

硫氮型苯硼酸酯的制备及摩擦学性能

张冠军¹, 衣守志¹, 张晨曦¹, 肖早早¹, 郜鹏²

(1. 天津科技大学 化工与材料学院, 天津 300457; 2. 天津舜能润滑科技股份有限公司, 天津 300384)

摘要: 以二正辛胺、二硫化碳和环氧丙烷为原料, 合成了二辛基二硫代氨基甲酸-2-羟基丙酯 (CNS), CNS 再与苯硼酸反应合成二(2-羟丙基-二辛基二硫代氨基甲基)苯硼酸酯 (SNBA), 通过 FTIR 和元素分析对合成的化合物进行了表征。对产物 SNBA 的水解稳定性和在全合成基础油聚 α 烯烃 (PAO) 中的油溶性进行了测试。采用四球摩擦磨损试验机考察了 SNBA 在 PAO 基础油中的极压性、抗磨性和减摩性能。采用扫描电镜 (SEM) 和能谱仪 (EDS) 分析了摩擦面的特性。结果表明: SNBA 水解时间超过 180 h, 具有良好的水解稳定性; 其添加量 (以 PAO 基础油质量计, 下同) 不大于 2.5% 时, 在 PAO 中完全溶解。SNBA 添加量为 2.5% 时, 最大无卡咬负荷 (P_B) 达 1100 N, 比基础油增加了 181%; 磨斑直径 (WSD) 最小, 达到 0.48 mm, 比基础油下降了 30.4%; 平均摩擦系数 0.087, 比基础油下降了 21.6%。说明硫氮型苯硼酸酯在 PAO 中表现出良好的极压性能、抗磨性能和一定的减摩性能。摩擦面磨损显著下降, 摩擦面形成了含 S、N、B 的复合保护层。

关键词: 硼酸酯; 极压抗磨剂; 摩擦学性能; 水解稳定性; 全合成基础油; 油田化学品与油品添加剂

中图分类号: U473.6 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)11-1956-05

Preparation and Tribological Properties of Phenyl Borate Ester Containing Sulphur and Nitrogen

ZHANG Guan-jun¹, YI Shou-zhi¹, ZHANG Chen-xi¹, XIAO Zao-zao¹, GAO Peng²

(1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. Tianjin Sure Energy Lubrication Technology Co., Ltd., Tianjin 300384, China)

Abstract: 2-Hydroxypropyl dioctylcarbamodithioate (CNS) was synthesized by using dioctylamine, disulfide carbon and epoxypropane as raw materials. Then, it was reacted with benzene boric acid to produce a new type lubricant containing sulphur and nitrogen, bis[1-(dioctylcarbamoithioylthio)propan-2-yl] phenylboronic acid (SNBA). These compounds were characterized by FTIR and elemental analysis. The hydrolytic stability and oil solubility of SNBA in poly- α -olefin (PAO) base oil were tested. The tribological properties of extreme pressure, wear and friction of SNBA were test by four-ball friction and wear testing machine. The friction surface of steel ball after test was investigated by scanning electron microscope (SEM) and energy spectrometer (EDS). The results showed that SNBA had excellent hydrolytic stability, and the time of hydrolysis was more than 180 h. Moreover, when the added amount of SNBA was no more than 2.5% (based on the mass of PAO base oil, as the below), SNBA could completely dissolved in PAO base oil. When the added amount of SNBA was 2.5%, the maximum non-seizer load (P_B) was 1100 N, increased by 181% compared with that of PAO base oil. Compared with those of PAO base oil, the wear scar diameter (WSD) and average friction coefficient were 0.48 mm and 0.087, which fell by 30.4% and 21.6%, respectively. This synthetic S-N type SNBA exhibited good anti-extreme pressure and anti-wear properties, and certain anti-friction property. It was found that the wearing of the friction surface significantly decreased because a composite coating containing S, N and B was formed on the friction surface.

