

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20170277

新型含硫、氮的苯基硼酸酯润滑油添加剂的制备与性能

高瑞保¹, 王青臣², 甘万里¹, 张冠军¹, 张晨曦¹, 衣守志¹

(1. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457; 2. 山东省利津县陈庄镇镇政府, 东营 257000)

摘要: 在催化剂作用下, 通过醚化反应合成 1-巯基苯并噻唑-2-辛基-3-苯基硼酸酯(MOPB)作为润滑油添加剂. 以四球磨损试验机为测试工具分别测试 MOPB 的摩擦学性能, 当基础油(PAO)中的 MOPB 添加量为 2.5%时, 基础油的承载能力和抗磨性能分别提高了 131.8%和 24.7%. 运用扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)分别分析测试过程中的钢球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试 MOPB 的水解稳定性. 结果表明: MOPB 具有优良的水解稳定性, 同时, MOPB 作为润滑油添加剂与二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)相比具有较好的摩擦学性能. SEM 和 EDS 的测试结果表明, 在摩擦环境下, MOPB 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; 水解稳定性; 摩擦学性能

中图分类号: TE624.82

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2019)02-0050-05

Preparation and Tribological Properties of a Novel Phenylboronate Lubricating Additive Containing S and N

GAO Ruibao¹, WANG Qingchen², GAN Wanli¹, ZHANG Guanjun¹, ZHANG Chenxi¹, YI Shouzhi¹

(1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. Chenzhuang Town Government, Lijin Village, Shandong Province, Dongying 257000, China)

Abstract: 1-Mercaprobenzothiazole-2-Octyl-3-Phenylboronate (MOPB) was synthesized through etherification reaction in the presence of catalyst. The tribological properties of MOPB as a lubricant additive in basestock were evaluated using a four-ball machine. When 2.5% MOPB was added into the base oil, the P_B value was increased by 131.8%, and the wear-scar diameter was reduced by 24.7%. The surface topography and elements of the abraded steel were studied with scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS), respectively. The results show that the MOPB possesses good hydrolytic stability. In addition, MOPB as a lubricating oil additive, compared with zinc dialkyl dithiophosphates (noted as ZDDP), exhibits excellent tribological properties. SEM and EDS analyses show that MOPB can more effectively alleviate the scratch and abrasion of the surface of the steel balls.

Key words: phenylboronate; lubricate; hydrolytic stability; tribological property

在现代工业及生活中, 润滑油的使用量和消耗量越来越大. 为了提高润滑油性能以满足现代工业中各种日益复杂的润滑要求, 各种类型润滑油添加剂被广泛应用. 当今社会环境问题日益严峻, 人们急于寻找具有良好环境适应性、无毒的润滑油添加剂. 有机硼酸酯是作为一类具有多种优异性能且对环境友好的润滑油添加剂成为当前研究热点之一^[1-2]. 为了解决水解稳定性差的问题, 在硼酸酯中引入氮元素和苯

环会使硼元素上的空轨道与氮元素上的孤对电子形成配位键, 苯环和硼元素形成 $p-\pi$ 共轭使抗水解稳定性有所提高. 同时, 含氮硼酸酯化合物的电负性高、有紧密的分子结构、半径小、分子之间容易形成氢键, 使添加剂具有更好的摩擦学性能^[3-5].

硼酸酯分子能通过需求设计得到适合的分子结构, 从而改善其性能. 本文将 2-巯基苯并噻唑和苯环引入到硼酸酯分子中, 合成一种新型添加剂 1-巯基

收稿日期: 2017-10-11; 修回日期: 2017-12-22

作者简介: 高瑞保 (1990—), 男, 山东泰安人, 硕士研究生; 通信作者: 衣守志, 教授, yshzh@tust.edu.cn

苯并噻唑-2-辛基-3-苯基硼酸酯(MOPB), 并对其水解稳定性及摩擦学性能进行研究。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

