

具有抗水解性能的含硼防锈剂研究开发

祁有丽 周旭光 陈馥婧 张翔 段况华 徐小红

中国石油兰州润滑油研究开发中心 730060

摘要: 本文主要报道了一种具有优异的抗水解稳定性、硬水适应性以及防锈、防腐性的含氮硼酸酯。研究了分子结构对硼酸酯防锈剂水解稳定性的影响,并与市售进口产品进行了对比。研究结果表明,所研制的含硼防锈剂具有优异的水解稳定性、硬水适应性以及防锈防腐性。

关键词: 金属加工液、硼酸酯、水解稳定性、防锈、防腐性

1、前言

水溶性硼酸酯防锈剂可广泛应用于铸铁加工,和其他防锈剂如烷醇酰胺复配可应用于铝,锌等金属加工。虽然,含硼添加剂会降低人口出生率,在欧洲市场的使用正遭到质疑,但是作为一种常用的防锈剂,目前各大金属加工液添加剂公司如:德国科莱恩,法国 PACS,美国 additives international 公司,香港思敏化工以及雅富顿伯乐科技金属加工液添加剂公司都有系列含硼防锈剂出售。在国内,关于水溶性含硼防锈剂的研制工作报道不少,但是投放市场的工业化产品很少。关于含氮硼酸酯防锈剂的研制工作主要集中在实验室研究阶段。如武汉材料保护研究所罗永秀等人^[1]在上世纪 90 年代已经开展了硼酸酯防锈剂及其水解安定性的研究工作。袁昊等人^[2]开展了脂肪酸二乙醇胺硼酸酯油溶性防锈剂的研究工作。胡晓兰等人^[3]开展了硼酸三乙醇胺酯的研究工作,并研究了影响产品水解稳定性的影响因素,但是没有提出较好解决硼酸酯防锈剂水解问题的建议和方案。目前,一些金属切削液调和厂为了降低成本,试图自行设计合成水溶性含硼防锈剂,但由于制备技术的落后,所合成的添加剂不能解决水解稳定性,所调和的产品发浑,防锈性能差,抗硬水能力差,最终限制了其使用。

本研究工作主要探讨了分子结构对硼酸酯防锈剂水解稳定性的影响,并合成出了一种抗水解稳定性优于进口产品的含氮硼酸酯防锈剂。与此同时将所研制的添加剂与进口产品进行了对比以及在全合成和半合成型配方中进行了应用研究。结果表明所研制的添加剂与进口产品的防锈性、硬水适应性相当,抗水解稳定性优于进口产品。

2、实验部分

2.1 添加剂的理化指标

所研制的添加剂的理化指标如表 1 所示。

表 1 添加剂理化指标

项目	添加剂	试验方法
外观	淡黄色透明	目测 ^a
开口闪点/℃	124	GB/T 3536
机械杂质（质量分数）/%	0.010	GB/T 511
倾点/℃	-18	GB/T 3535
硼含量（质量分数）/%	4.98	RH01ZB4098
氮含量（质量分数）/%	18.82	SH/T 0656

^a将试样注入 100mL 玻璃量筒中，在 30℃ ±5℃ 下观察，应当为无色或淡黄色透明、无分离及机械杂质。

2.2 防锈、防腐性能评价

本研制工作中采用的防锈、防腐性能评价方法主要参照 GB/T 6144 标准中 5.6, 5.7 节，铸铁屑评价方法主要采用 JB/T 9189。添加剂的防锈防腐性在不同的水质中分别进行评价。