Key words: borate ester; anti-wear agent; tribological performance; hydrolytic stability; fully synthetic base oil; oil field chemicals and petroleum additives

Foundation item: National Training Program of Innovation and Entrepreneurship for Undergraduates (201510057031)

硼酸酯作为新型润滑油添加剂不仅具有良好的抗磨作用, 还表现出其他优异的性能, 比如: 减摩、抗腐蚀、抗氧化、无毒无臭等^[1-3], 是公认的绿色环保型润滑油添加剂。普通的硼酸酯因分子中有缺失电子的硼原子, 易受水分子的攻击而水解^[4-5], 导致润滑油的抗磨性能下降, 影响硼酸酯在润滑油中的应用。因此, 水解稳定性好的硼酸酯是当今研究重点。改变硼酸酯的结构, 在其中引入 N 元素或苯环、长链烷基等^[6-7]可使分子的空间位阻增大, 避免硼原子的空轨道受到水分子的进攻, 从而提高了硼酸酯的抗水解性能。

另外, 在一些特殊领域, 必须采用全合成基础油聚 α 烯烃 (PAO) 为主要成分来调和润滑油, 而且对润滑油的极压性有较高的要求。但是传统的极压抗磨添加剂往往与 PAO 基础油的相溶性不好, 添加量大时易出现浑浊和析出, 影响润滑油的过滤性和清洁性, 添加量小时又不能满足润滑油极压抗磨性能的要求。有机硼酸酯由于具有酯类结构, 可以与 PAO 基础油有良好的相溶性, 但是其极压抗磨性能弱于传统极压抗磨剂。因此, 引入一个极压抗磨性好的活性元素提高有机硼酸酯的极压抗磨性能, 也是硼酸酯研究的一个新方向。硫元素作为最为出色的活性元素之一, 能够改善硼酸酯的极压抗磨性能, 用含硫元素的羟基化合物与硼酸化合物反应生成含硫的硼酸酯^[8-9], 多用作极压抗磨剂并且具有较好的减摩性能。

本文采用二正辛胺和二硫化碳以及环氧丙烷为原料, 先合成含 S、N 的长链醇作为中间体, 然后与苯硼酸反应, 制得一种含 S、N 的苯硼酸酯。采用红外光谱、元素分析对中间体和目标产物的结构进行了表征, 并考察了目标产物在 PAO 基础油中的水解稳定性和油溶性, 采用四球摩擦试验机对其在 PAO 基础油中的极压、抗磨、减摩性能进行了

测定。采用 SEM、EDS 对四球实验的钢球摩擦面进行了分析。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

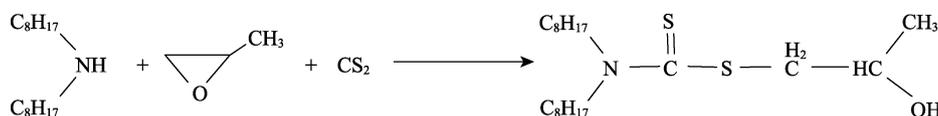
二正辛胺, AR, 天津市福晨化学试剂厂; 二硫化碳, AR, 天津市风船化学试剂科技有限公司; 苯硼酸, AR, 天津市百世化工有限公司; 硼酸三丁酯, AR, 广州市江顺化工科技有限公司; 环氧丙烷、甲苯、氮气, 均为 AR, 天津市北方天医化学试剂厂; 聚 α 烯烃 (PAO), 瑞士 INEOS 公司。

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 上海豫康科教仪器设备有限公司; SHB-III 型循环水式多用真空泵, 山东鄄城华鲁电热仪器有限公司; RE-52AA 型旋转蒸发器, 上海亚荣生化仪器厂; DZF-6020 型真空干燥箱, 上海申闲恒温设备厂; Vector22 型傅里叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; Vario El CUBE 型元素分析仪, 德国 Elementar 公司; MR-S10D 型四球摩擦磨损试验机、MM-W1B 型万能摩擦磨损试验机, 济南时代试金试验机有限公司; JSM-IT300 型电子扫描显微镜 (SEM), 日本电子公司 (JEOL); X 射线能谱仪 (EDS), 英国 OXFORD 仪器公司。

