

1,3,4-噻二唑衍生物的合成及其抗腐减摩性能

刘 琳, 朱江丽, 邢锦娟

(辽宁省功能化合物的合成与应用重点实验室 渤海大学 辽宁 锦州 121013)

[摘要] 以 2-巯基-5-甲基-1,3,4-噻二唑为原料,经分子设计合成了一种新型噻二唑衍生物 2-苄基巯基-5-甲基-1,3,4-噻二唑(简称 TM),利用 FTIR、元素分析、液相色谱和质谱等手段对产物的结构进行了表征,确定了合成产物为目标产物 TM,且纯度大于 90.0%。采用热重分析测试了 TM 的热稳定性,TM 热分解温度为 232 ℃,具有较好的热稳定性;腐蚀性实验结果表明,TM 具有较好的抗腐蚀性。将 TM 作为多功能润滑油添加剂添加到基础油中,利用四球摩擦磨损试验机考察了 TM 的摩擦学性能。实验结果表明,TM 具有良好的抗磨减摩性能,当添加量为 0.6% (w) 时,抗磨减摩效果最佳;在较宽载荷范围(100~500 N)内,添加 0.6% (w) TM 的添加剂的摩擦系数和钢球的磨斑直径较基础油均有较好的改善。

[关键词] 噻二唑衍生物;抗腐减摩;润滑油添加剂

[文章编号] 1000-8144(2011)10-1089-05

[中图分类号] TQ 252

[文献标识码] A

Synthesis of 1,3,4-Thiadiazole Derivative and Its Anti-Corrosion and Friction-Reducing Performance

Liu Lin, Zhu Jiangli, Xing Jinjuan

(Liaoning Provincial Key Laboratory of Functional Compounds Synthesis and Application, Bohai University, Jinzhou Liaoning 121013, China)

[Abstract] A thiadiazole derivative named 2-benzylmercapto-5-methyl-1,3,4-thiadiazole (TM), a novel additive for conventional lubricating oil, was synthesized from 2-mercapto-5-methyl-1,3,4-thiadiazole, and characterized by means of FTIR, elemental analysis, liquid chromatography and mass spectrometry. Thermal gravimetric analysis was carried out to evaluate its thermostability and the results showed that the thermal decomposition temperature of TM was at 232 ℃. Anti-corrosion and friction-reducing performances of TM in based stock were investigated by means of copper strip corrosion and four ball tester test. The results indicated that the wear diameter and frictional coefficients of the system could be lessened obviously with the addition of TM. In the range of load 100~500 N, the appropriate dosage of TM was 0.6%.

[Keywords] thiadiazole derivative; anti-corrosion and friction-reducing; lubricant additive

杂环化合物中许多五元环化合物都具有广谱生物活性^[1-3]。1,3,4-噻二唑类化合物是含有 N 和 S 原子的五元杂环化合物,具有紧密稳定的化学结构,它的承载能力和润滑性能较好,可以起到很好的抗磨减摩作用^[4-8]。同时 1,3,4-噻二唑类衍生物作为润滑油的添加剂,不含金属元素和磷元素,是一类环保的多功能型添加剂,已受到越来越多的关注^[9-12]。但目前对 1,3,4-噻二唑类衍生物的研究大多集中于 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑及其衍生物的耐极压性能和抗磨损性能^[13-15],对 2-巯基-5-甲基-1,3,4-噻二唑及其衍生物的抗磨减摩性能研究的较少。

本工作以 2-巯基-5-甲基-1,3,4-噻二唑

为原料,经分子设计合成了一种新型噻二唑衍生物——2-苄基巯基-5-甲基-1,3,4-噻二唑(简称 TM),并将其作为多功能润滑油添加剂应用于基础油中,考察了它的抗腐减摩性能。

