

## 合成润滑油的研究现状及发展趋势

刘维民\*, 许俊<sup>1,2</sup>, 冯大鹏<sup>1</sup>, 王晓波<sup>1</sup>

(1. 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, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院大学, 北京 100039)

**摘要:** 润滑油作为机械运行不可缺少的材料, 对维持机构的运行及提高机械寿命起到非常关键的作用. 随着现代工业的不断进步, 对机构运行寿命的要求越来越高, 同时运行环境也越来越苛刻, 这些均要求所采用的润滑油具有更为优异的综合性能. 前期所采用的矿物基润滑油在耐温性、润滑性、抗氧化性、黏温性能等方面已经很难满足使用要求, 因此需要采用合成润滑油. 由于合成油采用人工合成的方式, 其综合性能远高于普通矿物油, 但目前合成油种类较多, 不同种类的润滑油具有不同的性能及使用要求, 因此本文介绍了常见的几种合成润滑油的国内外现状, 并对合成润滑油的未来发展趋势进行了讨论和展望.

**关键词:** 合成油; 合成烃; 酯类油; 全氟聚醚; 聚硅氧烷; 研究现状与展望

**中图分类号:** O623.627; TH117.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1004-0595(2013)01-0091-14

## The Research Status and Prospect of Synthetic Lubricating Oils

LIU Wei-min<sup>1\*</sup>, XU Jun<sup>1,2</sup>, FENG Da-peng<sup>1</sup>, WANG Xiao-bo<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics,

Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract:** With the development of science and technology, lubricants with long service life, good degradability, high thermo-stability and ultra-low temperature properties are required in order to meet the demand for harsh working conditions. Meanwhile, the lubricants should have good comprehensive properties which mineral oils can not be possessed. Thus, the synthetic oils play more and more important role in modern industries. The properties, compositions and molecular structures of synthetic oils can be devised according to the requirements. Compared with mineral oils, the synthetic oils have good viscosity-temperature behaviour, good antioxidation, high thermo stability, good radio-resistance and good lubricating properties. In this paper, the preparation method and the properties of some synthetic oils were introduced. Furthermore, the research status and prospect of synthetic oils were also discussed.

**Key words:** synthetic oils, synthetic hydrocarbon, ester oils, perfluoroalkylpolyethers, silicone oils, research status and prospect

随着现代工业的快速发展以及环境问题的日益突出, 对润滑剂的使用性能、运行可靠性与使用寿命、可生物降解性、低或无毒害性等方面的要求越来越高, 传统的矿物基润滑油已经很难满足这些苛刻

的要求. 此外, 由于矿物基润滑油的不可再生性和较低的生物降解性致使其面临资源枯竭与环境污染的双重压力. 合成润滑油可按人们的需求进行分子组成结构及性能和功能设计, 从而满足不同环境工况

Received 12 November 2012, revised 25 November 2012, accepted 10 December 2012, available online 28 January 2013.

\* Corresponding author. E-mail: wmliu@licp.cas.cn, Tel: +86-931-4968166.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2013CB632301).

国家重点基础研究发展规划项目(973)(2013CB632301).

的使用需求.与矿物基润滑油相比,合成润滑油通常具有良好的低温与黏温性能,较低的挥发损失,更高的热稳定性,以及抗燃、耐辐射、优良的润滑抗磨损等优点.本文中介绍几种不同种类的常用合成润滑油在国内外研究现状,并对合成润滑油的未来发展趋势进行了讨论和展望.

## 1 合成烃基润滑油

合成烃基润滑油具有比矿物润滑油更加优异的性能,主要包括聚 $\alpha$ -烯烃(PAO合成油)和烷基化芳烃等.

### 1.1 PAO合成油

#### 1.1.1 PAO合成油的发展简况

合成润滑剂研究是从合成烃开始的.1931年美国<sup>[1]</sup>人 Sullivan 等合成了 PAO 合成油.几乎在同一时期,德国人 Zorn 也发现了与 Sullivan 相同的制备合成烃的方法.从 1939 年开始,德国即利用石蜡裂解所得到的 $\alpha$ -烯烃生产 PAO 合成油,试图以此解决其润滑剂的短缺问题<sup>[1]</sup>.此后,由于 PAO 合成油与矿物油相比具有优异的综合性能,针对 PAO 的研究越来越多.1951 年,海湾石油公司(Gulf Oil Co)首次

制备了一种线性 $\alpha$ -烯烃合成润滑油.1960 年,美孚石油公司则首次提出了用自由基引发剂作为 $\alpha$ -烯烃低聚催化剂的技术.1961 年,壳牌公司公布了用乙基三氯化二铝/四氯化钛复合催化剂制备 PAO 的方法.但由于所制备的 PAO 润滑油成本过高,早期主要应用于军事工业,直到 20 世纪 80 年代后期,随着市场需求的显著增长及民用技术的进步,PAO 润滑油才开始获得规模化应用.目前,能够生产 PAO 的公司很多,但仅有美孚石油公司能够生产全黏度系列的 PAO 产品.

目前在制备方法上,国外各公司主要通过乙烯齐聚法制得 $\alpha$ -癸烯,再经催化齐聚和加氢饱和制得具有不同理化性能的 PAO 基础油<sup>[1]</sup>.由于 $\alpha$ -癸烯的纯度高,催化活性及选择性高,工艺条件易于严格控制,因此其产品性能优于使用蜡裂解、分馏再聚合法所制得的 PAO 产品,主要表现为黏度指数高、低温性能好<sup>[2]</sup>及热氧化安定性好等方面<sup>[3]</sup>.表 1 为具有相同黏度的 PAO 与 III 类矿物基础油的性质对比<sup>[3]</sup>.可以看出,与矿物油相比,PAO 具有倾点低、低温流动性和氧化安定性好的优点.在实际生产中,可以通过调控分子链的分子量分布制得具有不同黏

表 1 PAOs 与相同黏度 III 类矿物基础油的性质对比<sup>[3]</sup>  
Table 1 Comparison of PAOs and class III mineral base oils<sup>[3]</sup>

Specification	4 mm <sup>2</sup> /s		6 mm <sup>2</sup> /s		8 mm <sup>2</sup> /s	
	PAO4	Mineral oil	PAO6	Mineral oil	PAO8	Mineral oil
100 °C viscosity/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	4.61	4.62	5.92	6.00	7.86	7.76
Viscosity index	131	129	139	133	138	129
Pour point/°C	< -66	-24	-54	-21	-48	-21
Dynamic viscosity/(mPa·s)						
-30 °C	1 000	1 700	2 260	4 000	4 800	8 760
-40 °C	3 400	151 000	6 500	freezen	16 200	freezen

度和蒸气压的 PAO 产品<sup>[4]</sup>,以满足不同的使用需求.此外,PAO 合成油还具有良好的润滑性能并与添加剂具有较好的相容性<sup>[5]</sup>.

