

# 液体苯三唑胺盐的合成及应用

王颖<sup>1</sup>, 闫锋<sup>1\*</sup>, 邵立久<sup>2</sup>, 冉艳<sup>2</sup>

(1. 辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁抚顺 113001;

2. 中国石油天然气股份有限公司抚顺石化分公司石油二厂, 辽宁抚顺 113001)

**摘要:**以油胺、多聚甲醛、苯三唑为原料,通过 Mannich 反应合成出液体苯三唑胺盐。通过铜片腐蚀和四球试验等方法考察了液体苯三唑胺盐作为添加剂的防锈防腐性能、抗磨减磨性和低温油溶性。结果表明,该方法合成的液体苯三唑胺盐的收率可达到 93.57%,并且比固态苯三唑有更好的低温油溶性和抗腐蚀性能。液体苯三唑胺盐质量分数为 1% 时  $P_B$  值比基础油高 1 倍,该方法合成的液体苯三唑胺盐有很好的抗磨减磨性能。通过红外及 VPO 分子质量鉴定合成物的结构,表明合成的产品即为目标产物。合成过程中不用任何有机溶剂,合成条件温和、工艺简单,达到了绿色环保的要求。

**关键词:**苯三唑;多聚甲醛;添加剂;抗磨减磨性

中图分类号:TQ226.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)07-0097-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.07.021

## Synthesis and application of liquid benzotriazole amine salt

WANG Ying<sup>1</sup>, YAN Feng<sup>1\*</sup>, SHAO Li-jiu<sup>2</sup>, RAN Yan<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China; 2. The Second Refinery, PetroChina Fushun Petrochemical Company, Fushun 113001, China)

**Abstract:** Liquid benzotriazole amine salts are synthesized via Mannich reaction with benzotriazole, oleylamines and paraformaldehyde as raw materials. The salts' anti-wear property, anti-corrosion performance and oil solubility at low temperature are investigated by means of four-ball tester and copper strip corrosive test. The results show that the yield of liquid benzotriazole amine salts can reach 93.57% through this synthetic way. The gained salts have a better anti-corrosion performance and oil solubility at low temperature than solid benzotriazole amines. When the addition amount of the gained salts is 1%,  $P_B$  can double that of base oil. The structure of the synthesized product is identified by IR and VPO molecular weight, which indicates that the synthesized product is the target product. No organic solvents are needed in the synthesis process, and the reaction conditions are mild and the process is simple. The requirements of green environmental friendliness can be realized and the market prospects are promising.

**Key words:** benzotriazole; paraformaldehyde; additive; anti-wear properties

随着现代工业的迅速发展及人们对环境保护的重视,对润滑油的质量要求越来越高,要求使用无硫、无磷的润滑剂<sup>[1-3]</sup>。在应用方面要求其具有极强的极压抗磨性能,摩擦、磨损与润滑过程都发生在材料的表面与界面<sup>[4]</sup>。摩擦能够引起机械零件的失效,造成较大的经济损失<sup>[5]</sup>。为了减少摩擦和磨损,并且增加燃油经济性,往往在润滑油中添加相应的极压抗磨剂,以改善内燃机的磨损性能和燃料经济性<sup>[6]</sup>。油性剂能溶于润滑油中,在摩擦表面形成坚固的定向吸附膜,改善润滑油的摩擦性能,降低运动部件之间的摩擦和磨损<sup>[7-8]</sup>。国内外有很多专利及文献进行了关于含氮化合物及其衍生物的报道,特别是含氮杂环化合物是优秀的多官能团润滑油添加剂<sup>[9]</sup>。含氮杂环化合物不含硫和磷并且具有高的热稳定性和良好的抗氧化性能,可减少对环境

