

摘 要

随着人类环保意识的增强和政府环保立法的规范,开发研制环境友好的润滑剂已成为国内外油品工作者的重要课题。菜籽油作为传统的环境友好型润滑剂,具有良好的润滑性、高度的生物降解性和较好的再生性等优点。通过加入合适的添加剂,菜籽油的抗磨、抗氧化、防腐蚀性能可以得到进一步改善。

本文通过合理的分子设计,合成了三个系列,9种含硫、氮元素的硼酸酯类添加剂,采用红外、元素分析等手段对化合物进行了结构表征,以菜籽油为基础油考察了其摩擦学性能,探讨了抗磨减摩作用机理。具体研究内容如下:

(1) 以二正丁胺、吗啡林为起始原料合成了三个系列,9种硼酸酯,分别是:二丁胺二硫代甲酸乙基硼酸正丁酯(SONB-1);二丁胺二硫代甲酸乙基硼酸正辛酯(SONB-2);二丁胺二硫代甲酸乙基硼酸异辛酯(SONB-3);吗啡林基二硫代甲酸乙基硼酸正丁酯(MONB-1);吗啡林基二硫代甲酸乙基硼酸正辛酯(MONB-2);吗啡林基二硫代甲酸乙基硼酸异辛酯(MONB-3);吗啡林基二硫代甲酸乙基硼酸十二醇酯(MONB-4);羟乙基吗啡林硼酸正丁酯(MOB-1);羟乙基吗啡林硼酸正辛酯(MOB-2)。通过红外,元素分析等方法对结构进行了表征。结果表明:所合成的化合物与分子设计结果一致。

(2) 考察了添加剂的油溶解性、热稳定性、耐腐蚀性、粘度性质。并在此基础上,探讨了分子结构与性能之间的关系及对性能的影响。结果表明: MOB 系列添加剂油溶性较差,SONB 系列和 MONB 系列添加剂均具有良好的油溶解性;三类添加剂均具有较好的耐腐蚀性和热稳定性。

(3) 采用 MRS-10A 型四球摩擦磨损试验机考察了 9 种硼酸酯的摩擦学性能。结果表明:这 9 种添加剂均具有良好的抗磨减摩性能,且随着烷基链的增长,添加剂的极压性能降低,减摩性能减弱。与 MOB 系列相比,含活性元素 S 的 SONB 和 MONB 系列添加剂的摩擦学性能更佳。其中含 2.0%SONB-1 和 2.0%MONB-1 试油的最大无卡咬负荷值最大(1069N),比基础油提高 81.8%,含 3.0%MONB-1 试油的抗磨性能最好,磨斑直径比基础油的降低 36.3%;含 3.0%MONB-1 试油的减摩性能最好,摩擦系数比基础油降低 30.5%。

(4) 采用扫描电子显微镜(SEM/EDS),X 射线光电子能谱仪(XPS)对磨斑表面进行分析。结果表明:硼酸酯添加剂在摩擦表面形成了含

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 FeS_2 等化学反应膜和含硼的吸附膜。在摩擦过程中发生了化学反应，生成的化学反应膜和吸附膜，改善了菜籽油的摩擦学性能。

关键词 含硼添加剂，抗磨，减摩，机理，菜籽油

ABSTRACT

The increasing attention on the environmental protection and more restrictive environmental regulations drives the lubricant industry to develop novel potential environmental friendly lubricants and additives. Traditional rapeseed oil not only possess good lubricating property and high-biodegradability, but also their resources can be recycled. Its extreme pressure (EP), antiwear, antioxidant, and anticorrosion properties can be increased by adding series functional additives, such as EP additive, antiwear agent, antioxidant to suit industry requirements.

From molecular design, three series, 9 kinds of additives have been designed and synthesized by using morpholine compound as material. Their main chemical structures were characterized by using IR, EA. Their tribological properties, sensitivity and compatibility among additives and base oils were studied by a series of texts.

Specific study contents are as follows:

(1) 9 kinds of additives were designed and synthesized.

di-n-butylamin-edithio-n-butyl borate;

di-n-butylamin-edithio-n-octyl borate;

di-n-butylamin-edithio-i-octyl borate;

morpholine-edithio-n-butyl borate;

morpholine-edithio-n-octyl borate;

morpholine-edithio-n-octyl borate;

morpholine-edithio-n-lauril borate;

morpholine-n-butyl borate;

morpholine-n-octyl borate

Their main chemical structures were characterized by using IR, EA.

(2) In this paper, we had studied their oil solubility and copper corrosion and anti-oxidation. Furthermore, the relationship worked out by this study of solubility, copper corrosion and anti-oxidation with the structure and composition of lubricants were studied. Results indicated that besides morpholine-n-butyl borate and morpholine-n-octyl borate, 7 kinds of additives all possessed good oil solubility, anti-copper corrosion, anti-oxidation and biodegradability.

(3) The extreme-pressure, friction-reducing and anti-wear properties

of rapeseed oil with borates as additives were studied by MRS-10A four-ball test machine. The results showed that 9 kinds of additives can increase the anti-wear and extreme pressure properties and friction coefficient decreased greatly. The oil sample containing 2.0%SONB-1 and 2.0% SONB-2 show excellent loading ability, whose maximum non-seizure load was 1.8 times as much as that of base oil, and the oil sample containing 3.0% MONB-1 had good antiwear properties, whose WSD was 0.63 times as much as that of base oil ,and the friction coefficient of the oil sample containing 3.0% MONB-1 was 0.69 times as much as that of base oil.

(4) Their tribological mechanisms were also investigated by using XPS, SEM/EDS etc analytic instruments. And the film can prevent the direct contact of metal and metal, to reduce the metal stock abrasion. The results indicate that surfacial films mainly composed of adosorption, deposition containing $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeS_2 and borate.

KEY WORDS borate additive, anti-wear, friction-reducing, mechanism, Rapeseed Oil

原创性声明

本人声明，所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了论文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中南大学或其他单位的学位或证书而使用过的材料。与我共同工作的同志对本研究所作的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名：范成山 日期：2009年5月14日

学位论文版权使用授权书

本人了解中南大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留学位论文并根据国家或湖南省有关部门规定送交学位论文，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以采用复印、缩印或其它手段保存学位论文。同时授权中国科学技术信息研究所将本学位论文收录到《中国学位论文全文数据库》，并通过网络向社会公众提供信息服务。

作者签名：范成山 导师签名：李松芳 日期：2009年5月14日

第一章 文献综述与选题背景

1.1 引言

在各类机械运转过程中，摩擦和磨损消耗了巨大的能量和大量的材料，特别是一些精密仪器，微小的磨损，就可能导致整件的报废。以汽车为例，根据美国环保局(EPA)测得的典型汽车能量分布情况可知，燃料能量消耗在汽车各种摩擦损失上的比例，活塞摩擦损失占3.0%，发动机的其它摩擦损失占4.5%，变速器摩擦损失占1.5%，车轴摩擦损失占1.5%，总计占10.5%，亦即燃料的热能中有10.5%消耗在汽车的各种摩擦损失中。摩擦过程中不仅消耗能量，而且伴随着磨损的产生。根据使用和试验统计，汽车零部件的主要失效形式是磨损，磨损型的故障约占50%，其中，磨损造成的故障，在发动机总成故障中占47.2%，在变速器故障中占65.3%，在驱动桥故障中占72.9%。由于磨损型故障而带来的维修费用约占汽车使用费用总数的25%^[1]。

从研究角度来说，摩擦，就是在外力的作用下，一个物体相对另一个物体运动时或将要运动时，沿着两个物体的界面作用的阻力。磨损，就是固体和其他物体或介质相互间发生机械作用时其表层的破坏过程。润滑，就是用润滑剂减少或控制两摩擦表面之间的摩擦力或其他形式的表面破坏的作用。润滑剂就是指加入到两个相对运动表面之间，能控制其摩擦或磨损的任何物质，包括润滑油、润滑酯、润滑性粉末、薄膜材料和整体材料。

润滑剂广泛应用于国民经济的各个部门，尤其在机械工业部门，它能减少两个相对运动的接触面之间的摩擦和磨损，提高机械的耐用性、能源的使用效率、发动机的功率、密封圈的耐用性，同时还可以提高产品的可靠性，起到节约材料和能源的重大作用^[2,3]。

1.2 润滑油添加剂的研究现状

不同类型的添加剂加入基础油中，除了能改善基础油的各种理化性质外，还可以改善机械体系的摩擦磨损状况，从而达到节能，延长设备使用寿命的目的。润滑油添加剂种类繁多，表1-1列出了几类主要添加剂^[4]，其中最引人关注的是载荷添加剂^[5]。载荷添加剂分子中一般都含有B、S、P、N、Cl以及重金属等有效元素。在摩

擦过程中，添加剂分子中的元素可以与金属表面发生化学反应，形成具有保护作用的化合物，或者通过添加剂自身及其分解产物在摩擦表面形成保护膜，从而起到极压抗磨减摩作用。

表1-1 润滑油添加剂分类

Table 1-1 The Sorts the Lubricating Oil Additives

添加剂类型	代表性化合物
清净剂	磺酸盐，烷基酚盐，水杨酸盐，硫代磷酸盐
无灰分散剂	丁二酰胺，丁二酸酯，酚醛胺缩合物
抗氧抗腐蚀剂	二烷基二硫代磷酸锌盐（ZDDP）
极压抗磨剂	硫化异丁烯，氯化石蜡，烷基磷酸酯，有机硼化物
摩擦改进剂	脂肪酸及其皂类，动植物油或硫化动植物油，油酸酯类
抗氧剂	β -萘胺，苯三唑衍生物等
粘度指数改进剂	聚甲基丙烯酸酯，聚异丁烯，苯乙烯异戊二烯共聚物
防锈剂	磺酸盐，烯基丁二酸及其酯类，羧酸盐，有机胺
降凝剂	聚甲基丙烯酸酯，烷基萘，聚 α 烯烃
抗泡沫剂	甲基硅油丙烯酸酯等

按添加剂分子含有的有效活性元素分类，对一些典型的极压抗磨添加剂做简单的介绍。

1.2.1 硫系载荷添加剂

表1-2 典型含硫极压剂和油性剂

Table 1-2 Many typical S-containing AW/EP additives

种 类	实 例
硫化动植物油	硫化鲸鱼油，硫化棉籽油，硫化猪油，硫化松节油
硫化烃	硫化异丁烯，硫化三聚异丁烯，烷基硫化烃
硫代酯	黄原酸乙二醇酯
硫化物	二乙醇基二硫醚，有机多硫化物，二苄基二硫醚
磺酸盐	磺酸钙,磺酸钠

硫系载荷添加剂具有良好的极压抗磨性能。目前使用的硫系添加剂主要归纳为：硫化动植物油脂、硫化短链醇、硫化甘油酯、硫化碳氢化合物、硫化芳香烃化

合物、聚硫化合物、硫化矿物油以及磺酸盐类等。典型的硫系载荷添加剂如表1-2所示^[6]。硫系载荷添加剂在一定温度下发生分解，分子中的活性元素硫和铁反应，生成含有FeS的保护膜^[7]。一般来说，分子中硫的含量越高就越易分解，与金属反应越容易。但硫与金属表面反应生成极压膜的同时，也对金属表面造成了腐蚀磨损，因而硫作为添加剂，极压性能突出，而抗磨性能一般。Ford和Forbes提出了硫系添加剂作用机理的模式图^[8]，如图1-1所示，



图 1-1 硫系添加剂作用机理模式图

Fig.1-1 Mechanism model of S-style additives

1.2.2 磷系载荷添加剂

磷系载荷添加剂常用作抗磨剂，其极压性能不如硫系载荷添加剂。国外从上个世纪 30 年代开始研究含磷载荷添加剂，积累了大量的实验数据^[9-11]，但是从研究性的文献来看，系统性的研究并不多，这主要是因为研究者采用的实验条件和方法不同，导致不同的文献得出有矛盾的研究结果。目前较一致的观点认为：在各种润滑条件下，磷系载荷添加剂在摩擦过程中生成了具有一定润滑性能的磷酸盐。如 Forbes 等人提出的二烷基亚磷酸酯的极压抗磨作用机理的模式^[12]。如图 1-2 所示。

表1-3 国内外常见的只含磷的添加剂

Table 1-3 Some typical P-containing AW/EP additives

名称	国内代号	国外商品牌号	应用
烷基亚磷酸酯	T304	Hitec 514 DBP-1	汽车工业齿轮油
酸性磷酸酯		Hitec E314	汽车工业齿轮油
磷酸三甲酚酯	T306	Flexel TCP	液压油
含磷酸化合物	T451	Mobilade-122	摩擦改进剂

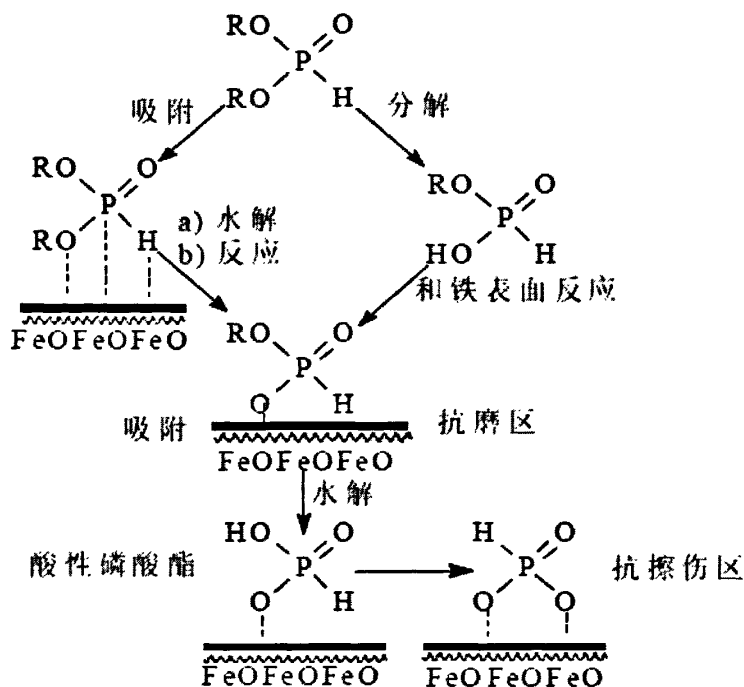


Fig.1-2 P-containing additive's mechanism model

1.2.3 氮系载荷添加剂

只含活性元素氮的添加剂的报道较少，一般的含氮添加剂都与其它活性元素复配使用。目前作为润滑油添加剂使用的含氮化合物主要分为五大类：噻二唑衍生物，噻唑衍生物，苯并三氮唑衍生物，恶唑啉、噻唑啉、咪唑啉和吡啶、二噻、均三噻衍生物。

国外对含氮化合物的研究不多，而且看法也不一致，如Rudston^[13]认为油溶性芳香含氮化物（如吡啶、噻啉）等加到基础油中能改善基础油的抗磨性；Miller^[14]认为烷基吡啶的抗磨性受到空间效应的制约，取代基的位置对抗磨性影响很大，邻位有一个烷基取代基就会明显降低吡啶的抗磨性，若有两个烷基，则可能是抗磨性完全丧失；Hall 与Ravanar^[15]认为，在低负荷下，胺盐的抗磨作用并不比相应的二烷基磷酸酯差，而胺盐中胺基的结构对于抗磨性没有什么影响。

另外，韦淡平^[16]在研究柴油中各组分的润滑行为时，发现了含氮杂环化合物具有抗磨性能，可能是因为含氮杂环化合物在摩擦过程中易被氧化生成各种氮氧化合

物,而后在表面生成聚合物保护膜。实验室中发现磨斑表面上有一层棕褐色的高电阻膜。韦淡平同时发现,在1,3,4 噻二唑(TD)的侧链上引入的含氧基团可以增加其抗磨性能,同时可保持TD 环的抗铜腐蚀性,并且含氧基团在TD 环侧链的位置不同,将导致其摩擦性能的不同。含氧基团能增加TD 的抗磨性能,是因为引入的含氧基团可提高含氮杂环化合物在表面的吸附,同时增加其活性,使之与表面更易形成摩擦聚合物,从而提高抗磨性能。饶文琦、任天辉^[17]等研究了吡啶、吡嗪、哒嗪、嘧啶和三嗪等5 种六元含N杂环化合物的抗磨减摩性能后发现,随着N 原子数的增加,杂环化合物的抗磨减摩性能有所改善,而嘧啶在边界润滑条件下的抗磨减摩效果尤为突出,推测其作用机理为N 原子的孤对电子可以与金属原子的空d 轨道络合,也可以与金属表面的正电荷位结合,形成较稳定的络合吸附保护膜。随着N原子的数增多,与金属表面的结合点增多,形成的表面膜更牢固,抗磨性能也更好。而在边界润滑条件下,与N原子相连的化学键逐渐断裂,与金属表面发生化学反应,形成以含N 有机化合物为主要成分的表面膜。嘧啶可以形成较稳定的聚合物膜和氮氧化合物膜,因此具有更加突出的抗磨性能。

1.2.4 氟系添加剂

含氯有机化合物氯化石蜡和氯化石脑油磺酸盐是常用的添加剂,目前在金属切削液以及双曲线齿轮油中的应用较多^[18,19]。由于含氯化合物具有一定的腐蚀性能和毒性,随着人们环保意识的增强,很多组织已经明确提出,绿色润滑油添加剂不允许含有氯元素。

1.2.5 硼系载荷添加剂

硼系载荷添加剂是一类新颖的润滑油添加剂,根据化学结构一般可以分为两大类:硼酸酯类和硼酸盐类^[20,21]。

硼酸酯类润滑油添加剂具有良好的抗磨性,不腐蚀金属,无毒无臭,但其热氧化安定性明显不如无机硼酸盐,且由于硼酸酯易水解,不太容易吸附在金属表面发生摩擦化学反应,因而不宜单独使用。研究表明:硼酸酯中引入阻碍酚、含双键的长碳链分子、 NHn ($n=0\sim3$) 等化合物可以提高硼酸酯的水解稳定性以及在金属表面的吸附能力。

1.2.6 含金属元素的添加剂

含有金属元素的润滑油添加剂是一类重要的添加剂，其应用相当广泛。按照化合物的结构特性来分，含金属元素的添加剂大致可分为以下几类：1) 二烷基二硫代磷酸金属盐 (MDTP) [22~25]；2) 二烷基二硫代氨基甲酸金属盐 [26~28]；3) 含金属活性元素的高聚物（主要是EDTA水溶性金属络合物）[29~31]；4) 表面修饰的纳米金属或金属无机物颗粒，如纳米级的Fe、Ni、Co、Mo、Cu、Sn颗粒，DDP修饰的ZnS、PbS纳米颗粒，CeF₃纳米颗粒等[32~39]。代表性的含有金属元素的润滑油添加剂如图1-3所示。但近几年来，由于机械设备的精密化，对无灰润滑油添加剂的需求量越来越大，因此含金属元素的润滑油添加剂正日益受到挑战。

