

# 正丁基硫代磷酸酯的合成及其摩擦学性能研究\*

何万仁<sup>a</sup>, 张泽抚<sup>a</sup>, 刘维民<sup>a\*\*</sup>, 薛群基<sup>a</sup>, 梁永民<sup>b</sup>

( a. 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, 兰州 730000 ;

b. 兰州大学 应用有机国家重点实验室, 兰州 730000 )

**摘要:** 用 MS、FT-IR 等方法对合成的三正丁基-硫代及四硫代磷酸酯进行了结构表征,并在四球摩擦磨损试验机上考察了其在液体石蜡中的摩擦学性能;用扫描电镜 (SEM)和 X 射线光电子能谱 (XPS)对钢球磨痕表面做了分析.结果表明:对于钢-钢摩擦副,合成的两种硫代磷酸酯可以显著提高液体石蜡的极压抗磨性能,但不能改善其减摩性能.钢球磨损表面 XPS 和 SEM 分析结果表明,添加剂分子在金属表面发生物理或化学吸附,并导致金属表面的腐蚀和摩擦化学反应.

**关键词:** 正丁基-硫代磷酸酯;正丁基四硫代磷酸酯;润滑油添加剂;摩擦学性能

中图分类号: TH117.2 ; O623.627 文献标识码: A

## Synthesis and Study on Tribological Properties of Tri-*n*-butyl Phosphorotetrathioate\*

He Wanren<sup>a</sup>, Zhang Zefu<sup>a</sup>, Liu Weimin<sup>a\*\*</sup>, Xue Qunji<sup>a</sup>, Liang Yongmin<sup>b</sup>

( a. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of  
Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000 ;

b. State Key Laboratory of Applied Organic Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000 )

**Abstract** The chemical structure of O,O,O-tri-*n*-butyl phosphorothioate (TBSTP) and S,S,S-tri-*n*-butyl phosphorotetrathioate (TBTTP) synthesized in laboratory were analyzed by means of mass spectrometer (MS) and Bio-Red Win-IR spectrometer (FT-IR). The extreme-pressure, antiwear and friction-reducing properties of liquid paraffin with TBSTP and TBTTP as additives were examined with a four-ball machine. The worn surfaces of the steel ball were analyzed by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM). It has been found that the two compounds as additives in liquid paraffin are effective in improving the antiwear behavior and load-carrying capacity. But they can't improve the friction-reducing behavior of liquid paraffin. The SEM morphologies and the XPS analytical results of the worn surfaces indicate that the additives absorbed in the surface by the physical or chemical process and tribochemical reactions were involved for steel-steel frictional pair, with the formation of a multiple boundary lubricating film composed of phosphorothioate and tribochemical reaction products of the lubricants.

**Key words** Tri-*n*-butyl phosphorothioate, S,S,S-tri-*n*-butyl phosphorotetrathioate, Lubricating oil additive, Tribological properties

\* 国家自然科学基金资助项目(29901006). \*\* 通讯联系人, E-mail: wmliu@ns.lzb.ac.cn

收稿日期: 2002-01-15; 修回日期: 2002-04-17.

## 1 引言

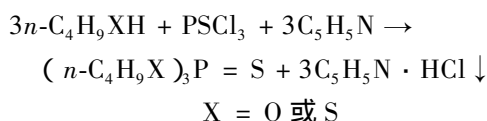
众所周知,二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)具有良好的抗氧、抗腐和抗磨等性能,长期以来在内燃机油、齿轮油和液压油等润滑油中得到了广泛地应用,但在实际应用中也存在一些缺点<sup>[1,2]</sup>.例如,ZDDP型抗磨液压油对含有银和铅部件的液压系统有腐蚀作用,其水解稳定性、抗乳化性及氧化稳定性远不能满足现代液压系统发展的要求;内燃机油所含ZDDP中的Zn在燃烧过程中,以ZnO的形式沉积在内燃机中,对发动机运行产生不良影响<sup>[3,4]</sup>.因此,开发新型无灰多功能含磷添加剂具有重要的应用价值.

近年来,已有不少关于新型无灰抗磨液压油及其摩擦学性能的研究,指出一些硫代磷酸衍生物如硫代磷酸酯及其胺盐作为润滑油添加剂具有优异的极压抗磨性能<sup>[3-7]</sup>.但是,目前对添加剂分子结构与其摩擦学性能关系的认识还有待于进一步完善.我们在实验室合成了两种无灰型硫代磷酸酯,考察了其在液体石蜡中的摩擦学行为,旨在为新型无灰多功能极压抗磨添加剂的研制提供实验依据.