与世界先进水平相比,我国在 PAO 合成油研究方面存在一定差距,主要表现在以下几个方面:① 催化剂的选择上,国外目前多采用金属茂、三氯化硼、齐格勒-纳塔等催化剂用于制备不同性能的 PAO 产品,该方法具有均相反应的特点,产物分子量均一性好、性能稳定;而国内目前还多采用三氯化铝作为催化剂,采用三氯化铝作为催化剂尽管效率较高,但由于是多相反应,因此必然造成产品分子量分布均一性差等问题,同时,也会造成产品后处理对环境的污染问题.② 产品原料上,目前国外制造商

普遍采用的原料多为 $\alpha$ -癸烯等高纯度烯烃,采用该原料所制备的产品具有黏温特性好、抗氧化能力强等特点,而国内目前仍然采用蜡裂解和 C<sub>4</sub> 分离法生产 $\alpha$ -烯烃为原料<sup>[6]</sup>,该原料 $\alpha$ -烯烃种类多、纯度低,由此造成了所制备的产品综合性能远低于国外同类产品,比如,国产产品的黏度指数仅为 90~95,而一般国外产品的黏度指数均可达 130 以上<sup>[7]</sup>.③ 制备工艺条件上,由于国外在制备 PAO 过程中能够严格控制反应条件,特别是加氢的工艺条件,因此得到的产品抗氧化性能明显优于国内产品,与此同时,由于国内仍然采用上世纪 80 年代两段加氢的工艺,加之加氢催化剂不够理想,造成产品色号大,抗氧化能力差等缺点.④ 此外,2005 年,随着天然

气的大量应用,壳牌石油已经获得了利用天然气制备润滑油(GTL)的工业化技术,并在卡塔尔建立了年产 150 万吨的生产线,但具体制备方法及产品性能的报道还不多见,相比之下,我国在此方面仍然缺少相应的研究及制备技术。

### 1.1.2 PAO 合成油的主要应用

PAO 合成油较矿物润滑油综合性能优异,被广泛应用于航空、航天和军事等多种高技术领域。在制备过程中能够通过控制相对分子质量获得具有不同性能的 PAO 基础油,满足苛刻工况条件的需求。因此,尽管 PAO 合成油较矿物油价格昂贵,其在市场中仍占有重要地位。

PAO 合成油最早被应用于军事领域。20 世纪 60 年代末,美国国防部开始使用 PAO 作为基础油制备耐燃型航空液压油<sup>[8]</sup>(MIL-H-83282),其闪点、燃点或自动着火点都明显高于石油基液压油,至今 MIL-H-83282 仍为一种重要的军用润滑油<sup>[1]</sup>。精密的航天设备系统对润滑油提出更为苛刻的性能要求,其中,要求 PAO 具有优异的低挥发特性,进而使其在空间机构中获得超长的使用寿命,多年来,这一直是空间运动装备中的重大挑战之一<sup>[9]</sup>。合成烃基润滑油可以显著提高润滑设备的寿命并减少损失<sup>[10]</sup>。Michael 等<sup>[11]</sup>研究了基于 PAO 的 3001A 和 3001 的航空润滑油,分别用螺旋轨道测试仪和真空四球摩擦试验机测试了其摩擦学性能,结果表明在高真空环境下呈现出优异的润滑性能。最新的研究结果表明加入添加剂的 PAO 润滑油脂可用于超长寿命的精密轴承润滑<sup>[12]</sup>。

除军事航天领域外,PAO 合成润滑油也广泛用于汽车发动机、汽车自动传动液(ATF)、汽车齿轮油等汽车行业,呈现出优异综合性能,是满足汽车运动系统的理想润滑产品。另外,PAO 合成油在工业齿轮油、循环油、压缩机油、液压油、润滑脂基础油、导热油、减震油、化妆品及人工防护油等领域也获得了一定的发展与应用。

随着市场对 PAO 合成油需求量的增长,国内一些主要的 PAO 合成油生产公司积极对 PAO 合成油装置进行改扩建和升级工作,但是生产超高黏度(如 PAO1000)和高黏度指数的 PAO(VI 大于 200)还基本为空白,目前还主要依赖国外进口,且生产所需的高纯度  $\alpha$ -烯烃原料也基本依赖进口。

## 1.2 烷基化芳烃

### 1.2.1 烷基化芳烃的研究进展

烷基化芳烃主要包括烷基苯、烷基萘及烷基化

环戊烷等。最早的烷基化环戊烷出现在 1991 年, Pennzoil 公司公布了一种新的高性能合成碳氢润滑剂,它是乙烯工业的副产品环戊二烯为起始原料,经过与高级醇进行脱水反应,此后经过加氢饱和和制备而成。该类润滑油具有良好的低温流动性,优良的热及氧化安定性,与添加剂感受性好,较好的润滑性和密封相容性等优点,因此其在润滑油中的地位也越来越重要。

烷基化芳烃则主要是通过苯和萘与卤代烷、烯烃或烯炔齐聚物的 Friedel-Crafts 烷基化反应制备,其典型结构如图 1 所示,烷基化的反应机理如图 2 所示<sup>[18]</sup>。由于石油衍生基础油的短缺推动了烷

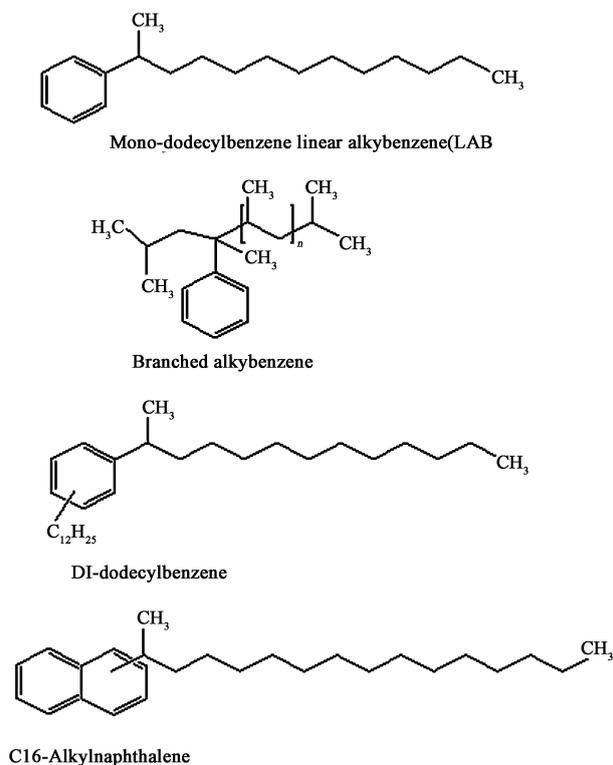


Fig. 1 Typical structures in manufactured alkylated aromatics

图 1 烷基化芳烃的典型结构

基化芳烃的早期开发,经过多年的发展,科研人员逐渐认识了这些官能化液体化合物的优越性,对烷基化芳烃的开发与应用也引起了人们更大的关注。与此同时,用作芳香化合物烷基化的催化剂的研究也得到了长足发展。早在 19 世纪 60 年代早期,主要用于烷基化的催化剂为质子酸(如 HF、 $H_2SO_4$ 、负载  $SiO_2$  的磷酸)和路易斯酸(如  $BF_3$ 、 $AlCl_3$ )<sup>[13-15]</sup>,这些含卤素的催化剂一般具有腐蚀性,不能重复使用,并在反应中产生单烷基化、多烷基化和同分异构体

的产品,反应性能难以控制且不易分离.为克服这些缺陷,1980s在烷基化技术中开始使用了分子筛催化剂,如ZSM-5,这类催化剂没有腐蚀性,具有可再生性、重复使用性、选择性强等优点,可以有效控制反应的进程.此后,在1990s,人们发现并使用了具有更高选择性的分子筛催化剂,如USY、MCM-22<sup>[16]</sup>等.最近,化学家又开发了基于氯钨酸的新一代烷基化催化剂<sup>[17]</sup>,该催化剂具有更高的选择性和活性,最终产品的产率可达到90%以上.