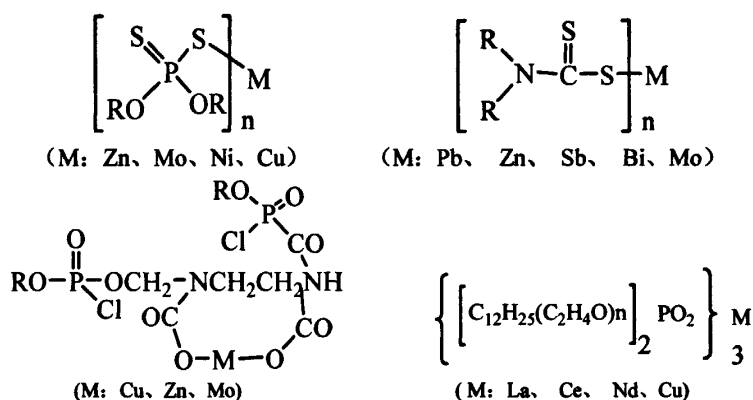


图1-3 含金属元素的润滑油添加剂

Fig.1-3 Lubricating oil additives containing metal

1.3 绿色润滑油

环境和能源是二十一世纪全球共同面临的两大问题。近20年来，人类把越来越多的目光投放在保护人类赖以生存的自然环境方面。许多发达国家和发展中国家均提出可持续发展的概念，强调在发展经济与技术的同时注重生态和环境效应。

传统化学工业给人类环境带来的污染十分严重，引起了社会各界普遍关注。世界上化学化工产品已经达到了近7万种，化工总产值约1万亿美金，但在这些产品的过程中也产生了大量的废弃物，污染了环境。全世界目前每年生产3-4亿吨危险废物（中国化学工业排放废水，废气和固体废物分别占工业排放总量的22.5%，7.82%，5.93%），给人类带来了灾难，解决污染问题已经成为本世纪人类环境问题的科学挑战。

环境污染的首要问题是现有化合物污染和新化合物不可预见的对环境和人的危害或潜在的危害性问题。现在每天都有成百上千种新化合物合成出来,而这些化合物在整个生物圈对环境及人体的危害性都是不可预料的。在此基础上形成了一门新的学科——绿色化学^[40]。绿色化学又称为环境无害化学,是利用化学来防止污染的一门学科,解决环境污染问题主要还是依靠化学的发展。绿色化学主要通过改变产品或过程的内在本质,来减少或消除有害物质的使用和产生。

传统的以矿物油为基础油的润滑剂,不仅污染了环境,同时也加剧了能源枯竭。润滑油在航空、汽车、机械加工、交通运输、冶金、煤炭、建筑、轻工等行业也有着极为广泛的应用。随着工业的高速发展,润滑油的需求量逐年攀升。到2000年全世界润滑油总产量已达到4500万吨,2001年我国润滑油年产量也超过了377万吨^[41,42]。传统润滑油绝大多数都以矿物油作为基础油,它为减少摩擦、降低磨损、节约能源、延长机器寿命及满足苛刻工况条件下的润滑发挥了巨大作用。然而,在其被大量使用的同时,不可避免地会通过运输、泄露、溅射、溢出或不恰当的排放等多种途径流入环境,严重污染着土壤和水资源,破坏生态环境和生态平衡,即使是在润滑剂高再生率(>60%)的国家,仍有4-10%的润滑剂流入土壤和水中。据调查,每年在欧共体市场销售的450万吨润滑油当中,约有60万吨直接排放到环境中^[43,44],美国废润滑油约有32%原封不动地排放到环境中,德国每年渗透入土壤中的链锯油就高达0.5万吨。这些流失的润滑油长期滞留在环境中,在环境中积聚并造成污染,严重污染陆地、江河和湖泊,危害生态环境和生态平衡,特别是环境敏感地区如:森林、农田、矿山及水域等。矿物油生物降解率不超过40%^[45],增强其生物降解性实验至今尚未取得成功,而使用过的润滑油比未使用过的润滑油在性质和表现上都有差异且毒性更大。因此,进一步研究和开发环境兼容型润滑剂也已成为各国润滑材料科研工作者的一个热门课题^[46-52]。

绿色润滑油又称为环境友好型或环境兼容型润滑油^[53,55]。其包括两方面的含义:一是其使用性能必须满足工况要求;二是生态效应,即其本身及其分解产物不会对生态环境造成危害,或在一定范围一定程度上对环境是友好的。生态效应一般含有以下几个部分,①可生物降解性;②生物积聚性;③生态毒性;④耗损产物;⑤可再生资源。

围绕绿色润滑油这一新的课题,研究工作主要集中在基础油和添加剂上,基础油无疑是润滑油生态效应的决定性因素,而为了满足润滑油的工况要求,添加剂是必不可少的,添加剂在基础油中的响应性及对生态环境的影响都是必须考虑的因素。

环境友好润滑剂包括润滑油和润滑脂。通常润滑剂中基础油占90%左右,由于

基础油在润滑剂中占绝对比重，因此基础油无疑是润滑剂生态效应的决定因素。作为环境友好润滑剂的基础油有聚醚，合成酯和天然植物油，表 1-4 对各种基础油进行了相对性能比较。

表 1-4 不同基础油的相对比较

Table 1-4 relative comparison and rating of different base oil

Evaluation	矿物油	聚烯烃	聚乙烯醇	二元酸酯	聚醚双酯	菜籽油
粘温性	4	2	2	2	2	2
凝点	5	1	3	1	2	3
液态范围	4	2	3	2	2	3
抗氧化安定性	4	2	3	2/3	2	5
热稳定性	4	4		3	2	4
挥发性	4	2	3	1	1	3
闪点	5	5	4	4	4	5
水解稳定性	1	1	3	4	4	5
抗腐蚀性	1	1	3	4	4	1
油溶解性	1	2	4	2	2	3
润滑性，承载能力	3	3	2	2	2	1
毒性	3	1	3	3	3	1
生物降解性	4	3/4	1/2	1/2	1/2	1
与矿物油的价格比值	1	3-5	6-10	4-10	4-10	2-3

1-Excellent, 2-Very good, 3-Good, 4-Moderate, 5-Poor

从 1-4 表中可以看出，与其它几类基础油相比，菜籽油（Rapeseed oil）具有良好的润滑性能，较强的可再生性，黏度指数高，无毒和易降解等特点，而且成本低，来源丰富，因而是一种具有优良润滑性能的基础油，但其热氧化安定性，水解稳定性和低温流动性不好是缺点。菜籽油存在的缺点可以通过选用高油酸含量的菜籽油或对菜籽油进行精炼或改质来改进，或加入添加剂来获得高品质的绿色润滑油。菜籽油可连续改进成菜籽油-油酸甘油酯-三羟甲基三油酸酯-三羟甲基丙烷三硬脂酸酯。菜籽油改质后，性能大大提高，成本增加。其它的方法可以通过酯化、加成、酯交换、硫化、加氢改善双键产生的氧化安定性，避免润滑剂的质量劣化。

李英勃等^[56]将合成油与植物油制成混合润滑油,添加少量抗氧剂表现出较好的抗氧化稳定性。

李久盛等人^[57]对菜籽油基础油改性进行了大量的研究工作,发现改性后的菜籽油不仅具有良好的润滑性能,而且具有较好的抗氧化安定性,抗腐蚀性和可生物降解性,可以满足绿色润滑剂的要求。

曹贵平,巩清叶^[58,59]等在菜籽油中添加少量的磷、氮、硼后发现其性能发生明显的改善。同时还揭示出了分子结构与摩擦学性能之间的关系。

方建华,陈波水,陈忠祥^[60-62]等人以植物油为原料,直接进行硫化改性,发现它们在菜籽油基础油中具有良好的抗磨减摩性能、抗氧抗腐蚀性能、可生物降解等性能。

因此,植物油作为绿色润滑剂的基础油是切实可行的,已引起人们的广泛关注,成为绿色润滑油研究的重点^[63-68]。

环境兼容型润滑剂的基础油(这里主要指植物油)与传统矿物油基础油物理化学性质不同,在添加剂的响应性上有很大的差异,且基础油和添加剂的作用机理也有所不同。植物油本身具有极性,容易在金属表面发生吸附,形成保护膜,因而有优异的润滑性能,而且具有相当强的溶解能力,能够清除摩擦表面的污物和磨屑,起到清洁作用。但从另外一个方面讲,基础油的极性导致其与添加剂之间在金属表面的存在竞争性吸附,在这种情况下,为了达到同样的效果,就不得不加入更大浓度的添加剂,因此,一般在植物油为基础油的润滑剂中添加剂的含量相对较高。

传统的润滑油添加剂都是针对矿物油而设计的,很少考虑环境因素,而环境兼容型润滑剂要求添加剂低毒、低污染、可生物降解。在矿物油基润滑油中性能优良的传统添加剂,如ZDDP(老鼠口服半致死量2000mg/kg),不一定适合用作环境兼容型润滑油添加剂。同时随着机械精密度的提高,越来越多使用无灰添加剂,而且ZDDP中的锌元素还容易引起汽车尾气吸收装置的催化剂中毒,而磷元素则容易导致环境富养化。因此,研制无锌、低磷甚至无磷、无灰添加剂成为今后环境兼容型润滑油添加剂发展的主流方向之一。

润滑油为了能够胜任实际工况要求,需要添加各类添加剂,对于绿色润滑油也不例外。所以绿色润滑油添加剂是绿色润滑油研究课题的一个必不可少的组成部分。而这些工作才开始研究。德国的“Blue Angle”组织对绿色润滑油添加剂做了如下的规定:(1)无致癌,无致基因诱变,畸变物;(2)不含氯和亚硝酸盐;(3)不含金属除I、II主族元素外;(4)最大允许使用7.0%的具有潜在可生物降解性的添加剂;(5)除以上7.0%的添加剂,还可以添加2.0%不可生物降解的添加剂,但必须是低

毒性的；(6) 对可生物降解添加剂无限制（根据 OECD301A-E 法）。

研究发现，含氮、磷、硼元素添加剂因为可以提供少量微生物成长的养分，同时可提高润滑剂的可生物降解性，杂环结构可以很强烈的吸附在摩擦副的表面，从而有效地改善其抗磨减摩效果，预计在新型绿色润滑油中有良好的应用前景。国外一些公司已经开发出以植物油或合成酯为基础油的润滑剂产品，而且已商品化，包括 Total 公司生产的 Neptuna2T 二冲程发动机油，Castrol 公司生产的 Carelube HTG 液压油和 Mobil 公司生产的 EAL234H 液压油等。

1.4 有机硼酸酯添加剂

1.4.1 有机硼酸酯种类

由于硼酸酯化时，可以在硼酸酯链上将一些含有各种不同作用的功能基团引入，使其往往兼具该功能基团的特性。为此，为了方便讨论，将硼酸酯按其连接的官能团的不同如下分类^[69]。

(1) 含羟基化合物的硼酸酯化

众所周知，许多高碳醇具有一定的润滑作用。经硼酸酯化后则往往更具有优良的抗磨特性，有的还具有一定的助溶能力。其中常用作硼酸酯化的醇有具有10-20个C的长碳链醇，羟基连二醇，含羟基的羧酸酯以及其他各种多元醇等。据报道，羟基连二醇和一种或几种长碳链醇或带有羟基的脂肪酸或羧酸酯或其混合物的硼酸酯化物在低添加量的情况下就比多羟基醇的羧酸酯具有更加优良的抗磨性能、好的低温特性和溶解能力。亦有报道，硼酸酯化脂肪酸多元醇酯就是优良的抗磨添加剂，乙氧基化脂肪醇的硼酸酯可作抗磨剂用，硼酸酯化水解羟基环氧化物作抗磨剂时可使摩擦系数降低38%。

事实上，酚类衍生物亦是常被选作润滑、抗氧化作用的原料。它在经硼酸酯化后除保留抗磨抗氧化特性外，更具有优良的水解稳定性和氧化安定性。被用作硼酸酯化的酚类多是烷基阻碍酚，如有报道由阻碍酚^[70]和羟基羧酸酯的硼化物具有优良的抗磨抗氧化性能，抗腐蚀以及水解稳定性。另据报道^[71]，阻碍酚与羧酸烷醇胺的硼化物亦有良好的抗磨抗氧化特性以及水解稳定性。烷基酚、多聚甲醛以及丙酸与硼化物的反应产物则具有抗氧化和极压特性。

(2) 含氮类化合物的硼酸酯化

含氮类添加剂多半具有一定的防锈性，经过硼酸酯化后往往可以提供极好的抗氧化性以及高温稳定性，而这些正是简单胺类所缺乏的。可作为硼酸酯化的胺类很

多,最直观的是脂肪胺,其结构最好是取代二胺类。如据报道^[72],硼酸酯化醚二胺具有抗氧化和防锈性,并有一定的抗磨性。硼酸酯化肌氨酸或其二胺盐则是极好的防锈剂,同时还可用作防雾剂。又如硼酸酯化N-油基-1,3-丙二胺-1,2环氧烃的加成物是润滑油优良的抗磨剂。

各种烯基丁二酸胺或亚酞胺亦是常用的含氮化合物,它因含烯基丁二酞基团而往往还带着清净分散性。如羟酞基烃基取代烯基丁二酸亚酞胺的硼化物是良好的润滑油抗磨清净分散剂。又如烯基丁二酸和芳香胺以及烷醇胺的反应物再经硼酸酯化后,具有优良的抗氧化性和分散性。再如聚烯基丁二酸与二苯胺及烷醇胺的反应产物经硼酸酯化后具有优良的分散性,抗氧化以及抗腐蚀性。

还有一些含氮化合物象烷醇胺亦是常用的硼化物原料。例如乙氧基化脂肪胺的硼酸酯就具有很高的抗磨特性。

(3) 含硫, 磷, 氯类化合物的硼酸酯化

含 P, S, X 的添加剂是经常用作极压抗磨添加剂。它们往往气味较大,分解产物又对金属有腐蚀性,因而使用上受到较多的限制,而经过硼酸酯化后则往往能克服其这些弱点,或在其他性能上有较大的提高^[73],如将连二醇与羟基亚磷酸酯的反应产物进行硼酸酯化后所得产物则可对铜无腐蚀,同时又具有抗磨,抗氧化,抗疲劳以及在脂中有较好的高温滴落点的特性。又如有报道^[74],将某种磷酸连二醇酯进行硼酸酯化后,可使含1%该产物的润滑油的摩擦系数降低48%,同时还有抗氧化和抗腐蚀性。

另外,通过一定的途径也可使极性基团S引入到硼酸酯中,从而改善其某些性能。如据报道^[75],硼酸酯化环氧烃与酚的硫化物具有优良的抗磨性,以及抗氧和抗腐蚀性。又如硫化羟基化合物与取代酚和硼酸的反应物,其抗磨性达到了二烷基二硫代磷酸盐的水平,但它又有不水解的优点。还有报道^[76],将一种二烷基二硫代磷酸锌盐进行硼酸酯化后可作重负荷下的抗磨极压剂用,同时又具有抗氧化和抗腐蚀性。

极性基团卤素(-X)也常被引入到抗磨添加剂的合成上。如有报道^[77],三-1,2-二溴丙烯基硼酸酯可用作抗咬接和抗磨的添加剂。

(4) 含有多功能基团的硼酸酯化

由于单一功能的添加剂复配到一起时,往往出现相互干扰的现象,因此,近年来对多功能添加剂的研究有所发展。实际上,前面介绍的大部分硼酸酯化物都属于多功能的添加剂。又如有报道^[78],硼酸酯化磷酸酯铵盐作为抗磨添加剂,含2%时即可使摩擦系数降低46%,同时还可用作抗氧化和抗腐蚀添加剂。

1.4.2 硼酸酯添加剂国内外研究现状

有机硼酸酯作为润滑油添加剂具有优异的抗磨减摩和抗氧化等性能,而且无色、无味、无腐蚀性,给绿色润滑油添加剂的研究提供了广阔的前景。有机硼酸酯(以下简称硼酸酯)早期是作为抗氧化剂添加到润滑油中的^[79],进入六十年代以后,人们又对硼酸酯的减摩、抗磨性能进行了研究。近十多年来,国内外已经合成了大量的硼酸酯减摩、抗磨添加剂^[80,81],并对其摩擦磨损性能和减摩抗磨作用机理进行了研究。

国外对有机硼化合物作润滑油减摩抗磨剂的研究始于60年代,到目前为止,涌现了大量的专利报道^[82]。80年代硼型极压抗磨剂主要包括无机硼酸盐和有机硼酸酯两大类化合物^[83],目前国外已形成了比较成熟的无机硼酸盐生产工艺,如美国的Chevron公司已有OLOA-9750胶体硼酸钾商品出售。我国茂名石油工业公司也生产出了胶体硼酸钾极压抗磨剂,产品性能达到了OLOA-9750的水平^[84]。

可以与硼酸发生酯化反应的醇类及与之发生酸碱反应的胺类化合物很多,改变醇类或胺类化合物的结构,为有机硼化合物成为多功能的润滑油添加剂提供了更为广泛的选择。如硼酸化的脂肪醇,硼酸化的脂肪胺,硼酸化的烃基恶唑啉酯类,硼酸化的咪唑啉及这些化合物的衍生物等,用作润滑油节能减摩剂可降低能耗。制成的硼酸酯节能减摩剂除具有优良的减摩抗磨作用外,还有很好的油溶性,抗腐蚀性,还有一定的抗氧化性能而且无毒无臭,不污染环境,可作为润滑油的多效添加剂^[85]。

油溶性有机硼酸酯作为一类新型的抗磨减摩添加剂也有很多文献报道^[86]。该类添加剂具有良好的抗磨减摩性和抗氧化安定性,可以大大提高摩擦副的失效负荷而且不象传统的S, P, Cl型抗磨剂那样对摩擦材料有腐蚀性和选择性。由文献^[87]等获悉,有机硼酸酯由于分子中引入了活性元素S和P而具有多种性能,除具有抗氧化和减摩作用外,还具有很好的抗磨性能,其综合摩擦学性能均得以变好。

水基润滑剂具有环保,资源广阔及成本低廉等优点,是工业设备润滑及工艺用工作液当前及今后发展的重点;但目前水基润滑剂存在润滑性低、抗腐蚀性差等问题,使用受到限制,原因是缺乏高性能的水溶性抗磨剂,因此研究高性能水溶性抗磨剂是提高水基润滑添加剂性能,以拓宽其使用范围的关键。

近年来,国内外陆续报道了^[88]一些水溶性润滑添加剂的研究,并认为水溶性润滑剂的抗磨作用机理在于形成了边界润滑膜。如梅焕谋^[89]等研究了丙二酸衍生物的润滑性能;官文超^[90]等研究了水溶性烷基硫代磷酸锌在钢球磨斑表面形成的润滑薄膜,认为形成了多层非晶态膜。

姚俊兵^[91]对合成的含氮硼酸酯的抗磨性能进行研究后发现,随着载荷增加,磨

斑直径最初随之增大,达到极大值后,磨痕直径逐渐减小,并保持在一较低值。分析表明,在高载情况下,摩擦表面有硼酸酯和氮化硼,在低载情况下,摩擦表面只有硼酸酯。他们认为,在合适的条件下,载荷较低时,硼酸酯通过物理和化学的作用吸附在摩擦表面,提供抗磨性能;在载荷较高时,一部分吸附的硼酸酯膜分解形成氮化硼,此时转变为氮化硼摩擦化学反应膜,提供抗磨性能。