## 2 实验

### 2.1 三正丁基一硫代磷酸酯及三正丁基四硫代磷酸酯的合成与结构表征

在250 mL三口烧瓶中加入41.2 mL正丁醇(或48.3 mL正丁硫醇)、40 mL吡啶和45 mL苯,机械搅拌,并用冰盐浴冷却至10℃以下,然后滴加三氯磷15.3 mL,1 h滴完,室温下继续搅拌一定时间后,水浴加热回流2 h,反应液自然冷却至室温后加入80 mL 10.0% NaHCO<sub>3</sub>(质量分数,下同)水溶液洗涤,分出的油层再水洗两次,加入一定量无水硫酸钠干燥一段时间后,所得产物常压蒸馏除去溶剂苯,再减压蒸馏,即得目标产物三正丁基一硫代磷酸酯(或三正丁基四硫代磷酸酯)<sup>[8]</sup>.其反应式如下:



用PE-2000型FT-IR红外光谱仪(4 cm<sup>-1</sup>的分辨率)和质谱仪(MS)等测定合成化合物的组成和结构.

### 2.2 摩擦学性能测定

将合成的正丁基一硫代及四硫代磷酸酯分别加入到液体石蜡中,按GB3142-82,用济南产MRS-1J型四球摩擦磨损试验机考察了不同浓度、不同载荷下润滑油的抗磨减摩性能,试验条件为1450 r/min,室温(约25℃),试验30 min,按GB/T12583-1998方法用济南产MQ-800型四球摩擦磨损试验机评价了润滑油的最大无卡咬负荷 $p_B$ .所用钢球为上海轴承厂生产二级GCr15标准钢球,其直径为12.7 mm,硬度59~61 HRC.

### 2.3 表面分析

在添加剂含量为1.0%、载荷196 N下的四球长磨试验结束后,将钢球在石油醚中用超声波清洗两次,每次10 min,然后用JEM-1200EX型扫描电子显微镜(SEM)观察磨斑表面形貌及其元素分布.

在PHI-5702型X射线光电子能谱仪上,分析超声清洗后的上试球磨痕表面膜的元素组成及其化学状态,采用C1s的结合能284.6 eV作为内标.

## 3 结果与讨论

### 3.1 产物结构表征

从质谱(MS)分析结果可知:化合物三正丁基一硫代磷酸酯(简称TBSTP)和三正丁基四硫代磷酸酯(简称TBTP)分别在质荷比282、330处有分子离子峰存在,这与它们的分子量相一致.图1为TBSTP、TBTP和三正丁基磷酸酯(简称TBP)的红外光谱图.由图1可见,化合物TBSTP在1023 cm<sup>-1</sup>处的多重吸收峰是由于官能团C-O-P(=O)-O-C的对称与不对称伸缩振动而产生,810 cm<sup>-1</sup>处

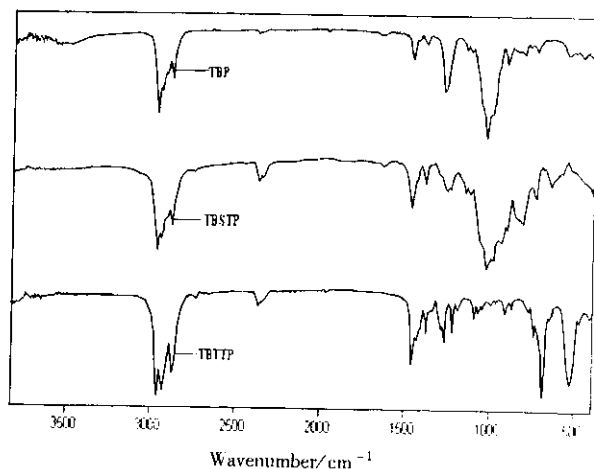


图1 正丁基硫代磷酸酯的红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of TBSTP and TBTP

为 P = S 双键的伸缩振动吸收峰, 1254  $\text{cm}^{-1}$  为 P - O 伸缩振动吸收峰; 对于 TBTP, 526、686  $\text{cm}^{-1}$  为 S - P = S 特征频率, 1293、1272、1225  $\text{cm}^{-1}$  为 P - S 单键伸缩频率. 二者的相同频率 2960、2933、2873  $\text{cm}^{-1}$  为烃基中 C - H 伸缩振动峰, 1463、1382  $\text{cm}^{-1}$  为 C - H 弯曲频率. 以上结果表明, 已成功制备出化合物 TBSTP、TBTP.