的污染。作为润滑油添加剂,含氮杂环化合物及其衍生物还具有很好的极压减磨抗磨性能,能够满足机械设备的实用要求<sup>[10]</sup>。

笔者利用苯三唑、多聚甲醛、油胺并通过 Mannich 反应合成了一种不含硫磷的液体苯三唑胺盐,具有很好的流动性和低温油溶性。合成过程及条件简单温和<sup>[11]</sup>,不需要额外溶剂。尤其选用多聚甲醛能够减少挥发,所合成的产品为环境友好型润滑油添加剂<sup>[12]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

#### 1.1.1 原料

酸性苯三唑、多聚甲醛、油胺,工业品,沈阳中大九盛润滑油有限公司生产。

收稿日期:2018-10-18;修回日期:2019-05-07

基金项目:国家科技重大专项课题任务(2016ZX05010-004-005)

作者简介:王颖(1993-),女,硕士研究生,研究方向为清洁燃料生产工艺,1594465063@qq.com;闫锋(1965-),男,硕士,副教授,研究方向为清洁燃料生产工艺及石油加工助剂与添加剂,通讯联系人,yfstar65@126.com。

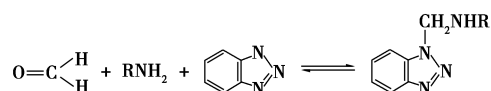
### 1.1.2 仪器

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限责任公司生产; WX-1 型无油真空泵, 临海市谭氏真空设备有限公司生产; Nicolet-iS 10 型傅里叶变换红外光谱仪, Thermoscientific 公司生产; VPO 分子质量测定; K-7000 型蒸汽压力渗透仪, 德国 KNAUER 公司生产; MRS-10P 型四球机, 济南益华摩擦学测试技术有限公司生产。

## 1.2 合成原理及过程

### 1.2.1 原理<sup>[13]</sup>

合成原理如下:



### 1.2.2 合成过程

将称量好的多聚甲醛和油胺加入三口烧瓶进行胺甲基化, 该反应是一个自发的放热反应, 等反应温度有所下降时, 打开加热装置同时将苯三唑加入, 反应 2.5 h, 温度控制在 70~100℃ 反应完全后, 用减压蒸馏装置将液态合成物中的水去除后得到液体苯三唑胺盐。该方法合成的产品收率可达到 93.57%。

## 1.3 测试与表征

利用 Nicolet-iS 10 傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱仪进行测定, 采用 ATR 附件, 分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>, 扫描范围为 525~4 000 cm<sup>-1</sup>, 扫描次数 32 次。

### 1.3.1 油溶性测定

考察了质量分数为 1% 的油性剂在 -10、-5、0、25、100℃ 时与基础油的相容性; 添加剂质量分数分别为 0.4%、0.6%、0.8%、1%、1.5%、2.0% 在 25℃ 时的溶解性。

### 1.3.2 铜片腐蚀的测定

按照 GB/T 5096—2017 中所述的方法评定油性剂的抗腐蚀性。用砂纸磨光铜片, 再用脱脂棉擦掉表面的铜屑, 然后用丙酮清洗干净, 将液体苯三唑胺盐以质量分数为 0.2% 添加到基础油中, 将铜片浸入, 120℃ 下浸渍 3 h。再用丙酮清洗干净观察其腐蚀级别。

### 1.3.3 极压性能的测定

根据 GB/T 12583—1998, 用 MRS-10P 型四球机检测不同添加剂质量分数对油品的最大无卡咬负荷  $P_B$  值的影响<sup>[14]</sup>。试验条件: 室温, 转速为 1 500 r/min, 载荷 392 N, 试验时间为 10 s, 所用基础油为 500 N 润滑基础油。

