

文章编号:1005-0523(2011)01-0001-06

硼酸衍生物润滑油添加剂的研究进展

何忠义

(华东交通大学基础科学学院,江西 南昌 330013)

摘要:介绍了硼酸盐衍生物作为润滑油添加剂的研究现状,对于硼酸酯按分子中所含活性元素及主要官能团的种类进行了分类,介绍了这类添加剂在润滑油中的作用,并对今后的研究方向提出了建议。

关键词:硼酸衍生物;润滑油;添加剂;进展

中图分类号:O623.626;TH117.3

文献标识码:A

硼酸最重要用途之一是制备有关硼化合物,早期的硼酸酯是作为增塑剂和焊接助熔剂来使用,其次硼酸酯还是作为防腐剂、聚合物添加剂以及刹车液原料等使用,直到上世纪后期它在其它方面的应用才在各国得到迅速发展。

作为润滑油添加剂的硼酸衍生物有硼酸盐和硼酸酯两大类,其初期的应用主要是用来提高油品的热氧化安定性。上世纪60年代,人们开始对硼酸酯用做减摩抗磨添加剂进行研究,几乎所有的硼酸酯以0.5%~4.0%质量的添加量添加到基础油中,都能使摩擦减少5%~50%^[1]。最初合成的硼酸酯添加剂分子链烷基中一般仅由碳和氢两种元素组成。为了寻求更高性能的多效的含硼润滑油添加剂,研究者开始将S, P, N等活性元素引入到硼酸酯分子中,近年来,各种不同分子结构以及不同摩擦学特性的硼酸酯添加剂相继被报道。硼酸酯及其衍生物因其自身无毒无臭、环境适应性好以及极佳的抗磨减摩特性,作为潜在的ZDDP替代物已引起人们越来越多的关注。

1 硼酸盐衍生物

含硼酸盐的齿轮油^[2]的极压性能比S-P型, S-Pb型油均高,并且具有很好的减摩性能,故其广泛应用于节能工业齿轮油中。目前,常用的硼酸盐有偏硼酸钠、偏硼酸钾、三硼酸钾等,已经商品化了的有T361(油状硼酸钾)和美国Chevron公司在上世纪70年代初研制和开发的OLOA-9750(胶体硼酸钾),以及20年后推出的改进后的胶体硼酸钾添加剂,用于车辆及工业齿轮油、发动机油和金属加工液等。此类添加剂不仅具有极好的极压抗磨减摩性,而且具有很好的氧化安定性,在高温下对铜无腐蚀,对钢铁具有良好的防锈性能,同时还具有很好的密封适应性。US0153724^[3]介绍了一类由水合碱金属硼酸盐和六方晶系氮化硼组成的添加剂的润滑油,其可以提高基础油的抗磨性能。

一般的无表面修饰的硼酸盐使用在润滑脂中,如王志刚^[4]研究了硼酸钾和MoS₂在复合铝基脂和复合锂基脂中的应用效果,两者复配使用后的极压抗磨性能均得以提高,尤其在复合锂基脂中的极压抗磨性能更好,加入3%的硼酸钾可以提高含有1.3% MoS₂复合铝基脂极压值的一倍,从3 150 N提高到6 370 N,并且磨斑直径从0.52 mm降至0.35 mm。

但若硼酸盐颗粒粒径为微米级,其在润滑油中的分散性及水解稳定性均较差,如2.0%硼酸钾,如果基

收稿日期:2010-12-14

基金项目:国家自然科学基金项目(21063007);江西省自然科学基金项目(2010GZH0030)

作者简介:何忠义(1971—),男,教授,博士,研究方向为摩擦化学。

础油中的水含量达到0.1%就会产生沉淀^[5]。商品硼酸盐润滑油添加剂主要靠加入大量的分散剂(如石油磺酸盐或丁二酰亚胺等)以保证硼酸盐微粒均匀稳定地悬浮在油中,并保证在有水存在的情况下不会结晶析出。但分散剂最大的弊端是稳定性差,使用及储存时容易产生沉淀,影响无机硼酸盐添加剂功能的正常发挥。而且有水存在时,硼酸盐添加剂发生水解而降低功效,甚至结晶析出。为了提高其油溶性,对硼酸盐进行改性,利用长链醇取代硼酸盐中的羟基来改善其油溶性。

