

含硫、氮的硼酸酯添加剂的制备及摩擦学性能

徐振¹, 杨福旺¹, 程思¹, 闫婷婷¹, 张晨曦^{2*}, 衣守志¹

(1. 天津科技大学材料工程与化学工程学院, 天津 300457; 2. 天津科技大学理学院, 天津 300457)

摘要:在催化剂存在下,通过酯化反应制备了含二正丁基二硫代氨基甲酸结构的有机硼酸酯(SNBC)。通过四球磨损试验机考察SNBC在100N基础油中的摩擦学性能,采用扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)分别分析磨损表面形貌和磨斑表面元素组成,通过水解稳定性实验测定硼酸酯的水解稳定性。结果表明,合成的硼酸酯(SNBC)具有较好的水解稳定性,同时SNBC作为润滑油添加剂与二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)相比具有较好的减摩性能,在低添加量下能显著提高基础油的极压性能。SEM分析表明,SNBC能有效减轻钢球摩擦副表面的擦伤和磨损。

关键词:硼酸酯;润滑油;添加剂;制备;性能

中图分类号:U473.6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)11-0073-03

Preparation and tribology properties of borate ester lubricating additive containing S and N

XU Zhen¹, YANG Fu-wang¹, CHENG Si¹, YAN Ting-ting¹, ZHANG Chen-xi^{2*}, YI Shou-zhi¹

(1. College of Material science and Chemical engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2. College of Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: A novel borate ester containing *n*-butyl dithiocarbamate structure (SNBC) is synthesized from the etherification reaction in the presence of catalyst. The tribological properties of SNBC as lubricant additive in 100N base stock are evaluated using a four-ball machine. The surface topography and elemental analysis of the abraded steel are characterized through scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS), respectively. The hydrolytic stability of SNBC is studied. The results show that the SNBC possess good hydrolytic stability. In addition, SNBC as a lubricating oil additive, compared with zinc dialkyl dithiophosphates (noted as ZDDP), exhibits excellent friction-reducing property and can significantly improve the extreme pressure performance of base oil at a low concentration. SEM analysis shows that SNBC can effectively alleviate the scratch and abrasion of the surface of the steel balls compared with base oil.

Key words: borate ester; lubricate; additive; preparation; property

有机硼酸酯具有良好的抗磨减摩性能,无毒易降解,是一类具有广泛应用前景的环保型润滑油添加剂^[1-5]。目前,有机硼酸酯作为新型绿色环保型润滑油添加剂引起了广泛关注,然而,硼酸酯易水解大大限制了硼酸酯作为润滑油添加剂应用于工业齿轮、汽车发动机以及液压系^[6-11]。因此,在提高硼酸酯摩擦学性能的同时,提高其水解稳定性对环保型润滑油添加剂的开发有重要意义。研究表明,将含氮结构(如二烷基二硫代氨基甲酸酯)引入到硼酸酯分子中,不仅可以提高硼酸酯的抗磨性能,同时氮原子的孤对电子可以与硼原子的空轨道形成分子间或分子内配位,从而提高硼酸酯的水解稳定性^[12]。

将二丁基二硫代氨基甲酸基团以及环己基引入到硼酸酯分子中,合成一种新型的润滑油添加剂,研究了合成的硼酸酯的水解稳定性以及作为润滑油添加剂对基础油的极压抗磨和减摩性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

二正丁胺、二硫化碳、氢氧化钠、硼酸、环己醇、甲苯、石油醚、氯仿,均为分析纯试剂,天津化学试剂一厂生产;2-氯乙醇,分析纯试剂,阿拉丁试剂有限公司生产。

MRS-10A 四球摩擦试验机,济南竟成测试技术有限公司生产;SU-1510 扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司生产。