1.2 制备

1.2.1 含 S、N 长链醇 (CNS) 的合成

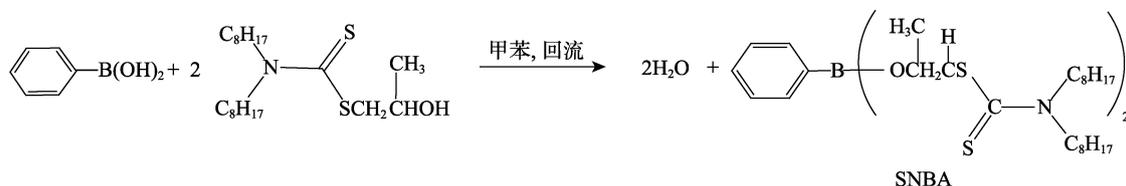
称取 25.8 g 二正辛胺加入到 250 mL 三口瓶中, 将三口瓶固定在冰水浴内, 开启搅拌控制转速在 80~85 r/min, 采用分液漏斗分别滴加 12.6 g 二硫化碳和 16.8 g 环氧丙烷, 滴加过程中控制温度在 10 °C 以下, 滴加完后继续搅拌 1 h。然后升温至 90 °C, 继续反应 1.5 h, 减压蒸出未反应的原料得到中间体二辛基二硫代氨基甲酸-2-羟基丙酯 CNS, 收率为 69.5%。反应式如下所示。



1.2.2 含 S、N 苯硼酸酯 (SNBA) 的合成

称取中间体 CNS 7.22 g, 苯硼酸 1.22 g, 加入到 250 mL 三口烧瓶中, 以甲苯为溶剂, 升温至 130 °C, 通氮气下反应 4 h, 过滤, 旋蒸, 离心, 得

棕色油状液体硫氮型苯硼酸酯, 即为目标产物二(2-羟丙基-二辛基二硫代氨基甲基)苯硼酸酯 (SNBA), 收率为 74.6%。反应式如下所示。



中间体 CNS 和目标产物 SNBA 的结构采用红外光谱仪进行红外吸收光谱测定, 并采用元素分析仪对目标产物进行元素分析。

1.3 水解稳定性实验

采用硼酸三丁酯 (TB) 与 SNBA 进行水解稳定性对比实验。参照文献[10]方法, 具体方法如下: 称取 150 g PAO, 加入 0.5% (质量分数) 添加剂, 通过搅拌使添加剂完全溶解, 在装有去离子水的烧杯中加入样品并用保鲜膜密封起来, 使样品的测试环境湿度达到 95% 以上。将其放入到烘箱中, 控制烘箱温度为 $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$, 开始测定后, 每小时观察一次并做记录, 若观察到样品中出现沉淀或浑浊就说明硼酸酯已经水解, 记录水解时间来判断水解稳定性。

1.4 油溶性实验

分别将 SNBA 按照基础油质量的 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0% 加入到 PAO 基础油中, 升温到 60°C , 恒温搅拌 1 h, 冷却到室温后观察其状态, 密封静置, 每 5 d 观察 1 次, 持续观察 30 d。若油样呈均匀透明无沉淀状态, 则说明添加剂具有良好的油溶性; 若油样变浑浊或有沉淀, 则说明添加剂的油溶性较差。

1.5 摩擦磨损实验

采用 MR-S10D 型四球机测试极压性能, 采用 MM-W1B 型万能摩擦磨损试验机测试抗磨性能和减摩性能。所用钢球材料为 GCr15, 直径 12.7 mm。

1.5.1 极压性能

极压性能按照国标 GB 3142—82 进行测定, 主要条件为: 转速 1450 r/min, 测试时间 10 s, 室温, 测试项目是最大无卡咬负荷值 (P_B)。