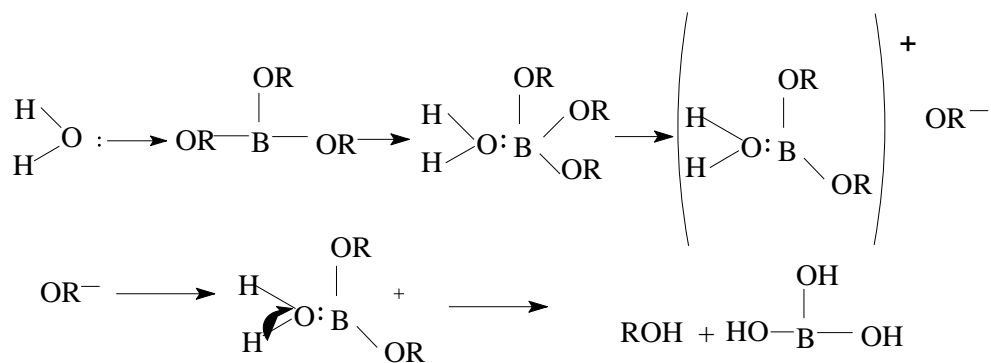
2.3 添加剂水解稳定性评价

硼酸酯的水解稳定性实验方法有半衰期法、敞口观察法和饱和水蒸气法几种^[4]，由于含氮硼酸酯本身显碱性，对酸碱中和法的终点影响很大，半衰期法不适用。而饱和蒸汽压法和敞口观察法主要用于油溶性型含氮硼酸酯，油溶性硼酸酯与水水解之后的产物硼酸不溶于油，因此很容易用肉眼观察到。而对于水溶性含氮硼酸酯来说，其水解产物硼酸以及相应的醇胺很容易溶解在水中，肉眼无法观察到其水解的过程。在本项目的研究过程中，结合实际情况，采用红外光谱法和外观观察法相结合来考察添加剂的水解稳定性，具体实施办法是将添加剂在常温、见光以及敞口的条件下放置6个月，若其红外光谱谱图和外观不发生任何变化，视为产物没有水解；相反，若放置前后的外观发生变化，说明添加剂发生了水解。

3、结果与讨论

3.1 添加剂分子结构对水解稳定性的影响

在实际应用过程中，硼酸酯由于易遭受水分子的攻击而发生水解，其过程如下所示^[5]。



因此设计开发具有内配位键分子结构的硼酸酯防锈剂，在实际使用中才能克服添加剂水解的难题。目前，人们公认 $\text{B} \leftarrow \text{N}$ 内配位键的存在可以提高硼酸酯的水解稳定性，其设想结构如图 1 所示。