王立光等合成的聚合十六烷氧基硼酸钾作为润滑油添加剂使用时具有良好的极压抗磨减磨性,且过多的添加剂对润滑油的承载能力并没有好处,烷氧基硼酸钾的有机链太长将降低其承载能力。

胡泽善等利用乙醇超临界流体干燥法制备了合成了油溶性烷氧基硼酸钠,结果表明其可以改善500SN矿物基础油的抗磨减磨性能并提高其承载能力。

何忠义等^[6]利用十二烷基酚和二正戊胺为原料,研制了一种不含硫磷的硼酸盐,其在PAO-6中证明其拥有良好的极压性能和抗氧化性能,并且其摩擦学性能随浓度的增加而增加。

为了解决其分散稳定性,另外一种方法就是将硼酸盐的尺寸降低至纳米级,这样的微粒表面存在大量的活性点,可以对其进行表面修饰,从而提高其油溶性。如乔玉林等人制备了含氮化合物修饰的超细无机硼酸盐,其具有良好的抗氧化性能和防腐防锈功能。

冯玉杰等^[7]用硼砂、硝酸钼、适当的修饰剂及修饰工艺,制备了表面修饰纳米硼酸钼极压抗磨添加剂,其最大无卡咬负荷比目前普遍使用的极压抗磨剂二烷基二硫代磷酸锌高8%,且磨痕直径较小。此类添加剂能够在摩擦过程中不仅能生成以氧化硼、氧化铁等为主要成分的边界润滑膜,还可能形成含钼、硼的渗透层,这是此类添加剂具有良好抗磨减磨性能的主要原因。

程西云等^[8]对纳米硼酸钼润滑油添加剂进行了摩擦学性能试验研究,发现纳米硼酸钼添加剂能改善滑动摩擦副的摩擦学性能、抗胶合能力及润滑油的润滑性能。当滑动速度提高到一定程度时,其抗胶合能力反而提高,这可能是由于纳米粒子特殊的小尺寸效应和化学活性使得它更容易附着到新鲜金属表面,从而使得摩擦副表面形成一层新的表面吸附膜,避免了基体金属间直接接触。

2 硼酸酯衍生物

2.1 烷基中仅含C,H,O的硼酸酯

人们自上世纪70年代就开始对烷基中仅含C,H及C,H,O的硼酸酯的摩擦学性能进行研究,研究结果显示,它们之间的摩擦学性能差别并不太大。摩擦学试验的评价随着分子中烷基链的增长,摩擦磨损降低,失效负荷增高。Lubrizol公司的James L等人在专利US5759965、US5482591、US4584115及US5062975中介绍了由硼酸与大于8个C原子的长链环氧化物形成的含羟基的硼酸酯,该添加剂同时具有减摩、抗磨和防锈等多种功能。在Mobil公司的专利US004507216和US005006276报道了用位阻酚及含羟基的酚与硼酸形成的硼酸酯,作为减摩剂来使用,性能优良。但是此类添加剂主要是根据烷基链的长短来改变其功能,除B元素外,不含其他活性元素,故而其功能相对单一,难以满足日益复杂的工况条件的需要,使其应用受到了一定的限制。自上世纪90年代起,对这类添加剂的研究越来越少。

2.2 烷基中含S或P的硼酸酯

为了进一步改善有机硼酸酯的极压性能,从上世纪80年代起,研究者利用含S的羟基化合物与硼酸反应而将S元素引入到硼酸酯中,如专利US4394277报道的含硫二羟基化合物,US4465605报道的含硫的多羟基化合物以及US4486323报道的长链醇及含硫羟基化合物合成的硼酸酯,它们在润滑油中主要作为减摩剂使用,并且能够提高基础油的极压值。Wang等^[9]利用含二级胺和环氧丙烷以及二硫化碳反应形成含有氨基甲酸的醇,再和苯基硼酸反应形成含硫的硼酸酯,在菜籽油中拥有高的水解稳定性和热稳定性,并且极压性能强于相同条件下的二烷基二硫代氨基甲酸钼。

王永刚等^[10]合成了一种含黄原酸基团硼酸酯,结果表明它比硫化烯烃的气味小,对铜片腐蚀程度小,且具有较高的热稳定性。其在菜籽油中的极压性能与硫化烯烃几乎相当,并且在较低的浓度下展现了更