### 1.3.4 抗磨减磨性能的测定

用 MRS-10P 型四球机测定基础油以及添加不

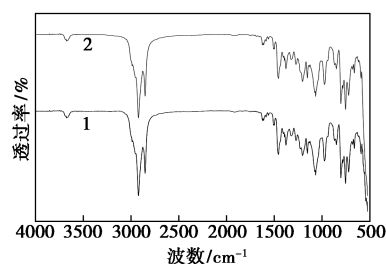
同质量分数液体苯三唑胺盐的基础油的磨斑直径, 用以考察抗磨减磨性能。添加剂质量分数分别为 0、0.5%、1%、1.5%、2.0%。试验条件: 室温, 转速为 1 200 r/min, 试验时间为 30 min, 载荷为 392 N, 所用基础油为 500 N 润滑基础油<sup>[15]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 产物结构及分子质量分析

#### 2.1.1 红外谱图分析

合成及市售液体苯三唑胺盐的红外谱图如图 1 所示。



1—合成液体苯三唑胺盐; 2—市售液体苯三唑胺盐

图 1 液体苯三唑胺盐红外谱图

从图 1 中可以看出, 2 921.46 cm<sup>-1</sup> 和 2 861 cm<sup>-1</sup> 有强而宽的伸缩振动吸收峰, 代表合成物中有 —CH<sub>2</sub> 存在, 720 cm<sup>-1</sup> 表示有 4 个或者更多的 —CH<sub>2</sub> 出现, 符合合成物的基本结构。1 377.51 cm<sup>-1</sup> 为典型的 —CH<sub>3</sub> 面内弯曲振动。1 695~1 540 cm<sup>-1</sup> 处为 C=C 伸缩振动峰, 970~960 cm<sup>-1</sup> 为 —CH 面外弯曲振动峰, 1 500.07 cm<sup>-1</sup> 为苯环的伸缩振动峰, 1 456.12 cm<sup>-1</sup> 为非极性偶氮 N=N 键伸缩振动的特征峰, 1 220~1 000 cm<sup>-1</sup> 是典型的脂肪族 —CN 对称伸缩振动峰<sup>[16]</sup>。1 650~1 550 cm<sup>-1</sup> 比较弱的峰为 —NH 面内弯曲振动峰, 表明有大量的胺盐生成。在 3 500 cm<sup>-1</sup> 处没有苯三唑 —NH 键的吸收峰, 证明合成产物中没有伯胺存在, 也就是说苯三唑参与反应生成了苯三唑胺盐<sup>[17]</sup>。所合成产品与市售的液体苯三唑胺盐有相同的红外谱图, 说明合成的产品与市售产品结构类似。

#### 2.1.2 分子质量测定

利用德国 KNAUER 公司生产的 K-7000 型 VPO 分子质量测定仪测定合成产品的相对分子质量。以甲苯为溶剂, 配制 6 g/kg 的待测溶液, 在 (60±2)℃ 条件下测得产品的数均分子质量为 396.71, 与理论值 398 接近, 可见所合成产物即为目标产品。

## 2.2 产物性能考察

### 2.2.1 油溶性

在 500 N 基础油中添加质量分数为 1.0% 的合成添加剂液体苯三唑胺盐,考察不同温度的油溶性,结果如表 1 所示。

表 1 不同温度的油溶性测定

| 温度/°C | 液体苯三唑胺盐 | 固体苯三唑胺盐  |
|-------|---------|----------|
| -10   | 微冻、透明   | 浑浊、有固体析出 |
| -5    | 絮状、透明   | 浑浊       |
| 0     | 均匀、透明   | 浑浊       |
| 25    | 均匀、透明   | 均匀、透明    |
| 100   | 光亮、透明   | 均匀、透明    |

由表 1 可以看出,在温度较高时,合成的产品呈现透明状态,而在低温的状态下虽然出现部分絮状物,但是仍然是透明状态。而固体苯三唑胺盐在 0°C 时已经出现浑浊,所以合成的液体苯三唑胺盐比固体苯三唑胺盐具有更好的低温油溶性。

