

УДК 621.892.099.6

## НОВЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СТАБИЛЬНЫЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ БОРАТЫ В КАЧЕСТВЕ ПРИСАДОК К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ

© 2017 г. Shuai-Liang Yang<sup>1</sup>, Li-Chao Huang<sup>1</sup>, Qing-Qing Luo<sup>1</sup>,  
Chen-Xi Zhang<sup>1, 2, \*</sup>, Guan-Jun Zhang<sup>1, 3</sup>

<sup>1</sup>College of Chemical Engineering and Material Science, Tianjin University of Science and Technology,  
Tianjin, People's Republic of China

<sup>2</sup>Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education),  
Nankai University, Tianjin, People's Republic of China

<sup>3</sup>Tianjin Sure Energy Lubricating Material CO., LTD, Tianjin, People's Republic of China

\*E-mail: zcx@tust.edu.cn

Поступила в редакцию 19.01.2016 г.

Синтезирован и охарактеризован новый вид N-содержащего гетероциклического борного эфира ((5-метил-1,3,4-тиадиазол-2-илтио)метилдиоктил бората (MTMDB)). С помощью 4-х шариковой машины трения проведена оценка трибологического поведения MTMDB и диалкилдитиофосфата цинка (ZDDP) в базовом масле 100N. Морфология изношенной поверхности, обработанной MTMDB, исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а механизмы трибологического действия оценены с помощью энергодисперсионного спектрометра (ЭДС). Полученные результаты показывают, что синтезированная добавка проявляет высокую гидролитическую стабильность, хорошие противоизносные свойства и замечательную противозадирную активность. При добавлении 2.5% MTMDB в базовое масло 100N был получен минимальный диаметр пятна износа (ДПИ) – 0.48 мм. Кроме того, на поверхности изношенной стали были обнаружены элементы S и В. Это подтверждает, что MTMDB адсорбируется на поверхности стали и взаимодействует с ней в процессе трения с образованием защитной пленки.

**Ключевые слова:** гетероциклический борный эфир, присадка к маслам, защитная пленка.

**DOI:** 10.7868/S0028242117040165

Введение подходящей присадки в нефтяное смазочное масло может эффективно увеличивать механическую эффективность, снижать потребление энергии, уменьшать трение и износ оборудования [1–3]. Однако, использование традиционных присадок к смазочным материалам сталкивается с проблемой роста требований к минимизации воздействия смазочных масел на окружающую среду [4, 5]. Например, ZDDP, являющийся традиционной присадкой к маслам, строго ограничен в использовании в современных транспортных средствах, поскольку цинк может вызывать химическую коррозию, а фосфор – отравлять катализатор нейтрализации выхлопных газов. Таким образом, ведется поиск новых многофункциональных присадок, не содержащих цинка и включающих малое количество серы [6–10].

Органические бораты, используемые в качестве присадок, недавно привлекли значительное внимание, поскольку они обеспечивают хорошее сочетание свойств для пар трение – стойкость к износу, снижение трения, замедление окислительных процессов, а также низкую токсичность

[11–15]. Однако бор является электрон-акцепторным элементом с вакантной *p*-орбиталью и это приводит к тому, что борные эфиры подвержены гидролизу в присутствии влаги. Это свойство – основное ограничение широкого применения органических борных эфиров [16–19]. Для борьбы с явлением гидролиза исследователи предпринимали многочисленные попытки увеличения гидролитической стабильности борных эфиров, были получены достаточно хорошие результаты [18, 19]. Некоторые работы показали, что добавление азотсодержащих материалов, таких как N-содержащие гетероциклические соединения, способствует повышению гидролитической стабильности борных эфиров. С другой стороны, некоторые исследования посвящены введению в борный эфир крупных стерически затрудненных функциональных групп, поскольку группы, содержащие длинные цепи и гетероциклы, могут снижать способность бора к окислению кислородом воды [20–22].