### 3.2 合成化合物在液体石蜡中的摩擦学性能

表 1 列出了分别含 1.0% TBP、TBSTP 和 TBTP 的液体石蜡油的最大无卡咬负荷  $p_B$  值, 并与纯液体石蜡 (简称 LP) 和含 1.0% 商业用二烷基二硫代磷酸锌 (简称 ZDDP) 的液体石蜡油作对比. 由此可知, 添加剂 TBSTP、TBTP 均能显著提高基础油液体石蜡的承载能力, 而且其承载性能也明显优于非硫代化合物 TBP, 其中 TBSTP 具有比 ZDDP 更好的极压性能.

表 1 含不同添加剂的液体石蜡油的  $p_B$  值

Table 1 The  $p_B$  value of liquid paraffin containing different additives

Compounds	$p_B/N$
LP	510
1.0% TBP	745
1.0% TBSTP	980
1.0% TBTP	862
1.0% ZDDP	882

图 2 给出了载荷为 294 N 条件下磨斑直径 (WSD) 随 TBP、TBSTP 和 TBTP 在液体石蜡中添加量变化的关系曲线, 其中添加量为零表示为纯液体石蜡. 可以看出, 在试验添加量范围内, 合成化合物 TBSTP、TBTP 的添加均能明显改善基础油的抗磨性能, 在添加 1.0% ~ 2.0% 时, 润滑剂具有最优异的抗磨性能, 而且二者的抗磨性能比相应的非硫代化合物 TBP 更好.

图 3 给出了添加剂 TBP、TBSTP 和 TBTP 在最佳添加质量分数为 1.5% 下, 磨斑直径随载荷变化的关系曲线, 并与基础油 LP 和含 1.5% ZDDP 的石蜡油作比较. 结果显示: 在试验载荷范围内添加剂 TBSTP 和 TBTP 均能明显改善基础油液体石蜡的抗磨性能.