2-巯基苯并噻唑, 分析纯, 阿法埃莎(中国)化学有限公司; 2-氯乙醇, 分析纯, 成都格雷西亚化学技术有限公司; 硼酸三丁酯、二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)、丙酮、氢氧化钾, 分析纯, 天津市江天化工技术有限公司; 二氯甲烷、硫酸镁、甲苯, 分析纯, 天津市北方天医化学试剂厂; 苯硼酸, 分析纯, 阿拉丁试剂(上海)有限公司; 正辛醇, 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂; 基础油, 天津舜能润滑科技有限公司。

MRS-10A 型四球摩擦试验机, 济南竞成测试技术有限公司; SU-1510 型扫描电子显微镜, 日本日立公司; FA1104 N 型电子天平, 上海精科天平仪器厂; RE-52AA 型旋转蒸发器, 上海亚荣生化仪器厂; XL-30TMP 型环境扫描电子显微镜, 荷兰 Philips 公司; vario El CUBE 型元素分析仪, 德国 Elementar 公司; Vector22 型傅里叶变换红外光谱仪, 德国布鲁克公司; Axis Ultra DLD 型多功能电子能谱, 英国 Kratos 公司。

1.2 制备与表征

MOPB 的合成路线如图 1 所示。取 0.2 mol 2-巯基苯并噻唑加入到三口瓶中, 加入 150 mL 丙酮作为溶剂, 逐滴加入 0.2 mol 2-氯乙醇并搅拌, 60 °C 反应 8 h。反应结束后, 将反应混合物抽滤得到滤液, 通过旋蒸仪除去丙酮得到淡黄色溶液。用二氯甲烷萃取淡黄色溶液, 用旋蒸仪除去二氯甲烷得到 0.178 mol 淡黄色油状中间体, 产率为 89%。

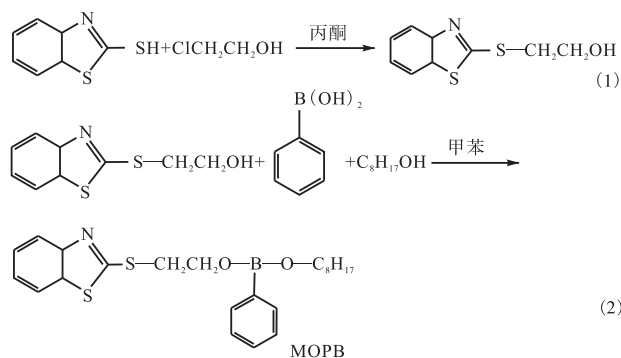


图 1 MOPB 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of MOPB

取 0.1 mol 中间体加入到三口瓶中, 加入 0.1 mol

苯硼酸, 0.1 mol 正辛醇, 以甲苯为溶剂, 在 135 °C 下回流反应直至无水生成, 得到棕色油状液体, 将所得到的油状液体通过柱层分离提纯, 减压蒸馏除去溶剂得到淡黄色油状液体, 产率为 86%。利用元素分析和红外光谱对合成的产物进行结构表征。

1.3 MOPB 的水解稳定性

将 0.2 g MOPB 和 20 g 基础油加入到 50 mL 烧杯中, 将油样在 60 °C 搅拌溶解。将油样放置室温的环境下, 当油样出现杂质呈现不透明状态时说明 MOPB 已经水解, 以水解的时间判断 MOPB 的水解稳定性^[6-7]。

1.4 MOPB 的摩擦学性能评价

实验用基础油性能见表 1。选择传统润滑油添加剂 ZDDP 与 MOPB 进行摩擦学性能对比。实验所选 ZDDP 的性能参数及化学组成见表 2。以四球摩擦试验机为测试工具, 按照 GB/T 3142—1982《润滑剂承载能力测定法(四球法)》(同 ASTM D2783)分别测定添加了 MOPB 和 ZDDP 的油样的最大无卡咬负荷(P_B), 时间为 10 s, 转速为 1 450 r/min, 室温。按照 SH/T 0189—1992《润滑油抗磨损性能测定法(四球机法)》测试添加 MOPB 和 ZDDP 的油样纯基础油的摩擦因数, 转速为 1 200 r/min, 时间为 3 600 s, 室温。实验钢球材料为 GCr15, 直径为 12.7 mm。以读数显微镜(精度 0.01 mm)为工具测量磨斑直径。