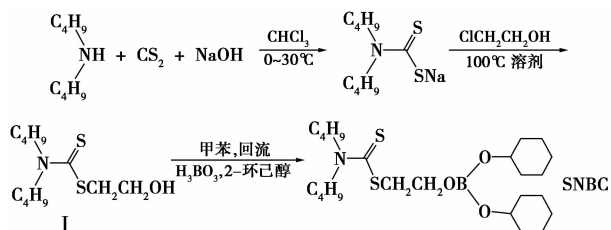
1.2 添加剂的制备

称取 12.9 g 二正丁胺加入到 250 mL 单口瓶中,加入 50 mL 氯仿作溶剂,冰水浴条件下将 7.6 g 二硫化碳缓慢滴加到反应体系中。滴加完毕后冰浴条件下反应 1 h,然后将 4.0 g NaOH 溶于 50 mL 水中加入到反应体系中,将反应体系升温到 30℃ 继续反应 2 h。反应结束后,减压蒸馏除去氯仿得到淡黄

收稿日期:2014-06-16

作者简介:徐振(1989-),男,硕士生,研究方向为润滑油添加剂,x214033398@126.com;张晨曦(1971-),男,博士,教授,研究方向为精细化工,通讯联系人,022-60601168,zcx@tust.edu.cn。

色溶液。将 8.0 g 二氯乙醇和 20 mL 石油醚加入到单口瓶中,100℃加热回流反应 2 h 后减压蒸馏除去石油醚得到中间体 I。将中间体 I、硼酸及环己醇按照下图所示的摩尔比加入到连有分水器的三口烧瓶中,在氮气保护下加热回流直到无水生成,蒸除溶剂得到淡黄色油状液体,即为产物 SNBC。



利用元素分析和红外光谱对合成的产物进行结构表征,元素质量分数的测量值与计算值及主要官能团的红外吸收峰如表 1 所示,经分析可以确定所制备的化合物为目标产物。

表 1 SNBC 的元素分析及红外光谱

元素	元素的质量分数/%		吸收峰波数/cm ⁻¹
	测量值	计算值	
C	60.31	60.38	2955(—CH ₃)
H	9.72	9.69	1484.7(C—N)
S	13.99	14.02	1331(B—O)
N	3.04	3.06	1217(C=S)
B	2.39	2.36	981(C—S)
O	10.51	10.49	

1.3 添加剂的摩擦学性能评价

实验用基础油为 100 N,主要理化性质如表 2 所示。为了进行比较,选择一种商业级二烷基二硫代磷酸锌即 ZDDP(天津舜能有限公司提供,牌号 T203)进行比较,T203 的主要性能参数如表 3 所示。

表 2 100N 基础油的性能参数

项目	运动黏度/(mm ² ·s ⁻¹)		黏度指数	倾点/℃	闪点/℃
	40℃	100℃			
理化数据	19.6	4.12	123	-18	210

表 3 T203 的性能参数

项目	密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	闪点(开口)/℃	w(硫)/%	w(磷)/%	w(锌)/%
理化数据	1132	≥180	16.15	7.48	9.46

采用 MRS-10A 型四球摩擦试验机按照 GB 3142—1982(等同于 ASTM D2783)测定 SNBC 和 ZDDP 加入到 100N 基础油中的最大无卡咬负荷(P_B),试验时间为 10 s,转速为 1 450 r/min。摩擦系数按照

SH/T 0189—1992 进行测试;转速为 1 200 r/min,时间为 60 min,温度为 75℃。所用钢球材料为 GCr 15,直径为 12.7 mm,磨斑直径(WSD)采用读数显微镜(精度 0.01 mm)测量。

合成添加剂的水解稳定性按照下述方法测量:将 0.2 g SNBC 和 20 g 100 N 基础油加入到 50 mL 烧杯中,将油样在 60℃搅拌溶解。将烧杯敞口放置于常温下,当油样出现浑浊或不透明说明合成的 SNBC 已经水解,根据时间判断合成添加剂的水解稳定性。

2 结果与讨论

2.1 添加剂的水解稳定性

水解稳定性试验结果表明,合成的 SNBC 在 360 h 后才出现水解,这表明合成的硼酸酯具有良好的水解稳定性。合成的 SNBC 具有较高水解稳定性的原因是:一方面,硼原子的空轨道可以与含有孤对电子的氮原子形成分子间配位键,弥补硼原子的缺电子性;另一方面,将环己基引入到硼酸酯分子中可以增加硼酸酯分子的空间位阻,减小硼酸酯分子被水分子进攻的可能性。

