

文章编号: 1005—0523(2004)02—0137—05

S、P、N 的三嗪衍生物的合成及摩擦学性能研究

何忠义, 章家立, 熊丽萍, 刘 红

(华东交通大学 基础科学学院, 江西 南昌 330013)

摘要: 合成了 2,4—双—(二正丁胺)基—6—O,O'—二正丁基二硫代磷酸酯—S 基—1,3,5—均三嗪化合物,并用元素分析,红外光谱及核磁共振对其结构进行确认.初步研究了它们的极压抗磨性能.结果表明,目标化合物具有良好的极压抗磨性能,能很大地提高菜籽油的极压抗磨性能.

关 键 词: 三嗪衍生物;合成;摩擦学;性能

中图分类号: F240

文献标识码: A

随着环保要求的加强,近年来人们越来越趋向于使用绿色润滑油.植物油具有良好的润滑性能、可生物降解性和来源广泛等优点是一类性能优良的绿色润滑油.

最近的研究表明,含氮杂环衍生物^[1]用作润滑油脂添加剂具有良好的抗氧化、抗腐蚀、抗磨和高的热稳定性,能够满足机械设备和环保方面特殊要求.杂环化合物由于杂环部分的价格昂贵限制了其在实际上的应用.三氯三嗪是一种价格低廉,来源充足的含氮杂环,且三氯三嗪分子中含有三个活性氯原子,能引入三个相同或不同的活性官能团.含硫三嗪羧酸及其胺盐化合物是一类多功能作润滑油添加剂已有报道^[2].

二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)是一类应用广、综合性能好的润滑油添加剂,但由于含有金属,不适用于绿色润滑油中,必须寻找能够代替它的绿色润滑油脂添加剂.

本文以三氯三嗪为母体,合成了一种含 S、P、N 的三嗪衍生物,使其符合作为可生物降解润滑油脂添加剂的要求.并初步考察了它在菜籽油中的摩擦学性能.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Varian mercury plus 400 核磁共振仪(400 Mz, TMS);

PE2400—II 型元素分析仪;

Paragon—1000FT—IR 型红外光谱仪, KBr 压片; 实验室使用的试剂均为分析纯或化学纯试剂;

MMW—1 立式万能摩擦磨损试验机(济南试金集团有限公司生产).按照 GB3142—82 标准,对商品 ZDDP 和目标化合物分别分散在市售精制菜籽油(西安嘉里油脂工业有限公司生产的菜籽色拉油)中的最大无卡咬负荷(PB 值)进行了测定(添加量为 1.0 wt %).

用上述四球机测定了在 392N 负荷下,实验时间为 30 min,添加剂含量为 1.0 wt %,转速为 1450 rpm 的磨斑直径(WSD).

实验使用的钢球为二级标准钢球($\varnothing 12.7$ mm, GCr15 轴承钢, HRc 为 59—61).实验在室温下进行,转速为 1450 rpm.

1.2 中间体的合成

中间体二正丁基二硫代磷酸酯的制备按照文

收稿日期: 2003—10—08

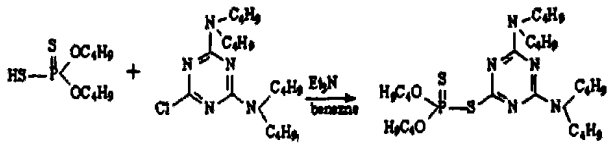
基金项目: 江西省自然科学基金资助项目(0320052)

作者简介: 何忠义(1971—),男,江西省余干县人,博士.

献^[3]方法.

中间体 2,4-双-(二正丁胺)基-6-氯-1,3,5-均三嗪的制备按照文献^[4]方法.

1.3 目标化合物的合成



1.3.1 目标化合物 2,4-双-(二正丁胺基)-6-(O,O'-二正丁基二硫代磷酸酯)-S-基-1,3,5-均三嗪的合成

将 2,4-双-(二正丁胺基)-6-氯-1,3,5-均三嗪 0.1 mol 和 0.11 mol 的缚酸剂溶解于一定量的苯中,室温下缓慢滴加 0.1 mol 的 O,O'-二正丁基二硫代磷酸酯,完毕后升温至 80℃ 下回流 6~8 h,冷却至室温,水洗三次(3×100 ml),苯洗二次(2×50 ml),无水硫酸钠干燥,过滤,滤液减压蒸除溶剂,即得淡黄色粘稠油状产品.2,4-双-(二正丁胺基)-6-(O,O'-二正丁基二硫代磷酸酯)-S-基-1,3,5-均三嗪.经柱层析纯化(展开剂为苯、丙酮).

