

## 苯并三氮唑醇与 TBP 在菜籽油中的摩擦学性能

王宗斌<sup>1</sup> 熊丽萍<sup>2</sup> 何忠义<sup>2</sup>

1. 济南舜茂试验仪器有限公司, 山东 济南 250116

2. 华东交通大学 材料科学与工程学院, 江西 南昌 330013

**[摘要]**为了解决纯基础油的摩擦学性能不佳无法适应现代工况的需求, 本文以苯并三氮唑、环氧氯丙烷为原料, 制备了苯并三氮唑醇衍生物 BEP, 作为菜籽油添加剂, 利用四球机评价了添加剂的摩擦学性能, 结果表明, 制备的添加剂在菜籽油中具有很好的摩擦学性能, 并且 BEP 含磷添加剂磷酸三丁酯 TBP 复配后, 具有较好的极压、抗磨和减摩性能。主要原因是添加剂苯并三氮唑中的氮和 TCP 中的活性磷在润滑过程中与钢球表面发生了吸附和摩擦化学反应, 在钢球的界面形成了一层含磷氮的物理吸附和化学反应复合边界膜, 起到了抗磨减摩作用。

**[关键词]**菜籽油; 苯并三氮唑醇; TBP; 摩擦学性能

DOI: 10.33142/nsr.v3i1.19389

中图分类号: TH117.3

文献标识码: A

## Tribological Performance of Benzotriazole Alcohol and TBP in Rapeseed Oil

WANG Zongbin<sup>1</sup>, XIONG Liping<sup>2</sup>, HE Zhongyi<sup>2</sup>

1. Ji'nan Shunmao Testing Instrument Co., Ltd., Ji'nan, Shandong, 250116, China

2. School of Materials Science and Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang, Jiangxi, 330013, China

**Abstract:** In order to solve the problem of poor tribological performance of pure base oil that cannot meet the needs of modern working conditions, benzotriazole and epichlorohydrin as had been used as raw materials to prepare benzotriazole alcohol derivative BEP as a rapeseed oil additive. And the tribological properties of the lubricating oil was evaluated using a four-ball test machine. The results showed that the synthesized additive BEP had good tribological properties in rapeseed oil, and the compound additive, which containing BEP and tributyl phosphate TBP, had good extreme pressure, anti-wear, and friction-reducing properties. The main reason is that the nitrogen in benzotriazole and the active phosphorus in TCP taken on tribochemical reactions with the metal surface during the lubrication process, forming a composite film containing phosphorus and nitrogen at interface, which plays a role in anti-wear and friction-reduction.

**Keywords:** Rapeseed oil; Benzotriazole alcohol; TBP; tribological performance

苯并三氮唑及其衍生物是一类含氮杂环, 在金属加工中, 广泛地被用作金属钝化剂, 最近的研究表明其同样拥有良好的摩擦学性能<sup>[1-4]</sup>和抗腐蚀性等性能。脂肪醇具有一定的减摩性能, 将脂肪醇链接苯并三氮唑官能团, 合成一种新型的含有醇和苯并三氮唑官能团的化合物, 并且把它作为润滑油添加剂应用于润滑油中, 评价其摩擦学性能, 并且评价其和传统的抗磨减摩添加剂磷酸三丁酯 (TBP)<sup>[5]</sup>在菜籽油中的摩擦学性能, 探讨添加剂