图 4 是在 294 N 载荷下摩擦系数 ( $\mu$ ) 分别随添加剂 TBP、TBSTP 和 TBTP 在液体石蜡中含量变化

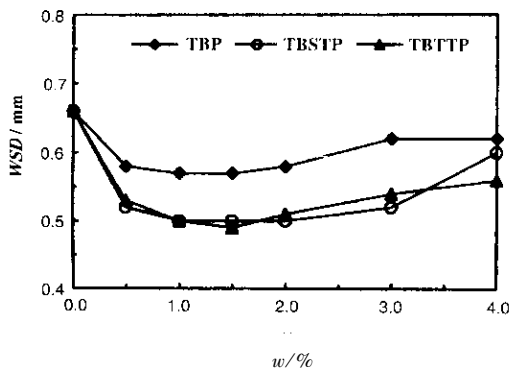


图 2 磨斑直径随添加剂质量分数的关系

Fig. 2 Variations in wear scar diameter with additive concentration

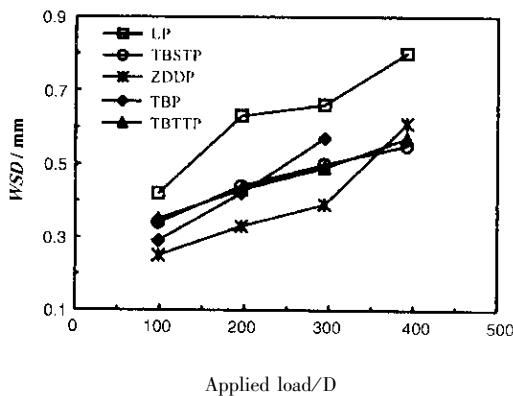


图 3 磨斑直径随载荷变化的关系

Fig. 3 Variations in wear scar diameter with load

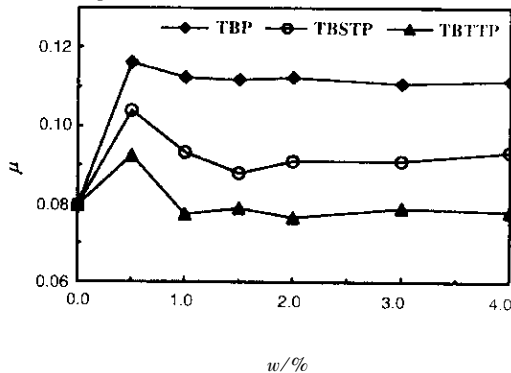


图 4 摩擦系数随添加剂质量分数变化的关系

Fig. 4 Variations in friction coefficient with additive concentration

的关系曲线. 结果表明, 在给定的试验条件下和试验浓度范围内, 当添加浓度较低时, 添加剂的加入使液体石蜡呈现出增摩作用, 但是随着添加剂含量的增大, 摩擦系数逐渐变小, 说明润滑剂的增摩作用逐渐降低, 当浓度  $\geq 1.5\%$  时摩擦系数趋于稳定而不再随浓度的增加而变化, 与上述抗磨试验结果相结合说明添加剂 TBSTP 和 TBTP 在液体石蜡中的最佳添

加浓度均为 1.5% ;另外,从图中还可以发现非硫代化合物 TBP 的增摩作用比硫代化合物 TBSTP 和 TBTTP 的更加显著.

图 5 为添加剂 TBP、TBSTP 和 TBTTP 在最佳添加质量分数为 1.5% 下,摩擦系数随载荷变化的关系曲线,并与基础油 LP 和含 1.5% ZDDP 的石蜡油

作比较.结果表明,在试验载荷范围内,含 TBSTP 和 TBTTP 的润滑剂润滑下的摩擦系数几乎与纯液体石蜡润滑下的相同,说明 TBSTP 和 TBTTP 的添加不能改善液体石蜡的减摩性能,但是,在较高载荷下 ZDDP 和非硫代化合物 TBP 均呈现较强的增摩作用.

### 3.3 摩擦磨损机理分析

图 6 给出了载荷为 196 N 在分别含有 1.0% 的 TBP、TBSTP 和 TBTTP 的液体石蜡油润滑下钢球磨损表面形貌 SEM 照片.由图 6 可见,在含 TBSTP、TBTTP 添加剂的石蜡油润滑下钢球磨损表面的犁沟和擦伤作用与纯液体石蜡的相比明显减轻,这是因为含添加剂的润滑油在钢球表面生成边界润滑膜.从图中还可观察到磨斑表面存在腐蚀磨损,这是由于活性元素硫与钢表面化学作用的结果.从扫描电镜元素面分布照片也可以观察到磨斑表面有磷、硫等活性元素的分布,可进一步证明腐蚀磨损的存在.我们知道,适当的表面腐蚀是添加剂具有极压抗磨

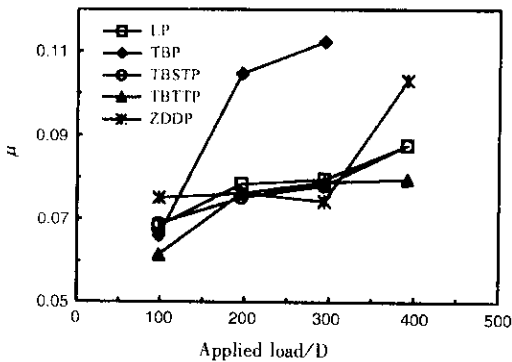
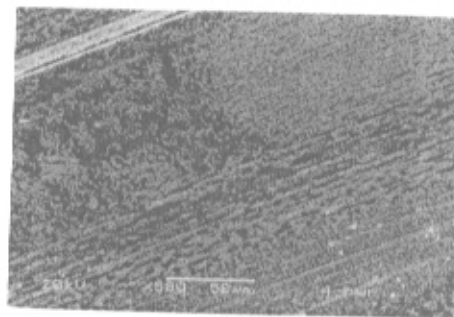
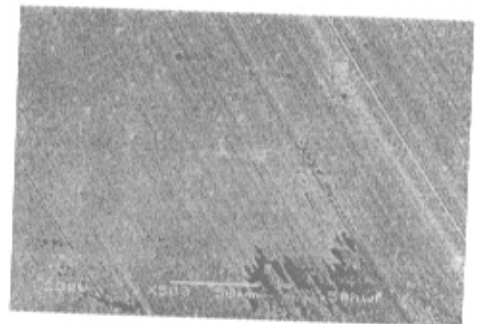


图 5 摩擦系数随载荷变化的关系

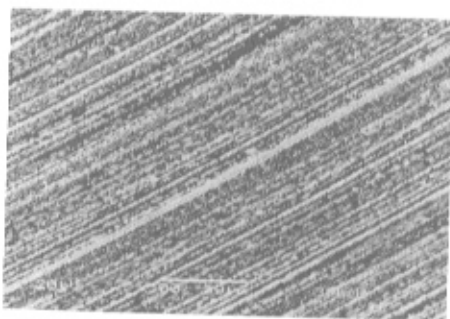
Fig. 5 Variations in friction coefficient with load