由于磷的元素活性使其在一定条件下易与金属表面反应生成磷化物而使含磷硼酸酯的抗磨和减摩性能均得到显著提高。且其水解稳定性、防锈性、抗氧化性均能得到极大改善。孙小然^[92]等用硼酸、月桂酸和五氧化二磷反应合成了含磷硼酸酯润滑油添加剂,研究了合成的最佳工艺条件,并且研究了含该添加剂0.5%-5%的基础油的抗磨性能,发现含磷硼酸酯添加到基础油中能显著提高其抗磨性能,并且添加量有一最佳值。

葛春华^[93]等用硼酸和烷醇酰胺合成了几种不同的硼酸酯类润滑油添加剂,将这些硼酸酯按总质量的2%加入基础油中。实验结果表明,加入摩N-羟乙基乙酰胺、N,N-二羟乙基硬脂酰胺和硼酸反应的产物后磨痕直径最小为0.33mm。

为了改善硼酸酯的润滑性能,不仅可以在硼酸酯结构中引入其他元素,也可以用有机硼与其它含硫、磷、氯添加剂等进行复配^[94]。唐顺学^[95]等的研究表明,有机钼与有机硼酸酯复配后,有利于添加剂分子之间产生协同效应,在摩擦金属表面形成高效多功能润滑膜,大大提高了润滑油的综合摩擦学性能。30多年来,尽管人们对硼酸酯的抗磨作用机理做了很多工作,也提出了不少见解,但还必须进行更加广泛而深入的研究。可以从不同摩擦副材料和摩擦形式入手,通过对摩擦界面发生的物理化学变化的检测,以及对硼酸酯的化学热降解的研究而更进一步地认识其作用机理。

此外,S,P,Cl的引入对硼酸酯的性能及其抗磨机理的影响也是有待大力研究的课题。预料在不远的将来,有机硼酸酯定能以其多效且低污染的综合优势获得广泛的应用。

1.4.3 硼酸酯润滑油添加剂的摩擦机理

1962年,Feng L-Ming^[96]等提出了硼酸酯在边界润滑条件下形成非牺牲性固体润滑膜的机理。他认为硼酸酯分子在摩擦条件下发生缩聚反应生成的“聚合物膜”可明显改善磨损性能。1966年,K. L. Krouz^[97]等认为三苺基硼酸酯能在金属表面形成几千Å⁰的非均相极压膜,膜的无机成分为氧化硼和氧化亚铁衍生而得,膜的高硬度改善了抗磨性能。

硼元素含有缺电子空轨道,具有容纳电子的能力。在摩擦条件下,由于机械作用,具有流动性的自由电子易脱离金属原子。这时,硼则成为外逸电子载体,接受了外逸电子的硼带有负电性,金属表面有正电性,两者有较大的吸引力,硼的化合物在摩擦表面发生较强的吸附。外逸的自由电子起到拉拢硼化物到金属表面的作用,使得离金属表面较远的硼化合物被拉到金属表面,在金属表面上富集,形成致密的吸附膜,从而避免了金属直接作用,减少了摩擦与磨损,也起到了防腐作用。因此,含硼的化合物具有防锈抗磨等多种功效。.

当摩擦提供足够的能量时,这些被富集吸附的硼化物与摩擦表面的金属作用。董浚修^[98]等认为,硼与表面金属铁作用时形成 Fe_2B , FeB 化合物,表面金属也可与添加剂中的其它活性元素如N、S、X等作用。如与S反应,可形成 FeS 等反应膜,具有比吸附膜更好的极压抗磨能力。

1.5 选题依据及创新点

在植物油中,菜籽油具有较好低温流变性,并且具有来源广泛、资源可再生、价格低廉等优点。因此,我们选择菜籽油为基础油。对合成的一系列添加剂进行评价。目前,对菜籽油改性合成生物柴油已经投产使用,预计合成的添加剂生物柴油中也同样具有良好的摩擦学性能。

研究已经发现,硼酸酯类化合物用作润滑油添加剂具有良好的极压、抗磨、减摩、热稳定性、抗腐蚀性能和抗氧化安定性,是一类潜在的多功能、无灰环境兼容型添加剂。本文通过合理的分子设计,在硼酸酯分子中引入抗磨元素S、B、N,并引入长碳链改善其油溶解性和抗磨减摩性能。

本文研究内容如下,基于以上指导思想,本论文研究工作主要如下:

- 1) 以吗啡啉、正丁胺为主要原料,与不同的醇反应,合成三个系列的硼酸酯类化合物,利用元素分析和IR对产物进行化学结构表征。
- 2) 以菜籽油为基础油,考察合成的硼酸酯在菜籽油中的理化性能。
- 3) 以菜籽油为基础油,考察合成的硼酸酯在菜籽油中的摩擦学性能。
- 4) 根据测得的实验数据,探讨添加剂中活性元素与摩擦学性能之间的关系。

5) 用扫描电镜和 X 射线光电子能谱仪分析摩擦试球的表面,根据表面分析对润滑油添加剂的摩擦磨损机理进行相关的探讨。

第二章 含硫、氮硼酸酯的制备及结构表征

2.1 前言

随着机械设备的发展和环保立法的不断加强，传统多功能润滑油添加剂已越来越不能满足现代机械和环保的要求，其使用范围越来越受到限制。因此，研制无锌、低磷甚至无磷、无灰添加剂成为润滑油添加剂研究的主要方向之一。

2.2 实验部分

2.2.1 主要试剂

表 2-1 主要试剂
Table 2-1 Main reagents

药品名称	分子式	规格	生产厂家
正丁胺	$(C_4H_9)_2NH$	AR	湖南师大试剂厂
吗啡啉	C_4H_9ON	AR	广东西陇化工厂
正丁醇	C_4H_9OH	AR	湖南师大试剂厂
二硫化碳	CS_2	AR	国药集团制剂有限公司
正辛醇	$C_8H_{17}OH$	AR	广东西陇化工厂
异辛醇	$C_8H_{17}OH$	AR	广东西陇化工厂
十二醇	$C_{12}H_{25}OH$	AR	天津市宝龙化工有限公司
氯乙醇	$ClCH_2OH$	AR	天津市大茂化学试剂厂
石油醚（60-90℃）		AR	天津市大茂化学试剂厂
蒸馏水	H_2O		自制
硼酸	H_3BO_3	AR	湖南师大试剂厂
钢球（12.7mm）		二级标准	上海轴承厂
甲苯	C_7H_8	AR	天津市大茂化学试剂厂

2.2.2 主要仪器

表 2-2 主要仪器

Table 2-2 Main instruments

仪器名称	型号	生产厂家
集热式磁力搅拌器	DF-101S	郑州长城科工贸有限公司
电动搅拌器	TBS-180	江苏大地自动化仪器厂
真空干燥箱	DZF-B	上海越进医疗器械厂
红外光谱仪	AVATAR-360	上海浦东物理光学仪器厂
超声波仪	SB2000	上海超声波仪器厂
高精度电子天平	AR3130	美国 Frorham Park 公司
热重分析仪	TGS-2	美国 PERKIN-ELMER 公司
分光光度计	721B	杭州科晓化工仪器设备有限公司
紫外可见分光光度计	UV-3802	上海龙尼柯仪器有限公司
扫描电子显微镜	JSM-6360LV	荷兰 FEI 公司
四球摩擦磨损试验机	MRS-10A	济南试金集团有限公司
元素分析仪	JY38-ICP	德国 ELEMENTAR 公司

2.2.3 含硫、氮硼酸酯的合成路线

2.2.3.1 二丁胺二硫代甲酸乙基硼酸酯的合成路线

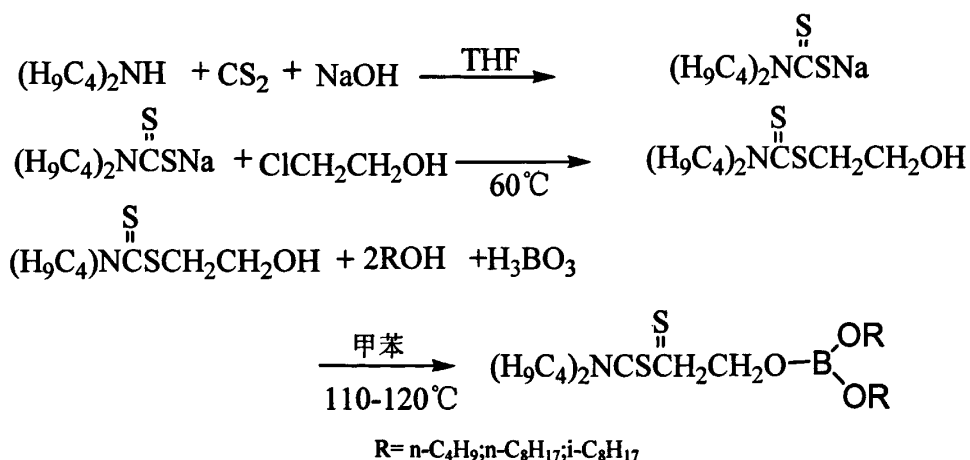


图2-1 SONB系列硼酸酯的合成

Fig.2-1 The synthesis pathway of SONB

2.2.3.2 吗啡啉二硫代甲酸乙基硼酸酯的合成路线

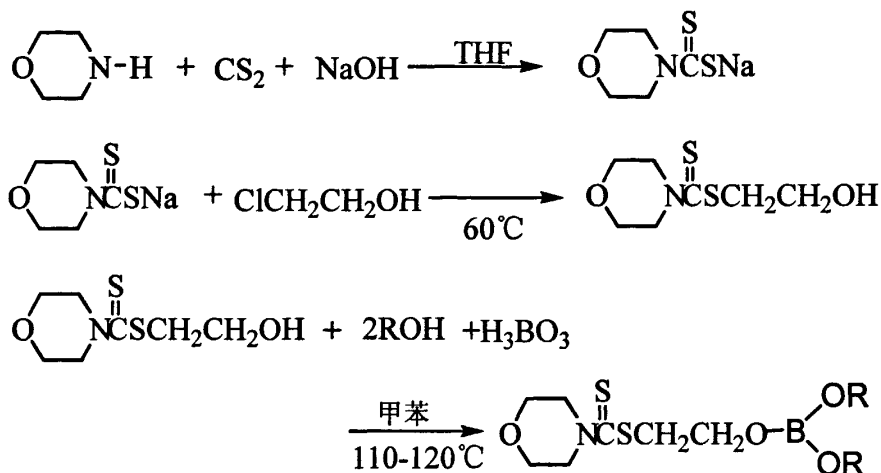


图2-2 MONB系列硼酸酯的合成

Fig.2-2. The synthesis pathway of MONB

2.2.3.3 羟乙基吗啡啉硼酸酯的合成路线

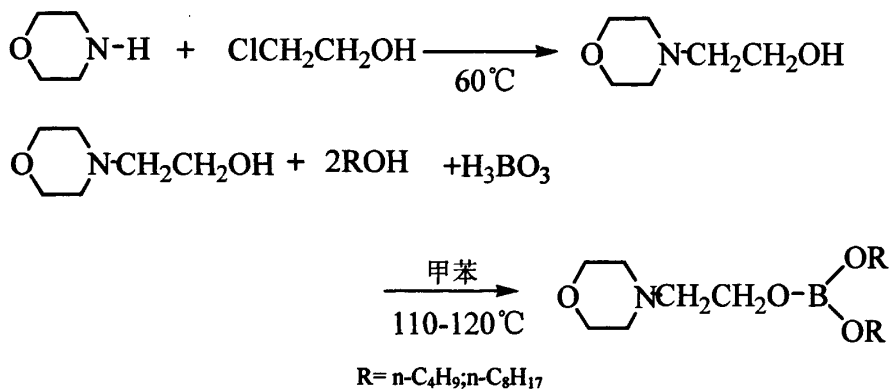


图2-3 MOB系列硼酸酯的合成

Fig.2-3 The synthesis pathway of MOB

2.2.4 含硫、氮硼酸酯的合成

2.2.4.1 二丁胺二硫代甲酸乙基硼酸正丁酯的合成

将0.1mol二正丁胺和40mL四氢呋喃置于250mL的三颈烧瓶中，放入冰水浴。在搅拌条件下滴加20mL含0.12mol二硫化碳的四氢呋喃溶液。滴加完毕后，反应半小时，然后滴加40.0g 10%氢氧化钠水溶液，整个过程温度控制在10℃以下。滴加完毕后，升至室温反应3小时，然后滴入0.1mol氯乙醇，并将反应液加热至60℃，回流反应3h，将反应生成的黄色油状液体从反应物中分离，并用苯提纯，水洗，无水硫酸镁干燥过夜，抽滤，减压蒸馏除去苯，得到黄色油状液体，即N,N-二正丁基氨基二硫代甲酰基乙醇（中间体），产率达92%。

将中间产物N,N-二正丁基氨基二硫代甲酰基乙醇，正丁醇，硼酸按一定摩尔比进行反应(1:2.2:1)，以甲苯作为带水剂，加热回流6小时，当分水器中的水量达到理论值后反应基本完成。减压蒸馏除去甲苯，得到橙黄色油状液体。

2.2.4.2 二丁胺二硫代甲酰基乙醇基硼酸正辛酯的合成

中间体合成同2.2.4.1。

将中间产物N,N-二正丁基氨基二硫代甲酰基乙醇，正辛醇，硼酸按一定摩尔比进行反应(1:2.2:1)，以甲苯作为带水剂，加热回流6小时，当分水器中的水量达到理论值后反应基本完成。减压蒸馏除去甲苯，得到浅黄色油状液体。

2.2.4.3 二丁胺二硫代甲酰基乙醇基硼酸异辛酯的合成

中间体合成同2.2.4.1。

将中间产物N,N-二正丁基氨基二硫代甲酰基乙醇，异辛醇，硼酸按一定摩尔比进行反应(1:2.2:1)，以甲苯作为带水剂，加热回流6小时，当分水器中的水量达到理论值后反应基本完成。减压蒸馏除去甲苯，得到黄色油状液体。

2.2.4.4 吗啡林基二硫代甲酰基乙醇基硼酸正丁酯的合成

将0.1mol吗啡林和40mL四氢呋喃置于250mL的三颈烧瓶中，放入冰水浴。在搅拌条件下滴加20mL含0.12mol二硫化碳的四氢呋喃溶液。滴加完毕后，反应半小时，然后滴加40.0g 10%氢氧化钠水溶液，整个过程温度控制在10℃以下。滴加完毕后，升至室温反应3小时，然后滴入0.1mol氯乙醇，并将反应液加热至60℃，回流反应3h，将反应生成的黄色油状液体从反应物中分离，并用苯提纯，水洗，无水硫酸镁干燥过夜，抽滤，减压蒸馏除去苯，得到黄色油状液体，即吗啡林基二硫代甲酰基乙醇，产率为86%。

将中间产物吗啡林基二硫代甲酰基乙醇，正丁醇，硼酸按一定摩尔比(1:2.2:1)进行反应，以甲苯作为带水剂，加热回流6小时，当分水器中的水量达到理论值后反应基本完成。减压蒸馏除去甲苯，得到黄绿色油状液体。

2.2.4.5 吗啡林基二硫代甲酰基乙醇基硼酸正辛酯的合成

中间体合成同2.2.4.4。

将中间产物吗啡林基二硫代甲酰基乙醇，正辛醇，硼酸按一定摩尔比(1:2.2:1)进行反应，以甲苯作为带水剂，加热回流6小时，当分水器中的水量达到理论值后反应基本完成。减压蒸馏除去甲苯，得到橙黄色油状液体。

2.2.4.6 吗啡林基二硫代甲酰基乙醇基硼酸异辛酯的合成

中间体合成同2.2.4.4。

将中间产物吗啡林基二硫代甲酰基乙醇，异辛醇，硼酸按一定摩尔比(1:2.2:1)进行反应，以甲苯作为带水剂，加热回流6小时，当分水器中的水量达到理论值后反应基本完成。减压蒸馏除去甲苯，得到黄色油状液体。

2.2.4.7 吗啡林基二硫代甲酰基乙醇基硼酸十二醇酯的合成

中间体合成同2.3.4.4。

将中间产物吗啡林基二硫代甲酰基乙醇，十二醇，硼酸按一定摩尔比(1:2.2:1)进行反应，以甲苯作为带水剂，加热回流6小时，当分水器中的水量达到理论值后反应基本完成。减压蒸馏除去甲苯，得到浅红色油状液体。

2.2.4.8 羟乙基吗啡林硼酸正丁酯的合成

将0.1mol吗啡林和40mL四氢呋喃置于250mL的三颈烧瓶中，放入冰水浴。在搅拌条件下滴加20mL含0.1mol氯乙醇的四氢呋喃溶液。滴加完毕后，反应半小时，然后滴加40.0g 10%氢氧化钠水溶液，整个过程温度控制在10℃以下。滴加完毕后，升至室温反应3小时，将反应生成的红色油状液体从反应物中分离，得到红色油状液体，即羟乙基吗啡林，产率为83%。

将中间产物羟乙基吗啡林，正丁醇，硼酸按一定摩尔比进行反应(1:2.2:1)，以甲苯作为带水剂，加热回流6小时，当分水器中的水量达到理论值后反应基本完成。减压蒸馏除去甲苯，得到深红色粘稠固体。

2.2.4.9 羟乙基吗啡林硼酸正辛酯的合成

中间体合成同2.3.4.8。

将中间产物羟乙基吗啡林，正辛醇，硼酸按一定摩尔比进行反应(1:2.2:1)，以甲苯作为带水剂，加热回流6小时，当分水器中的水量达到理论值后反应基本完成。减压蒸馏除去甲苯，得到红色粘稠液体。

表 2-3 化合物代码颜色及性状

Table 2-3 The properties of the target compounds

硼酸酯	颜色及性状	代码
二丁胺二硫代氨基甲酸乙基硼酸正丁酯	橙黄色油状液体	SONB-1
二丁胺二硫代氨基甲酸乙基硼酸正辛酯	浅黄色油状液体	SONB-2
二丁胺二硫代氨基甲酸乙基硼酸异辛酯	黄色油状液体	SONB-3
吗啡啉基二硫代甲酸乙基硼酸正丁酯	黄绿色油状液体	MONB-1
吗啡啉基二硫代甲酸乙基硼酸正辛酯	黄色油状液体	MONB-2
吗啡啉基二硫代甲酸乙基硼酸异辛酯	黄色油状液体	MONB-3
吗啡啉基二硫代甲酸乙基硼酸十二醇酯	浅红色油状液体	MONB-4
羟乙基吗啡啉硼酸正丁酯	深红色粘稠固体	MOB-1
羟乙基吗啡啉硼酸正辛酯	红色油状液体	MOB-2

2.3 硼酸酯的结构表征

采用 AVATAR-360 傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR) 对所合成的添加剂进行红外光谱分析; 采用 JY38-ICP 型元素分析仪分析添加剂中的元素成分, 以进一步分析合成物的结构。