N-Содержащие гетероциклические соединения с компактными и стабильными структурами,

**Таблица 1.** Физические свойства базового масла 100N

|   |       |
|---|-------|
| Плотность (15°C, г/м <sup>3</sup> )         | 825   |
| Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с |       |
| 40°C  | 19.53 |
| 100°C                                       | 4.2   |
| Индекс вязкости                             | 123   |
| Температура помутнения, °C                  | -22   |
| Температура вспышки, °C                     | 222   |
| Общее кислотное число мг КОН, г             | 0.01  |

обладающие хорошей термической стабильностью, могут быть многообещающими присадками к маслам [23–25]. В литературе имеются данные о том, что некоторые гетероциклические соединения, содержащие атомы S и N, сохраняют определенную несущую способность стали и смазывающие свойства и, поэтому используются для улучшения трибологических характеристик базовых масел. Такие соединения как, например, производные тиадиазола, обладают неподеленной парой электронов на атоме N, которая может быть использована для создания координационной связи N→B, что увеличивает гидролитическую стабильность борных эфиров. В течение последних лет исследователи обращают особое внимание на трибологическое изучение N-содержащих гетероциклических соединений – борных эфиров и рассматривают их как потенциальную замену ZDDP [17–22].

Принимая во внимание преимущества борных эфиров и N-содержащих гетероциклов, был синтезирован и охарактеризован новый N-содержащий гетероциклический борный эфир MTMDB. Гидролитическая стабильность синтезированного соединения в базовом масле 100N была проана-

лизирована с использованием метода ускоренного гидролиза при влажном нагреве. Трибологические свойства MTMDB в качестве присадки к базовому маслу 100N были оценены с использованием четырехшариковой машины трения. Для последующей оценки поверхности износа была использована сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС) была использована для анализа химического состава изношенной поверхности.

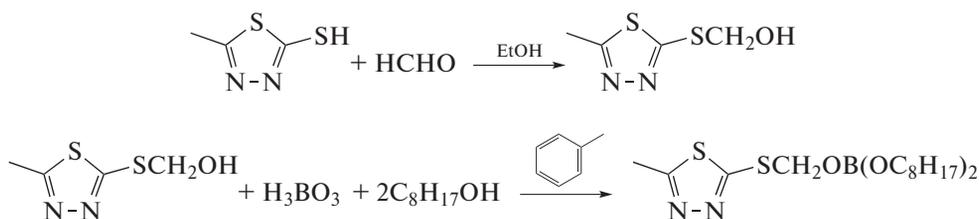
Широко известная присадка ZDDP используется в промышленности как противоизносная (AW) и антиокислительная (AO), работающая при высоких нагрузках (EP). ZDDP сам по себе обеспечивает достаточно низкие значения коэффициента трения (0.09) Это показывает, что хотя ZDDP представляет собой хорошую противоизносную присадку, ее возможности по снижению трения весьма средние [26, 27].

В нашей работе мы использовали ZDDP для сравнения и оценки трибологических свойств предлагаемого нами эфира MTMDB.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза ((5-метил-1,3,4-тиадиазол-2-ил)тио)метилдиоктил бората (MTMDB) использовали реактивы марки ч. д. а. (2-меркапто-5-метил-1,3,4-тиадиазол, формалин, борную кислоту, 1-октиловый спирт). Базовое масло 100N было предоставлено компанией Tianjin Sure Energy Lubricating Material CO., LTD (Тяньцзинь), физические свойства базового масла приведены в табл. 1.

Процедура синтеза показана на схеме 1. Промежуточный продукт ((5-метил-1,3,4-тиадиазол-2-ил)тио)метанол синтезирован в соответствии с [28].

**Схема 1.** Реакция получения MTMDB.

Последовательно 0.05 моль промежуточного продукта, 0.1 моль октанола-1 и 0.05 моль борной кислоты были растворены в 100 мл толуола в трехгорлой колбе, снабженной аппаратом Дина-Старка для отделения воды. Реакционную смесь нагревали до 135°C при постоянном перемешивании и кипятили с обратным холодильником в те-

чение 4 ч в атмосфере азота. Полученную реакционную смесь отфильтровывали, растворитель толуол удаляли с помощью роторного испарителя при пониженном давлении, в результате получили темно-желтую жидкую смесь, которую дополнительно очищали для получения целевого продукта MTMDB.