图 1 具有内配位键的硼酸酯防锈剂

但是在实际的应用研究过程中，发现拥有这种分子结构的含硼防锈剂，即使是进口产品放置 6 个月以后，由于水解而出现白色结晶，水解现象如图 2 所示。

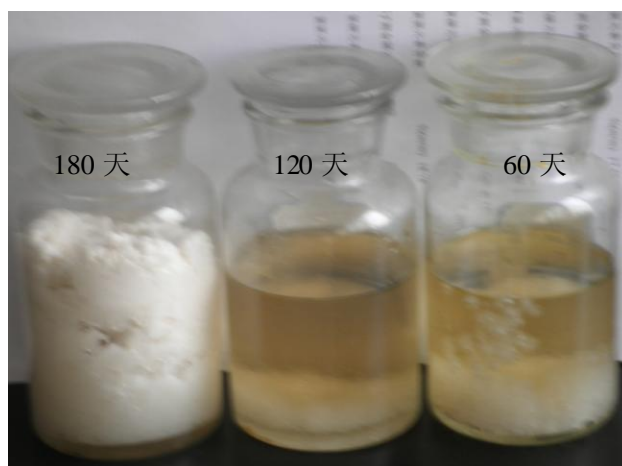


图 2 具有内配位键的硼酸酯水解现象

为了进一步证明具有图 1 所示结构的硼酸酯水解前后分子中官能团的变化情况，对水解前后的产品进行了红外光谱分析。结果如图 3 和图 4 所示。

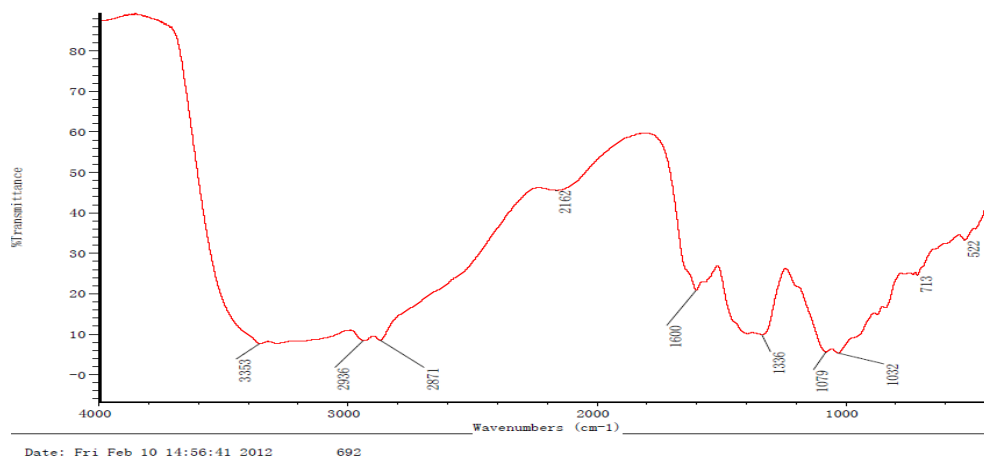


图3 具有内配位键的硼酸酯红外光谱图

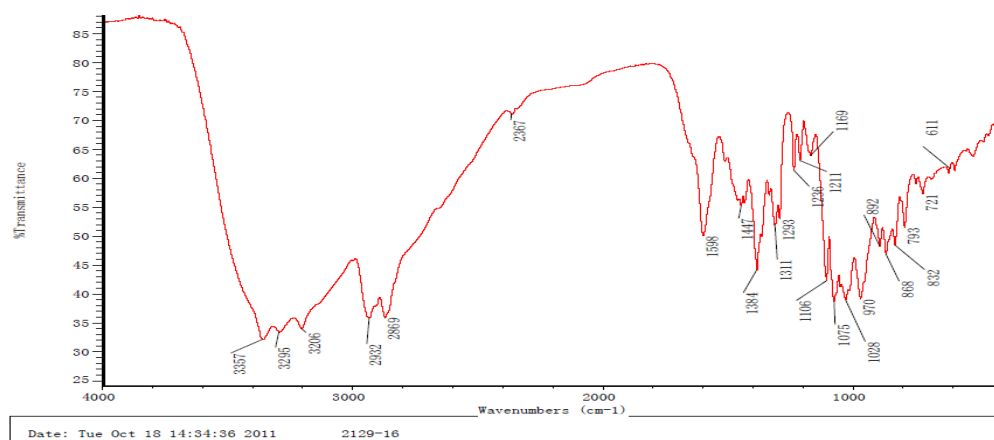


图4 具有内配位键的硼酸酯水解之后的红外光谱图

从图3和图4可以看出，添加剂水解之后红外吸收最大的变化是在 $1300\text{ cm}^{-1}\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 这一范围内，主要是硼酸酯发生水解，生成硼酸后，在 1384 cm^{-1} 处出现了 B—OH 键的强烈吸收，相应的产品外观也发生了变化。

在研究含氮硼酸酯及其水解稳定性的过程中，人们一直认为当分子中存在 B←N 配位键，就可以提高添加剂的水解稳定性。但是从硼酸酯添加剂问世以来，限制其使用的唯一因素还是水解问题，说明当这种抗拒水解的 B←N 内配位键不够稳定时，硼酸酯仍然容易水解。为了更好的解决硼酸酯的水解问题，Robert A^[6]等人发表其研究工作，证明在分子中形成 B—N 共价键的同时，再形成 B←N 内配位键的双重保护，才能更有利的抗拒水分子的干扰。因此在研究过程中，我们设计合成了具有如图5所示分子结构的硼酸酯。