1 实验部分

1.1 试剂

基础油为液体石蜡,所用试剂均为市售分析纯。

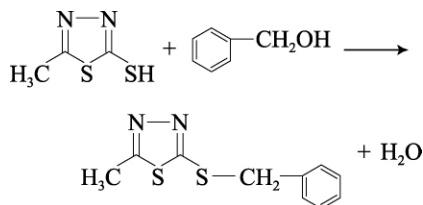
[收稿日期] 2011-03-21; **[修改稿日期]** 2011-07-25。

[作者简介] 刘琳(1965—),女,河北省丰润县人,博士,教授,电话 0416-3400328,电邮 liulin@163.com。

[基金项目] 辽宁省“百千万”人才工程资助项目(2008921042);辽宁省优秀人才支持计划(2009R02)。

1.2 合成方法

2-巯基-5-甲基-1,3,4-噻二唑与苯甲醇反应生成 TM 和水,反应方程式如下:



在三口瓶中加入一定比例的 2-巯基-5-甲基-1,3,4-噻二唑、甲苯、苯甲醇和氢氧化钠,搅拌均匀,回流 4 h,冷却至室温;加水稀释反应物料,抽滤;滤饼用氢氧化钠溶液溶解,过滤除去不溶物,滤液用 6 mol/L 的盐酸酸化至 pH=1,析出目标产物 TM,抽滤,水洗,干燥,用无水乙醇重结晶。

1.3 TM 的表征和分析

采用热电公司 Carlo - Frba - 1106 型元素分析仪对 TM 进行元素分析;采用岛津公司 PE - 1730 型傅里叶变换红外光谱仪对 TM 的结构进行表征;采用 Agilent 公司 1100 Series LC/MSD VL ESII 型液相色谱/质谱联用仪对 TM 的组成进行分析,液相色谱分析条件: Agilent C₁₈ (150 mm × 4.6 mm × 5 μm) 色谱柱,流动相为甲醇和水 (V(甲醇): V(水) = 90:10),流量 0.6 mL/min,柱温 40 °C,进样量 2 μL;质谱分析条件: APCI 源, SIM 检测方式。

1.4 TM 的性能测试

1.4.1 腐蚀性实验

采用济南试金集团有限公司 SYD - 5096 型锈蚀腐蚀试验器,参照文献 [16] 报道的方法测试 TM 对铜片的缓蚀性。将一块已打磨好的铜片浸没在 30 mL 基础油(或 TM 添加量(质量分数)为 0.6% 的基础油)中,实验温度维持在 50 °C,放置 3 h 后取出铜片,用石油醚冲洗后与标准腐蚀色板进行对比,得出腐蚀等级。

1.4.2 热稳定性测试

采用 Perkin - Elmer 公司的 PYRIS DIAMOND 型综合热分析仪测定 TM 的热稳定性。实验条件: N₂ 气流,流量 60 mL/min,升温速率 10 °C/min,温度范围 0 ~ 600 °C。

1.4.3 摩擦学性能测试

采用济南试金集团有限公司 MRS - 10D 型四球摩擦试验机进行摩擦学性能测试。实验条件: 室温,转速 1 450 r/min,实验时间 60 min, GCr15 二级标准钢球(上海钢厂,直径 12.7 mm,硬度

64 ~ 66)。将 TM 分别按质量分数 0.1%、0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0% 超声分散于基础油中,得到待测试样。采用读数显微镜测量实验后钢球的磨斑直径,取其平均值作为测量值。磨损实验结束后,将钢球用丙酮和石油醚超声清洗,进行磨损表面分析,并用上海长方光学仪器有限公司 CMM - 20E 型倒置金相显微镜观察钢球的磨痕表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 元素分析和 FTIR 表征结果

合成产物的元素分析结果见表 1。由表 1 可见,合成产物的元素分析结果与 TM 的理论值很接近。

表 1 合成产物的元素分析结果

Table 1 The element analysis data of the synthesized product

Element	w, %	Element	w, %
C	54.38(54.05)*	N	12.73(12.61)*
H	4.29(4.50)*	S	28.60(28.83)*

Data in the brackets were the theoretical values of 2-benzylmercapto-5-methyl-1,3,4-thiadiazole(TM).

