

文章编号: 1673-9981(2014)04-0215-04

# 含氮硼酸酯的研究及应用

谢武, 杨改霞, 何佳正, 苏冬

广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院), 广东 广州 510650

**摘要:** 阐述了近年来国内含氮硼酸酯的研究及应用现状, 指出含氮硼酸酯作为性能优良的环保型润滑添加剂, 具有优良的极压、抗磨、防锈等性能, 广泛应用于润滑油和润滑冷却液中, 并具有良好的应用发展前景.

**关键词:** 含氮硼酸酯; 极压性能; 抗磨性能; 防锈性能

**中图分类号:** TQ423.99

**文献标识码:** A

润滑添加剂作为一类能在摩擦表面形成物理吸附膜或化学吸附膜的物质, 可降低界面的摩擦因数, 改善摩擦副的润滑状况, 能有效地减少机械的摩擦磨损, 并达到降低能耗的作用. 润滑添加剂品种繁多, 传统的硫、磷、卤素等相关化合物仍占据市场的主导地位, 然而含硫添加剂在使用过程中不能满足环境保护的需求, 存在诸多问题. 含硼型添加剂具有优异的减摩抗磨性能, 环境适应性好, 在有色金属材料表面不产生黑斑等特点, 从而引起人们越来越多的关注.

有机硼酸酯作为含硼型润滑添加剂中的一类, 具有优良的减摩抗磨性能. 鉴于含硼有机化合物存在水解安定性差的问题, 人们尝试通过在硼酸酯分子的结构中引入氧、氮、硫、磷、氯等元素, 以改善其水解安定性<sup>[1]</sup>, 使有机硼酸酯有更加广泛的用途. 含氮硼酸酯作为有机硼酸酯的一种, 是在硼酸酯分子的结构中引入氮元素, 氮原子上的孤对电子与硼原子的空轨道形成配位键, 由于氮在一定条件下易与金属表面发生反应生成氮化物, 使硼酸酯的抗摩擦性有明显的提高, 同时含氮硼酸酯的水解稳定性远高于不含氮的普通硼酸酯, 防锈性、抗氧化性都得到很大的改善<sup>[2-3]</sup>. 本文重点阐述了近年来国内含氮硼酸酯的合成方法, 以及其在油品摩擦方面的应用和研究状况.

## 1 含氮硼酸酯的合成方法

含氮硼酸酯中的氮元素通常是在硼酸酯分子中通过化学合成引入含氮的基团实现的, 目前引入硼酸酯中的含氮基团包括氨基、亚胺、酰胺、咪唑啉等.

姚俊兵等人<sup>[4]</sup>以  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$ ,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  和  $\text{H}_3\text{BO}_3$  为原料, 按摩尔比 2:1:1, 并以甲苯作溶剂, 在硼酸酯中引入氨基, 通过回流脱水反应制得  $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_2\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ . 王建华等人<sup>[5]</sup>以有机胺醇为原料, 有机醇和硼酸按照一定的比例合成四种不同的含氮硼酸酯  $(\text{RO})_2\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ , 并选择不同的 R 基 ( $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ ,  $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ ,  $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ,  $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ) 来验证烷基链长对其性能的影响. 刘俊君等人<sup>[6]</sup>以邻氨基苯酚、苯甲醛、硼酸和十八醇为原料, 合成了一种亚胺型含氮硼酸酯, 在此研究中利用亚胺引入氮元素, 形成五元环内配体, 并借用十八碳烷烃引入长碳链, 增加产物的空间位阻, 可有效地阻碍水分子的进攻, 提高添加剂的抗水解性及极压抗磨性. 葛春华等人<sup>[7]</sup>将烷醇酰胺和硼酸置于三口瓶中, 以甲苯为反应溶剂, 脱水反应至无水产生, 反应时间约为 6 h, 再通过减压蒸馏除去甲苯, 即得带有酰胺基团的含氮硼酸酯产物. 景何凤<sup>[8]</sup>将硼酸、甲苯及月桂酸咪唑啉混合, 在搅拌状态下升温至

140 ℃,在 140 ℃下继续反应约 2 h,待反应结束后,装配好减压蒸馏装置,在 180~200 ℃下减压蒸馏 1 h 以除去甲苯,最终得到含氮的咪唑啉硼酸酯。