2.2 添加剂的承载能力

最大无卡咬负荷(P_B)随添加剂质量分数的变化曲线如图 1 所示。

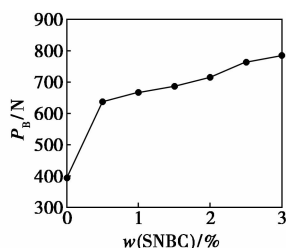


图 1 添加剂质量分数对其承载能力的影响

由图 1 可以看出,随着添加剂质量分数的增加,SNBC 能有效地提高基础油的承载能力,说明合成的添加剂具有良好的极压性能。当添加质量分数增大到 3% 时,润滑油的 P_B 值达到 78 kg,大约为基础油的 2 倍。这是由于 SNBC 中含有的 B 元素容易与金属表面的自由电子结合吸附在金属表面使油膜厚度增加,同时 SNBC 中的活性 S 元素能在摩擦过程中形成稳定的含 S 低剪切保护膜,从而提高油样的承载能力^[13]。

2.3 添加剂的抗磨性能

磨斑直径(WSD)随添加剂质量分数的变化曲线如图 2 所示。由图 2 可以看出,在实验添加量下,SNBC 和 ZDDP 均能提高基础油的抗磨能力。在质

量分数低于 2.5% 时, ZDDP 的抗磨性能优于 SNBC, 随着质量分数加大, 添加 SNBC 的基础油的磨斑直径随之缓慢减小。与 SNBC 相比, 添加 ZDDP 的基础油有一个最佳质量分数, 当添加剂质量分数超过 2.0% 后, 磨斑直径反而增大, 这是由于随着 ZDDP 质量分数的增加, S 和 P 元素的腐蚀作用在摩擦过程中起主导作用。SNBC 中尽管含有 S 元素, 但质量分数远低于 ZDDP, 同时 SNBC 中的 B 和 N 对金属的保护作用在一定程度上能减小 S 元素的腐蚀作用, 因此, 随着基础油中 SNBC 质量分数的增加, 润滑油的抗磨性能显著提高。

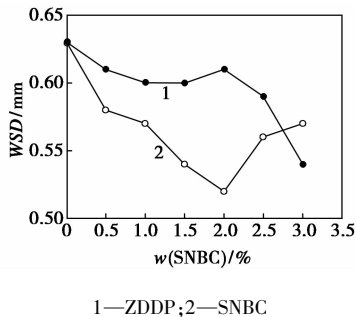
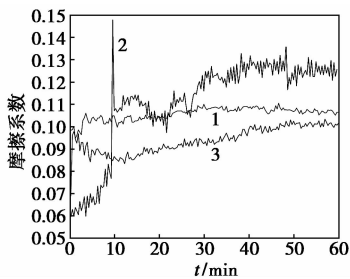


图 2 添加剂质量分数对磨斑直径的影响

2.4 添加剂的减摩性能

添加量为 2.5% 的 SNBC 和 ZDDP 加入到 100 N 基础油以及无添加剂的基础油摩擦系数随时间变化曲线如图 3 所示。



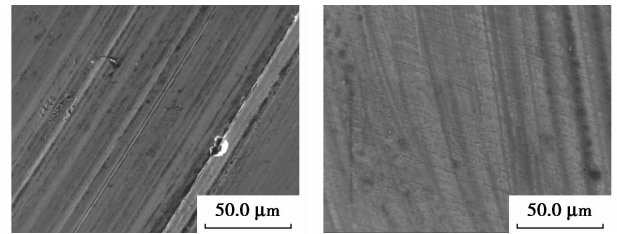
1—100N + 2.5% ZDDP; 2—100N; 3—100N + 2.5% SNBC

图 3 摩擦系数随时间变化曲线

由图 3 可以看出, 与 100 N 基础油和添加 2.5% ZDDP 的基础油相比, SNBC 摩擦系数较小且平稳, 平均摩擦系数为 0.088, 远低于基础油的摩擦系数, 说明合成的添加剂具有优良的减摩性能。这是由于添加剂分子中的 B、S 和 N 可以与金属表面形成更紧密的吸附/反应膜, 降低摩擦金属表面的表面粗糙度, 从而降低摩擦系数。