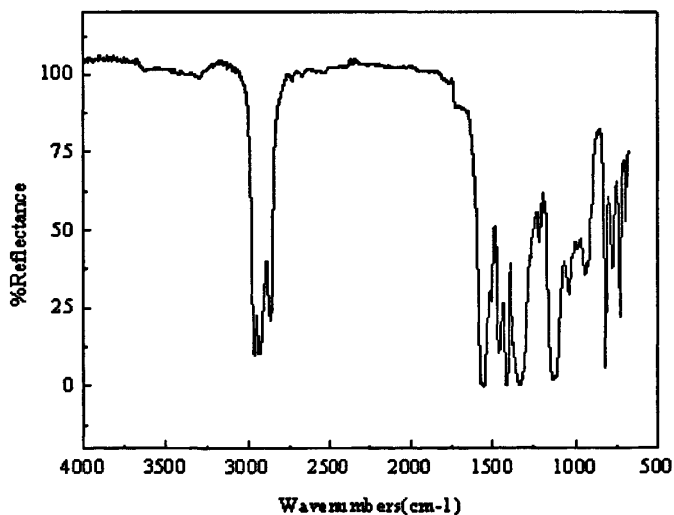


图 2-4 SONB-1 的红外光谱

Fig.2-4 IR spectra of SONB-1

2.3.1 SONB 系列硼酸酯的结构表征

SONB 系列硼酸酯的红外光谱如图 2-4—图 2-6 所示。

图 2-4 中可以看出, $2850-2920\text{cm}^{-1}$ 处的强吸收峰为饱和 C-H 键伸缩振动吸收峰; 1470cm^{-1} 波数处是烷基的变形振动吸收带, 来自 CH_2 的剪式振动和 CH_3 的反对称变形振动; $1170-1000\text{cm}^{-1}$ 处为 C-O 键的伸缩振动吸收峰; $1380-1355\text{cm}^{-1}$ 处的谱带为 B-O 键的振动吸收带, 为硼酸酯的特征吸收带; $1200-1050\text{cm}^{-1}$ 之间出现了较强的 C=S 的强吸收峰。没有 OH 峰的存在, 说明醇与硼酸反应较完全。

红外光谱图 2-5 可知, 2924cm^{-1} , 2847cm^{-1} , 766cm^{-1} 为正辛基中 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的特征吸收峰; 1480cm^{-1} , 1267cm^{-1} 为 N-C-S 的特征吸收峰; 1183cm^{-1} 为 C=S 的特征吸收峰; 1190cm^{-1} 为 C-N 的特征吸收峰; $1170-1000\text{cm}^{-1}$ 处为 C-O 键的伸缩振动吸收峰; $1380-1355\text{cm}^{-1}$ 处的谱带为 B-O 键的振动吸收带, 为硼酸酯的特征吸收带; $750-720\text{cm}^{-1}$ 为 n 个 CH_2 ($n > 4$) 吸收峰; $2878-2846\text{cm}^{-1}$ 强吸收峰和 $1440-1415\text{cm}^{-1}$ 处的中等强度吸收峰归属于硫原子相连的 CH_2 吸收峰。此外, 没有 OH 峰的存在, 说明醇与硼酸发生较完全的反应, 与目标产物一致。

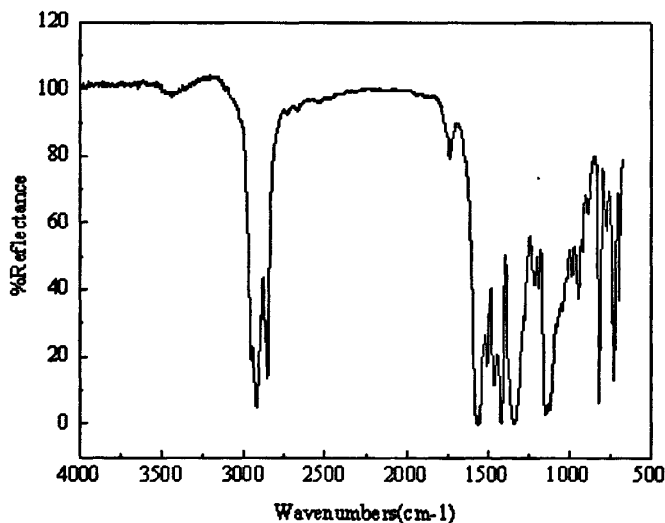


图 2-5 SONB-2 的红外光谱

Fig.2-5 IR spectra of SONB-2

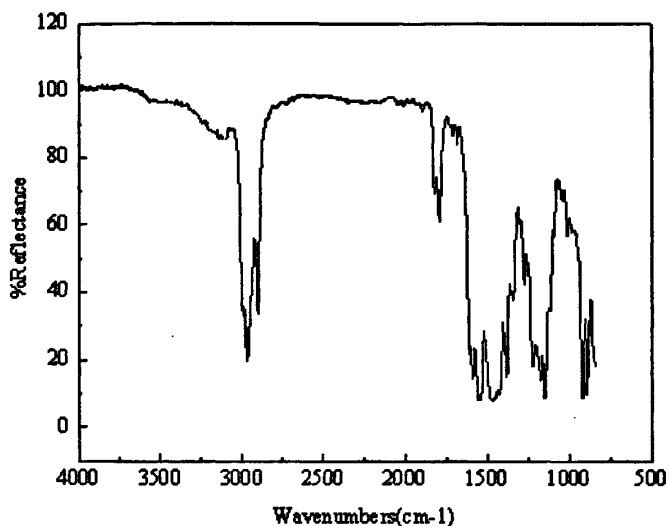


图 2-6 SONB-3 的 IR 图

Fig.2-6 IR spectra of SONB-3

红外光谱图2-6知, 2918cm^{-1} , 2866cm^{-1} , 772cm^{-1} 为异辛醇基中 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的特征吸收峰; 1490cm^{-1} , 1270cm^{-1} 为 $\text{N}-\text{C}-\text{S}$ 的特征吸收峰; 1176cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{S}$ 的特征吸收峰; 1190cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{N}$ 的特征吸收峰; $1170-1000\text{cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}-\text{O}$ 键的伸缩振动吸收。此外, 没有 OH 峰的存在, 说明醇与硼酸发生较完全的反应, 与目标产物一致。

由表2-4知, 在误差允许的范围之内, 由元素分析结果可以得到其分子式, 进一步证明合成的化合物为所需要的产物。

表2-4 添加剂的元素分析结果

Table 2-4 The elemental analysis date of additives

元素	SONB-1		SONB-2		SONB-3	
	计算值/%	实测值/%	计算值/%	实测值/%	计算值/%	实测值/%
C	48.68	48.10	62.64	62.54	62.64	62.72
H	11.67	12.11	10.90	11.13	10.90	10.75
B	3.13	3.21	2.09	2.01	2.09	1.96
S	18.57	19.67	12.39	12.26	12.39	12.52
N	4.05	3.76	2.71	2.81	2.71	2.63

2.3.2 MONB 系列硼酸酯的结构表征

MONB 系列硼酸酯的红外光谱如图 2-7—图 2-10 所示。

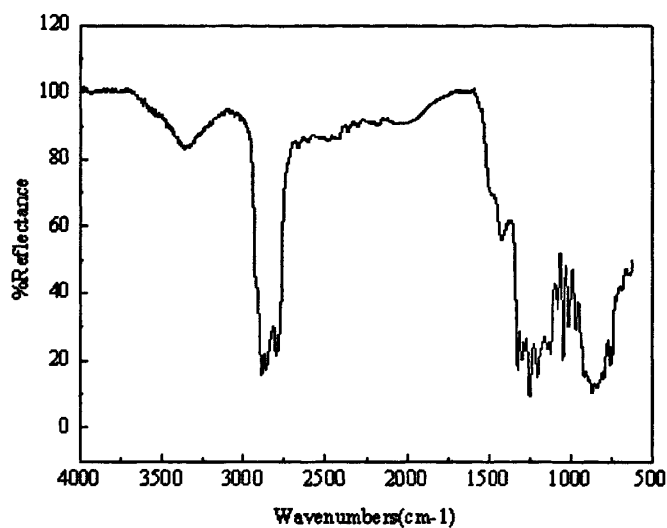


图 2-7 MONB-1 的红外光谱

Fig.2-7 IR spectra of MONB-1

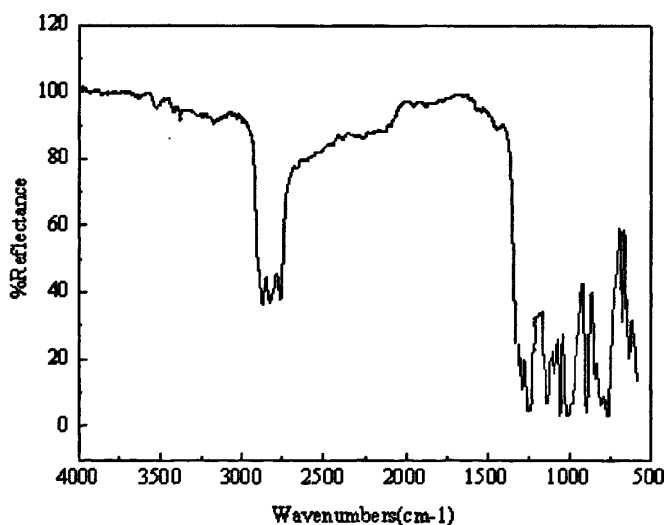


图 2-8 MONB-2 的红外光谱

Fig.2-8 IR spectra of MONB-2

根据红外光谱图2-7知, 2720-2550 cm^{-1} 处的强吸收峰为饱和C-H键伸缩振动吸收峰; 1450 cm^{-1} , 1232 cm^{-1} 为N-C-S的特征吸收峰; 1312 cm^{-1} 为硫醚(-S-CH₂-)中CH₂的特征吸收峰; 1165 cm^{-1} 为C=S的特征吸收峰; 1190 cm^{-1} 为C-N的特征吸收峰;

1380-1330 cm^{-1} 处的谱带为B-O键的振动吸收带, 为硼酸酯的特征吸收带; 1170-1000 cm^{-1} 处为C-O键的伸缩振动吸收; 3200 cm^{-1} 左右的宽峰为痕量水的吸收峰。说明醇未反应完全。

由红外光谱图 2-8 可知, 2764 cm^{-1} , 2712 cm^{-1} 为正辛基中-CH₃和-CH₂的特征吸收峰; 1178 cm^{-1} 为 C=S 的特征吸收峰; 1190 cm^{-1} 为 C-N 的特征吸收峰; 1070-1000 cm^{-1} 处为 C-O 键的伸缩振动吸收; 1320-1255 cm^{-1} 处的谱带为 B-O 键的振动吸收带为硼酸酯的特征吸收带; 750-720 cm^{-1} 为 n 个 CH₂ (n>4) 吸收峰。此外, 没有 OH 峰的存在, 说明醇与硼酸发生较完全的反应, 与目标产物一致。

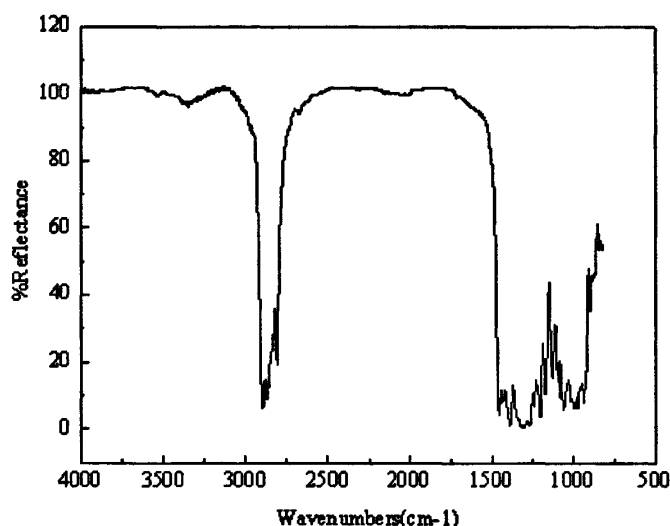


图 2-9 MONB-3 的红外光谱

Fig.2-9 IR spectra of MONB-3

由红外谱图 2-9 可知, 2890 cm^{-1} , 2857 cm^{-1} , 750 cm^{-1} 为异辛基中-CH₃和-CH₂的特征吸收峰; 1470 cm^{-1} , 1260 cm^{-1} 为 N-C-S 的特征吸收峰; 1183 cm^{-1} 为 C=S 的特征吸收峰; 1190 cm^{-1} 为 C-N 的特征吸收峰; 1120-1000 cm^{-1} 处为 C-O 键的伸缩振动吸收; 1390-1365 cm^{-1} 处为硼酸酯的特征吸收峰。此外, 没有 OH 峰的存在, 说明醇与硼酸发生较完全的反应, 与目标产物一致。

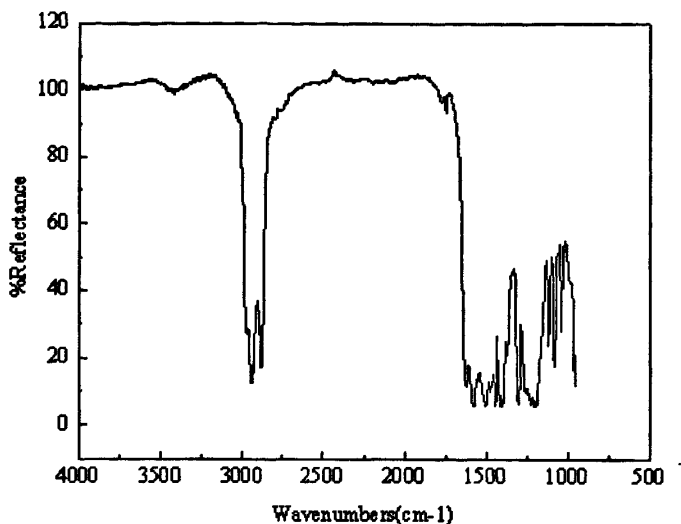


图 2-10 MONB-4 的 IR 光谱

Fig.2-10 IR spectra of MONB-4

红外光谱图 2-10 知, 2954cm^{-1} , 2847cm^{-1} , 765cm^{-1} 为十二醇基中 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的特征吸收峰; 1490cm^{-1} , 1267cm^{-1} 为 $\text{N}-\text{C}-\text{S}$ 的特征吸收峰; 1183cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{S}$ 的特征吸收峰; 1190cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{N}$ 的特征吸收峰; $1160-1000\text{cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}-\text{O}$ 键的伸缩振动吸收; $1410-1375\text{cm}^{-1}$ 处为硼酸酯的特征吸收峰。此外, 没有 OH 峰的存在, 说明醇与硼酸发生较完全的反应, 与目标产物一致。

表 2-5 添加剂的元素分析结果

Table 2-5 The elemental analysis date of additive

元素	MONB-1		MONB-2		MONB-3		MONB-4	
	计算值 /%	实测值 /%	计算值 /%	实测值 /%	计算值 /%	实测值 /%	计算值 /%	实测值 /%
H	8.32	8.45	9.75	9.68	9.75	9.80	10.63	10.57
B	2.98	3.02	2.27	2.34	2.27	2.21	1.84	1.88
C	49.58	49.67	58.09	58.20	58.09	58.14	63.35	63.22
N	3.85	3.79	2.94	2.88	2.94	2.98	2.38	2.43
S	17.61	17.51	13.49	13.39	13.49	13.51	10.91	10.96

将红外图谱与表 2-5 的元素分析结果相结合发现, 合成的化合物为所需要的产物。

2.3.3 MOB 系列硼酸酯的结构表征

MOB 系列硼酸酯的红外光谱如下图所示。

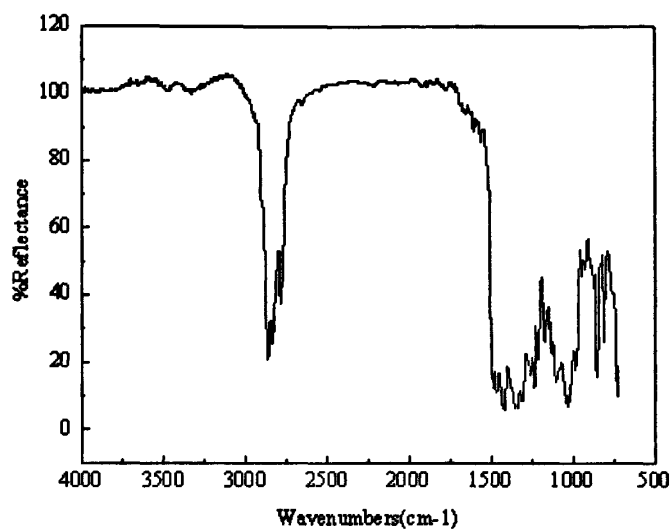


图 2-11 MOB-1 的红外光谱

Fig.2-11 IR spectra of MOB-1

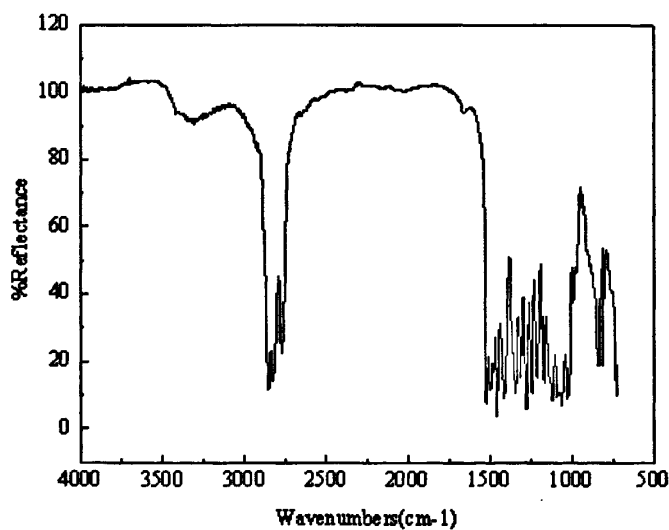


图 2-12 MOB-2 的红外光谱

Fig.2-12 IR spectra of MOB-2

红外光谱图 2-11, 2-12 知, 2880cm^{-1} , 2790cm^{-1} 为 C-H 键的伸缩振动峰; 1190

cm^{-1} 为 C-N 的特征吸收峰, $1170\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ 处为 C-O 键的伸缩振动吸收; $1380\text{-}1355\text{cm}^{-1}$ 处的谱带为 B-O 键的振动吸收带为硼酸酯的特征吸收带。此外, 没有 OH 峰的存在, 说明醇与硼酸发生较完全的反应, 与目标产物一致。

将元素分析结果(见表 2-6)与红外光谱结合分析发现, 合成的二硫化物与目标产物相一致。

表 2-6 添加剂的元素分析结果

Table 2-6 The elemental analysis date of additives

元素	MOB-1		MOB-2	
	计算值/%	实测值/%	计算值/%	实测值/%
C	58.55	59.46	65.82	66.74
H	10.53	9.27	12.05	11.89
N	4.88	5.36	3.49	3.42
B	3.76	3.37	2.63	2.56