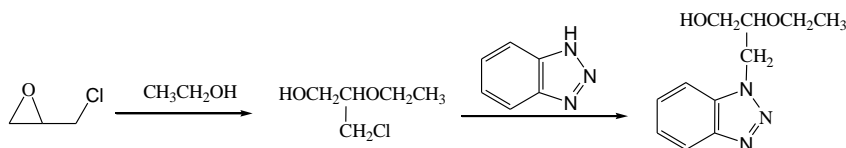
在润滑过程中的摩擦学机理, 对于其实际应用提供一定的指导。

### 1 实验部分

#### 1.1 添加剂的合成及试样制备

试剂: 环氧氯丙烷, 硫酸, 苯并三氮唑, 乙醇, 苯, 氢氧化钾等均为分析纯化学试剂, 购于上海申科化学试剂公司。

反应式为如下所示。



实验步骤：将含 3.2g 的无水乙醇的 100ml 苯溶液缓慢滴加入到盛有 0.5ml 浓硫酸的三口烧瓶中，室温下搅拌再滴加 6.5g 的环氧氯丙烷，完毕后将反应液升温至 40°C，2h 后冷却至室温，加入 12.5g 的 40%KOH 溶液，再滴加 8.3g 的苯并三氮唑和 100ml 苯混合溶液，回流 4h，抽滤，水洗溶液中的盐，再干燥过夜，过滤后将清液进行减压蒸馏除溶剂，最终得 11.2g 苯并三氮唑醇衍生物(简称 BEP)，形态为浅黄色黏稠液体。

得到的化合物 BEP 经红外和元素分析：%C 60.13 (59.71)；%H 6.68 (6.83)；%N 19.31 (18.99)，括号里面是理论值)，确定为目标化合物。

基础油为未改性的菜籽油，其理化性能是 40°C黏度为 30.65mm<sup>2</sup>/S，闪点是 223°C。添加剂磷酸三丁酯(TBP)为市售添加剂，制备的额 BEP 和购买的 TBP 在菜籽油中在超声搅拌下形成透亮的浅黄色液体。采用如表 1 所以的添加剂的质量分数进行油样编号。

表 1 油样编号、配方

油样编号	配比公式 (wt%)		
	BEP	TBP	菜籽油油
纯菜籽油	0.0	0.0	100.0
BEP	1.0	0.0	99.0
R1	0.9	0.1	99.0
R2	0.7	0.3	99.0
R3	0.5	0.5	99.0
R4	0.3	0.7	99.0
R5	0.1	0.9	99.0
TBP	0.0	1.0	99.0

### 1.2 摩擦磨损试验方法及表面分析

摩擦试验机为济南试验机厂生产的 MRS-10 型四球摩擦磨损试验机，实验条件为：室温，测试时长为 30 min，转速 1450r/min。钢球为 GCr15 标准钢球（购于上海轴承厂），润滑油的最大无卡咬负荷(P<sub>B</sub>值)按照 GB/T3142-82 标准方法测定，试验时间为 10s。润滑油的摩擦学性能按照 ASTM D5183-95 (1999) 标准测定。

392N 载荷下的磨损钢球表面的形貌和化学价的变化采用 PHI-5702 型多功能 X-射线光电子能谱仪(XPS)和 HITACHI 公司的 X-650 型扫描电子显微镜(SEM)进行分析测量。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 承载性能

为了进一步考察合成的 BEP 与含磷添加剂的复配效应，室温下测定了不同含量 BEP 在菜籽油中的最大无卡

咬负荷 (P<sub>B</sub> 值)，测试的结果如表 2 所示。

表 2 润滑油样的承载能力

浓度	纯菜籽油	BEP	R1	R2	R3	R4	R5	TBP
PB 值 (N)	510	579	736	794	804	794	726	579

由表 2 可以看出，随着 BEP 含量的增加，油品的 P<sub>B</sub> 值均逐渐增大，说明 BEP 能提高菜籽油的极压性能，并且随 BEP 含量增加，P<sub>B</sub> 值快速增加，BEP 和 TBP 在任何比例下，1.0wt%浓度下均存在极压协同性能。