1.5.2 抗磨性能

抗磨性能依据石油化工有限公司标准 SH/T 0189—92 进行测定。测定条件为: 转速 1200 r/min, 载荷 392 N, 测试时间 60 min, 温度 $(75 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。通过测量磨斑直径 (WSD) 来评价抗磨性能。

1.5.3 减摩性能

测试条件为: 转速 1200 r/min, 载荷 392 N, 测试时间 60 min, 室温。记录摩擦系数的变化来评价减摩性能。

1.5.4 摩擦面分析

采用 SEM 和 EDS 对钢球的摩擦面进行分析。观察摩擦面的磨损情况, 对摩擦面元素进行分析。

2 结果与讨论

2.1 产物结构表征

2.1.1 中间体 CNS 的结构表征

中间体 CNS 的红外光谱图见图 1。988 cm^{-1} 处是 C—S 的伸缩振动吸收峰; 1217 cm^{-1} 处是 C=S

的伸缩振动吸收峰; 1485 cm^{-1} 处是 C—N 的不对称伸缩振动峰; 3412 cm^{-1} 处是羟基的振动吸收峰, 羟基是目标产物的特征官能团。由此可判断合成了中间体 CNS。

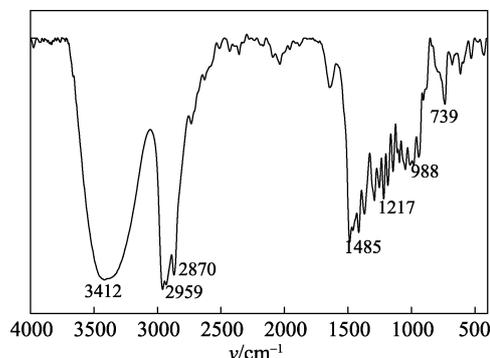


图 1 中间体 CNS 的红外光谱图
Fig. 1 FTIR spectrum of intermediate CNS

2.1.2 目标产物 SNBA 的 FTIR 表征

SNBA 的红外光谱图见图 2。648 cm^{-1} 处是 S—CN 的伸缩振动吸收峰; 988 cm^{-1} 处是 C—S 的伸缩振动吸收峰; 1219 cm^{-1} 处是 C=S 的伸缩振动吸收峰; 702 和 1601 cm^{-1} 处是苯环吸收峰; 1335 cm^{-1} 处是 B—O 的吸收峰; B—O 吸收峰附近的小宽峰是苯硼酸酯的特征吸收峰; 与中间体 CNS 的红外谱图相比, SNBA 没有羟基的特征吸收峰。可以判断目标产物 SNBA 被成功合成。

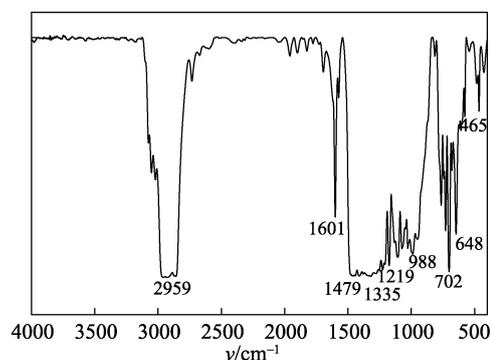


图 2 SNBA 的红外光谱图
Fig. 2 FTIR spectrum of SNBA

2.1.3 目标产物 SNBA 的元素分析

通过元素分析来测定目标产物的主要元素含量, 结果见表 1。可以得出, 合成产物主要元素含量和理论值相差很小, 可以判断合成产物为目标产物 SNBA。

表 1 SNBA 的元素分析结果
Table 1 Element analysis results of SNBA

元素	w(C)/%	w(H)/%	w(O)/%	w(N)/%	w(S)/%
理论值	65.36	10.03	3.96	3.47	15.85
测量值	65.31	10.07	3.97	3.49	15.82