2.4 本章小结

1) 以二正丁胺、吗啡林为起始原料合成了三个系列, 9 种硼酸酯, 分别是: 二丁胺二硫代甲酸乙基硼酸正丁酯(SONB-1); 二丁胺二硫代甲酸乙基硼酸正辛酯(SONB-2); 二丁胺二硫代甲酸乙基硼酸异辛酯(SONB-3); 吗啡林基二硫代甲酸乙基硼酸丁酯(MONB-1); 吗啡林基二硫代甲酸乙基硼酸正辛酯(MONB-2); 吗啡林基二硫代甲酸乙基硼酸异辛酯(MONB-3); 吗啡林基二硫代甲酸乙基硼酸十二醇酯(MONB-4); 羟乙基吗啡林硼酸正丁酯(MOB-1); 羟乙基吗啡林硼酸正辛酯(MOB-2)。

2) 采用红外光谱和元素分析对合成化合物的结构进行了表征。表征结果与目标产物一致。

第三章 硼酸酯在菜籽油中的油溶性、热稳定性能及抗腐蚀性能研究

3.1 前言

本章以菜籽油为基础油，将所合成的 9 种硼酸酯类添加剂按照不同的质量百分比加入基础油中配成试油，考察添加剂的油溶性能；用热重分析仪、光亮铜片和运动粘度计，按照国家润滑油品标准测量法，分别考察油品的热稳定性能、抗腐蚀性能和添加剂对基础油粘度的影响。

3.2 实验部分

3.2.1 基础油及添加剂

基础油：重庆油脂公司生产的精炼一级菜籽油(RSO)，含少量维生素E和水解产物不饱和脂肪酸，菜籽油使用前未经进一步处理。

添加剂：实验室合成的9种硼酸酯类化合物，添加量按质量百分数计。

3.2.2 油溶性实验

以菜籽油为基础油，分别将质量分数为 1.0%、3.0%、5.0%的添加剂加入基础油中，在搅拌情况下加热至 60℃，待完全溶解后，冷却，置于带塞子的干净容器中，室温下静置，一个月后观察其溶解情况。

3.2.3 热稳定性能实验

热稳定性测试在 TGS-2 型热重分析系统上进行，采用 TG 分析。测试条件：静态氮气，升温速度 20℃/min。

3.2.4 粘度测试

本实验采用毛细管粘度计（如图 3-1 所示）测定温度 40℃时含 1.0%添加剂试油及基础油的运动时间，根据公式计算得到温度 40℃时的运动粘度：

$$V_t (\text{厘沱}) V_t = C P_t$$

式中：C——粘度计常数；

C=0.08424 厘沱 / 秒；

P_t—试样的平均流动时间，秒。

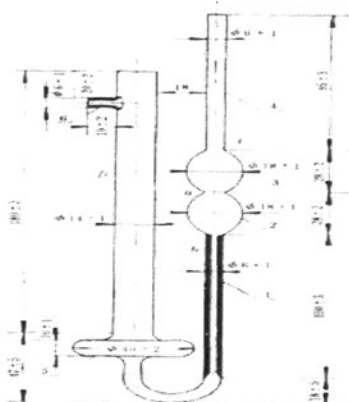


图 3-1 毛细管粘度计

Fig.3-1 Capillary viscometer

3.2.5 铜片腐蚀性能测试

添加剂的腐蚀试验参考 GB5096-85 石油产品铜片腐蚀试验方法进行，先将铜片用粒度级为 240 的砂纸打磨，并用 60-90℃石油醚清洗干净，然后分别置于含不同浓度的各种添加剂的试油及基础油中，试样置于烘箱中，保持箱内温度为 $100 \pm 1^\circ\text{C}$ ，3h 后取出铜片，用 60-90℃石油醚清洗干净后，与标准板对照，观察腐蚀情况，进行腐蚀评分。图 3-2 为铜片腐蚀标准卡。

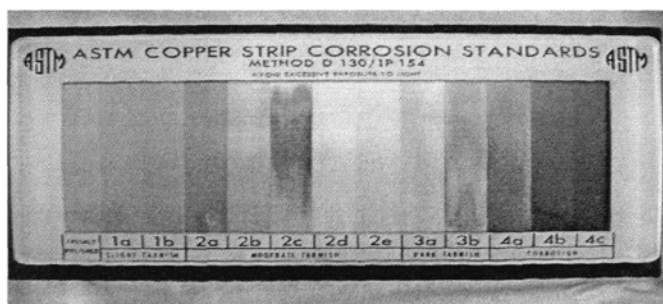


图 3-2 铜片腐蚀标准卡

Fig.3-2 The card of copper strip corrosion standards

3.3 结果与讨论

3.3.1 油溶性实验结果

不同浓度的添加剂在菜籽油中的油溶性实验结果如表 3-1 所示。由表中结果可知，SONB、MONB 系列硼酸酯在菜籽油中的油溶性较好，能长期溶于基础油中，说明这两种添加剂与菜籽油的配伍性能优良，这可能是因为添加剂含有较长的碳链，从而亲油性增强。良好的油溶性为其成为优良的润滑油添加剂提供了有利条件。而 MOB 系列硼酸酯在菜籽油油溶性较差，浓度大于 2.0%时粘附于容器底部，继续升高温度对溶解性提高不大，但加入分散剂，并在超声震荡下能较好的分散在菜籽油中，因此不影响其摩擦学性能测试。

表 3-1 油溶性试验结果
Table 3-1 The oil soluble results

添加剂	1.0%	2.0%	3.0%	5.0%
SONB-1	溶解	溶解	溶解	溶解
SONB-2	溶解	溶解	溶解	溶解
SONB-3	溶解	溶解	溶解	溶解
MONB-1	溶解	溶解	溶解	沉淀
MONB-2	溶解	溶解	溶解	溶解
MONB-3	溶解	溶解	溶解	溶解
MONB-4	溶解	溶解	溶解	沉淀
MOB-1	未分层	沉淀	沉淀	沉淀
MOB-2	未分层	沉淀	沉淀	沉淀

3.3.2 热稳定性实验结果

基础油及含 1.0%SONB-1、1.0%SONB-2 的试油热重分析如图 3-3—3-5 所示。

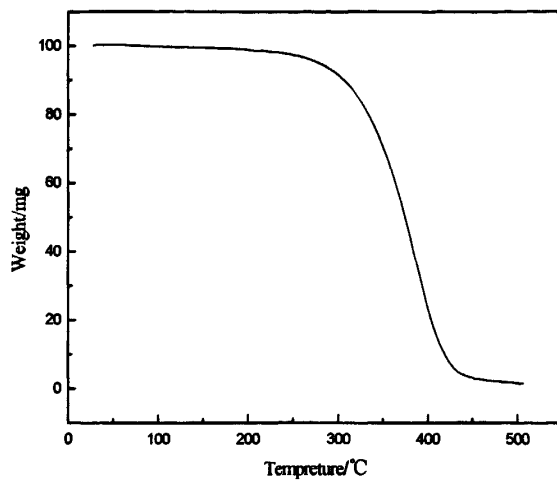


图 3-3 基础油的 TGA 曲线

Fig.3-3 The TGA curve of base oil

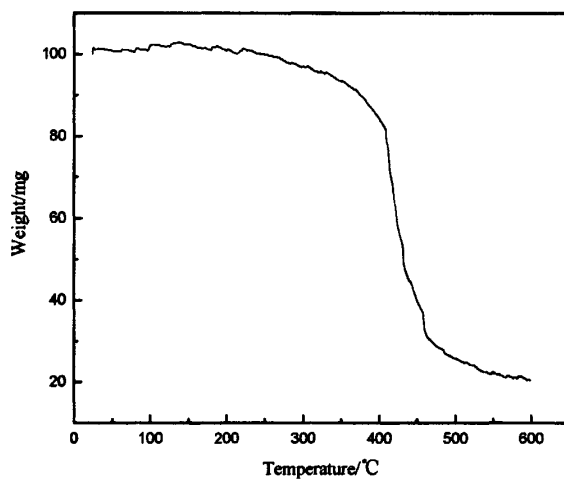


图 3-4 含 1.0% SONB-1 试油的 TGA 曲线

Fig.3-4 The TGA curve of oil containing 1.0% SONB-1

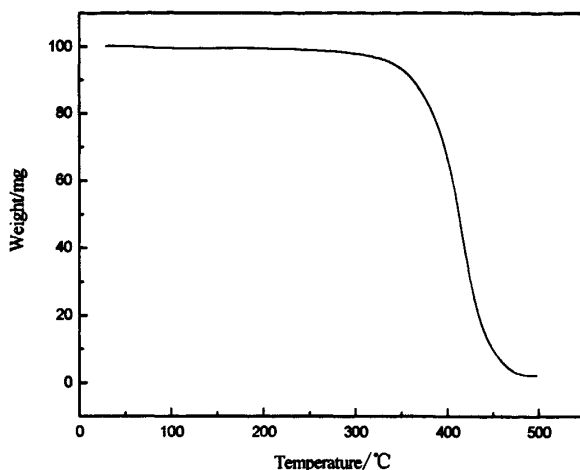


图 3-5 含 1.0% SONB-2 试油的 TGA 曲线

Fig.3-5 The TGA curve of oil containing 1.0% SONB-2

由图可知，菜籽油的热分解温度在 304℃左右；含 SONB-1 试油的热分解温度在 340℃左右，与含添加剂 SONB-2 试油的热分解温度不相上下，说明 SONB-1、SONB-2 能够改善基础油的热稳定性能，为其用作环境友好型润滑剂奠定了基础。

分别含 1.0%的 MONB-1、MONB-2 和 MONB-3 试样油中的热重分析如图 3-6—图 3-8 所示。

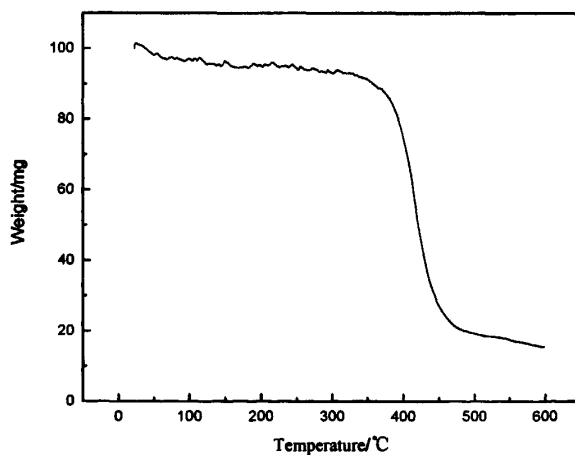


图 3-6 含 1.0%MONB-1 试油的 TGA 曲线

Fig.3-6 The TGA curve of oil containing 1.0%MONB-1

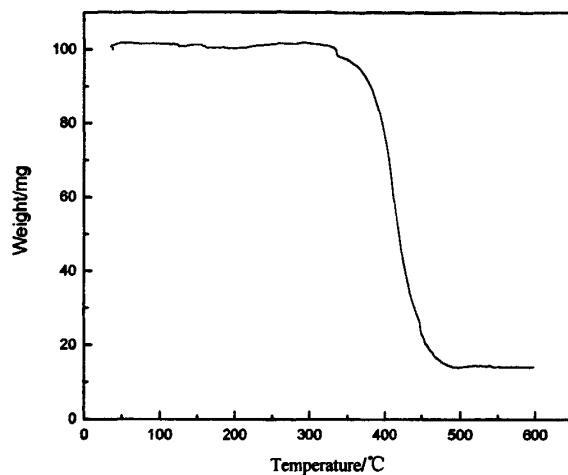


图 3-7 含 1.0%MONB-2 试油的 TGA 曲线

Fig.3-7 The TGA curve of oil containing 1.0%MONB-2

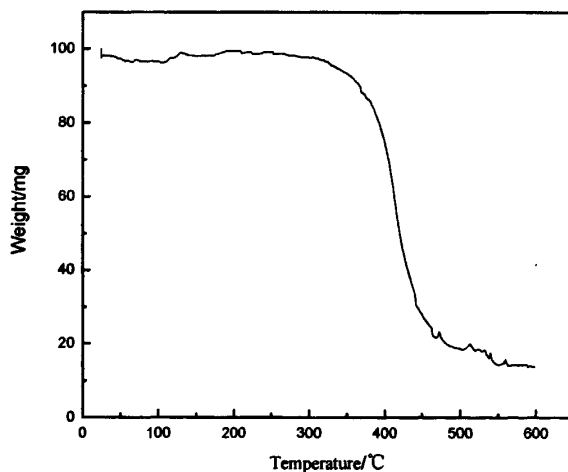


图 3-8 含 1.0%MONB-3 试油的 TGA 曲线

Fig.3-8 The TGA curve of oil containing 1.0%MONB-3

由 TGA 曲线可知, 含 1.0% MONB-1 油品在 370°C 左右开始分解, 445°C 时开始完全热分解; 其他两种含 MONB-2 和 MONB-3 试油的初始热分解温度分别为 361°C

和 350℃，故三种硼酸酯在菜籽油中的热稳定性能较好，符合润滑油添加剂的使用要求，适合用作高质量的抗磨液压油和压缩机油添加剂。

3.3.3 铜片腐蚀性实验结果

不同浓度的添加剂在菜籽油中的铜片腐蚀性结果如表 3-5 所示。

表 3-3 铜片腐蚀性结果
Table 3-3 The results of copper corrosion tests

添加剂/%	0	0.5	1.0	2.0	3.0
SONB-1	1b	1b	1b	1a	1a
SONB-2	1b	1b	1a	1a	1a
SONB-3	1b	1a	1a	1a	1a
MONB-1	1b	1a	1a	1b	1b
MONB-2	1b	1a	1a	1a	1a
MONB-3	1b	1a	1a	1a	1a
MONB-4	1b	2a	2a	2b	2b
MOB-1	1b	1a	1a	1a	1a
MOB-2	1b	1a	1a	1a	1b

从表中结果可以看出，SONB-2、SONB-3、MONB-1、MONB-2、MONB-3、MOB-1、MOB-2 在各浓度下，铜片腐蚀性级别较低，说明这些添加剂均为非活性添加剂，具有良好的抗腐蚀性能，不会对有色金属产生腐蚀磨损，可用作有色金属的润滑材料。原因可能是合成的添加剂的极性较大，与铜表面的作用力较强，能形成具有抗铜腐蚀性能的吸附膜。SONB-1、MONB-4，抗腐蚀性能减弱，原因可能是硫元素含量过多，对铜片的腐蚀性增强，因而不能用作有色金属润滑材料。

3.3.4 粘度结果

9 种合成的添加剂以 1.0%的质量百分比加入菜籽油中，温度 40℃时对菜籽油粘度影响的结果如表 3-4 所示。

表 3-4 试油运动粘度结果

Table 3-5 The results of running viscosity

试油	SONB-1	SONB-2	SONB-3	MONB-1	MONB-2	MONB-3	MONB-4	MOB-1	MOB-2
$V/\text{厘沲/秒}$	3.59	3.58	3.59	3.64	3.52	3.71	3.66	3.34	3.59

菜籽油的粘度系数为 3.49 厘沲/秒，由表中结果知，添加剂的加入增加了基础油的粘度，说明添加剂的极性较大，能增加油品分子之间的作用力。粘度的增加使试油与金属表面的粘附性能增强，在摩擦副间形成的油膜强度增大，有利于改善菜籽油的抗磨减摩性能，可在速度较慢，负荷较高的工况下使用。

3.4 本章小结

1) SONB 和 MONB 系列具有较好的油溶性，且随着碳链的增长油溶性增强。MOB 系列油溶性较差，因此不能作为常规添加剂，但加入分散剂之后，油溶性增强，辅之以超声震荡不影响其摩擦学性能的测定。

2) 9 种添加剂在浓度适中时均具有良好的抗腐蚀性能，MONB-4 的抗腐蚀性较差，这可能是因为添加剂分子中含有较高含量的硫。

3) 所合成三大系列，9 种添加剂在菜籽油中的热稳定性能较高，为其承受高负荷的苛刻条件奠定了基础。

第四章 硼酸酯在菜籽油中的摩擦学性能研究

4.1 前言

本章以菜籽油作为基础油,用四球摩擦磨损机考察了9种硼酸酯在菜籽油中的摩擦学性能。采用扫描电镜和X射线光电子能谱仪(XPS)探讨了这些试油在摩擦过程中形成的边界润滑膜的组成及结构特征。根据测得的实验数据,探讨添加剂的分子结构、所含元素的种类与摩擦学性能之间的关系。

4.2 实验部分

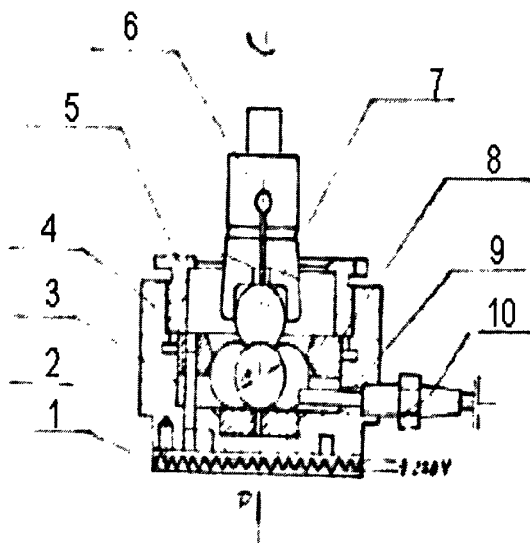
4.2.1 基础油及添加剂

基础油:重庆油脂公司提供的精炼天然一级菜籽油(RSO),含少量维生素E和水解产物不饱和脂肪酸;菜籽油使用前未经进一步处理。

添加剂:实验室合成的9种硼酸酯类添加剂。添加量按质量百分比计。

4.2.2 最大无卡咬负荷(P_B)和抗磨减摩性能测试

用超声波将添加剂分散于菜籽油中。用济南试验机厂生产的 MRS-10A 型四球摩擦磨损试验机考察菜籽油及含添加剂试油的摩擦学性能。抗磨减摩性能的试验条件为:转速 1450r/min, 室温(大约 20℃), 试验时间 30min。最大无卡咬负荷(P_B 值), 即油品的油膜强度的测试方法为 GB3142-82(同 ASTM D2783), 试验时间为 10S, 所用钢球为上海轴承厂生产的二级 GCr15 标准钢球(AISI-52100), 直径为 12.7mm, 硬度为 59-61HRC, 组成为: C(0.95%-1.05%), Si (0.15%-0.35%), Mn(0.20%-0.40%), P(<0.027%), S(<0.020%), Cr(1.30%-1.65%), Ni(<0.30%), Cu(<0.25%)。MRS-10A 型四球摩擦磨损试验机的工作原理如图 4-1 所示。



1—加热器，2—垫，3—圆柱销，4—油盒，5—锁紧螺栓，6—弹簧夹头，
7—标准试验钢球，8—压环，9—软铝垫，10—铂热电阻传感器

图 4-1 四球机工作原理示意图

Fig.4-1 The work mechanism of the four-ball tester

4.2.3 摩擦钢球表面分析

摩擦磨损试验结束后，钢球用石油醚超声清洗三次，然后干燥，用于表面分析。用 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜 (SEM/EDS) 对磨斑表面形貌和元素分布进行分析；用 PHI Model 1600 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析磨斑表面主要元素的化学状态。分析条件：MgK_α 激发源，X 光枪分压 15kV，功率 250W，分析室真空度 1×10^{-8} Pa。