### 2.2 抗磨性能

图 1 表示在不同载荷时，不同浓度的单剂 BEP 添加在菜籽油的浓度在润滑后的钢球磨斑直径。图 2 是在不同载荷下，不同油样在不同载荷下的磨斑直径。

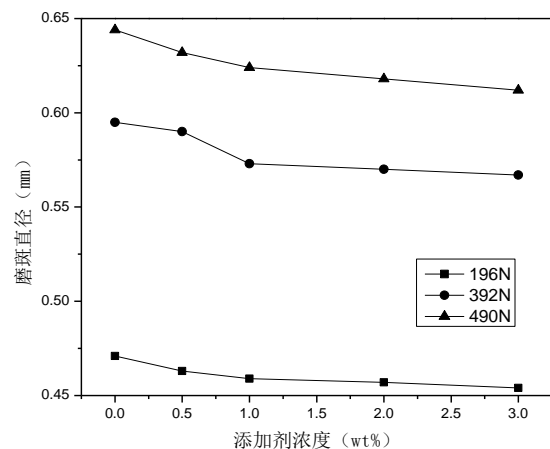


图 1 不同 BEP 浓度下的磨斑直径

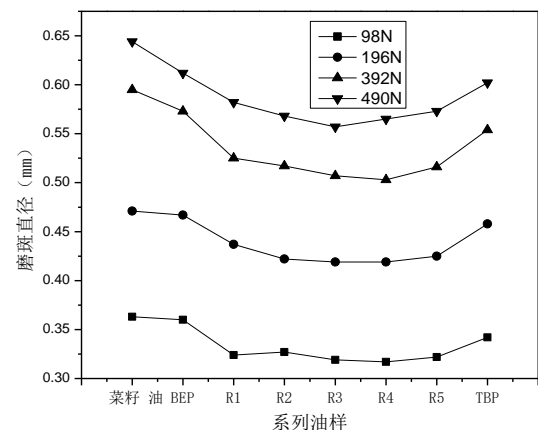


图 2 不同油样的磨斑直径

从图 1 中可知，单纯的 BEP 在菜籽油中的抗磨效果一般，BEP 浓度的增加不能明显地提高菜籽油的抗磨效果。观察图 2 可知，在润滑过程中，添加剂 BEP 和 TBP 均能降低菜籽油的磨斑直径，随着载荷从 98N 提升至

490N, 钢球表面的磨斑直径随之增加。在 98N 和 196N 载荷下, 混合油样随着 BEP 和 TBP 比例的增加, 其磨斑直径呈下降趋势, 说明此时 BEP 的抗磨效果好于 TBP 的抗磨效果。在 392N 和 490N 的高载荷下, 混合油样随着 BEP 和 TBP 比例的增加, 其磨斑直径有一个先减小后增大的过程, 在 BEP 和 TBP 的比例等于 5:5 时, 达到最低点。此现象说明在高载荷条件下, 苯并三氮唑醇 BEP 和磷酸酯 TBP 在提高菜籽油的抗磨性能中具有协同效果, 并存在最强协同的比例(5:5)。在高负荷(392N 和 490N)下, 当进一步提高 BEP 和 TBP 的比(大于 5:5), 油样的磨斑直径反而增大, 不利于抗磨性能的增加, 但混合油样的磨斑直径均低于单剂 BEP 和 TBP 的磨斑直径。

油样在润滑过程中, 菜籽油和添加剂在摩擦副表面发生竞争性吸附。在低载荷下, 由于菜籽油中含有油酸等极性物质, 通过分子间作用力容易吸附在钢球表面形成一层物理吸附膜, 此边界膜起到了抗磨效果。在高载荷条件下, 由于剪切力的增加, 单纯的物理吸附膜容易破裂, 但是添加剂分子能和钢球在表面发生摩擦化学反应, 在润滑边界形成一层化学反应膜, 其在界面的强度大于物理吸附膜。BEP 分子的苯并三氮唑官能团和极性的羟基官能团能吸附在钢球表面, TBP 分子中的活性 P 元素能在金属表面发生摩擦化学反应形成磷酸盐, 具有良好的承载能力和抗磨效果。当 BEP 和 TBP 的比例到了一定的程度(如 5:5), 含有物理吸附和化学吸附形成的复合膜的强度达到最优, 从而拥有的抗磨性能最佳。

### 2.3 减摩性能

不同载荷下, 不同油样的平均摩擦系数的测试结果见图 3。从图 3 可以看出, 当菜籽油作为基础油时, 随着载荷的增加, 油样的摩擦系数数值也随之提高, 仅含 BEP