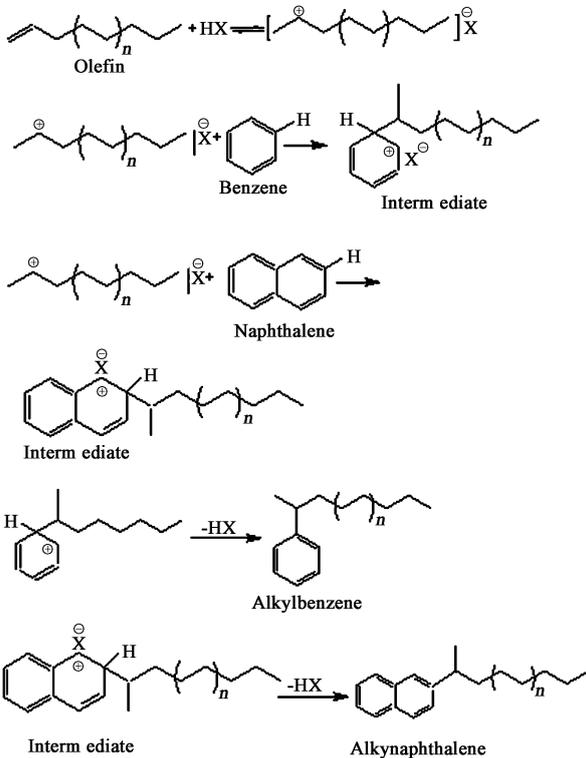


Fig. 2 Syntheses of alkylated aromatics

图2 烷基化芳烃的合成

烷基化芳烃的结构对其性能具有显著的影响.例如,烷基萘中富有电子的萘环能够捕捉烃氧化所生成的羟基或过氧基团,防止润滑剂的进一步氧化降解<sup>[19]</sup>.美国专利中曾报道可以通过设计分子结构来改进润滑油的热氧化安定性,如改变烷基取代物分子链的长度能够获得较为满意的抗氧化特性<sup>[20]</sup>.国内也开展了这方面的研究,例如改变分子链结构可以使多烷基环戊烷(MAC)的黏度指数(VI)随分子结构发生规律性的变化(图3)<sup>[21]</sup>.可以看出黏度指数与烷基的结构密切相关,特别是与每个取代基的平均链长度的关系最为密切.当平均分子量不变时,平均分子链长度越长,黏度指数越大;当平均链长度不变时,黏度指数随平均分子量的增加而降低,但平均

分子量增加到临界值后,黏度指数则趋向恒定.

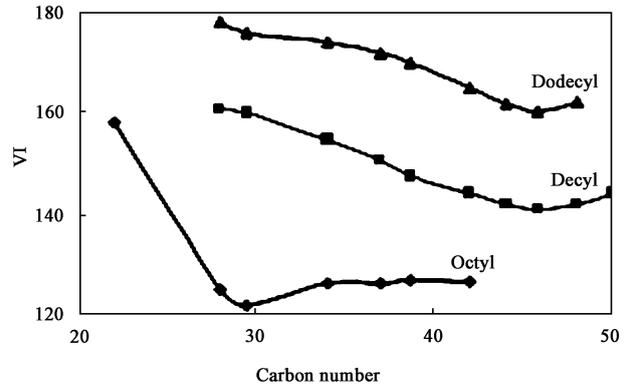


Fig. 3 Effect of alkyl group and average carbon number weight on the VI of MAC

图3 MAC的平均碳原子个数与VI的关系

### 1.2.2 烷基化芳烃的主要应用

二烷基苯由于价格较低、不含硫元素且热稳定性高等优势,广泛用于工业和金属加工液,同时在滚动轴承中也得到了广泛的应用<sup>[22]</sup>.虽然合成烷基苯综合性能较PAO差,但其优异的添加剂相容性、低的倾点、良好的抗氧化性能及高的热稳定性能使其在高低温环境中具有更大的优势.

烷基萘以其优越的热及氧化安定性用于回转式空气压缩机中<sup>[23]</sup>,延长了换油周期,减少了维护工作,增加了运行可靠性.烷基化芳烃与PAO的调和油能够提高与极性添加剂的相容性,可用于研制液压油、压缩机油和高温齿轮或轴承润滑油等.

多烷基化环戊烷以其优异的低温特性、低挥发性目前主要应用于航空航天等领域,起到了延长设备使用寿命,增加可靠性的作用.

此外,对于含杂原子的烷基化芳烃在专利中报道有许多特殊的用途,但很少有实际应用的信息<sup>[1]</sup>.

### 1.3 酯类合成油

#### 1.3.1 酯类润滑油简况

酯类合成油是由有机酸与有机醇在催化剂作用下通过酯化反应脱水而获得的由酯基官能团组成的有机化合物<sup>[24]</sup>.根据反应产物的酯基数目和位置,可分为双酯(一般是以二元酸与一元醇或二元醇与一元酸反应的产物)、多元醇酯(由甘油、季戊四醇、三羟甲基丙烷等多元醇与不同羧酸反应的产物)、芳香羧酸酯(由芳香族羧酸与直链或支链伯醇反应的产物,如邻苯二甲酸酯、偏苯三酸酯和均苯四酸酯)和复酯(由二元羧酸和二元醇酯化成长链分子,

端基再用一元酸或一元醇酯化而得到的高黏度产物)。酯类合成油因其特殊的分子结构特点而具有优异的高低温性能、黏温性能、热氧化安定性、润滑性、低挥发性等优点,从而在众多领域得到了广泛应用;同时,酯类油还具有优良的生物降解性、低毒及原材料可再生性等优势,可以更好地满足当前工业发展对于新型润滑材料的要求,是目前最具研究价值和前景的合成润滑油之一。

### 1.3.2 酯类合成润滑油的研究进展

1937年,德国法本工业公司(I G Farbenindustrie)的Herman Zorn博士试图合成一种润滑剂,希望其既具有天然油(如蓖麻油)的润滑性,又可避免发动机在低温下形成胶冻和在高温下生成胶状物或漆膜。1937~1944年,Zorn合成并研究了3500种酯,阐述了天然油脂氧化安定性较差的原因在于酯分子中甘油部分的第二羟基易于氧化。1938年,采用伯醇特别是三羟甲基乙烷,酯化得到的酯基化合物兼有良好的润滑性能和高的热稳定性。同时研究还发现二元脂肪酸与长链一元醇反应得到的双酯作为润滑剂使用时具有良好的性能。Zorn博士的研究为酯类润滑油的发展奠定了良好的基础。1939年,第一台燃气涡轮发动机在德国研制成功。随后,酯类润滑油就一直伴随着航空发动机性能的不断提高而发展。1941年至1942年在斯大林格勒战役中,由于矿物油的低温性能差,使德军的战车、飞机在寒冷的冬天无法启动,导致惨痛损失,从而加速了德国对合成酯类润滑剂的研究与开发工作,并首先在国际上建立了酯类润滑油的生产线<sup>[24]</sup>。随后,德国研究者在20世纪40年代系统开展了合成酯作为润滑剂的研究工作,研制发展了多种酯类润滑剂。1951年,美国发展出符合MIL-L-7808规格的低黏度双酯型航空发动机油(I型合成润滑油)并在军用和民用喷气式飞机上得到了广泛的应用。随着现代工业技术的高速发展,双酯类润滑油已经难以满足日益苛刻的工况条件,例如1956年,美国空军提出了MIL-L-9236A规格,该规格要求在260℃下进行氧化-腐蚀试验,204℃下进行100h的轴承试验,然而第一代双酯型(I型)润滑油无法满足该要求,使酯类油的研制工作迅速向性能优异的新戊基多元醇酯的方向发展。1963年,美国海军提出使用温度为-40~200℃的MIL-L-23699规格。之后,以新戊基多元醇酯为基础油的中黏度合成航空润滑油(II型合成润滑油)就广泛地被应用到海军飞机和民航飞机上,合成酯类油的生