表 1 基础油的性能参数

Tab. 1 Performance parameters of PAO as base oil

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

表 2 ZDDP 的性能参数及化学组成

Tab. 2 Performance parameters and chemical composition of ZDDP

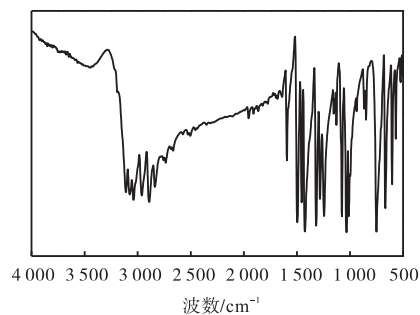
项目	数据
密度(20 °C)/(kg·m ⁻³)	1 132
闪点(开口)/°C	≥180
w(硫)/%	16.12
w(磷)/%	7.48
w(锌)/%	7.48

2 结果与讨论

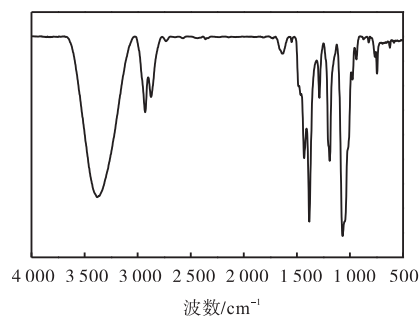
2.1 产物表征结果

2-巯基苯并噻唑、中间体和合成产物的红外光谱

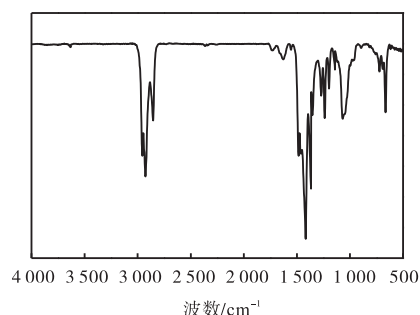
图如图2所示. 图2(b)中在 3385 cm^{-1} 处为—OH的伸缩振动吸收峰;在 1036 cm^{-1} 处为C—S键的振动吸收峰. 图2(c)中在 2940 cm^{-1} 处出现了—CH₃和—CH₂的振动吸收峰;在 1639 cm^{-1} 处为C=N的振动吸收峰;在 1601 cm^{-1} 和 702 cm^{-1} 处为苯环的振动吸收峰;B—O键的吸收峰出现在 1328 cm^{-1} 处.



(a) 2-巯基苯并噻唑



(b) 中间体



(c) 合成产物

图2 2-巯基苯并噻唑、中间体、合成产物的红外光谱图
Fig. 2 Infrared spectra of 2-mercaptobenzothiazole, intermediate and the synthetic product

合成产物的元素分析结果见表3. 从表3可以看出测量值在误差允许范围内. 结合红外光谱和元素分析结果可以确定所制备的化合物为目标产物含氮杂环硼酸酯(MOPB).

2.2 MOPB的水解稳定性

MOPB的水解稳定性测试结果见表4, 为了方便比较, 列出了硼酸三丁酯水解所需时间. 由表4可以

看出, 相比于硼酸三丁酯(TB), MOPB的水解稳定性有大幅度的提高. 这表明MOPB具有优异的水解稳定性. 这是由于MOPB中氮原子的孤对电子与硼原子的空轨道形成分子间配位键, 弥补了硼原子的缺电子性, 减弱了水分子的进攻; MOPB中苯环与硼原子形成p- π 共轭, 加固了B—O键; MOPB中的杂化环基团与长碳链阻碍了水分子的进攻.