图 5 分子结构中同时存在 B—N 键，又存在 B←N 内配位键的硼酸酯

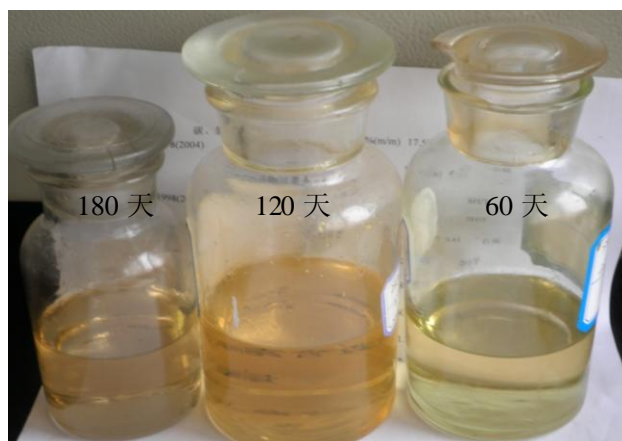


图 6 分子结构中同时存在 B—N 键，又存在 B←N 内配位键的硼酸酯外观

从图 6 可以看出，通过改变分子结构，合成的添加剂在室温、见光的条件下放置 6 个月后，外观无任何变化。为了进一步证明所研制的添加剂分子结构中同时存在 B—N 键，又存在 B←N 内配位键，对图 6 中的添加剂进行了红外光谱分析，结果如图 7 所示。

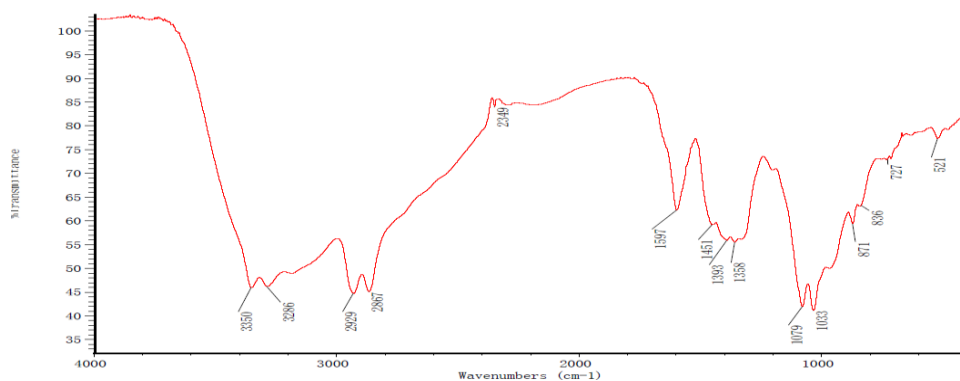


图 7 分子结构中同时存在 B—N 键，又存在 B←N 内配位键的硼酸酯红外光谱

产物在 1335cm^{-1} 和 1358cm^{-1} 处存在明显的 B—O 键吸收^[7]。在 $1300\text{cm}^{-1}\sim 1550\text{cm}^{-1}$ 这一范围内的特征吸收峰发生分裂，并且在 1451cm^{-1} 发生吸收，吸收可以看作是 B—N 键的吸收，该特征吸收峰的存在说明形成了 B—N 共价键，当 N 原子再提供孤电子对占居硼原子上的空轨道，从而使所合成的添加剂表现出优异的水解稳定性，产品放置六个月后外观无任何变化。