在 500 N 基础油中分别添加质量分数为 0.4%~2.0% 的合成添加剂液体苯三唑胺盐和固体苯三唑胺盐,考察其 25°C 下的油溶性,结果如表 2 所示。

表 2 不同质量分数添加剂的油溶性测定

| w(添加剂)/% | 液体苯三唑胺盐 | 固体苯三唑胺盐 |
|----------|---------|---------|
| 0.4      | 光亮、透明   | 光亮、透明   |
| 0.6      | 光亮、透明   | 光亮、透明   |
| 0.8      | 均匀、透明   | 絮状      |
| 1.0      | 均匀、透明   | 沉淀      |
| 1.5      | 均匀、透明   | 沉淀      |
| 2.0      | 絮状、透明   | 沉淀      |

从表 2 中可以看出,与固体苯三唑胺盐相比,所合成的液态苯三唑胺盐与基础油的相溶性更好,添加剂质量分数达到 2% 时,液态苯三唑胺盐在基础油中有絮状物出现但仍呈透明状态。而固体苯三唑胺盐在添加剂质量分数  $\geq 0.8\%$  时出现絮状和沉淀。表明合成的液体苯三唑胺盐的油溶性好于固体苯三唑胺盐。

### 2.2.2 抗腐蚀性

在 500 N 基础油中分别添加质量分数为 0.2% 的合成添加剂的液体苯三唑胺盐和固体苯三唑胺盐,与基础油在 120°C、3 h 下考察铜片腐蚀情况,实验结果如表 3 所示。

表 3 腐蚀性试验结果

| 油性剂               | 液体<br>苯三唑胺盐 | 固体<br>苯三唑胺盐 | 基础油 |
|-------------------|-------------|-------------|-----|
| 铜片腐蚀(120°C,3 h)/级 | 1a          | 1b          | 2b  |

从表 3 中可以看出,合成的液体苯三唑胺盐加入到基础油中明显提高了润滑油的抗腐蚀性能,使腐蚀程度从 2b 降为 1a,几乎没有腐蚀性,与新磨的铜片颜色相近。在 120°C 相对高温条件下比固体苯三唑胺盐的抗腐蚀性(1b)好些。

### 2.2.3 极压性

在 500 N 基础油中分别添加不同质量分数的合成添加剂液体苯三唑胺盐,其对  $P_B$  值的影响如表 4 所示。

表 4 添加剂的质量分数对  $P_B$  值的影响

| w(添加剂)/% | 0.0 | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 2.0 |
|----------|-----|-----|-----|-----|-----|
| $P_B$ /N | 353 | 637 | 667 | 696 | 696 |

从表 4 可以看出,当添加剂质量分数为 1.0% 时, $P_B$  值为 667 N,差不多是基础油的 2 倍,当添加剂质量分数  $\geq 1.0\%$  时, $P_B$  的增加幅度减小。

市售含硫极压剂的考察结果如表 5 所示。

表 5 市售含硫抗磨剂质量分数对极压抗磨性能的影响

| 参数        | 基础油     | w(含硫极压抗磨剂)/% |     |     |         | 实验方法        |
|-----------|---------|--------------|-----|-----|---------|-------------|
|           |         | 0.5          | 1.0 | 1.5 | 2.0     |             |
| $P_B$ /N  | 353     | 510          | 510 | 559 | 588     | NB/SH/T0847 |
| $P_D$ /N  | 618     | 618          | 618 | 618 | 618     | NB/SH/T0847 |
| 摩擦系数      | 0.07553 | —            | —   | —   | 0.07969 | SH/T0762    |
| 磨斑直径 D/mm | 0.56    | —            | —   | —   | 0.60    | NB/SH/T0847 |

由表 5 可以看出,加入市售含硫极压抗磨剂质量分数为 1% 时  $P_B$  值提高了 44%,与表 4 对比可知,加入所合成的液体苯三唑胺盐 1% 时  $P_B$  值提高了 89%。由表 5 还可以看出,含硫添加剂的质量分数对提高  $P_D$  值无作用,极压性能差。且加入市售含硫极压抗磨剂质量分数为 2% 时,摩擦系数和磨斑直径反而比基础油增大,这是由于加入添加剂较多时,分子间的相互竞争所引起的。