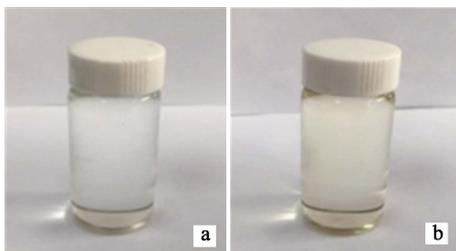
2.2 SNBA 的水解稳定性

实验测得, 硼酸三丁酯的水解时间是 10 h, SNBA 的水解时间超过了 180 h, SNBA 的水解稳定性远优于市售的硼酸三丁酯。主要是因为 SNBA 中引入了氮元素, 缺电子的硼原子会和氮原子之间形成配位键, 可以阻碍水分子中的单电子占据硼原子中的空轨道, 从而避免水解。另外, 苯硼酸中的苯环易与硼原子中的空 p 轨道形成 $p-\pi$ 共轭, 增加 SNBA 分子的稳定性。

2.3 SNBA 的油溶性分析

观察 30 d, SNBA 加入量为 2.5% 及以下的所有油样均澄清透明, 没有沉淀。加入量为 3.0% 的油样透明, 但 5 d 后底部有少量沉淀出现。说明 SNBA 在 PAO 中加入量控制在不超过 2.5% 时具有良好的油溶性。

基础油 PAO 和加入 2.5% SNBA 的样品外观见图 3。可以看出, SNBA 在 PAO 中有较好的油溶性。这是因为合成的添加剂中加入了长碳链, 而 PAO 由烯烃加氢聚合而成, 这两者的极性均比较小, 根据相似相容原理, 说明添加剂具有较好的油溶性。



a—PAO 基础油; b—PAO 基础油+2.5% SNBA

图 3 油样状态对比

Fig. 3 Comparison of oil samples

2.4 SNBA 的摩擦学性能测试

2.4.1 极压性能

在基础油 PAO 中加入不同量的 SNBA, 测定加入后的最大无卡咬负荷值 (P_B) 的变化, 结果见图 4。随着基础油中 SNBA 添加量的增加, P_B 增大且稳定增长。当 SNBA 加入量达到 2.5% 时, P_B 达到 1100 N, 比纯 PAO 提高 181%。继续增加添加剂量到 3.0%, P_B 仍有一定程度增加。结果表明, SNBA 添加到 PAO 中可以快速提高油品的承载能力。说明 SNBA 在钢球的接触表面形成的边界润滑膜的强度比基础油大, 并且具有更好的极压性能。原因主要是, SNBA 中的硫元素与硼元素产生了协同作用, 二者都有较高的极压性能, 可显著提高润滑油的承载能力。

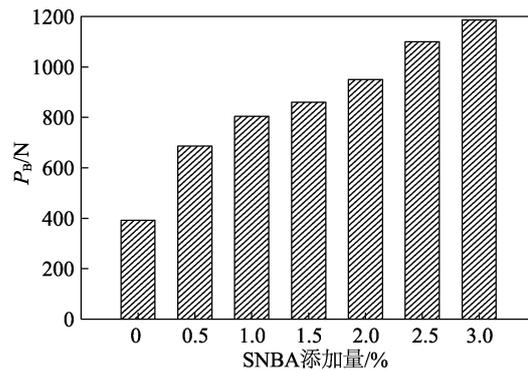


图 4 P_B 随 SNBA 添加量的变化

Fig. 4 Change of P_B value with the addition of SNBA

2.4.2 抗磨性能

磨斑直径 (WSD) 随着 SNBA 添加量的变化见图 5。可以得出, 当 SNBA 添加量 0.5% 时, 磨斑直径由 0.69 mm 快速下降到 0.51 mm; 继续增加 SNBA 添加量, 当添加量在 2.0% 以下时, 磨斑直径维持在 0.51 mm 左右, 没有明显变化; 当添加量达到 2.5% 时, 磨斑直径达到最小值 (0.48 mm); 继续增加到 3.0% 时, 磨斑直径又增大到 0.55 mm。这是由于, 当 SNBA 添加量为 3.0% 时会有少量的不溶, 虽然可以提高承载能力, 但未溶解的添加剂易在摩擦表面聚集, 加剧摩擦面的磨损, 导致磨斑直径加大。