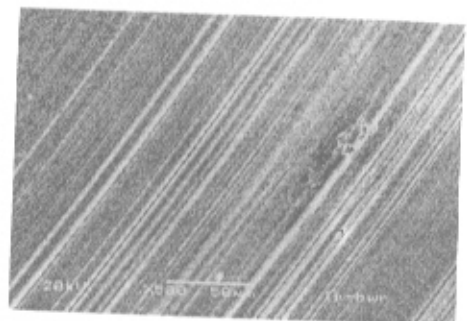
(a) TBSTP (500 ×)



(b) TBTTP (500 ×)



(c) TBP (500 ×)



(d) LP (500 ×)

Fig. 6 SEM morphologies of worn steel surfaces (196 N)

图 6 钢球磨斑表面 SEM 照片 (196 N)

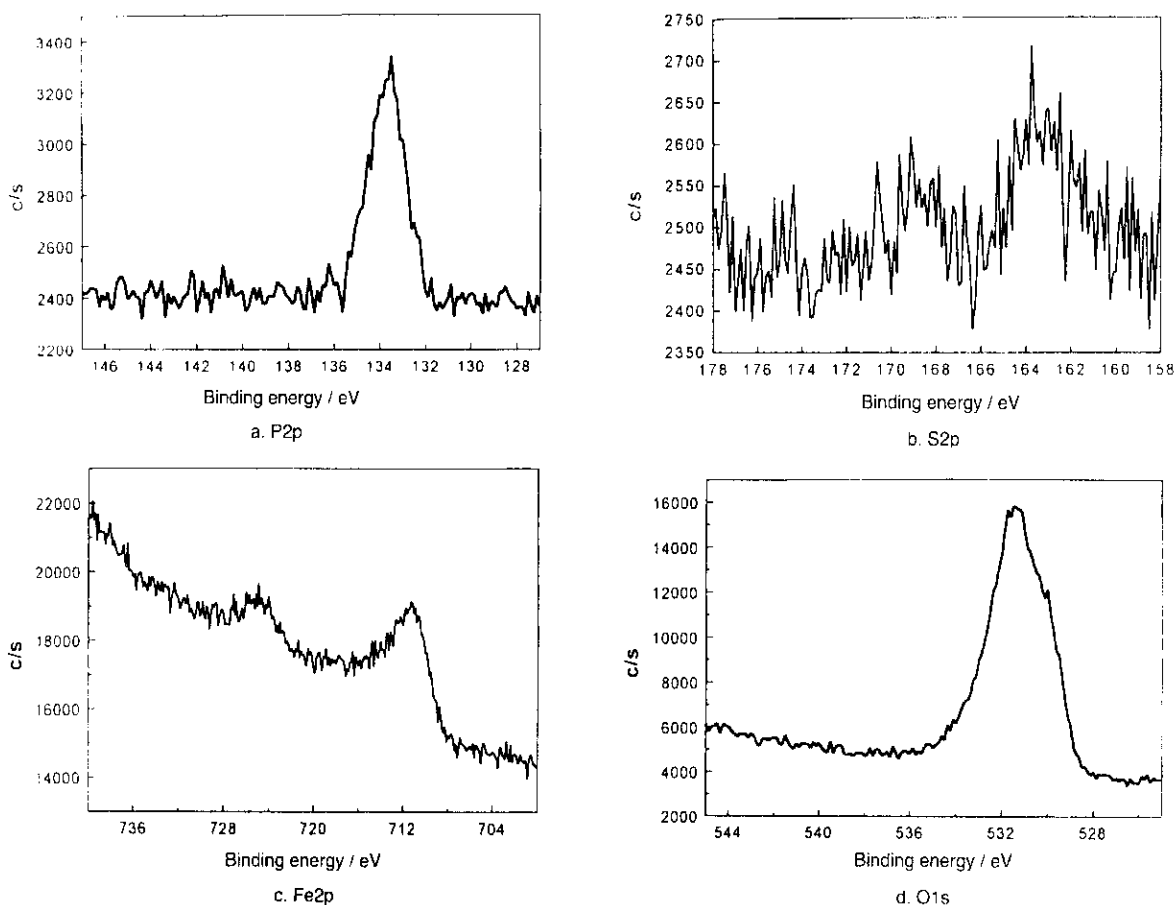


图 7 钢球磨损表面典型元素的 XPS 谱图

Fig. 7 XPS spectra of typical elements on worn steel surfaces

性能的因素之一. 对于非硫代化合物 TBP, 从图中可以观察到磨损表面存在较为严重的擦伤、犁沟和腐蚀, 这是因为添加剂 TBP 中不含润滑活性元素硫, 所以润滑剂不能在摩擦金属表面形成有效的具有抗极压性能的边界润滑膜<sup>[9]</sup>.