合成产物的 FTIR 谱图见图 1。图 1 中 3 398 cm⁻¹ 处的吸收峰是苯环上 C—H 键的伸缩振动峰;而 1 300 ~ 2 000 cm⁻¹ 为 C=N 键的伸缩振动频率区。FTIR 的表征结果确认了合成产物的结构与 TM 的结构相符。

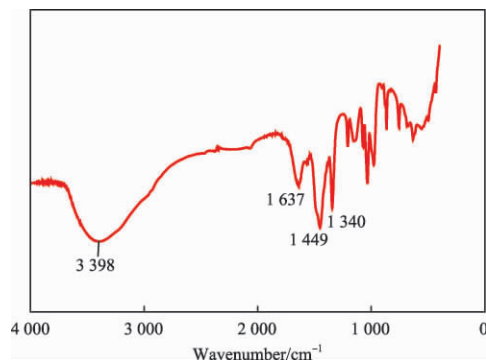


图 1 合成产物的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of the synthesized product.

2.2 液相色谱和质谱分析结果

合成产物的液相色谱图见图 2,质谱图见图 3。液相色谱分析结果表明,产物的纯度达 90.0% 以上。质谱分析结果表明,产物的相对分子质量为 222,采用 APCI 源、正离子撞击后,质荷比为 223,说明合成产物是目标产物 TM。

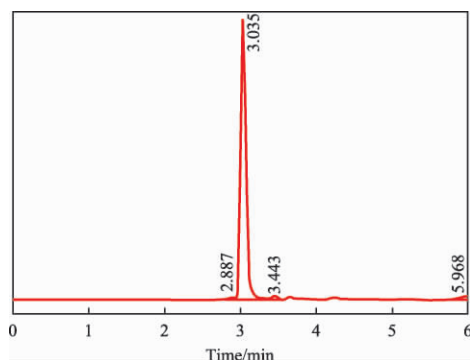


图 2 合成产物的液相色谱图

Fig. 2 HPLC chromatogram of the synthesized product.

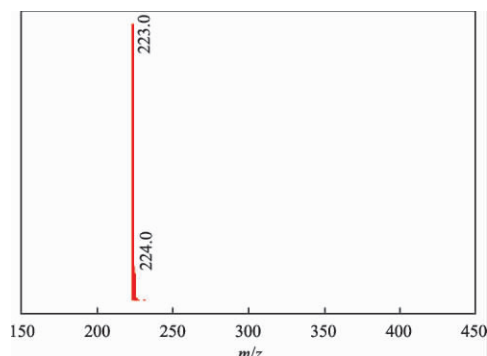


图 3 合成产物的质谱图

Fig. 3 MS spectrum of the synthesized product.

2.3 TM 的热稳定性

TM 的 TG 曲线见图 4。由图 4 可看出, TM 的热分解温度为 232 °C, 具有较好的热稳定性。

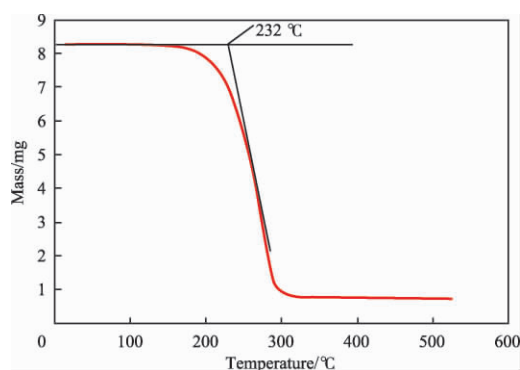


图 4 TM 的 TG 曲线

Fig. 4 TG curve of TM.