产规模得到迅速发展。随后,美军对I型和II型两个航空发动机油规格不断进行升级,进一步提高其热稳定性、氧化安定性、润滑抗磨损性能等关键指标,最新航空发动机油规格为1997年升级的使用温域为-54~177℃的MIL-PRF-7808L和-40~220℃的MIL-L-23699F。随着航空燃气发动机功率和运行温度的不断提高,对燃气涡轮发动机油的热稳定性要求进一步提高,目前最新的发展是研究一种可满足ATF(美国先进战术战斗机计划)要求(100℃运动黏度为4mm<sup>2</sup>/s<sup>-1</sup>、工作温度范围为-51~204℃)的航空燃气涡轮发动机润滑油,进一步拓展润滑油工作温度范围,提高其抗高温氧化、抗分解、抗结焦性能。国内酯类合成润滑油的研究开始较晚,20世纪60~70年代,为解决军用飞行器配套润滑油的国产化问题,北京石油化工科学研究院、重庆一坪等单位开展了以酯类油为基础油的合成航空润滑油的研究。1970年,中国第一个以酯类油为基础油的4109号合成航空润滑油完成地面评价之后,在歼-7,歼-8飞机上进行了试飞试验。20世纪80~90年代,重庆一坪化工厂研制的以酯类油为基础油的空气压缩机油、高速传动齿轮油及抗燃液压油等在工业上得到推广应用。

合成酯的分子结构具有一定的可调性,其性能随分子组成与结构的变化而表现出很大的差异。目前关于双酯和新戊基多元醇酯的构性关系研究较多并且获得了一些规律性的结果,但对于其他酯类油(如芳香羧酸酯和复酯等)构性关系的报道较少,相关的研究十分必要。

研究表明,酯类化合物的性能与结构密切相关,多元醇酯的热稳定性高于双酯<sup>[25-26]</sup>,研究发现酯中醇部分的β碳原子上没有氢原子时酯类化合物具备更为优异的热稳定性。氢键的数量和类型对酯类化合物的氧化安定性具有较大的影响<sup>[27]</sup>,一般而言,碳氢键容易氧化的次序:伯、仲、叔。因此一般的规律是直链烷基酯比支链酯类化合物更稳定,但若稳定性差的叔氢能连在甲基或乙基上屏蔽起来,可大大改善其热稳定性<sup>[30]</sup>。Barnes等研究了多元醇脂肪酸酯结构与性能的关系,发现由直链脂肪酸合成的酯较支链酸酯具有更高的黏度指数及闪点和倾点。Nutui等的研究表明,可以通过增加支链度,降低分子的对称性来降低酯的倾点。Niedzielski<sup>[31]</sup>对新戊基多元醇酯性能研究表明,支链的存在会降低酯的热氧化稳定性和黏度指数。酯分子的碳链是由酸的碳链和醇的碳链两部分组成, Van der

Waal<sup>[32]</sup>等研究了酯类合成油链长与性能的关系,发现随着羧酸碳链链长的增加酯类润滑油的黏度、黏度指数和倾点都会升高;但是随着醇碳链链长的增加,合成油的黏度升高,黏度指数和倾点则呈下降的趋势.国内也开展了酯类油构性关系的科研工作,例如徐敏<sup>[33]</sup>研究了季戊四醇酯基础油低温性能与原料脂肪酸组成的关系,发现奇数碳原子脂肪酸合成的酯其低温性能较好,而由偶数碳原子脂肪酸合成的酯低温性能相对较差,这主要与原料脂肪酸晶体结构的对称性有关.同时还发现,支链酸酯的低温性能较直链酸酯的更为优异,若将一定量的支链酸与直链酸混合使用后,可以显著提高润滑基础油的低温性能.一般来说分子链上分支越多,分子的对称性就越差,分子之间的范德华作用力就越小,分子的堆砌就越不

紧密,凝固点也就越低.可以认为,支链酸对低温性能的影响主要是改变了分子结构的对称性.

表2给出了不同结构合成双酯的主要性能数据<sup>[26]</sup>.可以看出,合成酯的黏度随分子量的增大而提高,但分子结构中两个酯基的位置对其黏度指数及倾点影响较大:两个酯基在分子结构中距离越远,其黏度指数越小,倾点越低.这主要是由于酯基官能团离得越近,分子内部酯基官能团的相互作用部分抵消了分子间的相互作用,进而表现出较高的黏度指数,但倾点趋向于相同结构的烷烃.当分子中酯基官能团距离较远时,两个分子间酯基的相互作用变强,从而表现出较低的黏度指数,同时由于酯基官能团的存在,阻碍了分子间碳链的结合,进而降低了整体润滑油的倾点.

表2 不同结构双酯的基本理化性能<sup>[26]</sup>

Table 2 The properties of diester with different molecules<sup>[26]</sup>

Name	Molecular structure	Molecular weight	Oxygen atom number	Viscosity/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )		Viscosity index	Pour point/℃
				40 ℃	100 ℃		
Diocetyl adipate	$C_8-O-C(=O)-O-C_8$	370	24	8.29	2.81	218	4
1,6 adipic alcohol two octyl ester	$C_8-C(=O)-O-C_8-O-C(=O)-C_8$	370	24	7.94	2.58	177	8
3-Methyl adipate octyl ester	$C_8-O-C(=O)-C-C(=O)-C_2-O-C(=O)-C_8$	384	24	8.72	2.86	203	-36
3-Methyl 1,6 adipic alcohol octyl ester	$C_7-C(=O)-O-C_3-C(=O)-C_2-O-C(=O)-C_7$	384	24	8.38	2.67	174	-29
Sebacic(2-ethylhexyl) ester	$C_2-C(=O)-C_4-C(=O)-C_8-C(=O)-C_4-C(=O)-C_2$	426	24	11.7	3.24	153	-72
1,10 Sebacic (2-ethylhexyl) ester	$C_2-C(=O)-C_4-C(=O)-O-O_{10}-O-C(=O)-C_4-C(=O)-C_2$	426	24	12.1	3.20	133	-62

与双酯相比,新戊基多元醇酯由于其分子中存在多个被碳链屏蔽的酯基官能团,因此其热稳定性及抗氧化性能都远高于普通酯或双酯,且由于其分子结构高度支链化,因而也具有较低的倾点.表3给出了不同酯类润滑油在260℃下的分解量随时间的变化关系<sup>[26]</sup>.可以看出,双酯在经过100h后,其分解量达到30%以上,而新戊基多元醇酯仅只有4%左右,由此可见新戊基多元醇酯具有更为优异的耐高温性能.

酯类合成油在生产过程中除了原料的选择外,催化剂的选择是影响产品质量与成本的关键因素.酯化反应可以在无催化剂下进行,只要及时导出反应生成的水,反应就不断向正反应方向进行,但反应

表3 不同酯类润滑油的热分解率(260℃,100h,空气)

Table 3 The decomposition ratio of different ester oils(260℃,100h,air)

Name	Decomposition rate/%
2,2,4-methyl-1,3 Pentane pelargonic ester	32
Trimethylolpropane octylic ester	5.3
Trimethylolpropane pelargonic ester	4.8
Pentaerythritol pelargonic ester	3.3

速度较慢.工业生产中,酯化反应一般都是在催化剂作用下进行的.酯类油生产中,传统的催化剂多采用硫酸,催化效率高,但是在使用过程中出现了副产品多、分离困难、设备腐蚀、污染环境及难以回收利用

等一系列问题,因此寻找代替硫酸的催化剂已成为酯类化合物合成中亟需解决的一个问题。目前,常见的酯合成催化剂主要有以下几类<sup>[34-35]</sup>:一般酸型催化剂如磷酸和有机磺酸等,以苯磺酸、对甲苯磺酸和甲磺酸为代表的有机强酸具有较高的催化活性,同时兼备了无氧化、无碳化、腐蚀小和副产物少等显著优点,但是这种催化剂存在处理困难,污染环境等问题;金属氧化物及盐类催化剂如盐类化合物等(有机碱金属及碱土金属亚磷酸盐、氯化铁、氯化锌及金属醇盐等)与一般酸型催化剂相比,这类催化剂具有较高产率、无污染、后处理简单、固相型催化剂可以重复使用等优点;固体酸催化剂如固载硫酸、对甲苯磺酸及杂多酸等,具有催化活性高、选择性好、耐热、耐水、稳定性好、不腐蚀设备、不污染环境且可重复利用等多重优点,目前越来越受到广泛的重视;此外,近期研究较多的还有离子液体,季胺盐相转移催化剂以及生物酶做为酯化反应的催化剂,这些催化剂大多处于实验室研发阶段。