通过对比表 4 和表 5 可以看出,合成的液体苯三唑胺盐极压抗磨性明显优于市售的含硫添加剂,且传统含硫添加剂对环境的污染严重,是逐渐被淘汰的产品。

### 2.2.4 抗磨性

500 N 基础油和添加 1% 液体苯三唑胺盐的磨斑直径的显微电镜图分别如图 2、图 3 所示。

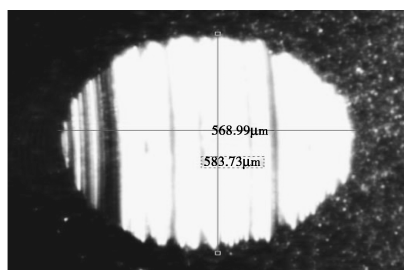


图 2 500 N 基础油磨斑直径

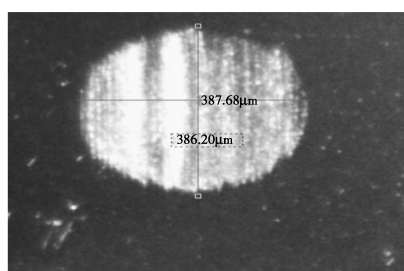


图 3 1% 液体苯三唑胺盐磨斑直径

从图 2、图 3 可以看出,加有 1.0% 添加剂的钢球磨斑表面比基础油润滑的磨斑光滑,磨斑直径减小了 32.85%,同时磨痕和犁沟较浅,说明添加剂能够有效地改善基础油的抗磨性能<sup>[18]</sup>。

添加剂的质量分数对磨斑直径的影响如图 4 所示。

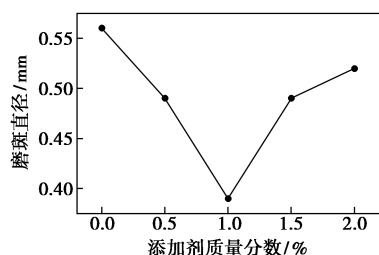


图 4 添加剂的质量分数对磨斑直径的影响

由图 4 中可以看出,当添加剂质量分数为 1% 时,磨斑直径最小为 0.39 mm,继续增加添加剂质量分数,磨斑直径呈现增大的趋势,这是因为随着摩擦的进行,温度升高,分子内和分子间的运动越来越剧烈,过高的添加剂增加了分子间的摩擦,从而破坏了保护膜,减少了添加剂的减磨作用<sup>[19]</sup>。虽然继续增加时磨斑直径增大,但是仍然比基础油的磨斑直径要低,说明合成的添加剂对摩擦有很大的改善。

添加剂的质量分数对摩擦系数的影响如图 5 所示。

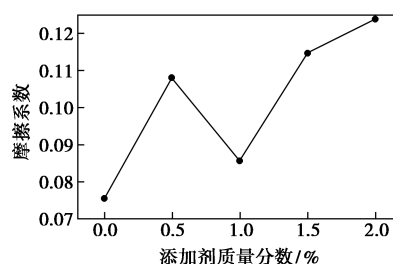


图 5 添加剂的质量分数对摩擦系数的影响

由图 5 可以看出,随着添加剂质量分数的增加,摩擦系数先增加后降低,添加剂质量分数为 1% 时摩擦系数最小,但是仍然比基础油高,说明在这种情况下添加剂的加入对基础油的摩擦系数没有产生减磨性能的影响。原因是添加剂的加入量过多时,添加剂的分子和基础油分子相互竞争,对吸附产生了一定的影响,继而影响了表面保护膜的效果<sup>[20]</sup>。