2.5 钢球表面形貌及元素分析

基础油和基础油中添加 2.5% 的 SNBC 钢球磨损表面的 SEM 图和表面元素分析如图 4 和图 5 所示。



(a) 100 N 基础油 (b) 100 N + 2.5% SNBC

图 4 不同润滑条件下钢球表面的 SEM 图

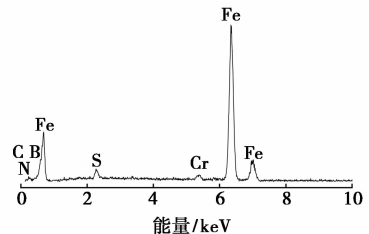


图 5 添加 2.5% SNBC 的磨损钢球表面的 EDS 图

由图 4 可以看出, 无添加剂的基础油钢球表面有明显的犁沟, 磨痕深且严重。当添加 SNBC 后, 钢球的表面的磨痕明显减轻。从摩擦副表面的元素分析可以得出, 经过摩擦后的磨斑表面含有 C、B、S 和 N 元素。这表明, 合成的润滑油添加剂在摩擦过程中与金属表面发生了摩擦化学反应, 同时生成了具有抗磨减摩性能的保护膜, 从而减小钢球表面的擦伤。

3 结论

将二丁基二硫代氨基甲酸结构和环己基基因引入到硼酸酯分子结构中, 合成了一种新型硼酸酯 SNBC, 合成的硼酸酯具有较好的水解稳定性。四球试验表明, 合成的 SNBC 具有较好的极压性能, 同时在质量分数超过 2.5% 时, SNBC 比 ZDDP 体现了更好的抗磨减摩性能。SEM 和 EDS 分析表明, 合成的 SNBC 作为润滑油添加剂在摩擦过程中发生了复杂的摩擦化学反应并在金属表面形成了一层致密的低剪切润滑保护膜。

参考文献

- [1] Shah F, Glavatskih S, Antzutkin O. Novel alkylborate-dithiocarbamate lubricant additives: Synthesis and tribophysical characterization [J]. Tribology Letters, 2012, 45(1): 67-78.
- [2] Zhu F, Fan W, Wang A, et al. Tribological study of novel S-N style 1,3,4-thiadiazole-2-thione derivatives in rapeseed oil [J]. Wear, 2009, 266(1/2): 233-238.

温,用乙酸乙酯洗涤5次,在真空干燥箱里干燥至恒重,即得中间体[BMIM]Br。

称取一定量的中间体[BMIM]Br和 NH_4BF_4 于三口烧瓶中,加入适量丙酮作为溶剂,在 80°C 恒温磁力搅拌下反应12h,反应结束后冷却至室温,用二氯甲烷洗涤5次, 80°C 下真空干燥6h,即得离子液体[BMIM] BF_4 。

1.4 脱硫实验

将DBT溶于正辛烷配制成硫质量分数为 $800\ \mu\text{g/g}$ 的FCC模拟汽油,取模拟汽油5mL于三口烧瓶中,取适量30%双氧水、催化剂 $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 和1mL萃取剂[BMIM] BF_4 于上述三口烧瓶中。在恒温下磁力搅拌,待反应完毕,冷却离心,取上层油相分析硫质量分数,计算脱硫率。催化剂和萃取剂[BMIM] BF_4 经过简单再生循环使用。

2 结果与讨论

2.1 催化剂 $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的红外表征

催化剂 $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的红外表征如图1所示。 $700\sim 1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 出现Keggin结构的4个特征谱带: $798.50\ \text{cm}^{-1}$ 为P—O特征吸收峰,

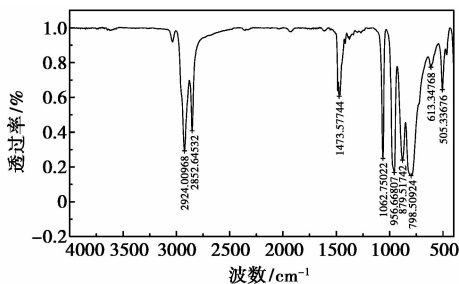


图1 $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的红外图谱

$879.51\ \text{cm}^{-1}$ 为 $\text{Mo}=\text{O}$ 特征吸收峰, $956.66\ \text{cm}^{-1}$ 为 $\text{Mo}-\text{O}_{\text{b1}}-\text{Mo}$ 特征吸收峰, $1\ 062.75\ \text{cm}^{-1}$ 为 $\text{Mo}-\text{O}_{\text{b2}}-\text{Mo}$ 特征吸收峰,说明催化剂 $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 仍然保持杂多酸 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的Keggin结构; $2\ 852.64$ 、 $2\ 923.00\ \text{cm}^{-1}$ 为脂肪族C—H伸缩振动,是催化剂上十六烷基的特征峰。