### 1.3.3 酯类合成油的主要应用领域

合成酯类润滑油具有灵活多变的结构和优良的综合性能,在航空领域早已得到广泛应用,近年也被用作特种内燃机润滑油以弥补矿物润滑油在某些性能上的缺陷。目前酯类润滑油不仅用于国防高技术领域,而且已广泛应用于汽车、石油化工、冶金、机械等工业领域,是一种具有广泛应用前景的合成润滑油。

随着航空发动机性能的不断提高,发动机润滑系统工作条件越来越苛刻。其中最突出的表现有两点:一是润滑系统工作温度不断升高;另一点是润滑油工作时间延长。现代高速飞机特别是现代军用飞机,轴承转速高、负荷大、发动机涡轮运转温度高、发动机润滑油长期处于150~200℃的高温下。因此要求润滑油具有耐高温、耐高速、耐重负荷、长寿命、热氧化稳定性好等特点,而传统的矿物基润滑油已很难满足如此苛刻的要求。因此,目前用于航空发动机的润滑油主要是合成酯,尤其是以双酯和多元醇酯应用最为广泛,其最重要的特点是在热稳定性和减少挥发损失方面获得了较大程度的改善。此外,用于液压油主要为双酯、多元醇酯、复酯等,其具有环保、合理的抗燃水平、高低温流动性好、热稳定性好及抗磨损性好等优点。由于用磷酸酯作为液压油时其热分解产物具有高毒性,因此,从环保角度考虑多元醇酯在某些领域已取代了磷酸酯。酯类油与磷酸酯相比具有以下优点:价格低廉,流动性好,易从水中回收,与密封件相容好,是更好的润滑剂。同时,多元醇

酯作为冷冻机油与制冷剂 HFC134A 具有较好的互溶性和热化学稳定性,良好的润滑性、较好的抗水解性和低温性能<sup>[36]</sup>,因此,目前多元醇酯也大量地用作冷冻机油的基础油。此外,酯类合成油在内燃机、二冲程油、高温链条油、金属加工油、润滑脂、汽车齿轮油及钻井机械等领域也发挥了重要的作用。

酯类油发展方向可概括如下:通过对酯分子结构的合理设计,实现酯性能(如热氧化安定性、水解稳定性、黏度和黏温性能、润滑性、低温性能、生物降解性等)的可调控性,从而合成满足苛刻工况条件下使用的高性能润滑油;探索最佳的合成酯制备工艺,开发新型高效的酯化反应催化剂,优化制备工艺条件,合成高性能高品质的酯类润滑油;从成本、环保及使用性能等方面综合考虑,以可再生资源为原料制备高性能环境友好型酯类润滑油是润滑油的重要发展方向之一。

## 1.4 全氟聚醚(PFPE)

### 1.4.1 全氟聚醚润滑油简况

含氟润滑剂是含有氟元素的合成润滑剂,最重要的有全氟碳烃、氟氯碳烃和全氟聚醚(PFPE)。全氟聚醚(PFPE)的研究开始于20世纪50年代末期。1966年杜邦公司报道了催化聚合全氟聚异丙醚油,称为 Krytox。1971年该公司又公布了全氟聚醚(PFPE)的高低温性能。全氟聚醚(PFPE)是一种合成聚合物,由于分子当中不含氢,因此具有抗强氧化、润滑性能好的特点,同时还有很好的黏温性能和低的凝点。此外,全氟聚醚(PFPE)产品的沸点高,因而蒸发损失小,常温下是液体,作为空间机械的润滑剂已有四十多年的历史。目前所有报道的 PFPE 都是线性结构,如表4所示。

PFPE 具有如下化学性质:①氧化稳定性:PFPE 对氧具有较高的稳定性,即使在相当高的温度和压力下,它们也可在液氧或气氧存在的场合下不发生任何反应。②化学惰性:PFPE 与大部分腐蚀性化学试剂如普通的无机酸、无机碱、有机酸、有机碱、卤素等,与导弹燃料和氧化剂例如 JP-4 燃料、烃类燃料、不对称二甲基肼和双氧水等都不发生反应。但在 Lewis 酸存在下如  $AlCl_3$ 、 $CoF_3$ 、 $SbF_5$  和强的亲核试剂如无水氨下易发生反应;强活性金属 Al、Mg、Na、K 等也可作为 PFPE 分解的催化剂,并且还可降低其热稳定性极限。③不可燃。④分子量较大的全氟聚醚还具有低挥发性、较宽的温度使用范围以及优异的黏温特性。这些独特的性能都源于其分子结构,其中碳氟键键能高达 485 kJ/mol(而 C—C 键、C—H

键的键能仅分别为 345 和 411 kJ/mol), 并具有很强的亲电性, 表 5 列出了 4 种典型 PFPE 的物理性质。

#### 1.4.2 全氟聚醚(PFPE)的研究进展

关于全氟聚醚的研究报道很多, 主要从其结构和性能两方面展开。Masabumi Masuko 等<sup>[37]</sup>研究了全氟聚醚在高真空条件下的润滑性能, 发现在常压

空气下 PFPE 的摩擦磨损性能不如不含氟的聚醚; 相反, 在真空条件下, PFPE 在高载荷的情况下仍保持很低的摩擦系数, 具有很好的抗磨损性能。PFPE 的润滑机理类似于普通极压添加剂的润滑机制, 在摩擦副表面发生摩擦化学反应, 形成了含氟元素的有机和无机边界润滑抗磨损保护膜。

表 4 PFPE 润滑油的分子结构和名称

Table 4 Types and molecular formula of PFPE

Type	Molecular formula
Demnum	$\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}(\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O})_m\text{CF}_2\text{CF}_3$
Krytox	$\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}\left(\begin{array}{c} \text{F} \\   \\ \text{C}-\text{CF}_3-\text{O} \\   \\ \text{CF}_3 \end{array}\right)_m\text{CF}_2-\text{CF}_3$
Fomblin Y	$\text{CF}_3-\text{O}-\left(\begin{array}{c} \text{F} \\   \\ \text{O}-\text{CF}_3-\text{O} \\   \\ \text{F} \end{array}\right)_m-\text{O}(\text{CF}_2-\text{O})_n-\text{CF}_3 \quad m/n = 40/1$
Fomblin Z	$\text{CF}_3-\text{O}-\text{O}(\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O})_m-\text{O}(\text{CF}_2-\text{O})_n\text{CF}_3 \quad m/n = 2/3$

表 5 几种典型 PFPE 的物理性质

Table 5 The properties of some types of PFPE

Properties	Demnum S200	Fomblin Z25	Krytox 16256	Krytox 143AC
Molecular weight	8 400	9 500	11 000	6 250
Kinematic viscosity 20 °C / cSt	500	255	2 717	800
Viscosity index	210	355	-	134
Pour point/°C	-53	-66	-15	-35
Density 20 °C / (kg · m <sup>-3</sup> )	1894	1851	1920	1900
Surface tension 20 °C / (dyne · cm <sup>-1</sup> )	19	25	19	19
Vapour pressure 20 °C/Pa	$1.3 \times 10^{-8}$	$3.9 \times 10^{-10}$	$4 \times 10^{-12}$	$2.7 \times 10^{-6}$