Для характеристики основных функциональных групп МТМДВ использовали ИК-спектроскопию, при этом найдены следующие полосы ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2955.58 ( $-\text{CH}_3$ ); 1631.8 ( $\text{C}=\text{N}$ ); 1484.4 ( $\text{N}-\text{N}$ ); 1337.84 ( $\text{B}-\text{O}$ ); 1069.1 ( $\text{C}-\text{S}$ ). Результаты элементного анализа приведены в табл. 2. Результаты ИК-Фурье спектроскопии и элементного анализа подтверждают, что различные функциональные группы были успешно введены в состав N-содержащего гетероциклического борного эфира.

Гидролитическую стабильность в соответствии с методом ускоренного гидролиза при влажном нагреве оценивали следующим образом: 150 г образца масла помещали в мерном стакане объемом 200 мл во влажный горячий термостат ( $50 \pm 2^\circ\text{C}$ , относительная влажность более 95%). Состояние пробы оценивали каждый час. Образование осадка или потеря образцом прозрачности указывали на гидролиз присадки.

Трибологические свойства присадки в базовом масле 100N оценивали с использованием четырехшариковой машины трения MRS-10A производства Jinan Testing Machine Factory, Китай. Максимальная нагрузка, при которой не наблюдается сваривание шариков ( $P_B$ ), измерена в соответствии с китайским национальным стандартом GB 3142-82. Параметры снижения трения и противоизносные свойства оценивали в соответствии со стандартным методом SH/T 0189-92 в следующих условиях: температура  $75 \pm 2^\circ\text{C}$ ; нагрузка 392 Н, скорость вращения 1200 об/мин, время тестирования 60 мин. Коэффициенты трения записаны в автоматическом режиме системой, подключенной к ПК, а средний диаметр пятна износа (ДПИ) трех нижних шариков оценен с использованием оптического микроскопа. Тестовые шарики были изготовлены из GCr15 (Cr: 1.30–1.65%, C: 0.95–1.05%, Mn: 0.20–0.40%, Si: 0.15–0.35%) и имели диаметр 12.7 мм.

Изношенную поверхность нижних стальных шариков изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа S-4800 с применением энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Для исследования механизма противоизносного действия и снижения трения методом ЭДС была исследована непосредственно поверхность износа. Перед проведением анализа стальные шарики очищали ультразвуком в течение 5 мин в петролейном эфире.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эффективность использования МТМДВ с точки зрения гидролитической стабильности показана в табл. 3. Для сравнения в таблице также приведены данные по гидролизу N-содержащего

**Таблица 2.** Результаты элементного анализа МТМДВ

| Элемент                       | C     | H    | N    | S     | B     |
|-------------------------------|-------|------|------|-------|-------|
| Экспериментальная величина, % | 55.64 | 9.36 | 6.78 | 14.58 | 25.03 |
| Теоретическая величина, %     | 55.79 | 9.13 | 6.51 | 14.89 | 25.11 |

**Таблица 3.** Гидролитическая стабильность борных эфиров

|            |       |       |
|------------|-------|-------|
| Соединение | 0.5%  | 2.0%  |
| NBO        | 48 ч  | 16 ч  |
| МТМДВ      | >60 ч | >20 ч |

борного эфира (NBO) [5]. Из приведенных данных видно, что 0.5% и 2.0% растворы NBO начинают гидролизаться через 48 ч и через 16 ч, соответственно, а гидролитическая стабильность МТМДВ выше таковой для NBO при равных концентрациях. Это можно объяснить с учетом двух моментов. С одной стороны, N-содержащие гетероциклические соединения, например производные тиазола, могут использовать неподеленную пару электронов на атоме азота для образования межмолекулярной связи с бором, что будет снижать вероятность взаимодействия бора с молекулами воды. С другой стороны, с точки зрения стерических эффектов, объемная длинноцепочечная группа и группа, содержащая гетероатом, могут снижать вероятность взаимодействия бора с кислородом воды. Таким образом, МТМДВ проявляет большую гидролитическую стабильность.

