

# 有机硼酸酯的应用及制备

成本诚 吴海鹰 (中南工业大学 长沙 410083)

**摘要** 介绍了有机硼酸酯作为润滑油添加剂、防腐剂、聚合物添加剂、橡胶金属粘合促进剂原料,还原剂原料及刹车液原料等在工业上的广泛用途,并介绍了三氯化硼与醇、硼酸与醇、硼酐与醇、硼砂与醇反应及酯交换等5种制备方法。

**关键词** 硼酸酯 应用 制备

**分类号** TQ 263

## The Application and Preparation of Boric Acid Esters

*Chen Bencheng Wu Haiying*

(Central South University of Technology, Changsha 410083)

**Abstract** The boric acid esters, as the lubricant addition agent, corrosion remover, polymer additive, rubber-metal bind accelerating agent, raw materials of reductant and brake fluid, can be applied widely in industry. Five preparation methods of them, such as exchange reactions of boric trichloride, boric acid, diborate and boric oxide separately with alcohol, esters are introduced.

**Key words** boric acid ester application preparation

### 1 前言

有机硼酸酯可看作是正硼酸  $B(OH)_3$  中的氢被有机基团取代后的衍生物,此外还有偏硼酸酯  $(ROBO)_3$ 。早期硼酸酯是作为增塑剂和焊接助熔剂报道的。到本世纪后期硼酸酯的应用在美、德、日等国得到了迅速发展,例如美国在1976年仅用于制备高能燃料的硼酸三甲酯年产量就达5500t。硼酸酯是合成含硼化合物的一种主要原料,这是它的重要用途之一。此外它还用作润滑油的减摩抗摩添加剂、橡胶-金属粘合促进剂、聚合物中的稳定剂等。硼酸酯产品也很难买到,我们所需的

一些硼酸酯也只好自己合成。现将硼酸酯一类有发展前途的精细化工产品的应用与制备作一扼要综述。

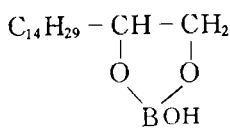
### 2 有机硼酸酯的重要应用

#### 2.1 润滑油的减摩抗摩添加剂

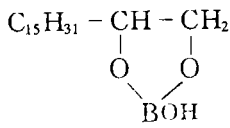
我国各种机械装备由于磨擦磨损所造成的经济损失多达数十亿元<sup>[1]</sup>。为此,必须采取有效措施减少机械零件的磨擦磨损和采用节能润滑技术。解决这些问题的主要内容之一是选用合适的润滑油添加剂。有机硼酸酯早期是作为抗氧化剂添加到润滑油中的。进入60年代,人们又对有机硼酸酯做润滑油减

摩抗摩添加剂进行了研究。结果表明,几乎所有的有机硼酸酯以0.5%~4.0%质量的添加量添加到基础油中,都能使摩擦降低5%~50%。近十多年来,国内外已经合成了大量的硼酸酯减摩抗摩剂。

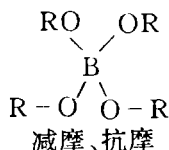
现举例说明一些在分子中仅含C、H和O的硼酸酯及其有关性能:



减摩、抗氧化



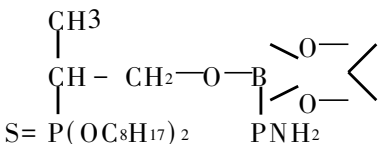
减摩、抗腐蚀



减摩、抗摩

在同样条件下这些硼酸酯的分子链越短,碳与硼的原了个数之比越小,摩擦磨损越高。因此,硼酸酯的烃基长一些为好。

一般认为S、P是润滑油添加剂中的活性元素,在一定条件下都能与金属表面反应分别生成金属硫化物、磷化物而起抗磨和抗极压作用<sup>[1]</sup>。近十多年来,人们合成了一系列含S和P的硼酸酯润滑油添加剂,其抗摩性和摩擦改进性均得以变好,如在分子中引入了S、P、N以后,其减摩性能更好。现举例说明如下:

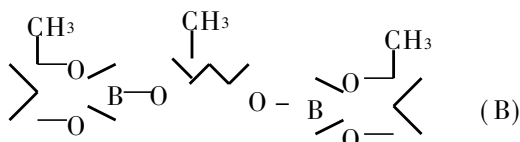
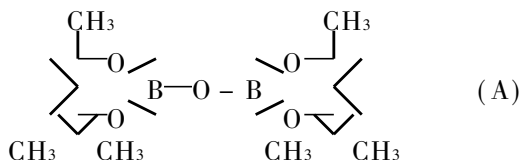


这是一类集防锈、润滑、抗氧化为一体的多功能通用化润滑油添加剂。国内近年合成一种新型合硼、氮、硫、磷型多功能防锈添加剂,代号为NPBS<sup>[1]</sup>,使用添加量为4%~6%,其防锈性能大大优于某些外国油样,用其还可解决一般硫、磷润滑添加剂对紫铜具有腐蚀性并引起变色这一棘手问题。NPBS油表现出很好的耐磨性和抗极压性,