为了进一步提高硼酸酯的抗磨性能,包括四大添加剂公司在内的研究工作者自上世纪80年代开始在硼酸酯添加剂分子中引入磷酸酯或亚磷酸酯结构,从而达到引入活性磷元素的目的。Horodysky等人在专利US4536306中分别介绍了一种如图1(1)所示的含磷酸酯的硼酸酯,具有抗磨、抗氧及能抑制铜合金腐蚀等多种功效。US228818中报道Lubrizol公司研制一种如图1(2)所示的含磷的有机硼酸酯,它具有极压抗磨和减摩等多种功效,具有作为金属加工液的润滑油添加剂的应用前景。US4522629和US4555353介绍了一类如图1(3)所示的利用长链邻二醇与二甲基亚磷酸酯反应后的中间体与硼酸合成的硼酸酯,这种硼酸酯有优异的减摩抗磨性能,它可以用在任何润滑油中,但最主要用在内燃机油中。

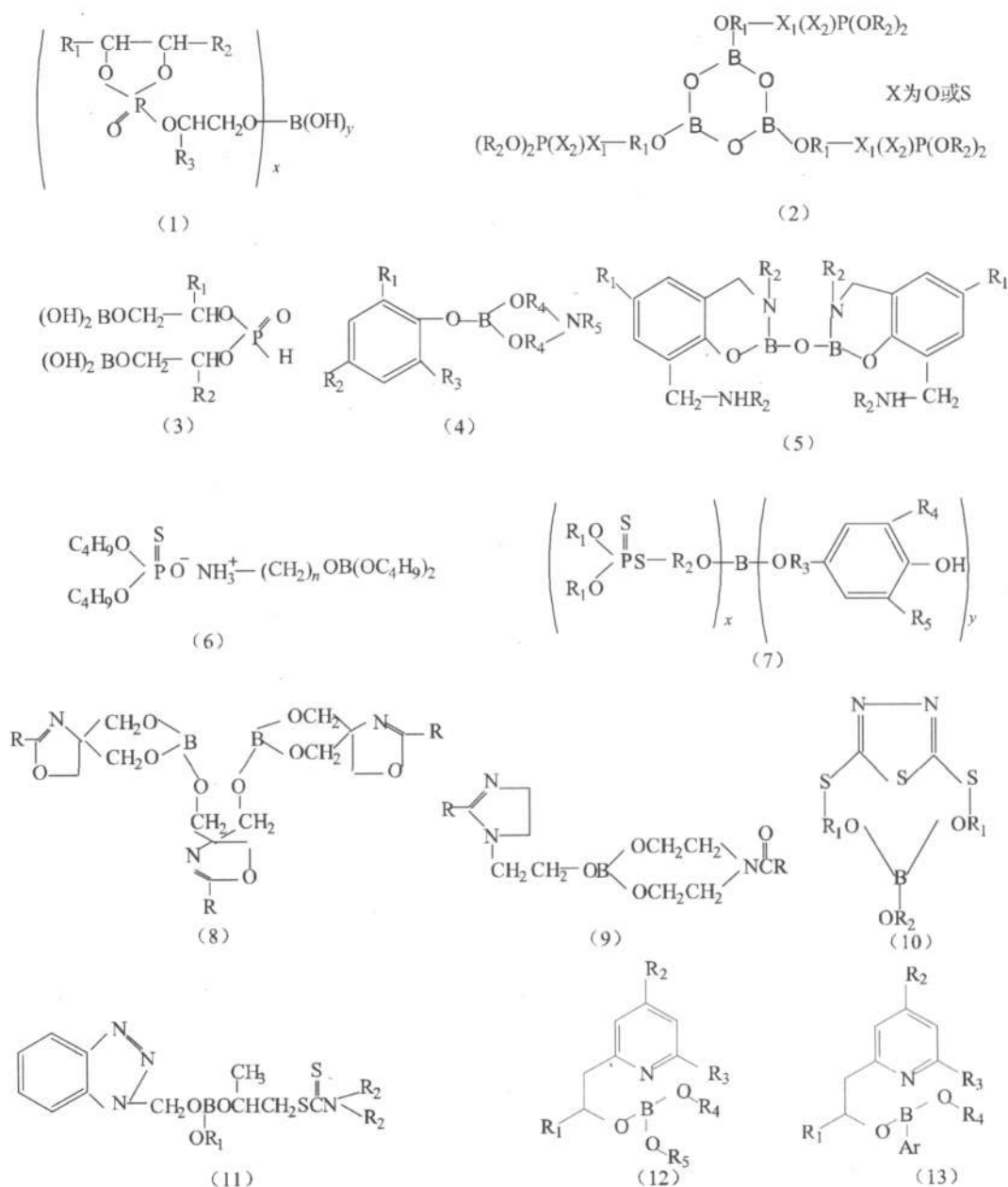


图1 不同结构的硼酸酯示意图
Fig.1 Illustration of different structure borate ester

2.3 烷基中含N的硼酸酯添加剂

由于N原子上有孤对电子,在合适的分子结构中,可以通过孤对电子与缺电子的B原子以 $N \rightarrow B$ 配键相结合,使得硼酸酯免受基础油中水的进攻,从而提高硼酸酯的水解稳定性。故含有N元素的硼酸酯是目前研究最多最成熟的有机硼酸酯添加剂,也是研究热点之一。

EP0314843和US5084194介绍了由含羟基的长链胺或胺与环氧化物加合物再与硼酸形成的含胺基硼酸酯,它们在拥有好的抗酸腐蚀性能之外,还具有优良的减摩性能和高的热氧化稳定性。Mobil公司的Milton Braid等^[11]人利用位阻酚、羟基胺与硼酸合成了混合硼酸酯,低速摩擦试验机(LVFA)评价其为一种有效的减摩剂,利用热氧化稳定性实验证明其同时具有较高的热氧化稳定性,可以作为抗氧剂使用。专利US6001779、US5169547、USRE032295也报道了类似如图1(4)所示的结构的硼酸酯添加剂。

John P. Doner等人在专利US4743386中报道了利用酚、醛、胺形成的曼尼希碱反应产物再与硼酸成酯,如图1(5)所示,它可以有效提高润滑脂的滴点,并有一定的减摩作用。