Эффективность МТМДВ при повышенных нагрузках ( $EP$ ) оценивали с учетом максимальной нагрузки, при которой не наблюдается сваривания шариков ( $P_B$ ). Величины  $P_B$  для базового масла 100N, содержащего различные концентрации МТМДВ, приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, величины  $P_B$  для базового масла 100N, содержащего МТМДВ, повышаются с ростом концентрации присадки и достигают максимума при концентрации МТМДВ выше 2.0%. Хорошо известно, что сера в составе молекул может повышать критическую нагрузку базового масла, а содержание активной серы увеличивается с ростом концентрации МТМДВ. Таким образом, критическая нагрузка увеличивается с ростом концентрации МТМДВ [19]. Для сравнения проведена оценка эффективности присадки ZDDP. Из рис. 1 следует, что величины  $P_B$  базового масла 100N, содержащего МТМДВ, превышают аналогичные

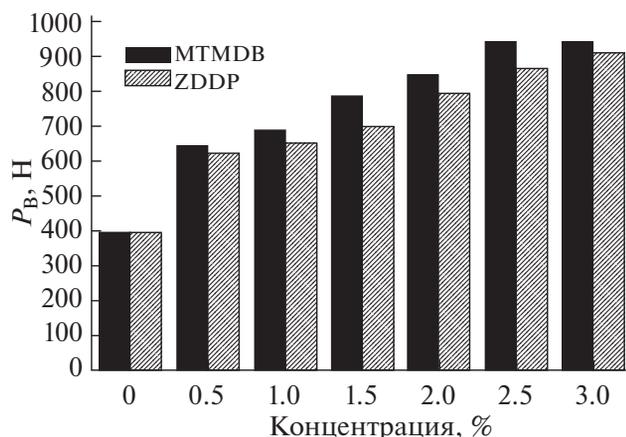


Рис. 1. Влияние концентрации MTMDB на значение максимальной критической нагрузки.

величины  $P_B$  базового масла 100N, содержащего ZDDP в тех же концентрациях. Это указывает, что эффективность пленки, образованной MTMDB, выше, чем для ZDDP.

Диаметр пятна износа (ДПИ) характеризует степень износа при трущемся контакте. Изменение ДПИ в зависимости от концентрации присадки в базовом масле 100N показано на рис. 2. Из рисунка видно, что как MTMDB, так и ZDDP, могут существенно улучшать противоизносные свойства базового масла, которые у MTMDB лучше по сравнению с ZDDP при прочих равных условиях. При добавлении 2.5% MTMDB к базовому маслу 100N было получено минимальное значение диаметра пятна износа – 0.48 мм. При этом наименьшая величина диаметра пятно из-

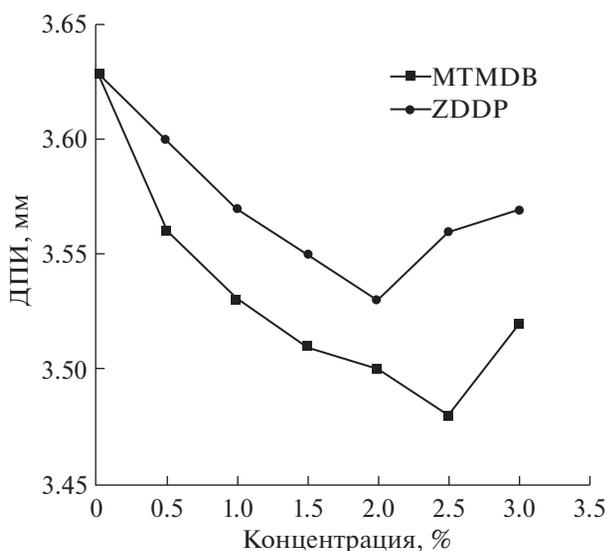


Рис. 2. Зависимость ДПИ от концентрации MTMDB.

носа базового масла, содержащего ZDDP, получена при концентрации присадки 2.0%, что может быть связано с агрессивным корродирующим действием активной серы. С одной стороны, ZDDP характеризуется большим содержанием серы по сравнению с MTMDB, поэтому коррозионное воздействие на изношенную поверхность может быть выше для ZDDP при равных концентрациях. С другой стороны, при добавлении MTMDB в более высоких концентрациях предполагалось образование на поверхности стабильной S- и V-содержащей защитной пленки, что частично компенсирует коррозионный эффект серы и, соответственно, улучшает общие противоизносные характеристики MTMDB [20].