## 2 含氮硼酸酯的性能

含氮硼酸酯因具有良好的极压、抗磨及防锈性能,研究者们将其添加于不同类型的水性和油性润滑液中,以提高润滑液的实际应用性能。

### 2.1 极压性能

含氮硼酸酯作为润滑添加剂在使用过程中易于附着在接触表面,增强了润滑膜的强度,表现出良好的抗极压性能。

景何凤<sup>[8]</sup>将制备的含氮的咪唑啉硼酸酯分别应用于蒸馏水溶液和 30 号机械油体系中,在 MQ-800 四球摩擦磨损试验机上测试其极压性能。当在水溶液中添加 2% 的咪唑啉硼酸酯时,体系的极压值为 431.2 N,高于蒸馏水的 88.2 N,且随着添加量的增大极压值提高,这说明咪唑啉硼酸酯能显著提高水的极压性能。同时测试其在 30 号机械油体系中的极压值,当添加 2% 咪唑啉硼酸酯时,油系的极压值为 548.8 N,当添加 5% 咪唑啉硼酸酯时油系的极压值可达到 597.8 N,说明含氮的咪唑啉硼酸酯可有效地提升油系极压值。张浩等人<sup>[9]</sup>用菜籽油酸二乙醇酰胺、油酸咪唑啉和硼酸、辛醇等原料,合成出含氮硼酸酯。把含氮硼酸酯添加到菜籽油中,通过测试发现合成的含氮硼酸酯添加剂能提高菜籽油的承载能力,当添加剂含量为 2% 时,其最大无卡咬值  $P_b$  值较基础油的增加了 36.5%。晏金灿等人<sup>[10]</sup>将含氮长链烷基二元醇类化合物与硼酸反应,制备了一种含氮硼酸酯(NO<sub>B</sub>),当添加 1.0% 的 NO<sub>B</sub> 在 5CST 矿物基础油中时,其最大无卡咬值  $P_b$  值和烧结负荷值  $P_b$  值较基础油都有很大的提高,并且对摩擦系数无明显影响。傅亚<sup>[11]</sup>将制备的  $(H_{17}C_8)_2NSCSCH_2-CH_2OB(OH_{17}C_8)_2$  添加到菜籽油基础油中,随着添加量增大  $P_b$  值明显提高,当添加剂质量分数为 1.5% 时, $P_b$  负荷达到最高值 932 N,当添加剂含量继续增加时, $P_b$  负荷不再发生变化。刘俊君等人<sup>[12]</sup>选用苯胺、水杨醛、硼酸和十八醇,反应合成出一种新型的含氮硼酸酯。该产物在液体石蜡基础油中,最大无卡咬值  $P_b$  和烧结负荷值  $P_b$  随氮硼酸酯质量分数的增大而增大,到 3% 后基本不变,最大无卡咬值  $P_b$  增加了 22.86%,烧结负荷值  $P_b$  增加了 26.94%。