2.4 TM 的腐蚀性

TM 的铜片腐蚀实验结果见表 2。由表 2 可看出, 基础油中加入 TM 后铜片腐蚀评级比不加 TM 时的腐蚀评级要好, 说明 TM 具有较好的抗腐蚀性能。

2.5 TM 的摩擦学性能

磨斑直径与基础油中 TM 添加量的关系见图 5。由图 5 可看出, 随 TM 添加量的增加, 磨斑直径

逐渐减小, 当添加量达 0.6% 时, 磨斑直径降至最小, 随后又有所增大。这是由于 TM 中的硫吸附在金属表面形成较好的吸附保护膜, 因而磨斑直径有所减小, 但当 TM 添加量较大时, 造成腐蚀磨损加剧, 又使磨斑直径增大。

表 2 TM 的铜片腐蚀实验结果

Table 2 Result of copper strip corrosion test of TM

Sample	Apparent of copper strip after experiment	Corrosion rating
Base stock	Light purple	2b
Base stock + TM	Deep orange	1b

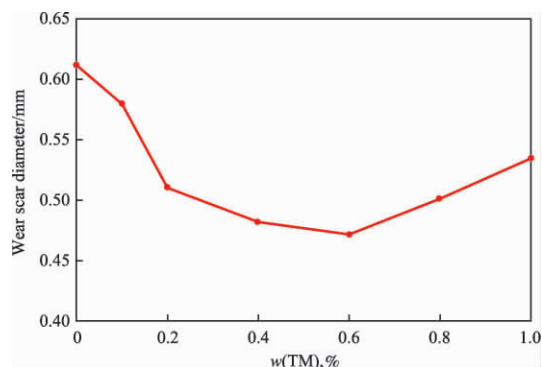


图 5 磨斑直径与基础油中 TM 添加量的关系

Fig. 5 Relationship of wear scar diameter with TM concentration in base stock.

Test conditions: 300 N 30 min.

摩擦系数与基础油中 TM 添加量的关系见图 6。由图 6 可见, 随 TM 添加量的增加, 摩擦系数呈下降趋势, 在 TM 添加量为 0.6% 时, 摩擦系数降至最低, 且随后保持平稳。由上述实验结果可看出, 当 TM 添加量为 0.6% 时, 抗磨减摩效果最佳。

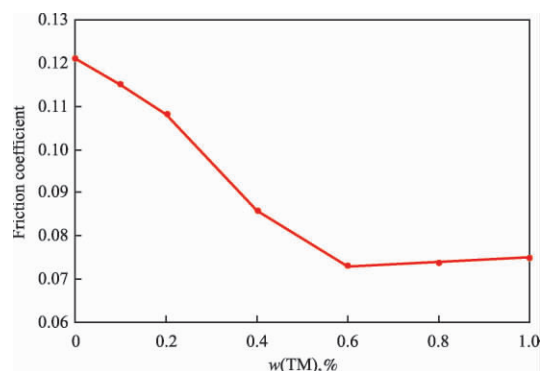


图 6 摩擦系数与基础油中 TM 添加量的关系

Fig. 6 Relationship of friction coefficient with TM concentration in base stock.

Test conditions: 300 N 30 min.

磨斑直径和摩擦系数随载荷的变化见图 7 和图 8。从图 7 可看出, 随载荷的增加, 磨斑直径逐渐增

大;在实验范围内,添加 TM 的基础油(简称加剂油)的磨斑直径均小于不含 TM 的基础油,说明 TM 在较宽的载荷范围内具有良好的抗磨性能。由图 8 可见,在相同载荷下,加剂油的摩擦系数均低于基础油,据此可以推断, TM 与金属表面形成的吸附保护膜起到了减摩作用。由图 8 还可看出,随载荷的增加,加剂油的摩擦系数增幅缓慢,最终趋于平稳。