表3 合成产物的元素分析结果

Tab. 3 Elemental analysis results of the synthetic product

元素	质量分数/%	
	理论值	测量值
C	64.67	64.48
H	7.03	7.01
O	7.50	7.48
N	3.28	3.27
S	14.99	14.96
B	2.53	2.52

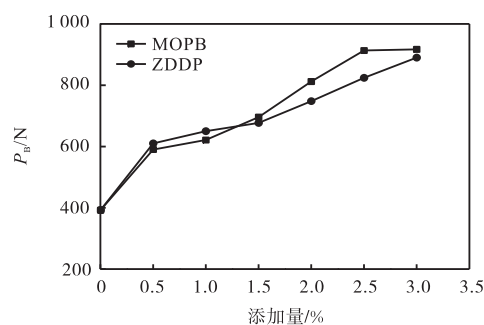
表4 MOPB与TB的水解稳定性的比较

Tab. 4 Hydrolytic stability of MOPB compared with TB's

硼酸酯添加剂	水解所需时间/h
TB	<1
MOPB	>480

2.3 添加MOPB对油样承载能力的影响

MOPB的添加量(以90 g基础油质量为基准)对油样的 P_B 的影响如图3所示.

图3 不同添加剂的添加量对 P_B 的影响Fig. 3 Effect of different concentration of additives on P_B

由图3可知: 在基础油中加入MOPB或ZDDP, 基础油的承载能力均有明显的提高, 说明MOPB和ZDDP有较强的承载能力. 随着ZDDP或MOPB添加量的增加, 油样的 P_B 值随之增大, 在添加剂的添加量高于1.5%时, 添加了MOPB的油样对压力的承载能力明显高于添加ZDDP的油样. 这说明MOPB具有更优异的承载能力. 在MOPB的添加量为2.5%时, 油样的 P_B 为908.8 N. 相较于基础油的 P_B (392 N), 添加2.5% MOPB的基础油的 P_B 提高了131.8%. 当添加剂的添加量高于2.5%时, 随着添加

剂添加量的增加, 油样的 P_B 提升幅度变缓。

这是由于随着摩擦的进行, 摩擦环境的温度提高, 在高温的状态下, MOPB 发生分解反应, 分解后的硼元素由于其缺电子性吸附在金属表面, 形成一层牢固的吸附保护膜; MOPB 的分子结构中具有化学活泼性较强的二硫醚基团, 在摩擦过程中形成含硫的低熔点反应膜^[8-9]; 杂环中的活性元素氮, 由于其电负性具有强烈的吸附作用, 吸附在金属表面, 分子间形成氢键, 使油膜的横向引力增强^[10]。当添加剂的添加量高于 1.5% 时, ZDDP 的承载能力低于 MOPB, 这是由于润滑油中的硫含量大幅提高, 但硫元素会对金属表面造成腐蚀, 损坏金属部件。而 MOPB 中的氮元素和硼元素的抗腐蚀性减小了硫元素对摩擦副表面的损坏^[11]。