和 TBP 的油样的摩擦系数一般大于它们复合时的摩擦系数, 说明单剂 BEP 和 TBP 进行复合后形成的油样的减摩效果强于仅含单剂的油样, 说明在减摩方面, 两种添加剂之间存在较好的协同效应。尤其在 BEP 和 TBP 比例为 5:5 时, 摩擦系数有明显的减小, 达到最优, 说明此时的协同作用达到最佳。

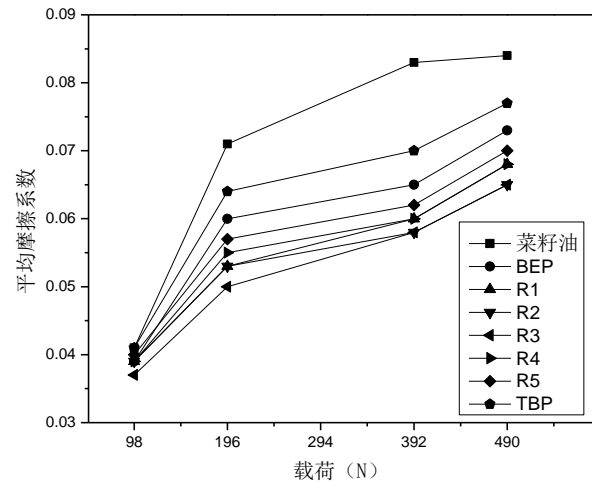


图 3 不同油样的平均摩擦系数

### 2.4 磨损钢球表面分析

制备的添加剂在润滑过程中的摩擦学机理通过对磨损表面的形貌分析等进行。图 4 是在载荷为 392N 下, 纯菜籽油和 R4 油样润滑下的钢球磨损表面的 SEM 形貌图。从图 4 可知, 当纯菜籽油作润滑下的钢-钢摩擦副表面有明显的犁沟, 呈现出很明显的磨粒磨损特征。当油样 R4 润滑时, 钢球表面的磨损程度明显降低, 这和 R4 中含有含氮杂环苯并三氮唑官能团以及 TBP 有关, 在润滑过程中<sup>[7]</sup>, 添加剂分子和金属表面形成物理吸附和化学反应膜, 这种复合边界膜具有良好的摩擦学性能。

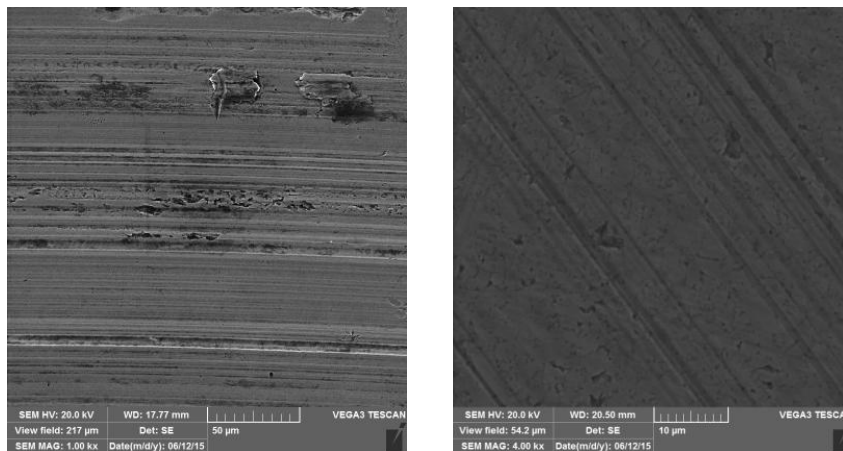


图 4 菜籽油和 R4 油样润滑下的钢球表面的 SEM 照片 (左: 菜籽油; 右: 油样 R4)