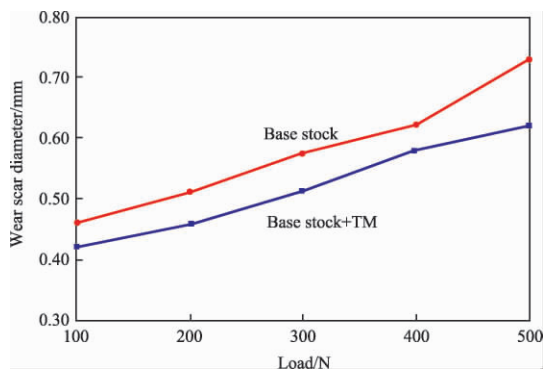


图 7 磨斑直径随载荷的变化

Fig. 7 Variation of wear scar diameter with load.

Test conditions: $w(\text{TM}) = 0.6\%$ 60 min.

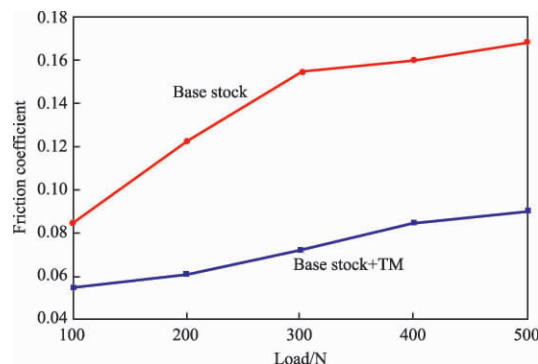


图 8 摩擦系数随载荷的变化

Fig. 8 Variation of friction coefficient with load.

Test conditions: $w(\text{TM}) = 0.6\%$ 60 min.

在基础油及添加 0.6% TM 的加剂油润滑下,钢球表面形貌倒置金相显微镜照片见图 9。从图 9 可看出,在基础油润滑下的钢-钢摩擦副表面有明显的划痕、犁沟较深且较密集;而采用加剂油润滑时,表面擦伤迹象明显减轻,划痕较疏松。说明在基础油中加入 TM 可以改善基础油的抗磨减摩作用。

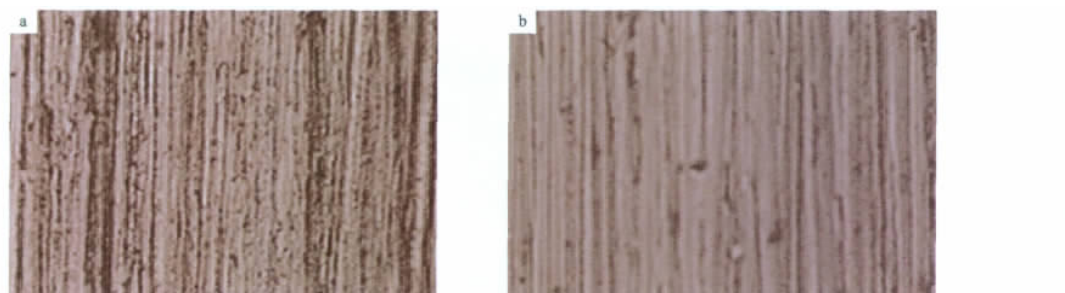


图 9 基础油(a)及添加 0.6% TM 的加剂油(b)润滑下钢球表面形貌倒置金相显微镜照片

Fig. 9 Inverted metallographic microscope photos of worn surface of steel ball lubricated with base stock (a) and base stock-additive ($w(\text{TM}) = 0.6\%$) (b).

Test conditions: 300 N 60 min.