2.2 反应时间对FCC模拟脱硫率的影响

在反应温度 $T=60^\circ\text{C}$, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})=4$, $n(\text{催化剂})/n(\text{S})=0.05$,萃取剂[BMIM] BF_4 体积 $V=1\ \text{mL}$ 时,考察反应时间对脱硫率的影响,结果如图2所示。

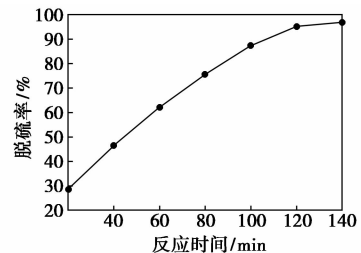


图2 反应时间对FCC模拟汽油脱硫率的影响

由图2可知,FCC模拟汽油的脱硫率随着反应时间的延长而增大,当反应时间为120min时,脱硫率趋于最大值。120min后脱硫率变化趋于平缓,继续延长反应时间,脱硫率增加不明显。因此最佳反应时间取120min。

2.3 氧化剂用量对FCC模拟汽油脱硫率的影响

在氧化萃取耦合脱硫系统中,氧化剂的用量对脱硫率有很大的影响。当反应时间 $t=120\ \text{min}$,水浴温度 $T=60^\circ\text{C}$, $n(\text{催化剂})/n(\text{S})=0.05$ 时,考察氧化剂用量对FCC汽油脱硫率的影响,结果如图3所示。

由图3可知,随着氧化萃取耦合体系中氧化剂用量的增加,FCC模拟汽油的脱硫率先增大后趋于

(上接第75页)

- [3] 孙令国,王永刚,李久盛,等.含氮官能团硼酸酯添加剂的制备及摩擦学性能研究[J].润滑与密封,2011,36(01):61-64.
- [4] 张浩,涂政文,付尚发.含氮硼酸酯添加剂的合成及其摩擦学性能研究[J].润滑与密封,2008,33(08):94-97.
- [5] 黄伟九,陈波水,董浚修.多功能含硫氮硼酸酯的性能研究[J].合成润滑材料,2001,(02):11-14.
- [6] Yan J, Zeng X, Vander E, et al. The tribological performance and tribochemical analysis of novel borate esters as lubricant additives in rapeseed oil[J]. Tribology International, 2014, 71:149-157.
- [7] 纪灵娟,陈鹏,王德,等.可用作润滑油添加剂的含氮硼酸酯的制备[J].辽宁石油化工大学学报,2012,32(1):5-8.
- [8] 孟艳,王荣福,陈美名.硼酸酯的合成及水解稳定性[J].合成

润滑材料,2012,39(2):12-14.

- [9] 柴多里,杜润平,胡献国.含氮硼酸酯的合成及其抗磨减摩特性研究[J].润滑与密封,2007,32(12):50-52.
- [10] 刘广龙,胡俊芹,孙霞,等.含氮硼酸酯添加剂的研究现状[J].润滑与密封,2004,(2):114-116.
- [11] 李久盛,冯钰,任天辉.有机硼酸酯在菜籽油中的摩擦学研究[J].润滑油,2004,19(2):32-34.
- [12] Li J, Xu X, Wang Y, et al. Tribological studies on a novel borate ester containing benzothiazol-2-yl and disulfide groups as multifunctional additive[J]. Tribology International, 2010, 43(5/6):1048-1053.
- [13] Sun Y, Hu L, Xue Q. Tribological properties and action mechanism of N,N-dialkyl dithiocarbamate-derived S-hydroxyethyl borate esters as additives in rapeseed oil[J]. Wear, 2009, 266(9/10):917-924. ■