2.4 添加 MOPB 对油样抗磨性能的影响

添加剂的添加量对测验钢球的磨斑直径 (WSD) 的影响如图 4 所示。

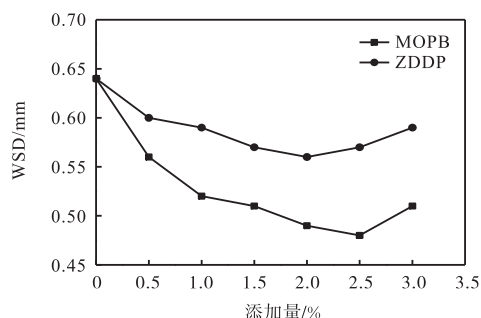


图 4 不同添加剂的添加量对磨斑直径的影响

Fig. 4 Effect of different concentration of additives on wear-scar diameter

由图 4 可知: 当 MOPB 和 ZDDP 的添加量低于 2.5% 时, 随着 MOPB 或 ZDDP 在基础油中添加量的增加, 测验中使用的钢球的磨斑直径随之减小, 且在添加 MOPB 的油样中测验钢球的磨斑直径明显小于添加 ZDDP 的油样中的钢球磨斑直径。这说明 MOPB 与 ZDDP 均能提升基础油的抗磨性能, 且 MOPB 的抗磨性能明显优于 ZDDP。当 MOPB 的添加量为 2.5% 时, 钢球的磨斑直径到达最小值 (0.482 mm)。磨斑最小值相较于基础油条件下测验的钢球磨斑直径 (0.64 mm) 减少了 24.7%。这是因为 MOPB 中的硼元素和氮元素吸附在金属表面形成油状保护膜, MOPB 中的硫元素和钢球的金属表面发生化学反应生成含硫的保护膜。该层复合膜的结构类似于石墨的层状结构, 且与滑动方向相平行^[9]。另外, MOPB 中的长碳链增加了其油溶性, 能充分发挥

MOPB 的性能。

2.5 添加 MOPB 对油样减磨性能的影响

摩擦因数随测验时间的变化趋势如图 5 所示, 添加量均为 2.5% 的 MOPB 与 ZDDP 的油样的摩擦因数稳定, 而纯油样的摩擦因数起伏较大, 且添加了 MOPB 的油样的摩擦因数明显低于添加 ZDDP 的油样和纯油样的摩擦因数, 说明 MOPB 具有优异的减磨性能。这是由于合成物 MOPB 中的硼、硫、氮的协同作用在钢球表面形成一层高强度的低剪切保护膜, 将摩擦副表面隔开, 转变摩擦方式。MOPB 中的硼元素和氮元素具有抗腐蚀性, 避免了摩擦表面的进一步损害^[12]。

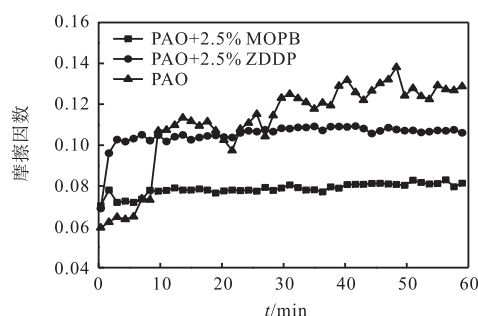
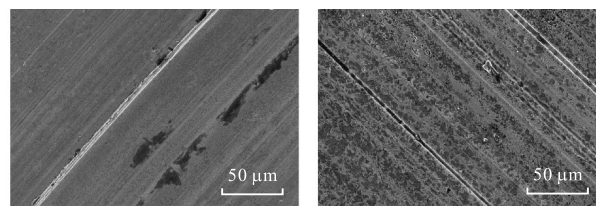


图 5 摩擦因数随时间的变化

Fig. 5 Effect of additives on the friction coefficient during testing time

2.6 摩擦表面 SEM 及 EDS 分析

纯油样和 MOPB 添加量为 2.5% 的油样条件下测验钢球表面的 SEM 测试结果如图 6 所示。



(a) 100 N 基础油

(b) 100 N 基础油 + 2.5% MOPB

图 6 不同润滑条件下钢球表面的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of the surface of steel balls under different lubrication conditions

由图 6 可知: 纯基础油油样条件下经四球机测验的钢球表面有明显的摩擦痕迹和犁沟。在基础油中添加了 MOPB 后, 经四球机测验的钢球表面的摩擦痕迹和犁沟明显减轻。

添加 2.5% MOPB 的磨损钢球表面的 EDS 测试结果如图 7 所示。EDS 分析结果表明, 经四球机测验后钢球表面的磨斑处含有 C、B、N、S、Fe、Fe²⁺ 和 Fe³⁺。这表明, 在摩擦条件下 MOPB 中的硼元素和氮

元素吸附在钢球表面,形成了一层低剪切的吸附膜,而硫元素则和金属表面发生反应生成一层致密的化学膜.形成的致密保护膜能够将摩擦副表面隔开,避免直接接触,从而有效减缓钢球接触面的磨损^[13].