实际上, PFPE 在摩擦过程中形成的润滑膜与很多因素有关, 如摩擦副表面的粗糙度和 PFPE 膜的均匀性, 但是润滑机理还不是十分明确<sup>[36]</sup>。因此研究 PFPE 的流变学性能, 以期望能在一定程度上解决摩擦学上不能很好解释的问题, 流变学与摩擦学之间的关系正是目前研究的重要内容之一。PFPE 润滑剂的流变学特性主要包括其黏度、储存模量、损耗模量和损耗角等。对 PFPE 流变学特性的研究无论在实验上<sup>[37]</sup>还是数值计算上<sup>[40]</sup>都开展了相关的工作。Kono 等<sup>[41]</sup>测量了具有不同分子量和终端官能团 PFPE 的剪切黏度与动态模量, 发现剪切黏度与动态模量的变化与其分子量密切相关, 但当分子量增大到一定程度时剪切黏度与动态模量变化较小, 即分子量存在临界值。Jiang 等<sup>[42]</sup>采用非平衡分子动力学模拟研究了四个经过了不同修饰的短链 PFPE 的黏度和弛豫时间, 而且对块体和溶液状态的

PFPE 的流变学都进行了细致的研究。Hyoung J Choi 等<sup>[38]</sup>用旋转流变仪研究了不同反应终止基团 PFPE 的黏度、损耗模量和储存模量, 发现温度和分子量都会影响其流变学性能, 同时研究中将黏弹性数据与摩擦学性能进行了关联。

我国与国外在 PFPE 润滑油的制备及研究方面存在一定差距。目前, 国外已经在制备该润滑油方面获得了成熟的工艺, 且其产品性能也非常优异; 而国内仅有中国石化润滑油公司能够进行小批量生产, 且产品性能与国外同类产品相比尚有差距。其原因是多方面的, 主要是由所采用的原料及制备工艺与国外的差距造成的。此外, 国内也缺少针对该润滑油的应用基础和应用性研究工作。

#### 1.4.3 全氟聚醚的主要应用

由于全氟聚醚优异的黏温性、低的倾点、低的挥发性和良好的极性等优点, 在一些特殊领域发挥着

重要的作用<sup>[43-45]</sup>。

在航空、航天、军事工业中具有广泛的应用<sup>[43,46]</sup>,可用于火箭发动机中的液体燃料和氧化剂系统的齿轮泵、阀门、调节器、压力表、金属接头盒螺纹紧固件的润滑与密封;用于宇宙飞船供氧系统的管线、阀门、填料以及输送呼吸用氧气的轴流送风机的轴承、宇航员供氧装置部件的润滑与密封;用于飞机喷气燃料输送泵的润滑,可延长泵的使用寿命,减少维修工作量。

全氟聚醚合成油的高稳定性、耐腐蚀性和抗磨损能力等特性使其能够作为在恶劣环境下长期使用的润滑剂,因此在工程和工业中得到了广泛的应用:在电子工业方面适用于诸如等离子蚀刻、化学蒸气沉积和离子注入等各种半导体集成生产工艺中机械真空泵的润滑;在电气工业中用作耐电弧的开关、滑线接触部件的润滑;在有化学腐蚀性气体的工作环境中,全氟聚醚可作为各种真空泵,压缩机和阀门的润滑剂。

除以上应用外,全氟聚醚还常用于磁介质、核工业、机械工程等方面,具有较长的润滑寿命等独特的性能特点。随着许多新技术出现,对润滑油的要求将愈加苛刻,这也对 PFPE 润滑油提出了耐高温性能、反应惰性及长寿命的要求<sup>[43]</sup>。

## 1.5 聚硅氧烷

### 1.5.1 聚硅氧烷简况

聚硅氧烷是一类以重复的 Si—O 键为主链,硅原子上直接连接有机基团的聚合物,其通式为  $[R_nSiO_{4-n}]_m$ ,其中,  $R$  代表有机基团,如甲基、苯基等;  $n$  为硅原子上连接的有机基团数目(1~3之间);  $m$  为聚合度( $m$  不小于 2)。液体的聚硅氧烷又称硅油或聚硅醚。

硅油具有如下的特性<sup>[43]</sup>:①优良的高低温度性能,其凝点可达到  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  以下,有的甚至可以达到  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  以下,而热分解温度可高于  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ;②良好的黏温特性;③与 PFPE 和 PAO 相比润滑性能较差;④低表面张力;⑤化学惰性及阻燃性;⑥良好的抗水解性。

### 1.5.2 聚硅氧烷的研究进展

聚硅氧烷是最早得到工业化应用的合成润滑剂之一,由于其具有一些优异的性能,早期备受瞩目。但由于边界润滑性能较差,又限制了其作为润滑剂在某些领域中的使用。20 世纪 40 年代初,美国就将 DC-4 硅脂用作飞机点火系统的密封剂,将硅油用作减震液和润滑油。普通硅油作为润滑油的不足之

处是边界润滑性能差,特别是对钢/钢摩擦副的滑动摩擦表面尤其如此。众多研究结果表明,若在硅油的化学结构中部分硅原子上引入多氯苯基基团,则既可使硅油的润滑性能得到改善,又可保持其他的优良性能。20 世纪 50 年代初,美国 GE 公司生产的产品牌号为 F-50 油品的分子结构中即含有 7% 氯原子的甲基四氯苯基硅油,广泛用于美国航天器的轴承部件中,起到了润滑作用。随后,20 世纪 60 年代随着航空涡轮发动机的发展,涡轮前温度不断升高,对航空润滑油的黏温性能和耐高温性能等也提出了越来越高的要求。硅油以其优异的黏温性能和低温性能成为当时航空发动机的候选润滑油基础油之一。

作为润滑材料使用的主要有甲基硅油、乙基硅油、甲基苯甲基硅油和甲基氯苯基硅油等。随着对合成大分子高聚物科学知识的增长,20 世纪 30 年代前期聚硅氧烷进入了工业发展时期<sup>[47]</sup>。J Martin Gil 等<sup>[48]</sup>研究了中等黏度等级硅油的热行为,通过 DSC 测试表明在  $-43\text{ }^\circ\text{C}$  ~  $-36\text{ }^\circ\text{C}$  之间有一个或两个吸热峰,以及在  $408\text{ }^\circ\text{C}$  ~  $432\text{ }^\circ\text{C}$  之间的热分解峰。实验表明硅油的重均分子量及黏度越大,热分解温度就越高。硅油尤其是二甲基硅油较矿物油具有优异的黏温特性,但是聚合物中苯基成分的增多对其黏温特性会有一些不良影响<sup>[51]</sup>。硅油具有良好的剪切稳定性,但是高分子量的聚硅氧烷较低分子量的聚硅氧烷在高剪切速率下更容易降低其表观黏度。

我国有机硅润滑剂的研究工作始于 20 世纪 50 年代末,陆续开展了乙基硅油、甲基硅油、甲基苯基硅油、甲基氯苯基硅油和硅酸酯等的研究。齐帆等<sup>[49]</sup>就低摩尔质量和中、高摩尔质量的羟基甲基硅油、羟基甲基苯基硅油以及羟基氟硅油的制备技术研究进展进行了概述,并指出制备稳定性好的低摩尔质量的羟基甲基硅油已成为研究的重点,同时,研制发展含不同取代基的羟基硅油也成为新的发展趋势,如羟基甲基苯基硅油等。20 世纪 70 年代,为了满足我国航天工业对超低挥发、耐高低温润滑油的需求,兰州化物所成功制备了一种甲基氯苯基硅油。该硅油不仅具有优异的黏温特性,同时还具有良好的润滑性能,尤其适用于钢/铜锡合金摩擦副的润滑。此后为了解决甲基氯苯基硅油在钢/钢摩擦副上润滑性能不佳的问题,他们又研制了甲基三氟丙基氯苯基硅油,该硅油不仅保留了良好的黏温性能,同时也适用于作为钢/钢摩擦副的润滑剂<sup>[50]</sup>。图 4 给出了甲基氯苯基(CPSO)及甲基三氟丙基氯苯基(FCPSO)硅油与磷嗪(X-1P)及全氟聚醚(PFPE)

