生腐蚀性。因此, 从实用性角度出发, 可在润滑脂体系中加入胺类物质将多余的异氰酸酯基反应。如图11所示, 在逐量加入十八胺 (ODA) 后, 润滑脂在 2267 cm^{-1} 处的异氰酸酯特征峰逐渐减弱, 表明加入的胺与纤维素表面的异氰酸酯基发生了加成反应。并且, 十八胺与异氰酸酯反应产生的聚氨酯交联网络可以进一步提高润滑脂的稠度, 如图12所示。交联网络的形成

使得润滑脂在工作过程中基础油的漏失量降低, 提高了摩擦学性能, 摩擦系数和磨斑直径明显减小, 如表2所示。与文献中其他生物质基润滑脂的摩擦学性能相比, 异氰酸酯化纤维素基润滑脂处于领先地位(表3)。这表明, 异氰酸酯化纤维素作为润滑脂的环保型稠化剂具有一定的实际应用前景, 这对我国“双碳”战略的践行具有推动作用。

3 结论

通过对天然的微晶纤维素进行异氰酸酯化改性制备了新型的纤维素基润滑脂。接着, 对纤维

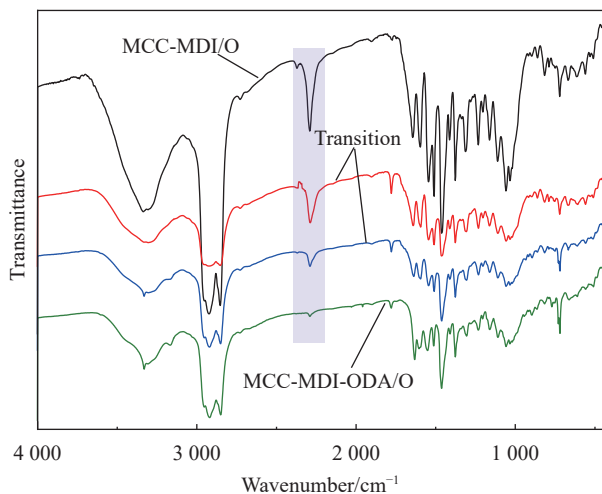


图11 MCC-MDI/O 在逐量加入 ODA 后的红外图

Fig. 11 FTIR characterization of MCC-MDI/O after gradually adding ODA

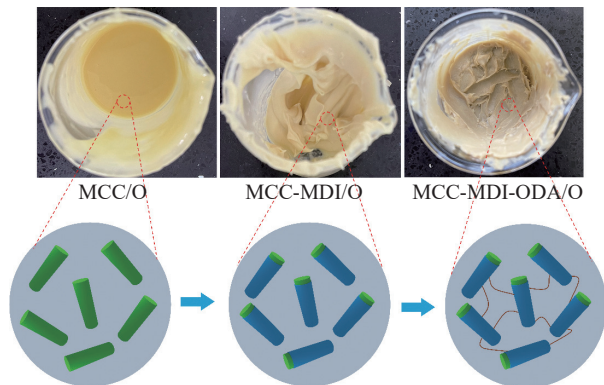


图12 MCC/O、MCC-MDI/O 以及 MCC-MDI-ODA/O 的外观以及内部结构示意图

Fig. 12 Appearance and internal structure diagram of MCC/O, MCC-MDI/O and MCC-MDI-ODA/O

表 3 与其他生物质基润滑脂的摩擦学性能对比

Table 3 Comparison of friction performance with other bio-based lubricants

Thickener type	Friction coefficient	Ref.
Montmorillonite/cellulose	0.095	[22]
Cellulose pulp	0.086	[23]
Ethylcellulose nanofibrous	0.075	[24]
Barley straws	0.092	[25]
Wheat straws	0.095	[25]
Epoxidized lignocellulosic	0.12	[26]
Eucalyptus lignin/cellulose acetate	0.092	[27]
Poplar lignin/cellulose acetate	0.076	[27]
Olive lignin/cellulose acetate	0.070	[27]
Kraft lignin/cellulose acetate	0.067	[28]
Kraft lignin/ethylcellulose	0.088	[29]
Alkylated lignin	0.097	[30]
NCO-functionalized lignin	0.083-0.089	[31]
Acylated chitosan	0.12	[32]
MCC-MDI	0.085	This work

Note: NCO—Isocyanate group.