4.3 结果与讨论

4.3.1 SONB 系列硼酸酯的摩擦学性能

SONB-1，SONB-2 和 SONB-3 的最大无卡咬负荷与浓度的关系如图 4-2 所示。

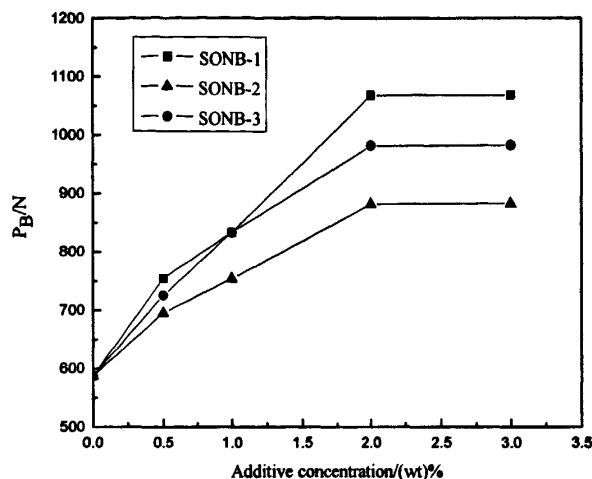


图 4-2 最大无卡咬负荷随添加剂浓度变化曲线

Fig.4-2 The curve of the maximum non-seizure load with additive concentration

由图 4-2 可以看出,在加入添加剂之后,基础油的最大无卡咬负荷均明显增大,随着添加剂浓度不断增大,三种油品 P_B 值均出现增长较快到趋于平稳的过渡过程,且浓度达到一定值之后,最大无卡咬负荷出现最大值并不再增大。三种添加剂均在浓度为 2.0% 时 P_B 值达到最大,分别为 883N、983N、1069N,分别为菜籽油的 1.5、1.7、1.8 倍。三种油品最大无卡咬负荷的大小顺序如下 $\text{SONB-1} > \text{SONB-3} > \text{SONB-2}$ 。随着碳链的增长,添加剂的分子量增大,相同质量百分含量的油样中添加剂分子的摩尔比随之减少,因此 SONB-1 的极压性能最强。 $\text{SONB-3} > \text{SONB-2}$,这可能是因为支链烷烃的存在促进了添加剂在金属表面的吸附。 SONB-1 , SONB-2 和 SONB-3 用作菜籽油添加剂均能提高菜籽油的极压性能,说明添加剂分子中的 S、N、B 有很好的协同作用。

SONB-1 , SONB-2 和 SONB-3 的磨斑直径与浓度的关系如图 4-3 所示。由图可以看出,在不同浓度下,三种添加剂的磨斑直径均比基础油的磨斑直径小,说明三种添加剂均具有较好的抗磨性能,能显著改善菜籽油的抗磨性能。 SONB-1 和 SONB-3 在浓度为 2.0% 时磨斑直径出现最小值,这与最大无卡咬负荷规律相当。在基础油中加入少量添加剂时,添加剂分子中的活性元素在润滑表面发生吸附作用和化学作用,形成一层边界润滑膜,从而起到润滑和减少磨损的作用。当添加剂的浓度增加时,这种作用更加明显。但由于摩擦副因摩擦而新生的金属表面反应活性大,容易和添加剂本身含有的活性元素进行反应,当润滑剂中添加剂的含量达到一定值时,由这种反应产生的腐蚀量于正常的磨损量之和达到最小值,此时的浓度即为最

佳浓度。当继续增加添加剂的浓度,则反应造成的腐蚀量可能超过了因加入了添加剂而减少的磨损量,此时磨斑直径就增大。

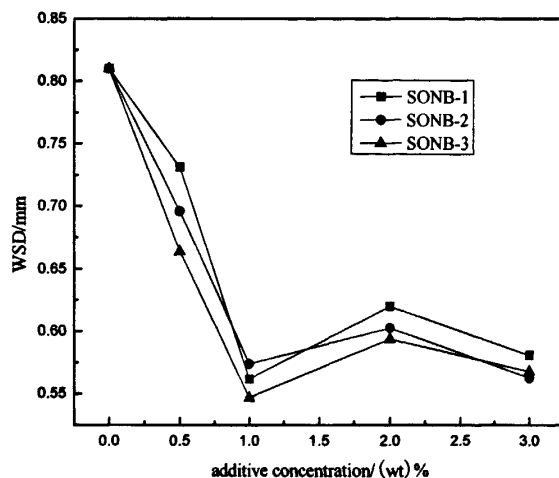


图 4-3 磨斑直径随添加剂浓度变化曲线

Fig.4-3 The curve of wear scar diameter with additive concentration

如图 4-4 给出了磨斑直径随载荷变化的关系曲线。

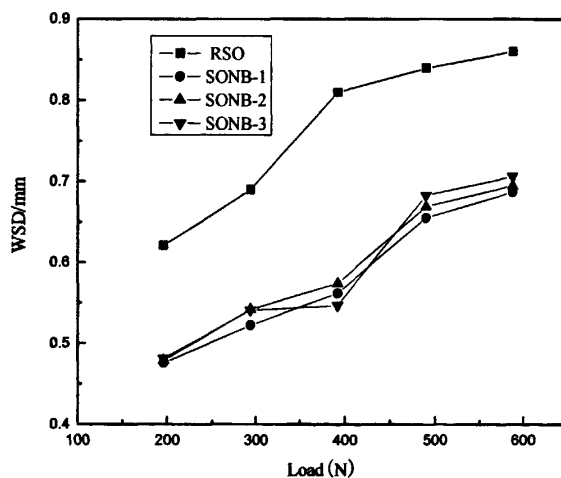


图 4-4 磨斑直径随载荷变化的曲线

Fig.4-4 The curve of wear scar diameter with load

由图 4-4 可知,三种含添加剂试油的磨斑直径均明显小于基础油的磨斑直径,且随着载荷的增加而不断增大。三种试油在多种载荷下均表现出较好的抗磨性能,

这可能与添加剂分子中含有较高含量的 S、N、B 元素有关。硫与金属表面反应,可生成有抗磨作用的物质 FeS_2 ; 氮可以促进添加剂在金属表面的吸附; 硼可以与金属反应生成硼化物, 这些因素都是添加剂具有较好抗磨性能的原因。

图 4-5 给出了摩擦系数随浓度变化的关系曲线。

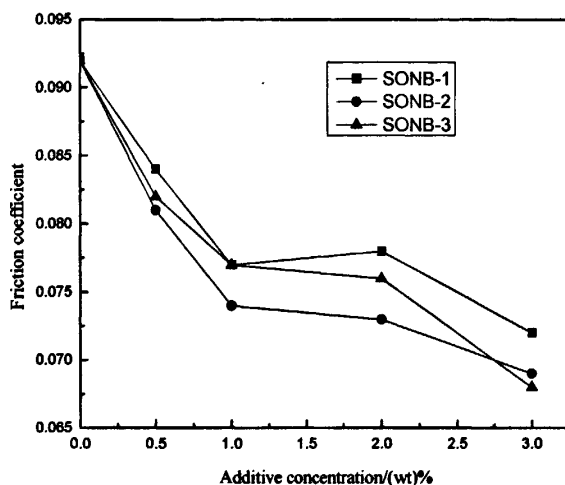


图 4-5 摩擦系数随添加剂浓度变化曲线

Fig.4-5 The curve of friction coefficient with additive concentration

由图 4-5 可知, SONB-1, SONB-2 和 SONB-3 加入到基础油中之后均能降低基础油的摩擦系数, 说明合成这三种添加剂具有较好的减摩性能。众所周知, 摩擦系数减小是因为添加剂在金属表面形成吸附膜或化学反应膜, 当添加剂很好的与菜籽油混合之后, 很容易与摩擦过程中新生的金属表面发生反应, 形成一层吸附膜或化学反应膜。三种添加剂在浓度较小时, 即小于 1.0% 时, 摩擦系数减小最为显著; 当浓度大于 1.0% 时, 摩擦系数变化较小, 这可能是因为添加剂在这个浓度下, 吸附达到了饱和。从图中可以看出 SONB-3 的摩擦系数最小, 这可能是因为支链烷烃在金属表面吸附效果最佳。

摩擦系数随载荷的变化如图 4-6 所示。由图可知, 在不同的载荷下, 各试样油摩擦系数均随着载荷的增大而减小。含有添加剂的试油在不同载荷下的摩擦系数均比菜籽油低, 说明添加剂均具有一定的减摩作用。随着载荷的增加, 烷基碳链的增加, 添加剂的减摩性能减弱, 并且支链的添加剂性能优于直链, 这可能是因为支链烷烃促进了添加剂在金属表面的吸附。

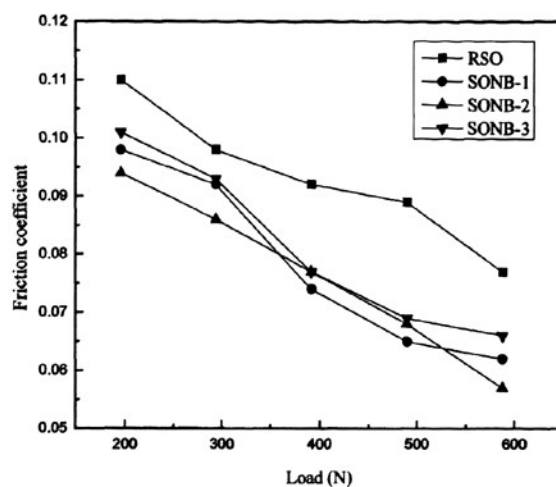


图 4-6 摩擦系数随负荷变化曲线

Fig.4-6 The curve of friction coefficient with load

在 392N 的负荷下，长磨 30min 后的钢球用溶剂清洗干净，干燥。选择有代表性的钢球磨斑用扫描电镜进行扫描，得到的磨斑图像如图 4-7 所示。

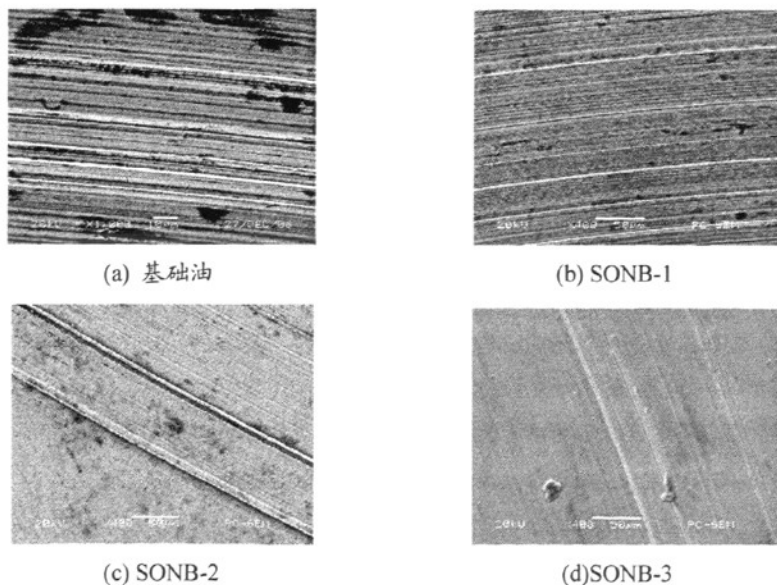


图 4-7 钢球磨斑表面的 SEM 图

Fig.4-7 Micrographs of worn surfaces of steel balls

由图 4-7 可知,在相同的试验条件下,菜籽油润滑条件下的钢球表面有明显的划痕,犁沟深,呈现粘着磨损的特征;加入添加剂后,磨斑表面光滑,划痕明显变浅,没发生明显的粘着磨损,进一步证明添加剂具有很好的极压抗磨减摩作用。在边界摩擦的条件下,添加剂与摩擦副发生摩擦化学反应,生成了一层具有极压减摩性能的润滑膜,降低了摩擦副间的直接摩擦,减少了粘着磨损发生的机率。

4.3.2 MONB 系列硼酸酯的摩擦学性能

图 4-8 为 MONB 系列硼酸酯的最大无卡咬负荷随其在菜籽油中的浓度变化曲线。

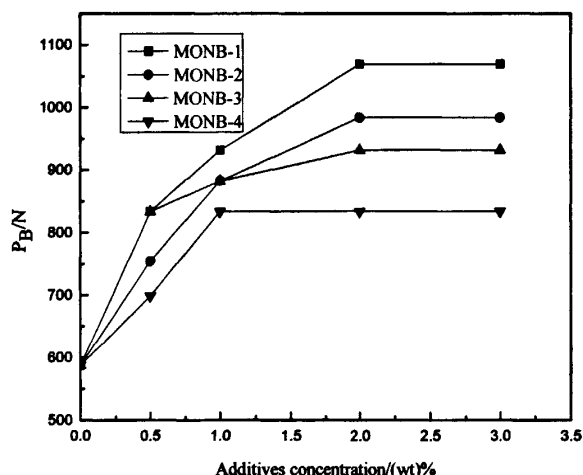


图 4-8 最大无卡咬负荷随添加剂浓度变化曲线

Fig.4-8 The curve of the maximum non-seizure load with additive concentration

由图可知,在较低浓度下,少量添加剂的加入使基础油的最大无卡咬负荷(P_B)快速增大,随着添加剂含量进一步增加,最大无卡咬负荷增加缓慢。四种添加剂均能较大幅度的提高菜籽油的最大无卡咬负荷,这与分子中含有较多的活性元素S有关。这四种添加剂均在浓度达到一定值后,最大无卡咬负荷不再增大,这可能是因为添加剂在金属表面的吸附达到了饱和。此外,随着烷基碳链的增长,其最大无卡咬负荷 P_B 值减小,这是因为随着碳链的增长,分子中的硫、氮百分含量降低。

图 4-9 为在 392N 的负荷下,添加剂在菜籽油中的抗磨性能随浓度变化的曲线。

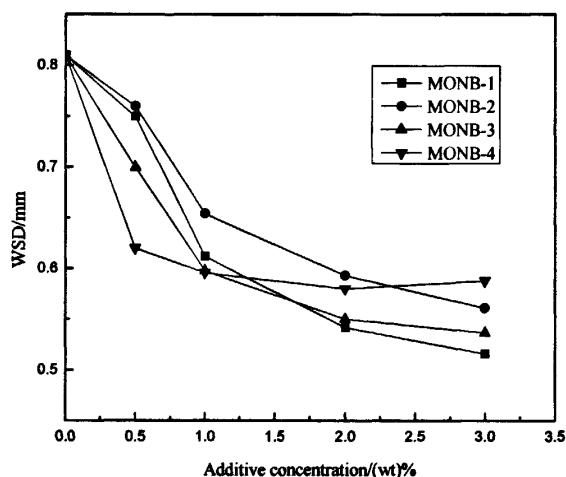


图 4-9 磨斑直径随添加剂浓度变化曲线

Fig.4-9 The curve of wear scar diameter with additive concentration

由图 4-9 可知, 四种添加剂均能有效降低菜籽油的磨斑直径, 说明这四种添加剂都具有较好的抗磨性能。从图中可以看出, 随着添加剂含量的增加, 磨斑直径不断变小, 当油品中添加剂含量超过 1.0% 时, 试油磨斑直径变化已不明显。图 4-10 给出了含 1.0% 样品的试油和基础油在不同载荷下磨斑直径的变化曲线。从图中可以看出, 磨斑直径变化的总趋势是随着载荷的增加而增大, 且在低负荷下比高负荷下变化更明显。在摩擦条件下, 由于机械作用, 摩擦表面具有流动性的自由电子易脱离金属原子。硼具有缺电子轨道, 因此硼酸酯接受自由电子成为外逸电子载体, 吸附在带正电的金属表面, 从而形成致密的硼化合物吸附膜。随着载荷逐渐增大, 摩擦提供足够大的能量时, 吸附在金属表面的硼化物与金属发生作用, 生成富含 Fe_2B , FeB 化合物的化学反应保护膜。两种膜的协同作用起到了很好的抗磨作用。硫是较好的极压抗磨元素, 微量硫的加入对于提升基础油的抗磨性能有重要影响。 N,N -二正丁氨基二硫代甲酰基的引入, 一方面, 具有未共用电子对的 N 原子可以与硼原子形成分子内的配位键, 有效地抑制了硼酸酯的水解, 降低了水解引起的腐蚀磨损; 另一方面, N,N -二正丁基氨基二硫代甲酰基较好的抗氧化稳定性, 有效地降低了氧化磨损。

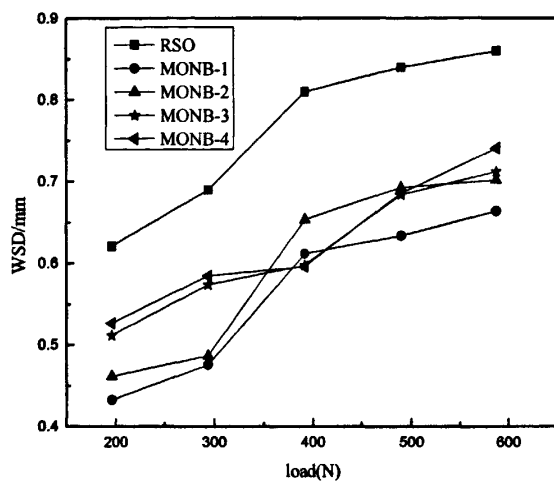


图 4-10 磨斑直径随载荷变化的曲线

Fig.4-10 The curve of wear scar diameter with load

在 392N 的负荷下，含添加剂试油的摩擦系数随浓度变化的曲线如图 4-11 所示。

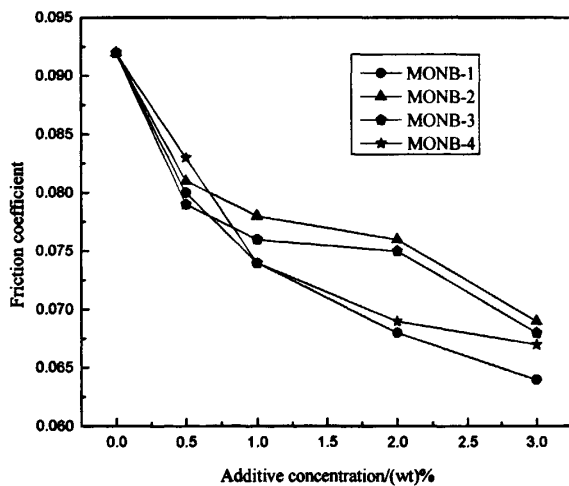


图 4-11 摩擦系数随添加剂浓度变化的曲线

Fig.4-11 The curve of friction coefficient with additive concentration

从图 4-11 中可以看出,四种添加剂均能有效降低基础油的摩擦系数。试验过程中,添加剂在摩擦表面形成的吸附膜或化学反应膜是摩擦系数减小的主要原因。当添加剂与基础油较好的混合之后,添加剂分子与摩擦过程中新暴露的金属表面发生反应,能够生成一层吸附膜或化学反应膜,这层膜比金属剪切强度小,所以能起到较好的减摩作用。 N,N -二正丁基氨基二硫代甲酰基的引入,使得添加剂的分子结构中硫、氮元素元素的含量更高,与金属表面发生反应形成保护膜更容易,并且碳链的增长,使得添加剂更容易吸附在金属表面,从而能够更加有效地抑制钢-钢摩擦副之间的直接接触,从而表现出较好的减摩效果。