## 3 结论

(1) 采用 Mannich 反应在简单、温和不需要其他有机溶剂的工艺条件下合成液体苯三唑胺盐,产品收率达到 93.57%。通过红外及 VPO 分子质量表征表明,合成物即为目标产物。合成路线绿色环保。

(2) 添加剂的质量分数为 1.5% 时,  $P_B$  达到 696 N,比基础油高出 1 倍。添加剂质量分数 1% 时磨斑直径最小,说明合成的液体苯三唑胺盐有很好的抗磨性能,质量分数为 1% 时摩擦系数最小,为 0.085 7,基础油为 0.075 5,说明该状况下液体苯三唑胺盐的加入对基础油没有减磨性能的影响。

(3) 合成的液体产品与市售的固体产品相比油溶性好、低温溶解性好,铜片腐蚀实验表明,抗腐蚀性略优。

## 参考文献

- [1] 刘文君,徐延齐,姜立军.国内外润滑油添加剂市场概况及发展[J].齐鲁石油化工,2004,32(2):112-114.
- [2] Spikes H. Low- and zero-sulphated ash, phosphorus and sulphur anti-wear additives for engine oils[J]. Lubrication Science, 2008, 20(2):103-136.
- [3] 刘仁德,陶德华.一种新型的含稀土和锡的复合润滑添加剂的摩擦学特性研究[J].机械科学与技术,2004,23(6):732-734.
- [4] 刘维民,薛群基.摩擦学研究及发展趋势[J].中国机械工程,2000,11(z1):77-80.
- [5] 杜润平.润滑油添加剂的合成及其摩擦学研究[D].合肥:合肥工业大学,2008.
- [6] Scanlon E, Hayden T, Jung A, et al. Alkoxylated amides, esters, and anti-wear agents in lubricant compositions: US, 20160208187[P]. 2016-07-21.

(下转第 102 页)

S、C 元素分析使用日本堀场生产的 EMIA-820V 型碳硫分析仪。W、Ni 元素分析使用美国 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda 35 型 UV-Vis 分光光度计。

孔结构测量使用 Micromeritics 公司生产的 ASAP2405 型物理吸附仪,在  $-196^{\circ}\text{C}$  进行吸附,液氮为吸附质。比表面积用 BET 方法计算,微孔体积和比表面积用  $t$ -plot 方法计算。

$\text{NH}_3$  程序升温脱附法 ( $\text{NH}_3$ -TPD) 使用美国 Micromeritics 公司生产的 Autochem 2910 型化学吸附仪。酸类型在美国 Nicolet 公司生产的 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪上测定。透射电镜 (TEM) 为日本电子的 JEM-2100 型。

利用日本理学公司生产的 D/max 2500 型 X 射线衍射仪进行 XRD 表征。测试条件:管电压为 40 kV,管电流为 80 mA, CuK $\alpha$  靶,入射波长为 0.154 05 nm。

利用美国 Altamira 公司生产的 AMI-200 型全自动化学吸附仪进行程序升温还原 (TPR) 表征。反应气为  $\text{H}_2$  体积分数为 5% 的  $\text{H}_2$ -Ar 混合气,以高纯氩气为载气,升温速率为  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热重与差示扫描量热分析