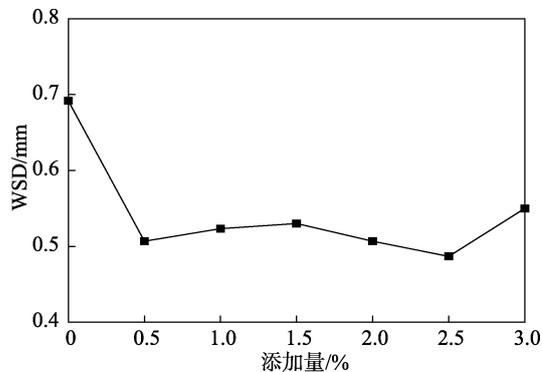


图 5 WSD 随 SNBA 添加量的变化

Fig. 5 Change of WSD with the addition of SNBA

2.4.3 减摩性能

依据四球测试记录, 基础油 PAO 及添加 SNBA 后基础油的平均摩擦系数见图 6。可以看出, 基础油平均摩擦系数是 0.111, 加入 2.5% SNBA 的平均摩擦系数是 0.087, 下降了 21.6%。PAO 中加入 SNBA 可降低摩擦系数, 并且摩擦系数的波动更小、更加稳定, 说明在长时间摩擦下, 添加剂 SNBA 具有良好的减摩性能。这是由于 SNBA 分子中的硼、硫、氮等活性元素可以和磨损表面形成一层紧密的吸附膜, 使金属摩擦表面的粗糙度降低, 从而降低摩擦系数。

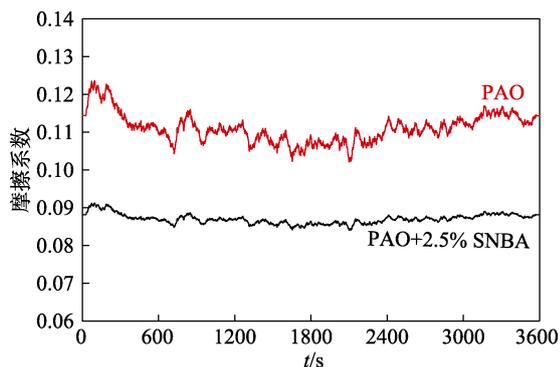
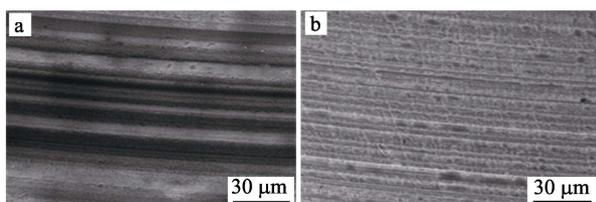


图 6 摩擦系数随测试时间的变化

Fig. 6 Changes of friction coefficient with the test time

2.4.4 摩擦面 SEM 及 EDS 分析

纯基础油 PAO 和添加 2.5% SNBA 后基础油四球摩擦实验的钢球摩擦面的 SEM 图见图 7。可以看出, 纯基础油测试后钢球摩擦表面有明显的摩擦痕迹和犁沟。添加 2.5% 的 SNBA 后, 钢球表面的摩擦痕迹减轻, 并且没有明显的犁沟出现, 摩擦表面有一层保护膜形成。



a—PAO 基础油润滑摩擦面; b—PAO 基础油+2.5% SNBA 润滑摩擦面

图 7 摩擦面对比

Fig. 7 Comparison of friction surfaces

添加 SNBA 后的摩擦面的 EDS 分析如图 8 所示。结果表明, 钢球的摩擦表面有 C、S、N、B 等元素。说明合成的硫氮型苯硼酸酯在摩擦过程中与金属表面发生了反应, S 元素主要贡献了极压性能和抗磨性, B 元素在抗磨性上表现出协同效应, 同时起到一定的减摩效果。