Соотношение между средним коэффициентом трения и концентрацией MTMDB в базовом масле 100N показано на рис. 3, откуда следует, что добавление MTMDB позволяет, вероятно, более существенно снизить трение по сравнению с ZDDP при прочих равных условиях. Коэффициент трения при использовании ZDDP несколько снижается с ростом температуры и растет с увеличением концентрации фосфора при повышенных температурах [29].

При содержании MTMDB выше 1.5% коэффициент трения стальной пары имеет тенденцию к снижению с ростом концентрации MTMDB, и его наименьшее значение, равное 0.07684, было получено при концентрации присадки 3.0%. При содержании присадки менее 1.0% коэффициент трения также имеет тенденцию к снижению с ростом концентрации MTMDB, однако в диапазоне концентраций 1.0–1.5% тенденция противоположна, что связано с наличием пленки смазки на границе.

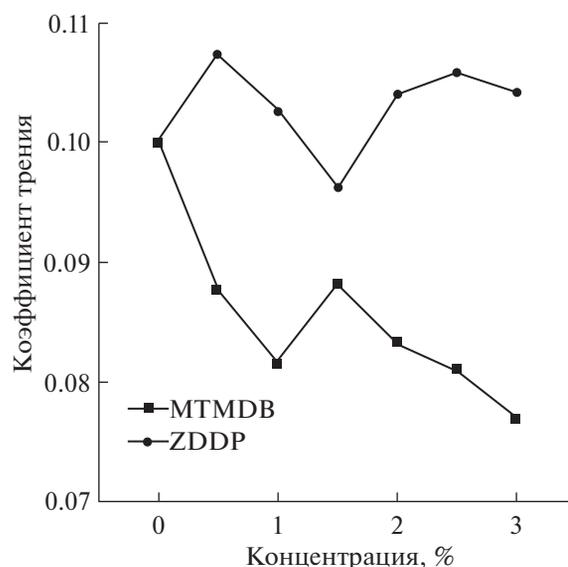
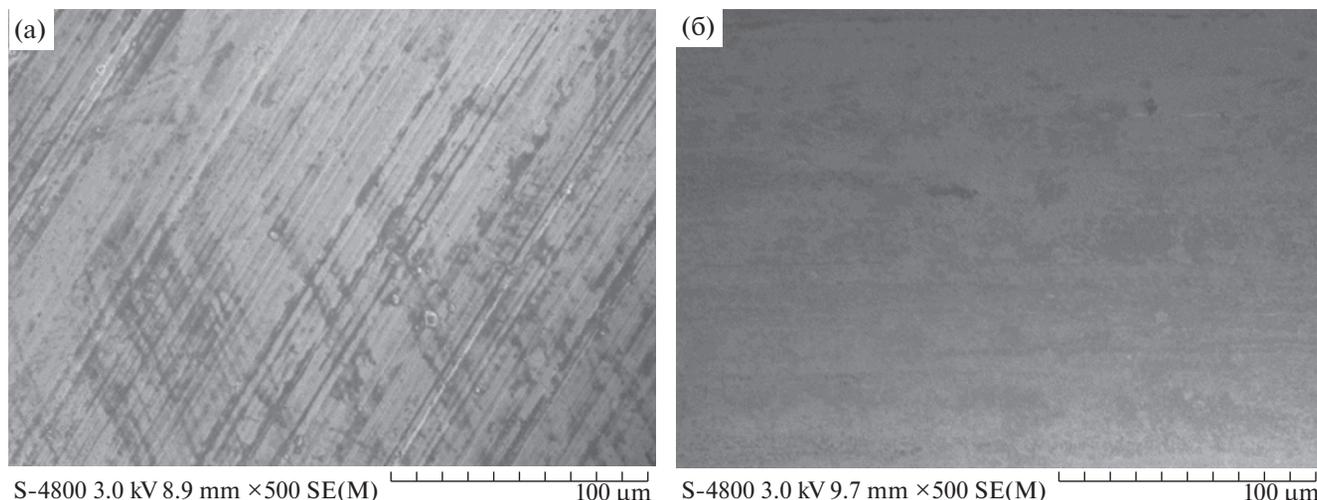


Рис. 3. Зависимость коэффициента трения от концентрации MTMDB.