在这方面也优于某些外国油样。因此,硼酸酯分子中引入N、P、S等元素后成为多功能通用化的润滑油添加剂,这应是润滑油添加剂今后开发的一个重要方向。世界年耗润滑油约3800万吨,我国为170万吨。由此推算,这种硼酸酯的市场是很宽广的。

## 2.2 防腐剂

大多数硼酸酯具有温和的防腐性能,在较高浓度下能杀死一些微生物。美国硼化学公司已研制出一种产品,以少量添加到含有害细菌的燃料体系中可以阻止碳氢化合物因细菌繁殖而产生的浮渣。这一产品主要是(A)和(B)两种硼酸酯组成的混合物。



该产品已广泛用作喷气机燃料、加热油和各种内燃机汽油的添加剂。在美国,该类防腐剂自80年代以来每年销售量超过100t,而且呈上升趋势。

日本kokai公司报道<sup>[1]</sup>一种硼酸与二元醇的酯具有防腐性和表面活性,可作聚乙烯树脂的防腐剂。例如1mol硼酸、1mol1,2-癸二醇与1mol甘油混和,在氮气保护下,在160~180℃下加热反应6h所得微黄浆糊状的硼酸二醇酯就具有这种防腐作用。

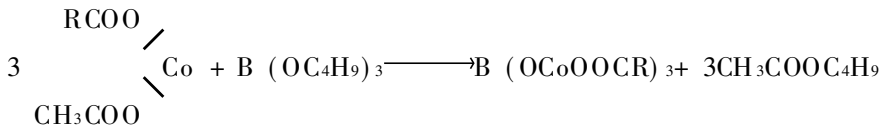
## 2.3 聚合物添加剂

有关研究表明,硼酸酯最有前景的商业应是用作聚合物添加剂<sup>[1]</sup>。如硼酸三辛酯作聚氯乙烯的氧化稳定剂,硼酸三环己基酯作橡胶的热稳定剂等。

许多硼酸酯还具有良好的阻燃性能,如据报道,溴代烷基硼酸酯对聚氨酯泡沫塑料、聚烯烃的阻燃具有良好的效果。氨基乙醇硼

酸酯作为棉花阻燃剂已获得专利, 硼酸甘油酯常作为消烟剂添加到聚合体系中。

2. 4 制备有关硼化合物的主要原料



硼酰化钴用作钢丝子午线胎引进技术的配套原材料, 同时也作为运输带和耐高强度胶管等橡胶制品的添加剂。硼酰化钴作为橡胶-金属粘合促进剂代表钴盐粘合剂的新水平。而合成该产品的主要原料之一就是硼酸酯。一吨硼酰化钴约需300kg 硼酸三丁酯, 我国某厂生产硼酰化钴500t/a, 需用硼酸三丁酯150t/a。

硼酸酯具有抗腐性能, 如一种硼酸甘油酯类型的化合物<sup>6)</sup>, 能使进入橡胶中的钢丝帘线表面具有抗腐性能的有机硼保护层, 同时还能提高钢丝的抗磨与抗疲劳性能等。

国家公安部和中国汽车工业总公司正式提出, 从1992年下半年开始, 新制造出厂的汽车必须配套子午线轮胎。随着子午线胎将成为市场主角, 它对粘合促进剂原料硼酸酯的需求也将迅速增长。目前我国所需橡胶-金属粘合促进剂仍需部分进口。

2. 4. 2 制备优良还原剂硼氢化钠

如硼酸三甲酯用作制备 NaBH<sub>4</sub>  
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B} + 4\text{NaH} \longrightarrow \text{NaBH}_4 + 3\text{NaOCH}_3$   
 该法同下面方法比较, 污染较少, 因为BF<sub>3</sub>遇潮湿空气冒烟。



2. 5 其它

Ozawa, Kohei 等<sup>7)</sup>在专利中介绍由20% ~ 60% 硼酸乙二醇酯和40% ~ 80% 硼酸亚烷基二醇酯所组成的流体是一种优良刹车液。

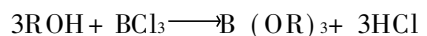
另据报导, 目前火箭高能燃料是以低级硼酸酯为原料而合成的一种化合物。

2. 4. 1 制备橡胶金属粘合促进剂硼酰化钴  
 例如硼酸三丁酯与有机酸钴盐反应制得硼酰化钴, 反应式如下:

3 硼酸酯的制备

3. 1 三氯化硼与醇(或酚)的反应

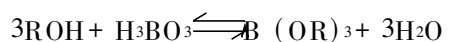
最早用这个方法制得了硼酸甲酯、乙酯和戊酯, 反应按下式进行:



用高真空仪器, 在-80 下, 以ROH ·· BCl<sub>3</sub> = 3:1的摩尔比进行反应可定量地得到硼酸甲酯和乙酯。后来又用此法制得其他酯, 产率也几乎是定量的。尽管如此, 由于三氯化硼比较难得, 所以这个方法已为3. 2法代替。

3. 2 硼酸与醇(或酚)直接反应

该法反应式如下:



反应时可以加入苯、甲苯或四氯化碳, 生成像醇-水-苯那样的三元共沸物以去水。这样可制备较难得的硼酸芳基酯和硼酸叔烷基酯。用这个方法, 原料方便易得, 操作简单, 产率一般很高(80% ~ 95%)。该法是制备正硼酸酯最好的方法。

正硼酸三正丁酯的制备: 在一个带有分水器的1000ml 园底瓶中, 加入93g (1. 5mol) 的硼酸和444g (6mol) 的正丁醇, 将混合物置于砂浴或空气浴上回流, 直到不再有水分出为止(一般约需4 ~ 5h)。将反应物用25cm 的分馏柱分馏, 收集沸点230 ~ 235 的产品, 产率95. 6%。

3. 3 由硼酐与醇(或酚)直接反应

该法反应式如下:



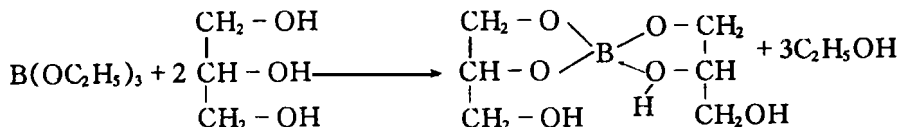
此法对设备要求高, 例如用这个方法可制备硼酸三乙酯, 率产只有30%, 其原因是该反应除了生成硼酸酯外还生成偏硼酸酯。

### 3. 4 硼砂与醇 (或酚) 的反应



用这种方法制备硼酸三甲酯时, 产品与甲醇生成共沸混合物, 难于分离。可加入氯化钙以除醇, 也可以加入氯化锌、氯化锂、浓硫酸或者二硫化碳除醇。由于硼砂较硼酸易得, 价廉, 故此法比较经济。

### 3. 5 酯交换反应



该步产率达98%, 产品是一种无色透明液体。

硼酸叔烷基酯难于制备, 但利用硼酸三甲酯与叔醇进行酯交换反应, 则可顺利进行。

## 4 其它有关问题

### 4. 1 市场价格

硼酸与一元醇或二元醇生成的各种硼酸酯, 其价格为2. 2~6. 6美元/kg (1985年)。我国某厂硼酸三丁酯的价格约为5. 6万元/t (1995年)。硼酸及相应的醇价格并不太贵, 因此开发精细化工产品硼酸酯将有良好的经济效益。

### 4. 2 产品的贮存

由于硼酸酯对潮湿空气非常敏感, 极易水解, 应贴上腐蚀试剂标签并注意密封保存。硼酸酯水解后的产物是硼酸和相应的醇, 但不同酯其水解速度不一样。这主要取决于酯基的结构, 脂肪醇形成的硼酸酯, 水解速度主要取决于空间因素。

硼砂与醇起反应可制得硼酸酯, 反应在盐酸存在下进行。后来改用硫酸代替盐酸, 从而所得硼酸三甲酯的产率提高到92%<sup>[8]</sup>。

用这个方法可以从容易得到的硼酸酯来制取其它不易制备的硼酸酯, 其反应式如下:



例如具有抗腐性能的硼酸甘油酯是通过该法制得的<sup>[9]</sup>。

如硼酸正烷基酯的水解速度随烷基的增大而减慢, 即甲基~乙基~丙基~丁基~戊基~己基~辛基。一般说来, 硼酸酯的水解速度, 随烷基结构的不同, 按照下列顺序减小即伯>仲>叔。

另外低级酯 (碳原子个数 4), 由于闪点低易燃烧, 因此应贴上易燃标签。

## 参 考 文 献

- 1 周春江, 金元生等·摩擦学学报, 1992, (1): 73
- 2 易伦, 成本诚等·润滑与密封, 1994, (4): 6
- 3 韩锦, 李少正等·润滑与密封, 1992, (4): 9
- 4 Wada Hiroaki, Kuroda Kazuyuk·Japan Pat 1976 75 (15): 829
- 5 Kirk-orthmer·ERncyclopedia of chemical fechnology, 1995, (4): 118
- 6 Kadoguchi, Teiichiro·Jpn. pat. 1989 01, 203, 435
- 7 Ozawa, Kohei·Ger. offen, 1988, 3, 009, 243
- 8 H·L·Schlesinger·J. Am. chem. soc, 1953, 75: 231
- 9 张智宏·精细化工, 1993, (5): 9

收稿日期: 1996年8月31日