3.2 添加剂与进口硼酸酯防锈剂性能对比

将所合成的添加剂与市售进口含氮硼酸酯防锈剂进行组成以及性能对比，结果分别见表 3 和表 4

表 3 研制产品与进口产品的主要理化指标

项目 \ 添加剂	进口 1	进口 2	进口 3	研制产品
外观	无色透明	淡黄色透明	黄色透明	淡黄色透明
气味	无味	胺味较重	胺味较重	轻微胺味
B%	5.69	5.72	6.69	4.98
N%	8.34	15.21	7.67	18.25
水解稳定性 (室温、见光)	180 天外观没有变化	160 天变为白色结晶	120 天外观变为红色	180 天外观没有任何变化

表 4 研制产品与进口产品防锈、防腐性能对比

项目 \ 添加剂		进口 1		进口 2		进口 3		研制产品	
		自来水	10 号硬水	自来水	10 号硬水	自来水	10 号硬水	自来水	10 号硬水
防锈性	单片	自来水	10 号硬水	自来水	10 号硬水	自来水	10 号硬水	自来水	10 号硬水
	叠片	A 级	A 级	A 级	A 级	A 级	A 级	A 级	A 级
	铸铁屑	合格	不合格	合格	合格	合格	不合格	合格	合格
防腐性	自来水	无锈、无变色		无锈、无变色		无锈、无变色		无锈、无变色	
	硬水	有锈		无锈、无变色		无锈、无变色		无锈、无变色	

结合表 3 以及以及表 4，可以看出市售进口产品都存在一定的缺点，如进口 1 产品虽然具有较好的水解稳定性，但是其硬水适应性差，在 10 号硬水中的铸铁屑都出现重锈。进口 2 在不同的水质中均表现出优异的防锈、防腐性，但是其水解稳定性较差，在常温见光放置 6 个月之后出现了白色晶体。且其胺味较重。而研制产品在自来水和 10 号硬水中均表现出优异的防锈、防腐性能。并且其外观透亮，没有明显的胺味；常温见光储存稳定性优于进口产品 2 和进口产品 3。

3.3 结论

利用分子设计的观点，改变传统含氮硼酸酯的分子结构，合成了分子结构中同时存在 B—N 共价键，又存在 B←N 内配位键的硼酸酯防锈剂，研究结果表明，与市售同类产品相比，这种分析结构的硼酸酯防锈剂具有优异的水解稳定性，产品在室温、见光的条件下放置 6

个月、甚至一年以上都不会发生水解。与此同时，该添加剂还具有优异的防锈、防腐性以及硬水适应性，可以广泛应用与铸铁加工的切削液配方中。

参考文献

- [1] 罗永秀, 李少正, 防锈润滑添加剂硼酸酯及其水解安定性研究[J]., 润滑与密封, 1996, 1, 28~29
- [2] 袁 昊, 高桂兰, 环保型油酸二乙醇酰胺硼酸酯制备及其在切削液中的防腐抗锈性能研究[J]., 上海第二工业大学学报, 2005, 22 (1) 36~39
- [3] 胡晓兰, 梁国正, 硼酸三乙醇胺酯的合成及其表征[J]., 高分子材料科学与工程, 2004, 20(2):69~72
- [4] 胡晓兰, 梁正国, 硼酸酯水解稳定性研究与应用[J]., 材料导报, 2002, 16 (1): 58~60
- [5] 沈光球, 郑直, 万勇, 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, 1999, 39 (10): 97~100
- [6] Robert A. Franich, rian K. Nicholson, Hank W. Kroese, Suzanne S. Gallagher, Roger Meder, Joseph R. Lane, Brian D. Kelly[J].Polyhedron, 30(17), 2884~2889; 2011
- [7] E. Pretsch P. Bühlmann C. Affolter, 荣国斌 译, 朱士正 校, 波谱数据表—有机化合物的结构解析[M]. 华东理工大学出版社, 2002, 308

作者简介: 祁有丽, 女, (1979~), 2007年在中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室获博士学位, 同年7月进入中国石油兰州润滑油研究开发中心工作, 从事金属加工液中水溶性极压抗磨剂, 水溶性防锈剂及其相应配方的研发工作。