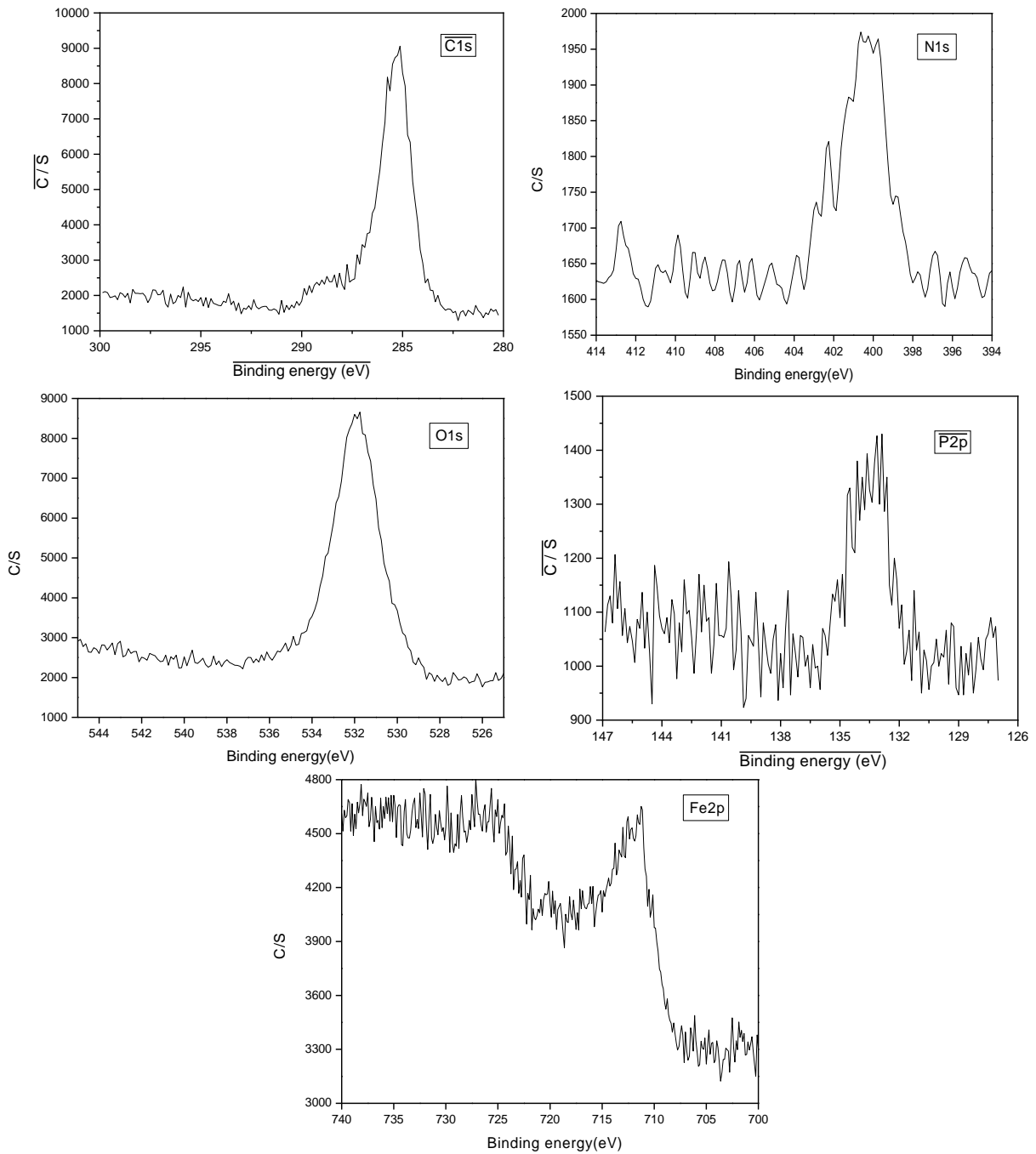


图 5 各种特征元素的 XPS 图谱

为了更好地理解 R4 油样在润滑过程中的摩擦化学机理，图 5 是在 392N 载荷下，R4 油样润滑下的上钢球表面的 XPS 分析结果。C<sub>1s</sub> 谱图中位于 284.83eV 及 288.46eV 处的峰分别对应磨损表面的污染碳及菜籽油中的 C-H 和 COO<sup>-</sup>，说明在润滑过程中，菜籽油在摩擦副表面发生了吸附；Fe<sub>2p</sub> 谱图中位于 710.70 eV 处的峰对应铁的氧化物。N<sub>1s</sub> 的结合能<sup>[6]</sup>大约是 400.50 eV，摩擦后