四种添加剂在菜籽油中的摩擦系数随负荷变化的曲线如图 4-12 所示。

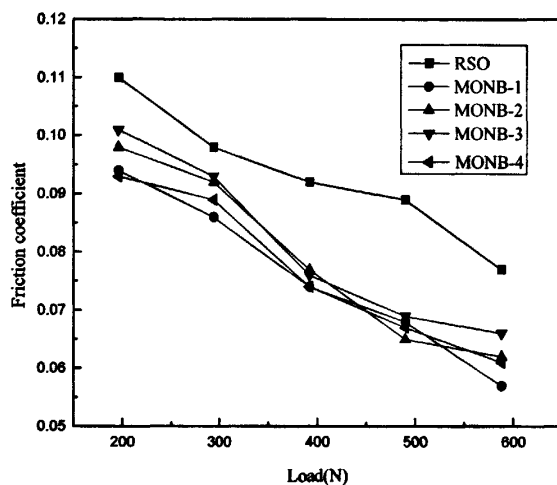
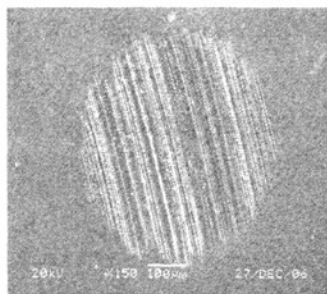


图 4-12 摩擦系数随载荷变化的曲线

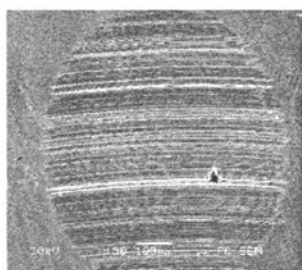
Fig.4-12 The curve of friction coefficient with load

从图4-12中可以看出,随着载荷的增大,五种试油的摩擦系数均呈现逐渐减小的趋势,并且在所有试验载荷下,含添加剂的试油摩擦系数均小于菜籽油,因此,四种添加剂均具有较好的减摩性能。

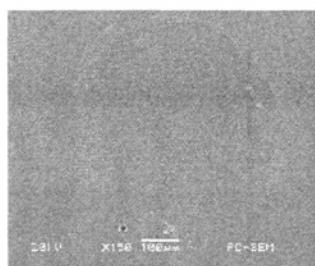
在 392N 的负荷下,钢球在试油中长磨 30min 后的磨斑形貌如图 4-13 所示。



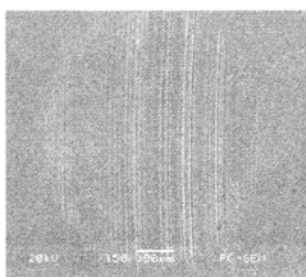
(a) 基础油



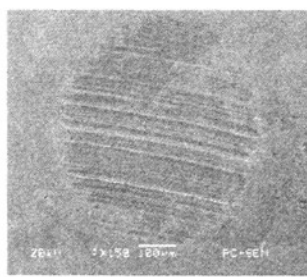
(b) MONB-1



(c) MONB-2



(d) MONB-3



(e) MONB-4

图 4-13 钢球磨斑的 SEM 图

Fig.4-13 Micrographs of worn surfaces of steel balls

从照片上可以看出, 含硼酸酯添加剂的试油与基础油磨斑照片相比, 在相同的试验条件下, 四种含添加剂试油的磨斑直径表面相对来说比较平整规则, 而且表面没有明显的磨伤, 其表面上覆盖有沉积物膜层, 基础油的磨斑表面则没有这种膜, 这可能是摩擦过程中, 添加剂在摩擦副表面发生了化学反应, 形成了保护膜的原因。

4.3.3 MOB 系列硼酸酯的摩擦学性能

图 4-14 为 MOB 系列硼酸酯的最大无卡咬负荷与添加剂浓度之间的关系。

由图 4-14 可以看出,少量添加剂加入后,试油的最大无卡咬负荷增加明显,但随着添加剂含量增大到一定浓度后,最大无卡咬负荷增加缓慢。当添加剂浓度为 2.0% 时,MOB-1 的 P_B 值是基础油的 1.52 倍。两种添加剂均具有较好的极压性能,这可能是因为添加剂分子中, N、B 等元素的含量较高。

图4-15显示的是磨斑直径(WSD)与添加剂浓度之间的关系。从图中可以看出,两种添加剂均能有效提高菜籽油的抗磨性能,在浓度小于2.0%时,磨斑直径减小迅速,到2.0%时达到最佳。

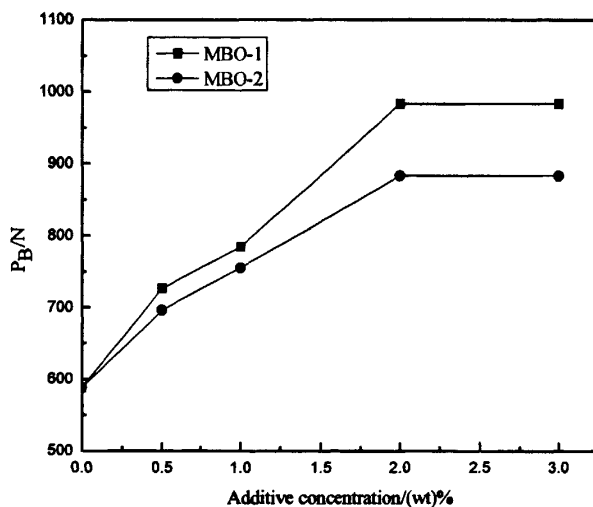


图 4-14 最大无卡咬负荷随添加剂浓度变化曲线

Fig.4-14 The curve of the maximum non-seizure load with additive concentration

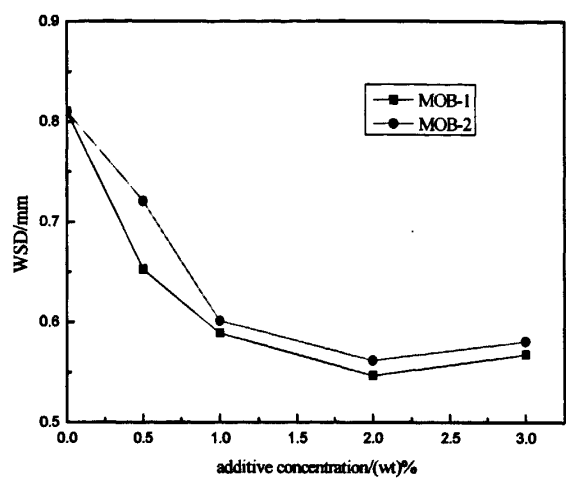


图4-15 磨斑直径随添加剂浓度变化曲线

Fig. 4-15 The curve of wear scar diameter with additive concentration

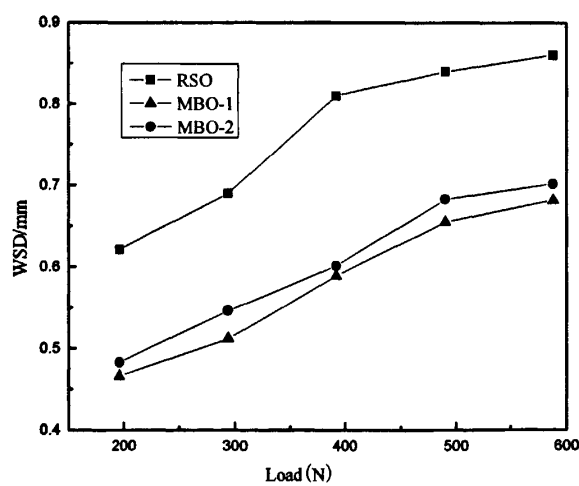


图 4-16 磨斑直径随载荷变化的曲线

Fig. 4-16 The curve of wear scar diameter with load

图4-16给出了，磨斑直径与载荷之间的关系。从图中可以看出，随着载荷的增大，磨斑直径逐渐增大，并且三种体系呈现的大致趋势相同，即低载荷下变化明显，高载荷时变化较小。结果表明：MOB-1的抗磨效果优于MOB-2。

图4-17和图4-18给出了添加剂在菜籽油中的减摩性能。从图4-17可以看出，两种添加剂均能有效降低菜籽油的摩擦系数。添加剂在金属表面形成的吸附膜或化学反应膜，是摩擦系数减小的主要原因，当添加剂较好的混入菜籽油之后，可以与摩擦

过程中不断暴露的新鲜金属表面发生反应,形成一层保护性的吸附膜或化学反应膜,这层膜的剪切强度比金属剪切强度小,因而能起到较好的减摩作用。当浓度增大时,更多的添加剂参与成膜,抑制了摩擦副之间的直接接触,从而产生了较好的减摩效果。图4-18给出了在添加剂浓度为1.0%时,摩擦系数与载荷之间的关系。从图中可以看出,随着载荷的增大,三种试油的摩擦系数均呈现逐渐减小的趋势,并且在所有试验载荷下,含添加剂的试油摩擦系数均小于菜籽油,因此,两种添加剂均具有极好的减摩性能。

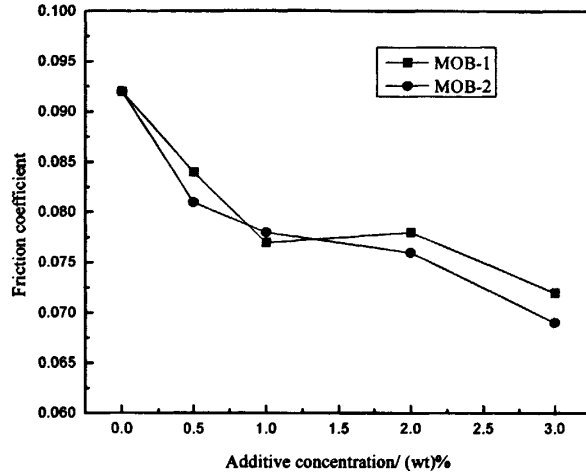


图 4-17 摩擦系数随添加剂浓度变化曲线

Fig. 4-17 The effect of friction coefficient with additive concentration

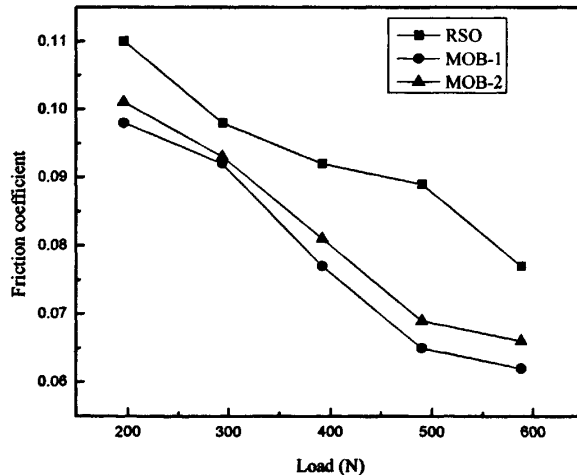


图 4-18 摩擦系数随负荷变化曲线

Fig. 4-18 The effect of the friction coefficient with load

在392N载荷下，基础油和含1.0%添加剂的油样长磨30min后，下试球的SEM照片如图4-19所示。

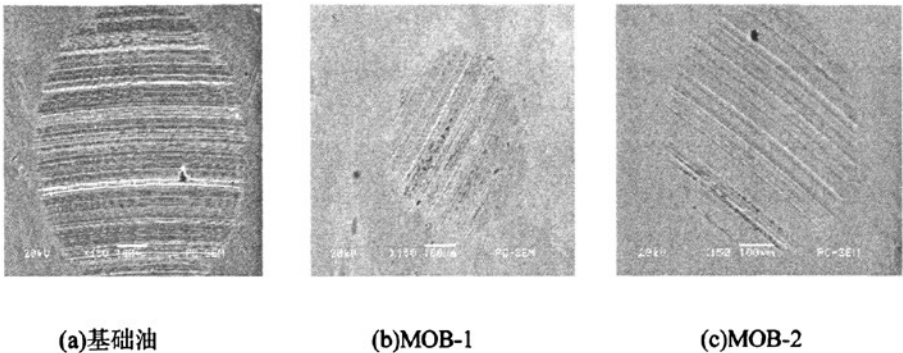


图 4-19 钢球磨斑表面的 SEM 图

Fig.4-19 Micrographs of worn surfaces of steel balls

从图中可以看出，长磨试验后，基础油的钢-钢摩擦副表面有明显的犁沟，磨痕深，磨损严重，这是由于基础油中缺乏具有较好抗磨活性的元素，难以抑制粘着磨损。在相同试验条件下，含有添加剂的油样磨斑直径明显减小，磨痕较浅。进一步说明，两种添加剂具有较好的抗磨作用。

4.3.4 添加剂抗磨减摩机理研究

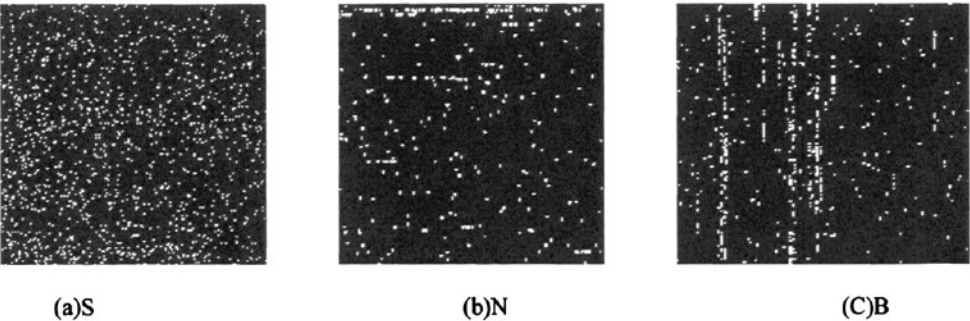


图 4-20 含 1.0%SONB 试油磨斑表面的 S、N、B 元素分布图

Fig 4-20 Distribution of S, N and B elements on the worn surface

通常认为，添加剂的极压减摩抗磨性能与摩擦过程中发生的物理吸附，化学吸收，摩擦化学反应密切相关。图 4-20 和表 4-1 是含 1.0%SONB 的基础油在载荷为 392N，长磨时间为 30min，下视球磨斑表面硫、氮、硼三种元素的分布情况。从图中可以看出，硫、氮、硼在磨斑表面分布较好，且硫、硼含量要高于氮的含量，证明在摩擦过程中，添加剂与钢球表面发生了摩擦化学发应，生成了含硫、硼和氮的

复合润滑膜，同时进一步说明硫和硼具有很好的极压抗磨减摩作用。

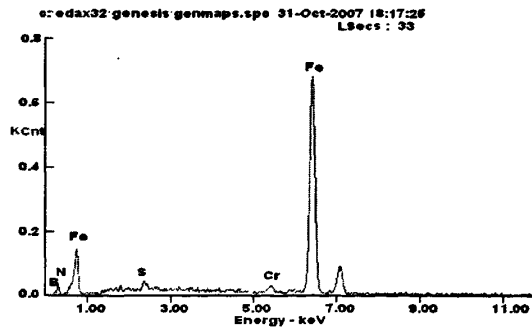


图 4-21 磨斑表面 EDS 能谱分析
Fig. 4-21 EDS analysis of worn surface

表 4-1 磨斑表面的元素组成(1.0%)
Table 4-1 The element composition of the worn surface at additive concentration 1.0%

元素	B	N	S	Cr	Fe
WT/%	2.83	0.46	4.87	1.69	90.15

研究表明，该新型添加剂能有效地提高基础油的减摩抗磨性能，因此分析硫、氮、硼等元素在润滑膜中的化学态对于更好地了解该添加剂的作用机理是非常必要的。磨斑表面硫、氮、硼元素的化学态的XPS分析结果见表4-2。从表中可以看出，在磨斑表面上N_{1s}的电子结合能是400.1eV，这说明添加剂在摩擦表面发生了强烈吸附，与文献报道一致。B_{1s}的电子结合能是191.8eV，说明硼元素以硼酸酯的形式吸附于金属表面。磨斑上S_{2p}以两种化学态存在，与标准电子能谱图比较，169.1 eV和161.9 eV分别对应标准能谱中的Fe₂(SO₄)₃和FeS₂。根据以上分析可知,在边界润滑条件下，添加剂发生分解，硫元素与金属表面发生反应形成一层反应膜，氮和硼等元素则吸附在金属表面形成吸附膜，化学反应膜和吸附膜的共同作用有效地阻止了摩擦失效的发生。

表 4-2 磨斑表面元素电子结合能
Table 4-2 The electron binding energy of the worn surface

Element	Binding energy /eV	Spectra
N	400.1	Fe ₂ (SO ₄) ₃
	169.1	
S	161.9	FeS ₂
B	191.8	Borate ester

4.4 本章小结

采用 MRS-10A 型摩擦磨损试验机对 9 种硼酸酯的摩擦学性能进行考察, 得出如下的结论:

1) 9 种硼酸酯均具有良好的极压承载能力和抗磨性能, 这与添加剂中含有大量活性元素硫有关。

2) 9 种硼酸酯添加剂的减摩性能也较好, 其中减摩效果以 MONB-1 最佳。

3) SEM 照片分析结果表明: 各种硼酸酯添加剂试油的磨斑表面没有明显的磨伤, 均比基础油磨斑表面平整和规则。同时摩擦表面还有大量的沉积物沉淀在磨斑表面, 从而起到抗磨减摩作用, 从 EDS 谱图上看出添加剂在铁基体表面的分布情况, 说明添加剂在摩擦过程中发生了摩擦化学反应。

4) XPS 分析结果表明: 添加剂在边界润滑条件下, 发生了摩擦化学降解反应, 硫元素与金属反应形成反应物膜。硼、氮等元素吸附在金属表面形成吸附层, 反应物膜与吸附膜的共同作用有效地降低了摩擦和磨损。

第五章 结论与展望

本文选择菜籽油作为基础油，考察了合成的 9 种硼酸酯润滑油添加剂在菜籽油中的相关性能，得到的结论主要如下。

1) 合成了三个系列，9 种硼酸酯类添加剂。考察了添加剂的油溶解性、热稳定性、耐腐蚀性、粘度。在此基础上，探讨了分子结构与性能之间的关系及对性能的影响。

2) 采用 MRS-10A 型四球摩擦磨损试验机考察了 9 种硼酸酯的摩擦学性能。结果表明：9 种添加剂均具有良好的抗磨减摩性能，随着碳链的增长，添加剂的摩擦学性能降低，且含活性元素 S 的添加剂的摩擦学性能更佳。其中含 2.0%SONB-1 和 2.0%MONB-1 试油的最大无卡咬负荷值最大 (1069N)，比基础油提高 81.8%，含 3.0%MONB-1 试油的抗磨性能最好，磨斑直径比基础油的降低 36.3%；含 2.0%MONB-3 试油的减摩性能最好，摩擦系数是基础油的 44.5%。

3) XPS 分析发现，添加剂在摩擦过程中与摩擦副发生化学反应，生成一层含有 FeS_2 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和含氮有机物、硼化物的复合润滑膜，该膜可以有效改善基础油的极压减摩性能。