在相同条件下的四球摩擦试验结果,可以看出,含氟氯苯基硅油能够明显改善钢/钢摩擦副的磨损。

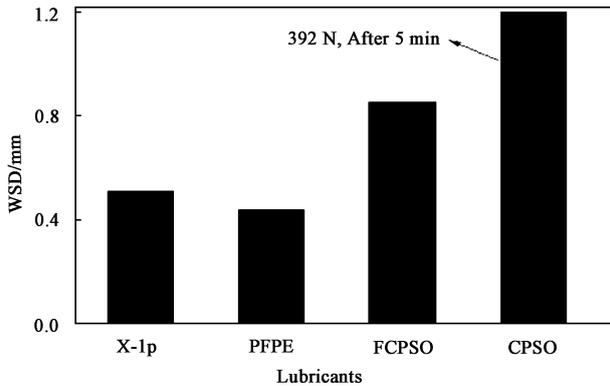


Fig. 4 WSD of steel ball under lubrication of four types lubricants (four ball, 392 N, 60 min, RT)

图4 4种润滑剂润滑下钢-钢摩擦副的磨斑直径 (四球试验机, 392 N, 60 min, 室温)

目前,我国与国外在硅油作为润滑油的制备方面差距较小,但在特种有机硅材料方面存在较大差距.在润滑用硅油方面其主要研究方向表现在以下几个方面:①研究开发能够适用于更高使用温度的硅油产品;②提高硅油自身的抗磨损和承载能力,解决硅油在不同摩擦副条件下的润滑问题;③研究适用于硅油的润滑油添加剂,以此改善硅油的摩擦学性能.这也是目前国内外在硅油作为润滑油使用过程中共同面对的科学技术难题。

### 1.5.3 聚硅氧烷的主要应用

20世纪40年代初,硅油开始用作减震液.后来为满足军用仪表发展的需要,国外开展了可用作航空、航天、航海高温仪表油的研制工作并使其得以广泛应用.除在军事领域中的应用以外,硅油在装备制造、交通运输等工业领域也得到了普遍使用.如在乳液、溶液、润滑脂及复配物中作为基础油使用;用于滚动轴承的润滑,如精密机械、里程表、同步电机和含塑料橡胶的部件;用作青铜轴承的开关和变压器油;作为硅酸酯的黏度指数调节剂;而含较高芳香成分的硅油还可用作涡轮机、球轴承、手表、电动剃须刀和其他设备的润滑油.因为硅油具有优异的热稳定性和很高的闪点,可用于各种高温应用的领域;再加上其低的倾点和良好的水解稳定性,使得硅油成为液压、制动、传热流体和冰箱用润滑油的理想选择。

硅油与橡胶、塑料、金属等的不粘性又可使其用作各种橡胶、塑料制品成型加工的脱模剂,及用于精

密铸造中.用它作为脱模剂不仅脱模方便,且使制品表面洁净、光滑、纹理清晰.其他的应用还包括个人用品、纸张涂层、抛光剂和消泡剂等等。

## 1.6 离子液体润滑剂

离子液体是近年来新兴的一种合成润滑剂,具有极低的挥发性、熔点低、不可燃、抗氧化、热稳定性好、无污染等优点,使其可能成为一类较为理想的新型合成润滑剂.2011年固体润滑国家重点实验室在国际上首次报道了离子液体作为润滑剂的研究结果.叶承峰等合成了烷基咪唑四氟硼酸盐和六氟磷酸盐离子液体并考察了其作为润滑剂的摩擦学性能,发现其对钢/钢、钢/铝、钢/铜、钢/单晶硅、钢/陶瓷以及陶瓷/陶瓷等摩擦副具有良好的润滑作用,减摩抗磨性能优于膻嗒 X-1P 和全氟聚醚 (PFPE),是一种极具发展前途的多功能润滑剂<sup>[51]</sup>.但其腐蚀及抗氧化问题一直未得到很好的解决,主要原因是由于目前的离子液体润滑剂多采用烷基咪唑为阳离子,六氟磷酸根或四氟硼酸根为阴离子.该类离子液体尽管也具有较好的润滑抗磨性能,但由于其阴离子在水存在下易水解产生磷酸或硼酸,同时释放出氟化氢,进而造成金属摩擦副的腐蚀,从而限制了该类离子液体的实际应用。

为了降低离子液体的腐蚀问题,固体润滑国家重点实验室先后合成了不同类型的离子液体润滑剂,保留了其优异的润滑性能,同时也较好地解决了离子液体的腐蚀及抗氧化等问题.总体而言,主要是设计更换不同的阳离子及阴离子,提高所制备离子液体的纯度,进而达到降低腐蚀及提高抗氧化的目的.图5示出了几种典型离子液体的分子结构<sup>[51-62]</sup>.

离子液体润滑剂的应用目前尚处于起步阶段.从离子液体所具备的性能来看,有望在高温、高速、高真空及重载等苛刻环境条件下作为润滑剂、润滑薄膜及润滑添加剂获得使用。

## 2 合成润滑油的展望

随着现代工业的进步与发展,机械设备对润滑油的物理化学、润滑抗磨损、可生物降解等性能也提出了更高的要求,合成润滑油的发展面临新的机遇和挑战.为了应对性能提升方面的挑战,扩大合成油的应用领域,很有必要从以下几个方面开展深入系统的研究工作。

### 2.1 分子结构设计及性能方面

目前对于聚 $\alpha$ -烯烃、烷基萘、双酯及多元醇酯

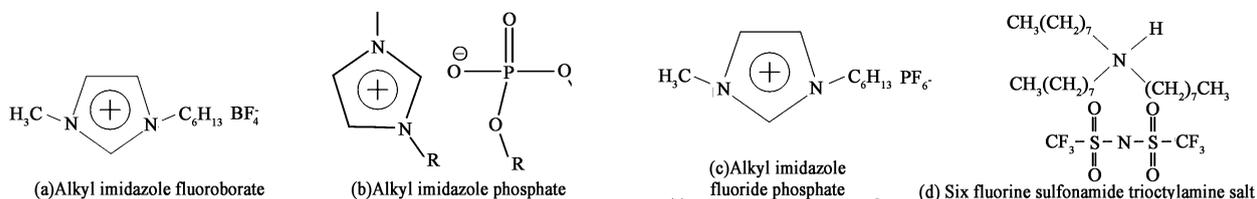


Fig. 5 Molecular structure of some ionic liquid lubricants

图5 几种离子液体润滑剂的分子结构示意图

基础油的构性关系研究已经比较深入,对复合酯及新型酯类合成油构性关系尚处于起步研究阶段,有待开展进一步的工作,阐明分子结构与产品性能之间的关系规律,进而用于指导润滑剂的分子结构设计;并需进一步研究分子结构中不同元素(碳、氢、氧等)化学状态对产品性能的影响关系。在离子液体润滑剂方面,还需进一步完善分子结构、产品性能、杂原子之间的关系规律,并努力降低其生产制备成本,以此为离子液体的应用奠定理论依据和技术基础。此外,也十分必要对合成油分子结构进行合理设计以解决现代机械设备对耐高低温、抗辐照及真空环境条件使用的要求。

## 2.2 制备工艺方面

目前不同种类合成润滑剂的制备工艺已经相对比较成熟,但制备过程存在高耗能、高污染、后处理复杂等诸多问题。一般而言,国内产品性能总体上与国外存在一定差距,尤其在高黏度 PAO 以及酯类合成润滑油方面差距更大,其根本原因是由于国内生产工艺控制较国外粗放,进而难以达到国外同类产品理化性能、产品洁净度等方面的水准。这需要从反应原材料筛选、催化剂研制、反应技术路线控制、后处理工艺优化等多方面进行研究,以此获得绿色、高效、节能的合成润滑油制备技术。