### 2.2 抗磨性能

含氮硼酸酯作为润滑添加剂既具有良好的抗极压性,也能够提高润滑液的抗磨性能。

姚俊兵等人<sup>[4]</sup>将制备的  $(C_{12}H_{25}O)_2BOCH_2-CH_2N(C_4H_9)_2$  添加于石蜡油中,进行四球长磨试验。随着含氮硼酸酯含量的增加,体系的抗磨性能增强,但当含量超过 5.0% 时,体系抗磨性能不再显著增加;当含量为 10.0% 时,发现钢球磨斑直径(WSD)先是随着负荷的增大而增大,但在达到一定值后,反而随着负荷的增大而减小至原来的水平,并且随着负荷的进一步增大而基本保持不变。这是由于在温和条件下含氮硼酸酯主要是以吸附的形式存在于摩擦表面,在较苛刻的摩擦磨损条件下,摩擦表面除了吸附的含氮硼酸酯外,还存在氮化硼化合物。葛春华等人<sup>[7]</sup>合成出了七种硼酸酯,按 2% 的质量比溶于 500SN 中性基础油中,用四球机测定设定负荷下(负荷 60 kg,转速 1410 r/min,室温)的磨痕直径,结果表明含氮的硼酸酯能够大幅度提高承载负荷。柴多里等人<sup>[13]</sup>由硬脂酸、二乙醇胺、乙醇胺、硼酸合成出含氮硼酸酯,以液体石蜡为基础油,通过四球摩擦磨损试验机测定其抗磨性能。结果表明,其抗磨性能随添加剂加入量的增大而增强,但当添加量超过 0.25% 时,抗磨性能随添加量的增大而减弱,当添加量超过 0.5% 时,抗磨性能的增加不再显著,结合摩擦因数的变化规律,当添加剂加入量为 0.25% 时抗磨性能最佳。李明佳<sup>[14]</sup>在催化条件下制备了含氮硼酸酯  $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COO-(CH_2)_2NH(CH_2)_2O$ ]<sub>3</sub>B,将此添加剂加入 500N 基础油中,并在 MRS-10P 型四球机上测试其抗磨性能,当含氮硼酸酯添加量为 1% 时,可以明显改善基础油的抗磨减摩性能并能提高其承载能力。李为民等人<sup>[15]</sup>以菜籽油、二乙醇胺、硼酸为原料,合成出脂肪酸甲酯型含氮硼酸酯,以菜籽油为基础油,在四球摩擦磨损试验机上测试其抗磨性能。结果表明,当含氮硼酸酯添加剂的质量分数为 2.0% 时,随着载荷增大及摩擦时间延长,试验钢球磨斑直径相应增加,但与不加含氮硼酸酯添加剂的菜籽油相比,其抗磨效果更明显。刘俊君等人<sup>[12]</sup>选用苯胺、水杨醛、硼酸和十八醇,反应合成出一种新型的含氮硼酸酯,将该产物添加到液体石蜡基础油中,随添加剂质量分数的增大磨斑直径先减小,当添加剂质量分数为 3% 时达最小值后再增大。黄伟九等人<sup>[16]</sup>将制备的含硫氮硼酸酯添加到液体石蜡中,在四球试验机上测试

抗磨性,同时选取丁辛基二烷基二硫代磷酸锌(ZD-DP)作为对比,在添加量相同且压力低于392 N时,其抗磨性与ZDDP相当,而载荷高于392 N时其抗磨性略优于ZDDP.

### 2.3 防锈性能

在水基切削液中加入含氮硼酸酯,不但可减缓工具与工件之间的摩擦及增加润滑性,而且可明显改善防锈性能.张佳等人<sup>[17]</sup>采用酯交换法制得油酸二乙醇酰胺硼酸酯,用相转移法制得苯并三氮唑衍生物,以油酸、二乙醇胺、硼酸、苯并三氮唑为原料合成出一种有机含氮硼酸酯,并讨论了含氮硼酸酯的添加量对切削液防锈性能的影响,结果表明,当添加量为0.20%~0.35%时,有较好的防锈性能.同时还讨论了恒温时间对防锈性能的影响,结果显示在24~42 h间防锈性能较好,随时间的推移,防锈性能下降,48 h后出现微锈蚀现象且腐蚀速度加快.测试结果显示,此产品的润滑性能良好,符合合成切削液的各项性能指标.王亚杰<sup>[18]</sup>选用不饱和脂肪酸(油酸)、饱和脂肪酸(月桂酸)、二乙醇胺、三乙醇胺和硼酸为原料,合成了脂肪酸二乙醇胺硼酸酯与三乙醇胺硼酸酯.然后将20号钢、45号钢和铸铁试片放置于不同浓度的硼酸酯水溶液中,研究脂肪酸二乙醇胺硼酸酯和三乙醇胺硼酸酯水溶液的防锈性能.结果表明,脂肪酸二乙醇酰胺硼酸酯单独作为缓蚀剂对试片的防锈效果并不理想,其试片浸泡在防锈溶液中2 d后,单片和叠片都出现不同程度的锈蚀,但在加入分散剂的情况下所配置的防锈溶液防锈效果明显改善,试片浸泡在浓度为0.5%的防锈溶液中10 d后,仍没有出现锈蚀现象.而对三乙醇胺硼酸酯水溶液的防锈性能的研究结果表明,浓度为0.5%的硼酸酯溶液就能达到较好的短期防锈效果.与空白水做对比试验,20号钢、45号钢和铸铁三种试片在含有2.5%硼酸酯的水溶液中浸泡了30 d后,试片的表面还是光滑如初,并无锈蚀发生.说明三乙醇胺硼酸酯具有良好的防锈性,可应用于水基切削液中.