根据以上所取得的成果，以下的工作值得进一步深入研究。

1) 进一步研究这几类硼酸酯添加剂的合成机理，为合成新型硼酸酯添加剂提供理论指导；

2) 进一步研究合成的硼酸酯添加剂的其它性能，如对其它基础油的感受性能；

3) 进一步研究所合成的硼酸酯添加剂与传统添加剂的复配效应以及作用机理，为工业化提供更多的实验数据和理论指导。

参考文献

- [1] Wilfried J, Bartz L. Lubricants and the environment. *Tribology International*, 1998, 31(1-3): 35~47
- [2] 钱伯章, 朱建芳. 世界和中国润滑油需求市场分析. *润滑油*, 2005, 4(20): 22~26
- [3] 王十一. 润滑油添加剂. *石油炼制*, 1978, 12 (9): 57
- [4] 樱井俊男. 石油制品添加剂. 北京: 石油出版社, 1980
- [5] 张景河. 现代润滑油与燃料油添加剂. 北京: 中国石化出版社, 1991
- [6] Gibbs G, Huang S. Application of Sulfur Compounds in Lubricating Oils. *Journal of Petroleum*, 1997, 33(2): 73~80
- [7] Obolentsev R D. Suffo-organic compounds in oil of USSR. *Proc of seventh world petroleum congress*, Elsevier, 1967, 15 (9): 109
- [8] 乔玉林, 方学敬, 党鸿辛. 硫磷系极压抗磨添加剂的发展动态. *润滑与密封*, 1994, 35(6): 56~59
- [9] Cardis K, Angeline B, Florence N J. Lubricant additives derived from aminomercaptothiadiazole and lubricant compositions. US 4846984, 1989
- [10] Wei D P. Tribochemistry of load carrying additives. *The proc of C-MRS int*, 1990, 121(5): 527~536
- [11] Burt G D, McDonald R A. Phosphorous amine lubricant additives. EP456888, 2005
- [12] Tatsumi Y, Koishika N, Saito Y. Phosphorus-series lubricating oil additives. JP 2000008070, 2002
- [13] Rudston S. G. *Inst. Petro*, 1971 (556):189
- [14] Miller A H. Boundary lubricity studies: structure activity correlations in alkylpyridines. *Journal Institute Petant*, 1973, 59(4): 189~194
- [15] Wei D P, Han X, Wang R. The Influence of chemical structure of certain nitrogen-containing organic compounds on their antiwear effectiveness-the critical role of Hydroxy Group. *Lubrication Science*, 1989, 2(1): 63~87
- [16] Wei D P, Wang R. Study on the tribological properties of some 1, 3, 4-thiadiazole type lubricant additives. *Proceeding of china international symposium for youth tribologists*, 1991: 343~348
- [17] 饶文琦, 任天辉, 李久盛, 等. 六元含氮杂环化合物的分子结构对其抗磨性能

- 的影响. 摩擦学学报, 2001, 21(3): 118~121
- [18] Kiku H, Mino L. Lubricating oil reinforcer compositions containing phosphorus and sulfur-type extreme-pressure additives. JP 11100589, 1998
- [19] Hu Y H, Liu W M. Effect of chemical structure of organo-chlorine compound on the lubricity of Al2024 against steel. Wear, 1998, 218(1): 78~83
- [20] 罗国强. 硼酸酯添加剂的研究. 润滑与密封, 1993, (14): 13~17
- [21] 乔玉林, 刘维民, 薛群基. 硼酸盐润滑油添加剂的发展动态. 润滑油, 1997, 12(3): 1~5
- [22] Sarin R, Tuli D K, Rai M. Titanium dithiophosphates: A new class of multifunctional lubricant additives. Lubrication Engineer, 1995, 51(4): 313~320
- [23] Born M, Hipeaux J C, Marchand P. The relationship between chemical structure and effectiveness of some metallic dialkyl- and diaryl-dithiophosphates in different lubricated mechanisms. Lubrication Science, 1992, 4(2): 931~16
- [24] Li Y D, Zhu L X. Synthesis of O, O-dialkyldithiophosphate molybdenum co-compounds and study of their ability for reducing friction and wear. Lubrication Engineering, 1991, 151(6): 141~147
- [25] Chen L G, Dong J X. New antiwear and extreme pressure additive bismuth dialkyl dithiophosphate. Petroleum Processing and Petrochemicals, 1995, 26(10): 49~52
- [26] Chen L G, Dong J X, Chen G X. The study of tribological performance and surface film characterization of bismuth dioctyldithiocarbamate. Mater Res Soc Symp Proc, 1997, 436(3): 329~338
- [27] Toka S K, Michi H, Tomiza W, et al. Lubricating oil compositions containing dithiocarbamate based organometal compounds as extreme-pressure agents. JP 07216378, 1995
- [28] Verma V K, Singh R, Bhattacha A, et al. A study in the tribological evaluation of Zn-S and Mo-S complexes of N, N-dialkyl/arylalkyl dithiocarbamates as EP and multifunctional additives. Int Symp Fuels Lubr Symp Pap, 1998, 2(2): 573~577
- [29] 段标, 官文超, 余俊. 金属络合结构对水基润滑添加剂性能的影响. 润滑与密封, 1997, 1(4): 42~44
- [30] 段标, 官文超, 余俊. 水溶性金属络合聚合物的合成及其润滑性能初探. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(6): 137~138
- [31] 石森森. 含有固体润滑添加剂的油脂. 润滑油, 1998, 13(5): 50~52

- [32] Bharat B H, Jacob N. Nanotribology: friction, wear and lubrication at the atomic scale. *Nature*, 1995, 374(1): 607~616
- [33] Astakhov M V, Mouratov V A. Nickel fine particles adsorptive catalytic mechanism. *Wear*, 1994, 176(1): 61~65
- [34] 张志梅. 纳米级金属粉改善润滑油摩擦性能的研究. *润滑与密封*, 2000, 45(2): 404~406
- [35] Liu W M, Chen S. An investigation of the tribological behaviour of surface modified ZnS nanoparticle in liquid paraffin. *Wear*, 2000, 238 (3): 120~124
- [36] Chen S, Liu W M. Study on the structure of PbS nanoparticles coated with dialkyldithiophosphate. *Mater Res*, 1999, 14 (5): 2147~2151
- [37] Qiu S Q, Xue Q J. Tribological properties of CeF nanoparticles as additives in lubricating oils. *Wear*, 1999, 230 (1): 35~38
- [38] Yu L G, Xue Q J. The tribological behaviors of some rare earth complexes as lubricating additives. Part 1: An investigation of the friction-reduction behaviors and an XPS study of the tribological characteristics. *Wear*, 1998, 214(1): 47~53
- [39] Lian F F, Yu L G, Xue Q J. The antiwear and extreme pressure properties of some oil-water double soluble rare earth complexes. Part 2: Their tribological behaviors in liquid paraffin. *Wear*, 1996, 196(1-2): 193~196
- [40] 仲崇文编著. 绿色化学导论. 北京: 化学工业出版社, 2002
- [41] Paybe J D, Oneil R M. lubricant composition containing multifunctional additives. EP 320450, 1989
- [42] Hans F. Biodegradable lubricant an overview of current developments in central europe SAE technical paper series 2004. Ei92050487271: 9~10
- [43] 黄文轩. 润滑剂添加剂应用指南. 北京: 中国石化出版社, 2003
- [44] T 曼格. 润滑剂与润滑. 北京: 化学工业出版社, 2003
- [45] Goyan L R. Biodegradable lubricants. *Lubrication engineering*, 1998, 54(7): 10~17
- [46] 孙文正, 孙国英. 油溶性钼化合物摩擦改进剂的复配. *润滑油*, 1999, 14(6): 36~39
- [47] 王彬, 陶德华, 叶彬. 新型可生物降解润滑剂研制. *润滑与密封*, 2004, 11(166): 97~99
- [48] He Z Y, Liu J L, Zeng X Q, et al. Study of the tribological behavior of s, p-containing triazine derivatives as additives in rapeseed oil. *Wear*, 2005, 257(3~4):

- 389~394
- [49] Gryglewicz S, Stankiewicz M, Oko K, et al. Esters of dicarboxylic acids as additives for lubricating oils. *Tribology International*, 2006, 39(6): 560~564
- [50] Huang W J, Hou B, Zhang P. Tribology performance and action mechanism of s(2-acetamido-thiazol-1-yl)-dialky dialkyl dithiocarbamate as additive in rapeseed oil. *Wear*, 2004, 256(11-12): 1106~1113
- [51] Patrick H, Dyke, Mike Sutton, et al. Investigations on effect of chlorine in lubricating oil and presence of a diesel oxidation catalyst on PCDD/F releases from an internal combustion engine. *Chemosphere*, 2007, 67(7): 1275~1286
- [52] Burt L, Gerald A, Donald M, et al. Phosphorous amine lubricant additives, EP456888, 2002
- [53] Rhee I S. Evaluation of environmentally acceptable hydraulic fluids. *NLGI Sokesman*, 1996, 60(5): 28~35
- [54] 李芬芳, 董浚修. 可生物降解并对环境无害的润滑剂基础油. *润滑与密封*, 1998, 125(1): 7~10
- [55] 黄文轩. 环境友好润滑剂综述. *润滑油*, 1997, 12 (4): 1~8
- [56] 李英勃, 王澍民. 可生物降解润滑油基础油抗氧化安定性的研究. *润滑与密封*, 2003, 159(5): 43~46
- [57] 李久盛, 张雁燕. 菜籽油环氧化工艺改选和反应条件对粘度影响的研究. *润滑油*, 2000, 15 (6): 53~55
- [58] 曹月平, 余来贵. 磷酸三甲酚酯和磷酸二正丁酯添加剂对菜籽油摩擦学性能的影响. *摩擦学学报*, 2000, 20 (20): 57~58
- [59] 巩清叶, 余来贵. 磷酸三甲酚酯和亚磷酸二正丁酯添加剂酚酯复合添加剂在菜籽油中的协同效应. *摩擦学学报*, 2000, 21 (20): 57~58
- [60] 方建华, 陈波水. 磷氮化改性菜籽油润滑添加剂的制备及其摩擦学性能. *摩擦学学报*, 2001, 21 (5): 348~353
- [61] 方建华, 陈波水. 硼氮化改性菜籽油润滑油添加剂的制备及摩擦学性能. *润滑与密封*, 2001, 146 (4): 18~20
- [62] 陈忠祥, 将伟峰. 硫磷化改性菜籽油润滑剂的制备及其摩擦学性能. *润滑与密封*, 2005, 170 (4): 91~93
- [63] Lou H R. Making a case for soy-based lubricants. *Lubrication engineering*, 2007, 54 (7): 18~20

- [64] Achim B, Rrothers C, Ing F. Additives for environmentally acceptable lubricants. NLGI Spokesman, 1996, 60 (6): 9~25
- [65] Jackson M. Environmentally compatible lubricants-focusing on long term. NLGI Spokesman, 1995, 59(2): 16~20
- [66] David E, Weller J R, Joseph M, et al. Study of chemical structure on friction and wear: part1-vegetable oils and esters. Lubrication engineering, 2001, 57(3): 20~25
- [67] David E, Weller J R, Joseph M, et al. Study of chemical structure on friction and wear: part 1-Synthetic ester base fluids. Lubrication engineering, 2001, 57(2): 39~44
- [68] Helena W, Rolf L. Lubricant base fluids based on the renewable raw materials-their catalytic manufacture and modification. Appliedcatalysis, 2001, 221(12): 429~442
- [69] 成本诚, 吴海鹰等. 有机硼酸酯的应用及制备. 湖南化工, 1996, (42):9~12
- [70] Nakanishi H, Onodera K. Oxidation Stability of Syethetic Lubricants. Lubrication Engineering, 1997, 53(5): 29~36
- [71] Andrew G, H. Friction Reducing Additives and Compositions There of . US pat. 1981,22(4):478~732
- [72] 金振华, 夏家贵. 硼酸酯型汽车制动液的研制. 2000, 22(2): 18~20
- [73] 孙小然, 张秀玲. 含磷硼酸酯润滑油添加剂的合成与性能测试. 精细化工, 2000, (1):42~43
- [74] Sung D, Gellman A J. The surface chemistry of alkyl and arylphosphate vapor phase lubricants on Fe foil. Tribology Interna tional, 2002, 33(35): 579~590
- [75] 文庆珍, 张宝真. 硼酸酯添加剂的研究. 海军工程学院学报. 1998, 13(2): 52~54
- [76] 乔玉林, 李小刚. 表面修饰的硼酸盐添加剂与ZDDP复配的摩擦性能. 石油炼制与化工, 1997, 28(11): 27~31
- [77] Ye J P, Makoto K, Yoshiteru Y. Evaluation of local mechanical properties in depth in MoDTC/ZDDP and ZDDP tribochemical reacted films using nanoindentation. Tribology Letters, 2002, 13(1): 41~47
- [78] 陈国安, 辛志南. 润滑油添加剂的发展及选用. 建设机械技术与管理. 1997, 12(6): 27~29
- [79] 刘维民, 薛群基. 有机硼酸酯润滑油减摩抗磨添加剂. 摩擦学学报, 1992, (7):193~202
- [80] 葛春华, 李鸿图. 硼酸酯的合成与应用. 辽宁化工. 1999, 15(3): 90~92
- [81] 王华清, 董浚修. 有机硼酸酯摩擦化学反应的研究. 石油学报(石油加工),

- 1999, 24(3): 47~52
- [82] Arun N, Maya D G, Banthia A K. Sulfonated polybutadiene random ionomer as stabilizer for colloidal copper nanoparticles. *Colloids and Surfaces. A: Physico chemical and Engineering Aspects*, 2002, 34(197):119~124
- [83] 王汝霖. 润滑剂摩擦化学. 北京: 中国石化出版社, 1994, 248~265
- [84] Liu W M, Xue Q J, Zhang X S, et al. The performance and antiwear mechanism of tridodecyl borate as an oil additive. *Lubrication Engineering*, 1992, 48(1-2): 475~479
- [85] Deng J X, Chen L G. International Symposium on Tribochemistry. Lanzhou(China), 1989, 16(4):166~173
- [86] Kreuz K L, Fein R S, Dundy M. Extreme-pressure films from borate lubricants . *ASLE Trans*, 1967, 10(2): 67~75
- [87] 胡晓兰, 郝红. 新型硼酸酯类偶联剂的合成与表征. *西北工业大学学报*. 2003, 34(9): 364~367
- [88] 黄伟九, 廖林清. 水溶性含氮硼酸酯摩擦学性能研究. *润滑与密封*, 2001, 34(5): 29~31
- [89] 梅焕谋, 刘忠, 孟永钢. 硫代磷酸酯羧酸衍生物的润滑性. *湖南大学学报*, 1996, 23(3): 162~165
- [90] 官文超, 雷洪. 含Me, Zn的水溶性多功能抗磨润滑剂OPMZ的研究. *润滑与密封*, 1995, 13(3): 41~45
- [91] 姚俊兵. 含氮硼酸酯润滑添加剂的抗磨性能及其摩擦化学机理水溶性抗磨剂合成及抗磨性能研究. *润滑油* 2006, 21(1):41~43
- [92] 孙小然, 张秀玲. 含磷硼酸酯润滑油添加剂的合成与性能测试. *精细化工*, 2000, 23(1): 42~43
- [93] 葛春华, 邓敏, 李鸿图. 硼酸氨基三乙酯的合成及水解稳定性的研究. *辽宁大学学报*, 1998, 11(10): 26~29
- [94] 陈铭. 硼酸酯与含硫, 磷, 氯添加剂的减摩抗磨复合作用. *机械设计与研究*, 2001, 17(2): 69~72
- [95] 唐顺学, 杨晓霞. 有机钼与有机硼酸酯润滑油添加剂复配性能的研究. *润滑油* 1996, 11(6): 44~47
- [96] Feng L M, Nurnberger T, Scheel D. Signal transmission in the plant immune response. *Trends in Plant Science*, 2001, 8(6): 89~94

-
- [97] Krouz K L, Nakayama K, Dekura T, et al. Effect of additives on friction, wear, and iron fluoride formation under per fluoropolyether fluid lubrication in vacuum and various atmospheres containing oxygen. *Wear*, 1996, 19(192):178-185
- [98] Dong J X, Chen L G. Study on performance and action mechanism of B-N antiwear additive. *Proceeding of the 2th China International Symposium on Tribology*. Lanzhou, China, 1998:166~168

致 谢

在中南大学求学三年过程中，我得到了中南大学化学化工学院很多老师、同学的关怀与帮助。

本论文是在李芬芳教授的悉心指导下完成的，李老师渊博的理论知识、严谨的治学态度以及忘我的工作精神，对我三年来的熏陶，将使我终身受益匪浅。在此，我衷心的感谢她的指导、关怀和帮助。从论文选题、试验设计、实施直至论文撰写，无不凝聚着她的心血和汗水。在实验过程中，她教会了我许多实践技巧，培养了我的科研能力。

在论文写作过程中，我还得到了唐瑞仁教授、罗一鸣教授、潘春跃教授等各位老师的热情帮助与指导，杨青老师在论文分析测试方面给予了大力帮助。在此表示诚挚的谢意。

在学习期间得到了同门师兄的很多帮助，他们是：邢健敏，周茂林，曾小军，刘太平，盛丽萍，尤建伟，黄一辉，田科奇，他们营造了一个和谐的实验室学术氛围，强有力地支撑了本论文工作的开展。

同时我还要感谢重庆工程学院的黄伟九教授，感谢他给我提供便利的实验检测条件和指导。

最后，向我的父母及姐妹表示感谢，感谢他们给我的物质与精神支持，帮我顺利完成学业！

攻读学位期间主要的研究成果

- [1] 范成凯,李芬芳,盛丽萍.含硼杂环抗磨抹添加剂的合成及其摩擦学性能[J].石油学报(石油加工),2008,24(5):553-558
- [2] 范成凯,李芬芳,周茂林.十二烷基二硫代三嗪的合成及摩擦学性能研究[J].石油炼制与化工,2008,39(11):35-38
- [3] Fan Chengkai,Li Fenfang,Sheng Liping.Tribological Behaviors of S,B-Containing Morpholine Derivatives as Additives in Rapeseed Oil[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals,2008, 39(10): 58-62
- [4] 范成凯,李芬芳,盛丽萍. 多功能三聚氯氰衍生物润滑油添加剂的研究现状[J]. 润滑油,2008,23(6):32-36
- [5] 周茂林,李芬芳,范成凯,等.多功能润滑油添加剂-含氮杂环衍生物研究进展[J]. 润滑油,2007,2007,22(10):16-20
- [6] 盛丽萍, 李芬芳, 范成凯. 新型润滑技术研究进展[J]. 润滑油, 2009, 24(1):11-15
- [7] 盛丽萍, 李芬芳, 范成凯. 水溶性杂环三嗪衍生物润滑添加剂的合成及摩擦学性能研究[J]. 石油炼制与化工, 2008,39(10):64-67
- [8] 盛丽萍, 李芬芳, 范成凯. 三嗪杂环衍生物水基润滑添加剂的初探. 石油学报(石油加工), 2009,第三期
- [9] Sheng Li Ping, Li Fen Fang, Fan Chen Kai. Initial exploration of tribological performance of novel triazine derivatives in water [J]. Journal of Synthetic Lubrication, 2009, the third issue