陶佃彬等^[12]利用醇醚、醇醚硼酸酯、N-苯基吗啉和双酚A等系列有机组合物形成的添加剂,能够彻底解决硼酸酯长期储存水解稳定性的问题。

US4389322、US5068045等介绍了由含长链的二羟基酰胺与硼化剂合成的含酰胺基硼酸酯,和含胺基硼酸酯添加剂类似,其也是一种多功能添加剂,同时具有减摩、抗氧化等性能,但含酰胺基硼酸酯多用于润滑脂中。US4532056、US4536307中报道了一种由含醚基二胺化合物、含酰基肌胺酸及硼化剂共同反应而得复杂结构的硼酸酯,其在润滑油脂中起到防锈、抗氧化和减摩等作用。

2.4 烷基中含S,P,N的硼酸酯

除了引入单个活性元素之外,为了进一步提高硼酸酯的摩擦学性能,研究人员往往还同时引入S,P,N等几种活性元素。

US4557844中介绍了一种如图1(6)所示的含磷酸酯的和含磷酸酯氨盐结构的硼酸酯,该添加剂具有抗磨、抗氧及能抑制铜合金腐蚀等多种功效。

孙令国等^[13]制备了一种新型的含氨基磷酸酯的硼酸酯,其在加氢油HVI H200中具有良好的溶解性和拥有良好的水解稳定性,四球机评价结果显示其具有良好的减摩和极压性能,具有良好的工业润滑油应用前景,在摩擦过程中,合成的硼酸酯发生分解,形成的含氨基磷酸酯化合物吸附在磨损表面,

Faiz Ullah Shah等^[14]通过两步反应合成了一种只含ZDDP-半硫磷的硼酸酯S-二正辛基硼-O,O'-二正辛基硫代磷酸酯粘性流体,在矿物油中,结果显示合成的硼酸酯与二丁基二硫代磷酸锌相比具有更好的抗磨性能和高的稳定的摩擦系数,在所有的浓度下,硫和磷均在磨损表面检测到。

Mobil公司的Farnag等在专利US4956105中报道了如图1(7)所示的利用位阻酚、硫磷酸羟基衍生物与硼化剂合成的一种混合硼酸酯,并发现其是一种有效的抗磨、抗氧多功能添加剂。

薛群基等^[15]利用胺和CS₂形成的二烷基二硫代胺基甲酸盐,和氯乙醇反应得到的二烷基二硫代氨基甲酸基乙醇,再进行硼酸酯化反应生成含氮含硫硼酸酯化合物,其是一种多功能的润滑油添加剂。