素的改性效果、润滑脂的流变特性以及摩擦学性能进行了研究。结果如下：

(1) FTIR、XRD 以及 SEM 表征证实了纤维素表面已成功接枝上一层异氰酸酯。TG 测试表明改性后的纤维素热稳定性得到了极大提升，800℃ 下的残炭率由纯纤维素的 4.3% 提升至 14.3%；

(2) 改性纤维素对基础油的增稠能力得到了极大提升，抗剪切能力和结构稳定性较纯纤维素基润滑脂得到了显著提高，临界点和流动点显著增加。在临界温度范围内，润滑脂的线性粘弹性函数随温度升高而下降；高于临界温度，线性粘弹性函数随温度升高而升高；

(3) 改性纤维素基润滑脂的减摩性能有待提高，其摩擦系数和摩擦力较纯纤维素基润滑脂有所上升；抗磨性较纯纤维素基润滑脂有所改进，磨斑直径从 0.873 mm 下降到了 0.820 mm。

参考文献：

[1] 楼高波, 张恒, 饶青青, 等. 生物基阻燃剂在环氧树脂中的应用研究进展 [J]. 林业工程学报, 2023, 8(5): 13-26.
LOU Gaobo, ZHANG Heng, RAO Qingqing, et al. Recent advances of application of bio-based flame retardant in epoxy resin [J]. Journal of Forestry Engineering, 2023, 8(5): 13-26(in Chinese).

[2] LOU G B, MA Z, DAO J, et al. Fully biobased surface-functionalized microcrystalline cellulose via green self-assembly toward fire-retardant, strong, and tough epoxy biocomposites [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(40): 13595-13605.

[3] LOU G B, PEI G, WU Y T, et al. Combustion conversion of wood to N, O co-doped 2D carbon nanosheets for zinc-ion hybrid supercapacitors [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 413: 127502.

[4] WU Z P, THORESEN P P, MATSAKAS L, et al. Facile synthesis of lignin-castor oil-based oleogels as green lubricating greases with excellent lubricating and antioxidant properties [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(34): 12552-12561.

[5] SANCHEZ R, ALONSO G, VALENCIA C, et al. Rheological and TGA study of acylated chitosan gel-like dispersions in castor oil: Influence of acyl substituent and acylation protocol [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2015, 100: 170-178.

[6] YI T, ZHAO H Y, MO Q, et al. From cellulose to cellulose nanofibrils—A comprehensive review of the preparation and modification of cellulose nanofibrils [J]. Materials, 2020, 13(22): 5062.

[7] NECHYPORCHUK O, BELGACEM M N, BRAS J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances [J]. Industrial Crops and Products, 2016, 93: 2-25.

[8] 石油化工科学研究院. 滚珠轴承润滑脂低温转矩测定法: SH/T 0338—92 [S]. 北京: 中国石油化工总公司, 1992. Petrochemical Engineering Research Institute. Measurement of low temperature torque of ball bearing grease: SH/T 0338—92 [S]. Beijing: China Petrochemical Corporation, 1992(in Chinese).

[9] KE W T, CHIU H L, LIAO Y C. Multifunctionalized cellulose nanofiber for water-repellent and wash-sustainable coatings on fabrics [J]. Langmuir, 2020, 36(28): 8144-8151.

[10] OBERLINTNER A, LIKOZAR B, NOVAK U. Hydrophobic functionalization reactions of structured cellulose nanomaterials: Mechanisms, kinetics and in silico multi-scale models [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 259: 117742.

[11] SOUZA G D, BELGACEM M N, GANDINI A, et al. Synthesis and characterization of nanofibrillated cellulose films modified with blocked isocyanates in aqueous media and their barrier properties to water vapor and oxygen [J]. Carbohydrate Polymer Technologies and Applications, 2022, 4: 100249.

[12] GALLEGO R, ARTEAGA J F, VALENCIA C, et al. Chemical modification of methyl cellulose with HMDI to modulate the thickening properties in castor oil [J]. Cellulose, 2013, 20(1): 495-507.

[13] XING L D, HU C S, ZHANG W W, et al. Transition of cellulose supramolecular structure during concentrated acid treatment and its implication for cellulose nanocrystal yield [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 229: 115539.