### 3 结 语

含氮硼酸酯作为一种新型的润滑添加剂,因其极压、抗磨、防锈等性能较突出,已引起了人们的广泛关注,成为有机硼酸酯研究的热点.随着不同类型

的含氮硼酸酯化合物相继被合成出来,并被广泛地应用到润滑液中且获得了非常好的效果.如何根据生产应用需求设计合成出更多性能优良的含氮硼酸酯润滑添加剂,以提高润滑冷却液的应用性能,是含氮硼酸酯的研究重点和未来发展趋势.

### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] 沈光球,郑直,万勇,等.有机硼酸酯添加剂的水解稳定性及摩擦特性[J].清华大学学报:自然科学版,1999,39(10):97-100.
- [3] 罗国强.硼酸酯添加剂的研究[J].润滑与密封,1993(2):52-54.
- [4] 姚俊兵,董浚修.含氮硼酸酯添加剂抗磨特性研究[J].润滑油,1995(2):35-37.
- [5] 王建华,王国良,董浚修.含氮硼酸酯添加剂性能研究[J].润滑与密封,2001(1):23-24.
- [6] 刘俊君,卢业玉,余林.新型含氮硼酸酯极压抗磨剂的合成及性能[J].江西师范大学学报:自然科学版,2009(1):108-112.
- [7] 葛春华,李鸿图.含氮硼酸酯润滑油添加剂的合成[J].精细化工,1998(6):35-37.
- [8] 景何凤.新型含氮硼酸酯极压剂的合成及摩擦性能研究[D].合肥:合肥工业大学,2005.
- [9] 张浩,涂政文.含氮硼酸酯的合成及其在菜籽油中摩擦学性能研究[J].武汉工程大学学报,2008(2):43-46.
- [10] 晏金灿,白雪峰,任天辉,等.含氮硼酸酯类极压抗磨剂的摩擦学性能[J].石油商技,2012(5):109-111.
- [11] 傅亚.含硫氮硼酸酯在菜子油中的摩擦学性能研究[J].润滑与密封,2006(1):67-74.
- [12] 刘俊君,孙健.新型六元环含氮硼酸酯极压抗磨剂的合成及摩擦性能研究[J].广东化工,2012(7):54-55.
- [13] 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(12):50-52.
- [14] 李明佳,李三喜,张文政,等.含氮硼酸酯润滑油添加剂的合成与性能研究[J].辽宁化工,2012(3):240-242.
- [15] 李为民,任朋飞,段伟娜.脂肪酸甲酯型含氮硼酸酯的合成及摩擦学性能研究[J].石油炼制与化工,2012(6):71-75.
- [16] 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(2):11-15.
- [17] 张佳,杨红刚,陈琛,等.环境友好型含氮硼酸酯的防锈性能研究[J].武汉理工大学学报,2011(12):73-76.
- [18] 王亚杰.含氮硼酸酯的合成及其应用[D].大连:大连理工大学,2013.

## Research on and application of borate ester containing nitrogen

XIE Wu, YANG Gaixia, HE Jiazheng, SU Dong

*Guangdong General Research Institute for Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals), Guangzhou 510650, China*

**Abstract:** The paper expounds recent domestic research on and application of borate ester containing nitrogen, pointing out that it is environment friendly lubricant additive with good extreme pressure, antiwear, and antirust properties, etc. Borate ester containing nitrogen, with a prosperous future in application, has been widely applied in lubricant oil and lubricant cooling fluid.

**Key words:** the borate ester containing nitrogen; extreme-pressure property; antiwear property; antirust property

(上接第 214 页)

## Research progress on bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells

WANG Haipeng, WANG Hairen, QU June, CAO Zhiyong

*Materials Science and Engineering College Hubei University, Wuhan 430062, China*

**Abstract:** Research on proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) is a hot issue in the field of fuel cell. PEMFC possess normal characteristics (high efficiency in energy transformation, environmental friendliness, broad application, and so on) of fuel cells, as well as many prominent properties such as easy start-up at room temperature, longevity, high specific power and energy. Development of low-cost and high-efficient long-life bipolar plates is crucial to the realization of commercial value of PEMFC. This paper is the conclusion of worldwide research on bipolar plate materials. It has mainly reviewed studies on the surface modification methods as well as the merits and defects of metallic bipolar plates.

**Key words:** bipolar plate; corrosion; contact resistance; surface modification