2.5 含杂环基团的硼酸酯

由于杂环化合物,特别是含氮杂环化合物被证明具有良好的润滑性能,所以在硼酸酯中引入杂环基团是目前硼酸酯生物添加剂研究的重点,通过合适的结构可以与B原子与杂环中的N原子形成 $N \rightarrow B$ 配体,从而降低硼酸酯水解的趋势,通过引入噁唑啉基、咪唑啉基、噻重氮基、噻唑啉基等四种杂环基团在硼酸酯中是目前研究的重点和热点之一,而含其它杂环结构的硼酸酯报道很少。

US4374032、US4828734和US004786426均报道了如图1(8)所示的主要用作减摩剂的含噁唑啉基的硼酸酯。US4618436报道了由羟基取代噁唑啉、五氧化二磷及硼化剂共同反应制得的含噁唑啉基磷酸酯的硼酸酯,其可用作添加剂加入各种润滑油中,同时具有优良的抗磨、减摩功效。

US4568472、US4594171报道了结构式如图1(9)所示的利用二羟基酰胺、羟基咪唑啉与硼酸反应生成

的混合硼酸酯,在润滑油中起减摩剂和抗氧化剂作用。US4618437报道了一种由羟基取代咪唑啉、五氧化二磷及硼化剂共同反应制得的含咪唑啉基磷酸酯的硼酸酯作为多功能润滑油添加剂。

US5137649和US4382869报道了一种如图1(10)所示的含噻重氮基的硼酸酯,该添加剂是一类具有抗磨、减摩和抗氧化防腐等功能的多功能润滑油脂添加剂。

黄伟九等^[16]合成了2-硫酮苯并噻唑啉-3-甲基二正丁基硼酸酯,四球及环块摩擦试验证明了它使石蜡基础油的抗磨性能和承载能力都得到明显提高,减摩性能也有所改善。

王清华等^[17]合成了一种含苯并三氮唑的硼酸酯,其结构式如图1(11)所示,通过红外光谱考察其水解稳定性,结果表明含有苯并三氮唑的硼酸酯的水解稳定性远远好于不含苯并三氮唑的硼酸酯。

J. A.莱文^[18]公开了一种由2-羟乙基吡啶、硼酸和芳基硼酸以及碳氢醇得到的硼酸酯,如图1(12)和(13)所示,该硼酸酯和芳基硼酸酯作为润滑油和燃料油的抗磨剂、极压剂和摩擦改进剂使用,效果显著。

张俊彦等^[19]利用巯基苯并噻唑和氯乙醇形成巯基苯并噻唑乙醇,再和丁醇和硼酸反应形成硼酸酯,将其作为添加剂应用于液体石蜡中,结果显示此添加剂可以提高基础油的抗磨性能,但是提高了基础油的摩擦系数。

李久盛等^[20]合成了一种含有苯并噻唑基二硫官能团的硼酸酯作为极压多功能剂被使用到菜籽油中,结果显示其拥有良好的极压、减摩、抗磨和抗氧化和抗腐蚀性能,可以部分取代传统的多功能剂ZDDP,摩擦机理表明,分解的硼酸酯、有机硫和氮吸附在金属表面,有机硫和金属表面反应形成 FeSO_4 ,共同构成边界润滑膜。

柴多里等^[21]通过分子设计合成了含苯并三氮唑的硼酸酯,四球摩擦磨损试验机的结果表明,当其在液体石蜡中的添加量为1.0%时,最大无卡咬负荷为744.8 N,较纯液体石蜡增加了90.0%,摩擦因数和磨斑直径分别为0.035 mm和0.39 mm,分别降低了60.2%和40.0%。

USP4892670介绍了通过伯胺或者氨与环氧化物反应,然后立即或者随后将此中间体与硼酸反应制备含硼杂环化合物,作为润滑组分的抗磨添加剂使用。

杂环硼酸酯虽然是研究的重点之一,但是其工业化应用还存在一定的距离,如何寻找一种既具有良好的润滑性能和抗水解能力,又能很好地工业化生产是摆在科研工作者面前的主要问题。

3 结束语

前人的各种研究作业已证明,硼酸衍生物作为一种多功能润滑油添加剂的应用前景是非常广阔的,但仍有许多工作需要进一步研究:

- 1) 如何解决硼酸盐的油溶性;
- 2) 如何建立一套从电子的角度来考察硼酸酯的水解稳定性的方法;
- 3) 新型结构有机硼酸酯添加剂的构效关系;
- 4) 硼酸衍生物在润滑油脂中的摩擦学作用机理;
- 5) 硼酸衍生物与其它添加剂在润滑过程中的协同作用机理。