3 结论

(1) 所合成的新型噻二唑衍生物 TM 的纯度大于 90.0%,有良好的热稳定性和抗腐蚀性能,具有作为润滑油添加剂的可行性。

(2) TM 作为基础油的添加剂,在添加量为 0.6% 时,抗磨减摩效果最好;且在较宽的载荷范围(100~500 N)内,添加 0.6% TM 的加剂油的摩擦系数和钢球的磨斑直径较基础油均有较好的改善。

参 考 文 献

- [1] 叶文玉,程铁峰,郭新勇,等. 聚乙二醇-2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑共聚物摩擦性能的研究[J]. 石油化工, 2002, 31(11): 887-889.
- [2] 刘琳,钱建华,张宝砚. 喷气燃料银片腐蚀抑制剂的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 24(6): 376-378.
- [3] Gao Yongjian, Wu Zhishen, Zhang Zhijun, et al. Study on Tribological Properties of 2,5-Dialkoxymethylthio-1,3,4-Thiadiazoles[J]. Wear, 1998, 222(2): 129-134.
- [4] 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, 22(6): 16-19.
- [5] 邵伟清,毛宏伟. 2,4,5-三氨基-6-羟基嘧啶硫酸盐的合成[J]. 中国医药工业杂志, 2002, 33(12): 579.
- [6] Weinhold P, Weinhold D, Gudel S, et al. N-(2-Amino-4,6-Dichloro-Pyrimidin-5-yl) Formamide and Process for Its Production: EP 684236 [P]. 1995-11-29.
- [7] 王忠义,元田耙,元凌峰. 3,6-二芳基-5,6-二氢均三唑[3,4-b][1,3,4]噻二唑的合成及生物活性[J]. 有机化学, 1999, 19(3): 289-293.

- [8] Clerici F, Pocar D, Guido M, et al. Synthesis of 2-Amino-5-Sulfanyl-1,3,4-Thiadiazole Derivatives and Evaluation of Their Antidepressant and Anxiolytic Activity [J]. *J Med Chem*, 2001, 44(6): 931-936.
- [9] Hovsepian T R, Dilanian E R, Engoyan A P, et al. Synthesis of Substituted 1,2,4-Thiazoles and 1,3,4-Thiadiazoles [J]. *Chem Heterocycl Compd*, 2004, 40(9): 1194-1198.
- [10] 任天辉, 薛群基. 含氮杂环化合物及其衍生物用作多功能润滑油添加剂的研究发展现状 [J]. *摩擦学学报*, 1994, 14(4): 370-381.
- [11] 姚俊兵. 润滑油酯抗磨极压添加剂的研究进展 [J]. *润滑油*, 2006, 21(3): 29-35.
- [12] 段天宝, 路培中, 曲黎, 等. 基于 2-辛硫基-5-巯基-1,3,4-噻二唑 Ag(I) 修饰的 Keggin 钼硅酸盐纳米颗粒摩擦学性能 [J]. *应用化学*, 2007, 24(11): 1299-1303.
- [13] 郑伟, 毕莉. 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑的合成方法及应用 [J]. *云南冶金*, 1999, 28(3): 23-26.
- [14] 林可鸿, 付蕾, 刘琳. 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑及其衍生物的合成和抗腐蚀研究 [J]. *辽宁化工*, 2003, 32(12): 518-521.
- [15] 曹泽环, 孙岩, 谈明传, 等. 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑的合成 [J]. *精细石油化工*, 1996, 4(4): 31-33.
- [16] 中国石油化工股份有限公司. 石油和石油产品试验方法国家标准汇编(上) [M]. 北京: 中国标准出版社, 2005: 483-485.