**Рис. 4.** Снимки СЭМ – морфология пятна износа при смазке базовым маслом (а); 2.5% MTMDB (б); приложенная нагрузка 392 Н; скорость вращения 1200 об/мин; длительность 60 мин.

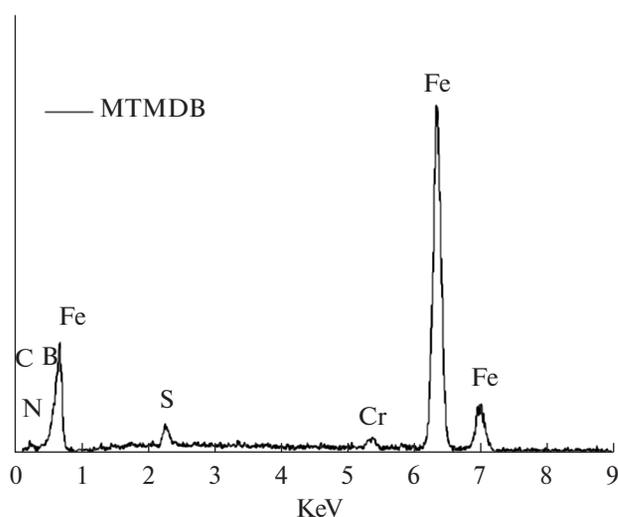
С другой стороны, коррозионный эффект серы играет главную роль в износе поверхности при концентрации присадки порядка 1.0% [22].

Для исследования морфологии и элементного состава пленок был использован метод СЭМ для непосредственного изучения поверхности износа, а для определения элементного состава MTMDB в базовом масле 100N был использован метод ЭДС.

На рис. 4 показаны СЭМ фотографии изношенных стальных поверхностей, для смазки которых использовалось базовое масло 100N и масло, содержащее 2.5% MTMDB, соответственно. На микрофотографии СЭМ стальной поверхности, для смазки которой использовалось базовое масло 100N, видны явные следы износа. Износ поверхности, для смазки которой использовалось базовое масло 100N с добавлением MTMDB, несколько ниже. Это позволяет предположить, что MTMDB обладает отличными противоизносными свойствами. Морфологические характеристики согласуются с данным о трении и износе. Спектр ЭДС поверхности износа приведен на рис. 5. Наличие на поверхности элементов В и S показывает, что MTMDB взаимодействует со свежесформированной поверхностью износа в области граничного трения.

На основании приведенных результатов предложена модель механизма действия полученного соединения в качестве присадки к базовому маслу 100N. Здесь R–X представляет собой саму молекулу, X – активный элемент, R – органическая часть, не включающая элемент X, R<sub>1</sub> – органические соединения без активного элемента, R<sub>2</sub> – органические соединения с активным элементом. На начальной стадии процесса трения синтезирован-

ная молекула присадки сорбируется на поверхности стального шарика по механизму физической адсорбции. Под действием механической и тепловой энергии процесса трения связи R–S и R–В исходной молекулы разрываются. Элементы S и В взаимодействуют с железом и его оксидом в составе металлической поверхности с образованием определенных трибохимических продуктов, постепенно образуя стабильный реакционный слой на поверхности стали. Эта трибопленка состоит из реакционного слоя и приповерхностного адсорбционного слоя и может эффективно защищать металлические поверхности от непосредственного контакта. Следовательно, образование



**Рис. 5.** Спектр ЭДС пятна износа поверхности шарика, для смазки которого использовали базовое масло 100N с добавлением 2.5% MTMDB.

трибопленки вносит вклад в улучшение противозносных свойств и способствует снижению тре-

ния в базовом масле 100N. Ниже приведена схема 2 формирования трибопленки.