1.3.2 目标化合物的物理常数、收率及分析数据如下:

2,4-双-(二正丁胺基)-6-(O,O'-二正丁基二硫代磷酸酯)-S-基-1,3,5-均三嗪 黄色油状物,得 41.2 g,产率 71.7%, d=0.965~0.968 g/l.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ(CDCl₃): 0.877~0.943 (m, 18H, 6CH₃), 1.300~1.429 (m, 12H, 6CH₂), 1.599~1.711 (m, 12H, 6CH₂), 3.448~3.595 (m, 8H, 4NCH₂), 4.034~4.152 (s, 4H, 2OCH₂)

IR (KBr) ν_{C-H}: 2956.9, 2859.6 cm⁻¹, ν_{C=N}: 1594.8 cm⁻¹, β_{C-H}: 1427.4, 1372.97 cm⁻¹, ν_{P-O-C}: 1178.3, 976.0 cm⁻¹, ν_{P=S}: 800.8 cm⁻¹, ν_{S-P-S}: 730.8 cm⁻¹, ν_{P-S}: 1295.1 cm⁻¹, ν_{C-S}: 660.7 cm⁻¹

Anal. Calcd for C₂₇H₅₄N₅O₂S₂P: C 56.35 H 9.39 N 12.17 S 11.13 P 5.39; found: C 55.93 H 9.48 N 12.48 S 10.72 P 5.34

2 结果与讨论

测定了室温下基础油和含 1.0% 质量分数添加剂的基础油的最大无卡咬负荷(PB 值),结果如表 1 所示.

表 1 基础油和含质量分数为 1.0% 添加剂的基础油的 PB 值

添加剂	质量分数(%)	PB 值(N)
菜籽油	100	686
ZDDP	1.0	1049
目标化合物	1.0	1490

结果显示该类三嗪衍生物添加到润滑油中具有优良的极压性能.是基础油的极压 210% 以上,在相同条件下是 ZDDP 极压值的 140%.

测定了室温下负荷为 392N 下的基础油和含 1.0% 质量分数添加剂的基础油的磨斑直径(WSD).其结果如表 2 所示.

表 2 392N 负荷下基础油和含 1.0% 质量分数添加剂的基础油磨斑直径 WSD(mm)

添加剂	质量分数(%)	WSD(mm)
菜籽油	100	0.631
ZDDP	1.0	0.522
目标化合物	1.0	0.478

可以看出,目标化合物具有良好的抗磨损作用,在相同条件下,其抗磨作用优于 ZDDP.

结论:本文合成了一种含胺基取代三嗪硫代磷酸酯基衍生物,并对其在菜籽油中的摩擦学性能进行了研究,结果表明它是一种具有良好应用前景的润滑油添加剂.

参考文献:

[1] He Zhongyi., Rao Wenqi., Ren Tianhui., etal, The Tribolo-chemical study of some N-containing heterocyclic compounds as lubricating oil additives[J]. Tribology Letters, 2002, 13, 87~93.

[2] R. M. O'Neil. Eur. Pat. Apple. EP 0398843A1, 1990.

[3] 杨石先,陈天池,李正名.有机磷杀虫剂的研究化学学报[J]. 1959, 25(6): 402~408.

[4] Jack T. Thurston, James R. Donald W., etal, Cyanuric Chloride Derivatives. I. Aminochloro-s-triazines, Journal of The American Chemical Society[J]. 1951, 73(7): 2981~2984.

(下转第 146 页)

Design of Electronic flat—desk of Engineering Graphics

YANG Guo-bao¹, TU Xiao-bin², JIANG Xian-gang², CHEN Hai-lei²

(1. Eng. Dept., Nanchang Junior College, Nanchang 330009; 2. School of Natural science, East China Jiaotong University Jiangxi Nanchang, 330013, China)

Abstract: This paper develops an electronic flat—desk for the engineering graphics lecturing. It states how to construct and manage the engineering graphics lecturing contents by using database table. In order to conveniently search the lecturing contents, we build the relationship between database tables and TreeView component, and by which we can display the topology construction of lecturing contents. The lecturing contents can be dynamically showed and edited by the technical supporting of the database, OLE automation and Multi—media, etc.

Key words: Engineering graphics; Electronic flat—desk; Tree-View Component; OLE Automation

(上接第 138 页)

Study on S, P, N-containing Triazine Derivative Synthesis and Tribology Property

HE Zhong-yi, ZHANG Jia-li, XIONG Li-ping, LIU Hong

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

Abstract: A compound of 2, 4-bis-(dibuthylamino)-6-(dibuthyl thiophosphate)-s-1, 3, 5-triazine was synthesized and confirmed by element analysis, IR and ¹H NMR. The Extreme-Pressure (EP) and Antiwear (AW) properties of the compound were studied. The results showed the compound improve the EP and AW properties of vegetable oil.

Key words: triazine derivative; synthesis; tribology; property