(编辑 王 萍)

• 技术动态 •

河南煤化集团筹建百万吨煤制乙二醇生产基地

河南煤化集团和河南煤化研究院申报的煤制乙二醇产业化技术与开发项目通过河南省科技厅论证,已列入省重大科技专项。在未来几年里,河南煤化集团将以 200 kt/a 煤制乙二醇项目为龙头,在河南省建设 1 Mt/a 的煤制乙二醇生产基地。河南煤化集团与丹化科技公司开展了战略合作,开发出具有自主知识产权的两步法新工艺,为实现乙二醇项目的工业化示范提供了良好的基础。河南煤化集团还与郑州大学合作,利用郑州大学在膜分离和特殊精馏等领域的研究成果,对乙二醇生产中的重组分进行分离研究,使生产中的废物排放大幅减少。

河北宏广研制成功油田专用耐高压管线

一种专门用于油田注水、输油使用的耐高压管线在河北宏广橡塑金属制品有限公司研制成功并投放市场。河北宏广公司在科研院校的协助下,研制开发出新一代油田专用耐高压管线新产品。产品采用内衬层、编织层、保护层制作新工艺,工作压力达到 25 MPa 以上,爆破压力为工作压力的 3 倍,能满足油田注水、注醇、输油的指标要求。该管线结构为注水管保护层以聚乙烯材料为主,注醇管、输油管保护层以聚氨酯材料为主,增强了产品的耐腐蚀性能和耐磨性能。

仪征化纤 100 kt/a 1,4-丁二醇项目开工建设

中国石化仪征化纤公司 100 kt/a 1,4-丁二醇项目开工建设。项目经过总部 5 次论证,在 4 种工艺路线中选择了具有中国石化产业链优势的正丁烷工艺路线,并于 2010 年 3 月 12 日与英国 Davy 公司签订了工艺包技术引进合同。2010 年 2 月 22 日,中国石化总部在仪征化纤公司顺利举行了项目基础设计审查会,为项目顺利开工创造了良好的条件。

扬子石化 30 kt/a 聚乙烯燃气管专用料装置中交

中国石化扬子石油化工有限公司(简称扬子石化) 30 kt/a 聚乙烯燃气管专用料装置建成中交。该公司研发生产的专用料经国际权威检测机构确认获得 PE112 等级认证。

扬子石化结合专用料的结构性能与市场应用情况,完善和提高产品性能。这一项目的建设将有利于企业形成具有自主知识产权的工业化生产专利技术,扩大国产品牌的市场占有率,有利于国产管材专用料品质的提升和品牌形象的树立,缩短我国在高性能、高等级管材料产品方面与发达国家的差距。

茂名石化成功生产出土工膜新产品

中国石化茂名石油化工公司在高密度聚乙烯装置上成功试生产出 200 t 合格的土工膜新产品 TR400M。土工膜新产品 TR400M 具有密度小、熔体流动指数偏低的特点。技术人员克服反应垢化、下游过滤器极易堵塞、乙烯浓度难以控制等困难,成功试生产出 TR400M 土工膜新产品。新产品具有优良的防渗透性及防环境应力裂变性能,是良好的防渗、防腐、防漏、防潮工程材料,市场前景较好。

上海石化开发高附加值聚烯烃新品

中国石化上海石油化工股份有限公司塑料部延续 2010 年新品开发的迅猛势头,2011 年 1 至 4 月,在生产 310 kt 聚烯烃产品中,高附加值产品达到 274 kt,占总产量的八成以上,取得良好的经济效益。该部 2011 年开发的 PE100 等级双峰聚乙烯管道专用料,成为国内首家可应用于承压燃气管道的制造原料。他们与中国石化北京化工研究院联合开发的丙丁共聚产品 M850B,具有高透明性、低析出性的优异特点,打破了食品行业高标准包装材料原材料被国外一统的局面,推动了国内食品行业包装材料的升级换代。

中国石化石油化工有限公司研发出高刚耐热聚丙烯专用料

中国石化石油化工有限公司研发的高刚耐热聚丙烯制备技术在锦西石化公司 150 kt/a 聚丙烯工艺装置上进行了工业化应用,成功生产出了 300 t 高刚耐热聚丙烯注塑专用料,整体性能良好,可以替代进口料。高刚耐热聚丙烯专用料是一种高结晶性能聚合物,具有负载条件下耐热温度高、光泽度好、弯曲模量和硬度高等特点,广泛用于小家电外壳。