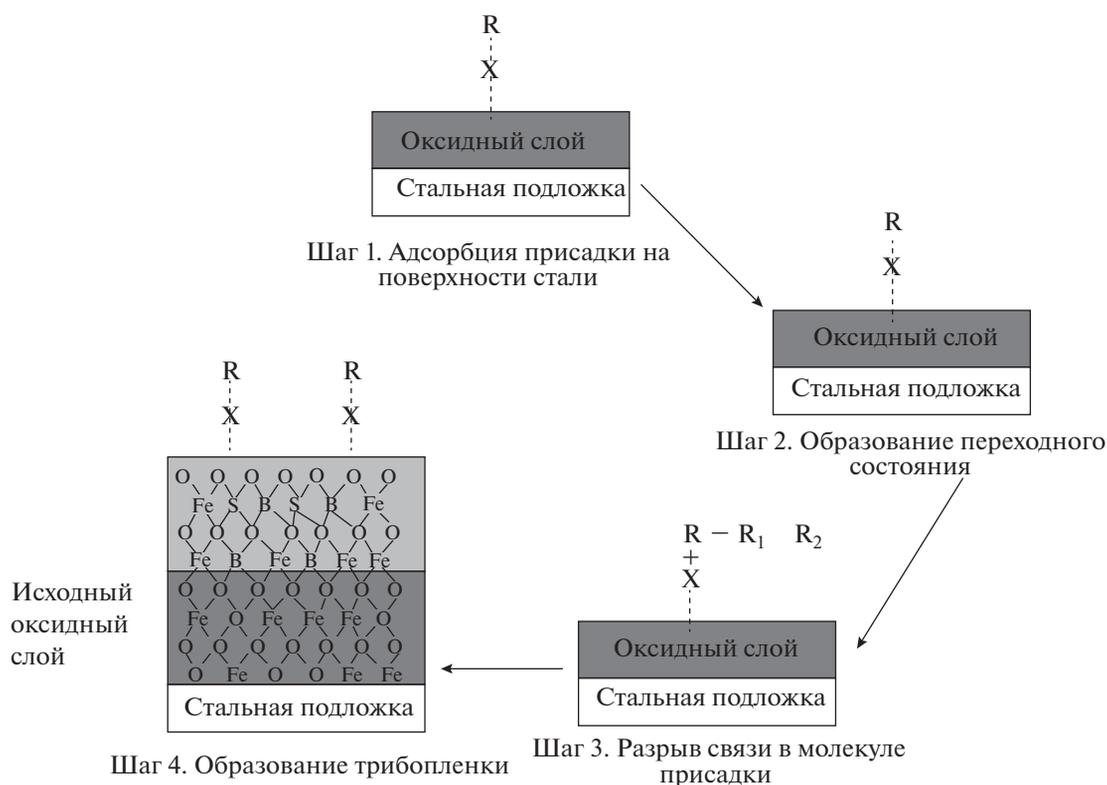


Схема 2. Образование трибопленки.