对失活催化剂进行热重及差热扫描量热分析,得到的 DTG 曲线和 DSC 曲线分别如图 1、图 2 所示。

由图 1 可以看出,几种样品主要在 3 个温度区间内发生热量与质量的变化。在温度  $30\sim 230^{\circ}\text{C}$  区

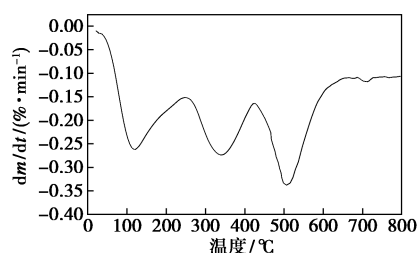


图 1 失活催化剂的 DTG 曲线

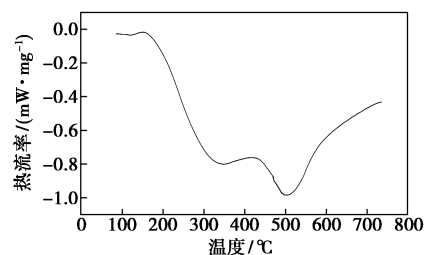


图 2 失活催化剂的 DSC 曲线

间内失重主要是由于水分的脱除,还有未洗净的轻组分油以及催化剂表面少量的松散纤维状积炭的脱除;在  $270\sim 420^{\circ}\text{C}$  区间的失重则是由于活性金属的恢复而导致的硫元素的脱除以及少量碳元素的脱除;而在  $430\sim 600^{\circ}\text{C}$  的失重主要原因是焦炭被燃烧脱除。

由图 2 可以看出,  $325^{\circ}\text{C}$  处的放热峰对应 DTG 图上的  $270\sim 430^{\circ}\text{C}$  的失重,是硫化态金属恢复为氧化态的过程导致,此区间的失重释放出较大的热量,正是硫化态金属氧化过程的特点。硫元素的燃烧也正是集中在此温度区间,硫元素从金属硫化物中被释放出来,造成了大量放热。

(上接第 100 页)

[7] 孙向东,孙旭东,张进,等. Mannich 反应制备苯三唑脂肪胺衍生物及其性能[J]. 石油化工高等学校学报, 2003, 16(3): 51-54.

[8] 李英姿,刘晓峰. 几种油性剂减摩性能的探讨[J]. 石油炼制与化工, 2000, 31(2): 41-44.

[9] He Z, Lu J, Zeng X, et al. Study of the tribological behaviors of S, P-containing triazine derivatives as additives in rapeseed oil [J]. Wear, 2004, 257(3-4): 389-394.

[10] 任天辉,薛群基. 含氮杂环化合物及其衍生物用作多功能润滑油添加剂的研究发展现状[J]. 摩擦学学报, 1994, 14(4): 370-381.

[11] Jin L L, Lei Y T. One-pot three-component Mannich reaction catalyzed by 2-hydroxypyridine [J]. 高等学校化学研究 (英文版), 2013, 29(4): 710-713.

[12] Jia Z F, Wang P, Xia Y Q, et al. Tribological behaviors of diamond-like carbon coatings on plasma nitrated steel using three BN-containing lubricants [J]. Applied Surface Science, 2009, 255(13):

6666-6674.

[13] 张慧波,孙向东,张进,等. 苯三唑脂肪胺的合成工艺及其性能的研究[J]. 润滑与密封, 2003, (5): 37-38.

[14] 欧阳平,张贤明,陈国需. 含氮杂环润滑添加剂的合成及性能研究[J]. 化学研究与应用, 2013, 25(2): 174-178.

[15] 熊丽萍,何忠义,穆琳,等. 2-巯基苯并噻唑咪唑啉的摩擦学性能研究[C]//全国摩擦学大会. 2013.

[16] 陈洁,宋启泽. 有机波谱分析[M]. 北京:北京理工大学出版社, 2011.

[17] 唐红金,梁宇翔,陈晓伟,等. 液态苯三唑脂肪胺合成及性能研究[J]. 石油炼制与化工, 2013, 44(2): 66-69.

[18] 史佩京,刘维民. 有机钼为润滑油抗磨减摩添加剂的摩擦学性能研究[J]. 中国表面工程, 2002, 15(2): 33-35.

[19] 宁朋朋. 新型抗磨添加剂的制备及摩擦学特性研究[D]. 上海:上海应用技术学院, 2015.

[20] 欧阳平,张贤明,郭豫川,等. 一种新型含氮杂环润滑添加剂的摩擦学特性研究[J]. 机械科学与技术, 2013, 32(5): 675-678. ■