的结合能仍然为 400.50 eV，说明 N 元素以有机氮的形式吸附在钢球表面，而位于 399.80 eV 的 N<sub>1s</sub> 谱峰对应于 Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> 等含氮金属配合物。P<sub>2p</sub> 谱图中位于 133.25 eV 处的峰对应 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>，位于 530.74eV 的 O<sub>1s</sub> 处的峰对应 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 FeO。

从上面 XPS 的峰的归属结果可以推测，BEP 分子中强极性的羟基官能团首先吸附在钢球表面，而氮杂环中的

N 元素也能在钢球表面以有机氮的形式进行吸附,同时在摩擦过程中,一部分氮和钢球表面发生摩擦化学反应,形成含氮金属配合物。TCP 分子中含有活性 P 元素, P 元素能和金属发生反应,生成磷酸盐无机膜,当它们的比例到了一定的程度,这种物理吸附膜和化学吸附膜一起组成的复合膜<sup>[6]</sup>的强度最佳,从而具有最佳的抗磨效果,从而提高菜籽油的摩擦学性能。

### 3 结论

综上所述,可以得出如下结论:

(1) 合成的化合物 BEP 以及其和 TBP 复配均能不同程度的地提高基础油的最大无卡咬负荷( $P_B$ 值),当 BEP 和 TBP 共同存在时,可以产生很好的协同效应。

(2) BEP 和 TBP 均能降低菜籽油的磨斑直径,在两者复配以后,随着 BEP 和 TCP 比例的增加,在低载荷下,其磨斑直径是直线下降,说明 TBP 的抗磨效果好于 BEP 的;在高载荷下,其磨斑直径是先降后升,说明复合添加剂在一定比例时,协同作用达到最佳。

(3) 随着载荷的增加,复合油样的摩擦系数增加,但数值趋于平稳。含单剂 BEP、TBP 油样的摩擦系数数值一般大于含复合剂的油样,说明 BEP 和 TBP 复合后油样的减摩效果好,添加剂之间存在减摩协同效应。

(4) 由 BEP 与 TBP 形成的复合添加剂的油样在润滑过程中,发生物理吸附的同时,还能与摩擦副表面发生摩擦化学反应,复合添加剂中的 O 及 P 元素与钢球表面发生反应形成无机盐,添加剂中的 N 元素一部分以有机

氮的形式吸附在金属表面,一部分同金属表面发生摩擦化学反应生成含氮金属配合物。在钢球磨损表面形成的物理吸附和经过摩擦化学产物复合边界润滑膜是提高菜籽油润滑性能的主要原因。

### [参考文献]

[1]Su T ,Peng K ,Zhang D, et al. Synergistic Lubrication and Anti-Corrosion Effects of Benzotriazole and Ionic Liquid Under Current-Carrying Friction[J].Lubricants,2025,13(2):77-77.

[2]王少帅.含氮杂环衍生物的制备及其性能评价[J].石油化工应用,2023,42(4):102-107.

[3]李毅,张松伟,丁奇,等.新型苯并三氮唑功能化离子液体的缓蚀与摩擦学行为研究[J].摩擦学学报,2019,39(3):279-286.

[4]Yinglei Wu, Emile H D V, Zhongyi He. Effect of sulfur on the hydrolytic stability and tribological properties of N-containing borate ester[J].Wear,2022(2):504-505.

[5]侯锁霞,贾晓鸣,张好强.固体润滑剂减摩胶涂层的实验研究[J].润滑与密封,2005(4):145-174.

[6]俎鹏蛟,董均阳,李毅,等.S-N 型功能分子用作多功能添加剂的缓蚀及摩擦学行为研究[J].摩擦学学报(中英文),2024,44(4):573-584.

[7]熊丽萍,何忠义,吴细敏,等.无硫磷三嗪衍生物的摩擦学研究[J].新技术新工艺,2010(6):53-56.

作者简介:王宗斌(1980—),男,汉族,山东济南人,本科学历,毕业院校:济南大学,研究方向:机械设计。