图 7 为在 196 N 载荷下含有 1.0% TBTP 添加剂的石蜡油润滑下的上试球磨痕表面 P2p、S2p、Fe2p 和 O1s 的 XPS 谱. 我们由图 7 分析, 认为位于 133.5 eV 的 P2p 和 163.8 eV 的 S2p 对应  $(n-C_4H_9S)_3P=S$ , 另外, 铁峰强度较弱, 表明摩擦表面有有机薄膜的覆盖, 由此, 我们可以推测, 摩擦过程中添加剂分子在金属表面发生了物理或化学吸附. 另外, 位于 711.2 eV 的 Fe2p 以及 169.1、161.5 eV 的 S2p 和 531.5 eV 的 O1s 分别对应  $FeSO_4$ 、 $FeS$ 、 $Fe_3(PO_4)_2$  等等, 这些可能是添加剂与金属发生摩擦化学反应所得的分解产物. 从含有 TBSTP 润滑剂润滑后的钢球磨损表面典型元素的 XPS 谱也可观

察到相同的结果.

综上所述, 我们可以解释, TBSTP 和 TBTP 作为润滑油添加剂因含有润滑活性元素硫、磷而使添加剂分子在金属表面发生物理或化学吸附, 并在金属表面生成由吸附膜和摩擦化学反应产物组成的复合边界润滑膜, 从而可以显著改善液体石蜡的抗磨性能和承载能力, 但由于金属表面腐蚀的存在, 二者的添加均不能改善基础油液体石蜡的减摩性能. 非硫代化合物 TBP 因不含润滑活性元素 S, 而不能在摩擦副金属表面形成有效的边界润滑膜, 所以其极压抗磨效果不如 TBSTP 和 TBTP 明显, 并且呈现出较强的增摩作用.

#### 4 结 论

1. 对于钢-钢摩擦副, 三正丁基一硫代磷酸酯和三正丁基四硫代磷酸酯可以显著提高液体石蜡的承载能力和抗磨性能, 在适当添加浓度和较高载荷

下二者的极压抗磨性能比非硫代化合物三正丁基磷酸酯更加优异,两种化合物的添加均不能改善基础油的减摩性能,而非硫代化合物三正丁基磷酸酯的添加使液体石蜡呈现出增摩作用.

2. 摩擦过程中添加剂三正丁基一硫代磷酸酯和三正丁基四硫代磷酸酯中因含有润滑活性元素硫、磷而使添加剂分子在金属表面发生物理或化学吸附,并与金属表面发生摩擦化学反应,进而在摩擦过程中生成由吸附膜和摩擦化学反应产物组成的复合边界润滑膜,从而改善基础油的抗磨性能并提高其承载能力.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Feng Kequan (冯克权). *Chin. J. Synthetic Lubricating Material*(合成润滑材料), 1998, **3** : 14
- [ 2 ] Tian Lieguang (田烈光). *Chin. J. Synthetic Lubricating Material* (合成润滑材料), 2000, **2** : 17
- [ 3 ] Chen Shuang (陈爽), Liu Weimin (刘维民). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12** : 103
- [ 4 ] Wang Xiaoxiong (王小雄). *Chin. J. Lubricating Oil* (润滑油), 2000, **4** : 59
- [ 5 ] Staley C, Mcguigan B. *Lubrication Engineering*, 1977, **33** : 527
- [ 6 ] Yao Hongxi (姚洪熹), Zhang Yanhao (章燕豪). *Chin. J. Tribology* (摩擦学学报), 1994, **16** : 162
- [ 7 ] Ou Zhongwen (欧忠文), Liu Weimin (刘维民), Xu Binshi (徐滨士), *et al.* *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14** : 445
- [ 8 ] Noller C R, Dutton G R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55** : 424
- [ 9 ] Cao Yueping (曹月平), Hu Zhimeng (胡志孟), Yu Laigui (余来贵). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13** : 587