[14] WANG Y, ZHANG P, LIN J, et al. Rheological and tribological

- properties of lithium grease and polyurea grease with different consistencies[J]. *Coatings*, 2022, 12(4): 527.
- [15] DAI W T, ZUO J H, LIU D H, et al. Tribological properties and seasonal freezing damage evolution of rotating spherical hinge self-lubricating coating[J]. *Applied Sciences*, 2022, 12(16): 8329.
- [16] REN G L, ZHOU C J, WANG S Y, et al. Improving the rheological and tribological properties of lithium complex grease via complexing agent[J]. *Tribology International*, 2022, 175: 107826.
- [17] LI Y, ZHOU W D, XUE W A, et al. The enhancement of overall performance of lubricating grease by adding layered double hydroxides[J]. *Lubricants*, 2023, 11(6): 260.
- [18] ZAKANI B, ANSARI M, GRECOV D. Dynamic rheological properties of a fumed silica grease[J]. *Rheologica Acta*, 2018, 57(1): 83-94.
- [19] BARTOLOME M, GONCALVES D, TUERO A G, et al. Greases additised with phosphonium-based ionic liquids—Part I: Rheology, lubricant film thickness and Stribeck curves[J]. *Tribology International*, 2021, 156: 106851.
- [20] GALLEGO R, ARTEAGA J F, VALENCIA C, et al. Thickening properties of several NCO-functionalized cellulose derivatives in castor oil[J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 134: 260-268.
- [21] SANCHEZ R, FRANCO J M, DELGADO M A, et al. Rheological and mechanical properties of oleogels based on castor oil and cellulosic derivatives potentially applicable as bio-lubricating greases: Influence of cellulosic derivatives concentration ratio[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2011, 17(4): 705-711.
- [22] GORBACHEVA S N, YARMUSH Y M, ILYIN S O. Rheology and tribology of ester-based greases with microcrystalline cellulose and organomodified montmorillonite[J]. *Tribology International*, 2020, 148: 106318.
- [23] MARTIN-ALFONSO J E, LOPEZ-BELTRAN F, VALENCIA C, et al. Effect of an alkali treatment on the development of cellulose pulp-based gel-like dispersions in vegetable oil for use as lubricants[J]. *Tribology International*, 2018, 123: 329-336.
- [24] BORREGO M, MARTIN-ALFONSO J E, VALENCIA C, et al. Developing electrospun ethylcellulose nanofibrous webs: An alternative approach for structuring castor oil[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(10): 7217-7227.
- [25] BORRERO-LOPEZ A M, BLANQUEZ A, VALENCIA C, et al. Influence of solid-state fermentation with *Streptomyces* on the ability of wheat and barley straws to thicken castor oil for lubricating purposes[J]. *Industrial Crops and Products*, 2019, 140: 111625.
- [26] CORTES-TRIVINO E, VALENCIA C, DELGADO M A, et al. Thermo-rheological and tribological properties of novel bio-lubricating greases thickened with epoxidized lignocellulosic materials[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 80: 626-632.
- [27] RUBIO-VALLE J F, VALENCIA C, SANCHEZ M, et al. Oil structuring properties of electrospun kraft lignin/cellulose acetate nanofibers for lubricating applications: Influence of lignin source and lignin/cellulose acetate ratio[J]. *Cellulose*, 2023, 30(3): 1553-1566.
- [28] RUBIO-VALLE J F, SANCHEZ M C, VALENCIA C, et al. Production of lignin/cellulose acetate fiber-bead structures by electrospinning and exploration of their potential as green structuring agents for vegetable lubricating oils[J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 188: 115579.
- [29] BORREGO M, MARTIN-ALFONSO J E, VALENCIA C, et al. Impact of the morphology of electrospun lignin/ethylcellulose nanostructures on their capacity to thicken castor oil[J]. *Polymers*, 2022, 14(21): 4741.
- [30] WU Z, THORESEN P P, MATSAKAS L, et al. Facile synthesis of lignin-castor oil-based oleogels as green lubricating greases with excellent lubricating and antioxidation properties[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(34): 12552-12561.
- [31] BORRERO-LOPEZ A M, SANTIAGO-MEDINA F J, VALENCIA C, et al. Valorization of kraft lignin as thickener in castor oil for lubricant applications[J]. *Journal of Renewable Materials*, 2018, 6(4): 347-361.
- [32] SANCHEZ R, STRINGARI G B, FRANCO J M, et al. Use of chitin, chitosan and acylated derivatives as thickener agents of vegetable oils for bio-lubricant applications[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 85(3): 705-714.