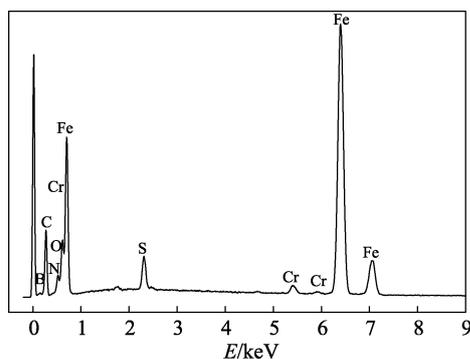


图 8 钢球摩擦面 EDS 谱图

Fig. 8 EDS spectrogram of friction surface of steel ball after test

3 结论

采用二正辛胺、二硫化碳和环氧丙烷为原料, 先合成含 S、N 的长链醇 CNS, CNS 再与苯硼酸反应, 制得含 S、N 的苯硼酸酯 SNBA。采用红外光谱和元素分析对 SNBA 的结构进行了表征, 确认合成产物是目标产物。分析了 SNBA 添加到 PAO 中的水解稳定性和油溶性。结果表明, 水解时间超过 180 h; 添加量不超过 2.5% 时, 与 PAO 有良好的互溶性。采用四球摩擦试验机对 SNBA 在 PAO 中的摩擦学性能进行了测试, 结果表明, SNBA 添加量为 2.5% 时综合性能最佳: (1) 极压性能显著提高, P_B 达到 1100 N, 比基础油增加了 181%; (2) 具有良好的抗磨性能, 磨斑直径最小, 达到 0.48 mm, 相比基础油下降了 30.4%; (3) 具有良好的减摩性能, 与基础油相比摩擦系数下降了 21.6%。采用 SEM 和 EDS 分析了钢球摩擦面, SNBA 在金属表面形成了含 S、N、B 的复合材料保护膜, 表现出良好的摩擦保护性能。合成的硫氮型有机苯硼酸酯 SNBA 作为全合成基础油的添加剂具有良好的应用效果, 具有较大应用前景。

参考文献:

- [1] Li Xuemei (李雪梅), Yang Yiyong (杨义勇). The progress of research on boric compounds as extreme-pressure antiwear and friction-reducing lubricant additive[J]. Lubrication Engineering (润滑与密封), 2006, 31(9): 197-212.
- [2] Shan F U, Glavatskih S, Antzutkin O N. Boron in tribology: from borates to ionic liquids[J]. Tribology Letters, 2013, 51(3): 281-301.
- [3] Wang Yonggang (王永刚). Study on tribological properties and mechanisms of series of novel organic boric acid esters as additives[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University(上海交通大学), 2009.
- [4] Wang Y, Li J, He Z, *et al.* Investigation on phenyl-borated hydroxyalkyl dithiocarbamate as multi-functional lubricating additive with high hydrolytic stability and anti-oxidation[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology, 2008, 222(2): 133-140.
- [5] Hu Xiaolan (胡小兰), Liang Guozheng (梁国正). Hydrolytic stability of borate ester and its application[J]. Materials Review (材料导报), 2002, 16(1): 58-60.
- [6] Liu Junjun (刘俊君), Sun Jian (孙健). Synthesis of the new six-membered ring nitrogen-containing borate esters extreme pressure and antiwear agent and study of tribological properties[J]. Guangdong Chemical Industry (广东化工), 2012, 39(7): 54-55.
- [7] Zhu Miao (朱苗), Wang Jian (王鉴), Tang Haiyan (唐海燕), *et al.* Synthesis and tribological properties of a sulfur nitrogen-containing heterocyclic borate ester[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2016, 35(7): 2179-2185.
- [8] Li J S, Xu X H, Wang Y G, *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.
- [9] Xu Zhen (徐震), Yang Fuwang (杨福旺), Cheng Si (程思), *et al.* Preparation and tribology properties of borate ester lubricating additive containing S and N[J]. Modern Chemical Industry(现代化工), 2014, 34(11): 73-77.
- [10] Li Z, Zhang Y, Ren T, *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.