Таким образом, с целью улучшения гидролитической стабильности борного эфира синтезирован и охарактеризован новый B-S-N-тиадиазол борный эфир (MTMDB). Синтезированное соединение исследовано с использованием ИК-спектроскопии и элементного анализа. Синтетический борный эфир проявляет великолепную гидролитическую стабильность, что связано с наличием длинноцепочечной и гетероциклической группы в составе MTMDB и образованием межмолекулярной координации бора и азота. Борный эфир MTMDB может эффективно улучшать трибологические свойства базового масла 100N, в особенности MTMDB способствует улучшению несущей способности базового масла. Результаты СЭМ/ЭДС анализа показывают, что трибопленка состоит из реакционного и адсорбционного слоев и может эффективно защищать металлические поверхности от непосредственного контакта. Более того, элементы S и B были обнаружены на поверхности пятна износа стали, что вносит свой вклад в образование трибопленки и играет важную роль в снижении трения и повышении износостойкости.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xiong L.P., He Z.Y., Qian L., Mu L., Chen A.X., Han S., Qiu J.W., Fu X.S. // Plos One. 2014. V. 9. № 1. P. 26.
2. Huang W.J., Wu X.H., Zeng Y. // Lubr. Sci. 2004. V. 21. № 3. P. 231.
3. He Z.Y., Rao W.Q., Ren T.H., Liu W.M., Xue Q.J. // Tribol. Lett. 2002. V. 13. № 2. P. 87.
4. Yang G.B., Zhang Z.M., Li G.H., Zhang J.F., Yu L.G., Zhang P.Y. // J. Appl. Mech-T. ASME. 2011. V. 133. № 5. P. 218.
5. Chen H., Li J., Ren T.H. // Proc. IMechE. Pt. J. J. Eng. Tribol. 2012. V. 226. № 8. P. 668.
6. Shen G.Q., Zheng Z., Wan Y., Xu X.D., Cao L.L., Yue Q.X., Sun T.J. // Wear. 2000. V. 246. № 1. P. 55.
7. Kim B.H., Mourhatch R., Aswath P.B. // Wear. 2010. V. 268. № 4. P. 579.
8. Fan K.Z., Li J., Ma H.B., Wu H., Ren T.H. // Tribol. Int. 2008. V. 41. № 7. P. 1226.
9. Yan L.L., Yue W., Wang C.B., Wei D.P., Xu B. // Tribol. Int. 2012. V. 53. № 3. P. 150.
10. Aswath P.B. // Tribol. Int. 2010. V. 44. № 2. P. 187.
11. Sun Y.B., Hu L.T., Xue Q.J. // Ind. Lubr. Tribol. 2010. V. 62. № 7. P. 70.

12. Yan J.C., Zeng X.Q., van der Heide E., Ren T.H., Zhao Y.D. // RSC Adv. 2014. V. 4. № 9. P. 20940.
13. Yao J.B., Wang Q.L., Chen S.Q., Sun J.Z., Dong J.X. // Lubr. Sci. 2002. V. 14. № 4. P. 415.
14. Sun Y.B., Hu L.T., Xue Q.J. // Wear. 2009. V. 266. № 3. P. 917.
15. Xu X.H., Li J.S., Sun L.G., Xue Q.J. // Ind. Lubr. Tribol. 2005. V. 45. № 4. P. 226.
16. Zheng Z., Shen G.Q., Wan Y., Cao L.L., Xu X.D., Yue Q.X., Sun T.J. // Wear. 1998. V. 222. № 6. P. 135.
17. Yan J.C., Zeng X.Q., Ren T.H. // Tribol. Int. 2014. V. 71. № 9. P. 149.
18. Li J.C., Li Z.P., Ren T.H., Zeng X.Q. // Tribol. Int. 2014. V. 73. № 5. P. 101.
19. Li J.C., Fan B.J., Ren T.H., Zhao Y. D. // Tribol. Int. 2015. V. 88. № 8. P. 1.
20. Wang Y.G., Li J.S., Ren T. H. // Tribol. Trans. 2008. V. 51. № 7. P. 119.
21. Li Z.P., Li X.F., Zhang Y.W., Ren T.H., Zhao Y.D., Zeng X.Q. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 308. № 6. P. 91.
22. Yang G.B., Zhang J.F., Zhang S.M., Yu L.G. // Tribol. Int. 2013. V. 62. № 9. P. 163.
23. Li J.S., Xu X.H., Wang Y.G., Ren T.H. // Tribol. Int. 2010. V. 43. № 3. P. 1048.
24. Zhu F.K., Fan W.X., Zhu Y. // Wear. 2009. V. 266. № 5. P. 233.
25. Huang W.J., Hou B., Zhang P., Dong J.X. // Wear. 2004. V. 256. № 7. P. 1106.
26. Sharma V., Erdemir A., Aswath P.B. // Tribol. Int. 2015. V. 82. Pt. A. P. 43.
27. Unnikrishnan R., Jain M.C., Harinarayan A.K., Mehta A.K. // Wear. 2002. V. 252. № 3–4. P. 240.
28. Huang W.J., Dong J.X., Li F.F., Chen B.S. // Tribol. Int. 2000. V. 33. № 8. P. 553.
29. McQueena J.S., Gaoa H., Blacka E.D., Gangopadhyayb A.K., Jensenb R.K. // Tribol. Int. 2005. V. 38. № 3. P. 289.