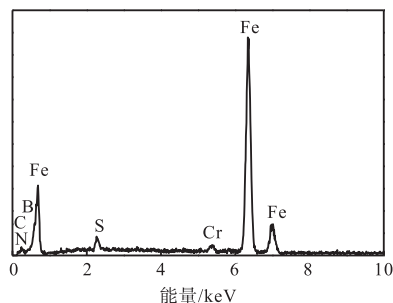


图7 添加2.5% MOPB的磨损钢球表面的EDS图

Fig. 7 EDS spectra of elements on worn surface of steel balls lubricated with the base stock containing 2.5% MOPB

3 结 论

(1)合成的含有2-巯基苯并噻唑和苯环的有机硼酸酯MOPB具有优异的水解稳定性,能有效延长添加MOPB油样的使用寿命.在一定的添加量范围内,MOPB可以改善基础油的摩擦学性能,当基础油(PAO)中的MOPB添加量为2.5%时,基础油的承载能力和抗磨性能分别提高了131.8%和24.7%.

(2)MOPB在摩擦过程中会发生分解,硼元素吸附在金属表面,在摩擦副表面形成一层吸附膜,硫元素在摩擦过程中与金属表面反应生成一层低剪切的保护膜,氮元素增加了添加剂的抗腐蚀性.

参考文献:

[1] 孙令国,王永刚,李久盛,等.含巯基苯并噻唑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(1):61-64.

[2] Shah F U, Glavatskih S, Antzutkin O N. Novel alkylborate-dithiocarbamate lubricant additives: Synthesis and tribophysical characterization[J]. Tribology Letters,

2012, 45(1): 67-78.

- [3] 葛春结,李鸿图.含氮硼酸酯润滑油添加剂的合成[J].精细化工,1998,15(6):33-35.
- [4] 刘广龙,胡役芹,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.
- [5] Li Z P, Zhang Y W, Ren T H, et al. Tribological studies of highly hydrolytically stable N-containing long chain alkyl phenylborate esters in mineral oil[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology, 2014, 228(7): 770-779.
- [6] 徐振,杨福旺,程思,等.含硫、氮的硼酸酯添加剂的制备及摩擦学性能[J].现代化工,2014,34(11):73-75.
- [7] Zheng Z, Shen G Q, Wan Y, et al. Synthesis, hydrolytic stability and tribological properties of novel borate esters containing nitrogen as lubricant additives[J]. Wear, 1998, 222(2): 135-144.
- [8] Plaza S, Celichowski G, Margielewski L. Load-carrying synergism of binary additive systems: Dibenzyl disulphide and halogenated hydrocarbons[J]. Tribology International, 1999, 32(6): 315-325.
- [9] 李久盛,王永刚,孙令国,等.含巯基苯并噻唑官能团润滑油添加剂的制备及其摩擦学性能[J].材料保护,2010,43(12):28-30.
- [10] 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): 917-924.
- [11] 程思,衣守志,闫婷婷.有机硫化酯润滑油添加剂的制备及性能研究[J].润滑与密封,2016,41(4):111-114.
- [12] Huang J M, Qi H D, Gao R B, et al. Tribological properties of 2 novel Mo/B-based lubricant additives in polyalphaolefin[J]. Lubrication Science, 2017, 29(7): 475-484.
- [13] Yang F W, Yang F W, Huang J M, et al. Tribological properties and action mechanism of a highly hydrolytically stable N-containing heterocyclic borate ester[J]. Industrial Lubrication and Tribology, 2016, 68(5): 569-576.

责任编辑:周建军