参考文献:

- [1] 成本诚,吴海鹰. 有机硼酸酯的制备及应用[J]. 湖南化工,1996,26(4):9-12.
- [2] 郑发正,孙霞,李新年. 硼酸盐极压抗磨剂的发展综述[J]. 润滑与密封,2004,161(1):111-113.
- [3] PIERRE TEQUI, SYLVAIN IOVINE, BERNARD CONSTANS, et al. Additive composition for transmission oil containing hydrated alkali metal borate and hexagonal boron nitride: American, 2008153724 [P]. 2008-06-26.
- [4] 王志刚. 等速万向节润滑脂减摩添加剂[J]. 轴承,2010(3):54-56.
- [5] 李久盛,祁有丽,张梅. 超细硼酸盐润滑油添加剂的研究进展及趋势[C]//2008年全国青年摩擦学与表面保护学术会议论文集. 北京:中国机械工程学会,2008.

- [6] 何忠义,熊丽萍,周响,等.含氮碱金属硼酸盐的摩擦学研究[C]//2008年全国青年摩擦学与表面保护学术会议.北京:中国机械工程学会,2008.
- [7] 冯玉杰,孙晓君,李培志,等.表面修饰纳米硼酸钡的制备及极压抗磨性能研究[J].材料科学与工艺,2002,10(2):203-206.
- [8] 程西云,邓小桅,曹兴进,等.纳米硼酸钡添加剂的摩擦学性能研究[J].机械科学与技术,2001,20(3):438-439.
- [9] WANG YONGGANG, LI JIUSHENG, HE ZHONGYI, et al. Investigation on phenyl-borated hydroxyalkyl-dithiocarbamate as multi-functional lubricating additive with high hydrolytic stability and antioxidation[J]. Proc ImechE Part J: J Engineering Tribology, 2008, 222: 133-140.
- [10] 王永刚,李久盛,任天辉.含黄原酸基团硼酸酯用作硫化烯烃替代物的摩擦学研究[J].科学通报,2007,52(22):2607-2612.
- [11] MILTON BRAID, HADDONFIELD, ANDREW G HORODYSKY, et al. Hindered phenyl esters of cyclic borates and lubricants containing same: American, 4474760 [P]. 1984-10-02.
- [12] 陶佃彬,曹云龙,童秀凤. DOT4硼酸型制动液:中国,101418249[P]. 2009-04-29.
- [13] 孙令国,王永刚,张立,等.含磷酸酯胺盐官能团硼酸酯衍生物的摩擦学性能研究[J].润滑与密封,2010,35(1):52-55.
- [14] FAIZ ULLAH SHAH, SERGEI GLAVATSKI, OLEG N. Antzutkin, Synthesis, Physicochemical, and Tribological Characterization of S-Di-n-octoxyboron-O, O'-di-n-octyldithiophosphate[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2009, 12(1):2835-2842.
- [15] 薛群基,胡丽天,孙玉彬.含氮含硫硼酸酯化合物及其制备方法:中国,101665504[P]. 2010-03-10.
- [16] 黄伟九,李芬芳.含硼杂环化合物的摩擦学行为及作用机理研究[J].石油炼制与化工,2001,32(1):54-57.
- [17] 王清华,欧阳小东,马和帮,等.有机硼酸酯水解稳定性的考察方法—红外光谱法[J].润滑与密封,2003(1):82-83.
- [18] 莱文 J A, 吴 S. 硼酸酯润滑油添加剂:中国,100350025C[P]. 2007-11-21.
- [19] ZHANG JUNYAN, LIU WEIMIN, XUE QUNJI. The tribological properties of heterocyclic compound containing S, N, O and B as additive in liquid paraffin[J]. Wear, 1999, 224(1):68-72.
- [20] LI JIUSHENG, XU XIAOHONG, WANG YONGGANG, 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.
- [21] 柴多里,韩小艳,汪向阳,等.含氮杂环硼酸酯的合成及其摩擦学性能[J].润滑与密封,2009,34(12):18-21.

Progress of Borate Derivative as Additive in Lubricating Oil

He Zhongyi

(School of Basic Science, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: The study of borate as lubricating oil additive was introduced in this paper, and borate ester were classified according to active element and main functional group in borate ester molecule, and function of this kinds of additives in lubricating oil were also introduced, and some suggestions of future directions of research were put forward.

Key words: borate derivative; lubricating oil; additive; progress