## 2.3 应用领域的拓展

在应用方面,由于机械设备寿命及可靠性要求越来越高,因此合成润滑剂在长寿命设备中所起的作用也越来越重要。因此开展以下方面的研究十分必要,以满足提高设备运行可靠性、延长设备使用寿命的目的:

(1) 由于设备的运转寿命严重依赖润滑油稳定性,尤其是润滑油在摩擦、高温、氧化条件下的稳定性,因此,急需对不同合成润滑油分子结构的稳定性进行研究,以此获得不同条件下润滑油稳定性与分子组成结构的关系规律,满足不同使用环境条件的要求。

(2) 设备运转过程中必然伴随着润滑油的分

解、聚合、挥发等过程,该过程极大地影响了润滑油的使用寿命。此外,不同合成润滑油其降解机理及速度也差异很大,因此完全有必要针对不同条件的使用要求研究合成烃及酯类润滑油的降解机制,为合成润滑剂的使用提供更多的选择依据。

(3) 围绕设备运转过程中的使用要求,开展多种润滑油在不同条件下的加速氧化试验原理及方法的研究,以此获得可靠的润滑油使用数据,为其在工程中的应用提供理论和实验依据。

(4) 尽管合成润滑剂具有众多普通矿物油所不具备的性能优势,但其产品价格相对较高,这是限制合成润滑剂获得广泛应用的主要因素。因此如何通过控制原料、工艺等达到降低生产成本的目的是扩展合成润滑剂应用的关键之一。

## 3 结束语

当前及今后一段时间润滑剂的发展将面临多方面的挑战,节能、低排放、无(低)污染、低成本、高性能及长寿命将成为润滑剂发展的主体方向。近年来,随着国际原油市场价格的持续高涨以及人们对节能环保的日益关注,传统石油基矿物油的成本优势正在被削弱,应用领域受到一定的限制,而合成润滑剂的推广使用具有更高的综合经济价值和明显的节能环保优势。同时,随着科学技术的不断进步,机械设备正朝着体积更小、负荷更大、精密度更高及使用寿命延长等方向发展,对润滑剂的使用性能要求也更为苛刻,发展合成油是应对这一挑战的最重要技术途径。高性能合成油的分子设计、制备与应用将成为润滑材料领域最具发展前景的研究方向之一。

我国正处于工业化飞速发展进程中,对合成润滑油技术与产品的需求剧增,而我国合成润滑油无论是基础研究、应用开发还是产业发展均严重滞后,亟待强化。机遇来自装备制造业、交通运输行业、国防高技术工业等对高性能润滑材料的强劲需求,国家对节能环保方面的政策法规,以及一些新的应用领域的拓展等。挑战主要体现在一些重要应用领域

对润滑油性能要求的提升, 润滑材料产品的规模化、系列化、低成本生产技术工艺开发, 国产化润滑产品在重要工业领域的推广应用等, 我国在该领域任重而道远!

### 参考文献:

- [ 1 ] Leslie R Rudnick, Ronald L Shubkin. Synthetic lubricants and high - performance functional fluids[M]. Translated by Li P Q, Guan Z J, Geng Y J. Beijing: China Petroleum Industrial Press, 2006.
- [ 2 ] Anon. The next generation of high performance synthetic oils [J]. Fuels & Lubes International, 1995: 10.
- [ 3 ] Cui J J, Li Y Q. PAO - ester and their applications in lubrication oils[J]. Lubricating Oil, 2004, 19(2): 7 - 12 (in Chinese) [崔敬信, 李延秋. PAO 和酯类油在合成润滑剂中的应用[J]. 润滑油, 2004, 19(2): 7 - 12].
- [ 4 ] Carre D J, Kalogeras C G, and S V Didziulis, *et al.* Recent experience with synthetic hydrocarbon lubricants for spacecraft applications. Proc. Sixth European Mechanisms & Tribology Symposium, 1995.
- [ 5 ] Shkolnikov V M, Zvetkov O N, and Chagina M A, *et al.* Improvement of antioxidant and antiwear properties of polyalphaolefin oils[J]. Journal of Synthetic Lubrication, 1990, 7(30): 234 - 241.
- [ 6 ] Wang C Y, Yang H J. The progress of synthetic lubricants[J]. International Petroleum Economics, 2006 (in Chinese) [王成勇, 杨慧君. 合成润滑剂的发展与应用前景[J]. 润滑视界, 2006].
- [ 7 ] Dang L S, Zhang J S. Poly -  $\alpha$  - olefin synthetic lubricants[J]. Fine Chemicals, 2005, 22(12): 146 - 150 (in Chinese) [党兰生, 张静淑. 聚  $\alpha$  - 烯烃合成油及其在润滑油中的地位[J]. 精细化工, 2005, 22(12): 146 - 150].
- [ 8 ] Yan H, Chen X W, Ren L J. Development of US military aircraft hydraulic fluids[J]. Lubricating Oil, 2009, 24(3): 9 - 13 (in Chinese) [阎欢, 陈晓伟, 任利喆. 美国军用航空液压油的发展[J]. 润滑油, 2009, 24(3): 9 - 13].
- [ 9 ] William R Jones Jr, Mark J Jansen. Modern Tribology Handbook [M]. 2001, 2: 1 159.
- [ 10 ] Mark J Jansen, J William R Jones Jr, Predmore, *et al.* NASA/TM - 2001 - 210966.
- [ 11 ] Michael J Dube, Dennis Bollea, William R Jones, *et al.* A new synthetic hydrocarbon liquid lubricant for space applications[J]. Tribology Letters, 2003, 15(1): 3 - 8.
- [ 12 ] Fleischauer. Performance of fluid and solid lubricants in spacecraft applications [J]. Journal of Synthetic Lubrication, 1996, 12: 3 - 12.
- [ 13 ] Hervert G L. Alkylation of aromatic hydrocarbons, US Patent 2 939 890, June 7, 1960.
- [ 14 ] Pappas J J, Kant F H. Aromatic lubricants and their method of preparation, US Patent 3 173 965, March 16, 1965.
- [ 15 ] Kennedy C D, Nicks G E. Preparation of synthetic hydrocarbon lubricants, US Patent 4 148 834, April 10, 1979.
- [ 16 ] Cobb R L. Alkylation of aromatic compounds, US Patent 4 551 573, Nov 5, 1985.
- [ 17 ] Forestiere A, Benazzi E, Briot P, *et al.* Synthetic oil with a high viscosity number and a low pour point (Zeolite/alumina), US Patent 6 491 809, Dec 10, 2002.
- [ 18 ] Syed Q. A. Rizvi, A comprehensive review of lubricant chemistry, technology, selection, and design [M]. ASTM International, 2008.
- [ 19 ] Igarashi J, Luszyk J, Ingold K U. Autoxidation of alkylnaphthalenes. 1. self - inhibition during the autoxidation of 1 - and 2 - methylnaphthalenes puts a limit on the maximum possible kinetic chain length [J]. Journal of the American Chemical Society, 1992, 114: 7 719 - 7 726.
- [ 20 ] Yoshida T, Watanabe H. Synthetic Oils, US Patent 4 714 794, Dec 22, 1987.
- [ 21 ] Tian L G. New kinds of synthetic lubricants [J]. Synthetic Lubricants, 1992, 18(3): 16 - 22 (in Chinese) [田烈光. 新型合成润滑剂多烷基环戊烷[J]. 合成润滑材料, 1992, 18(3): 16 - 22].
- [ 22 ] Brown M, Fotheringham J D, Hoyes T J, *et al.* Chemistry and technology of lubricants[M]. 2010.
- [ 23 ] Takashima H. Development of long drain rotary air compressor lubricants, in Proceedings of the international Tribology Conference, Yokohama, 1995: 899 - 902.
- [ 24 ] Murry P R S. Heineman Education Books; Principles of organic chemistry[M]. London, 1987.
- [ 25 ] Luo Y K, Hu D H. Synthetic ester lubrication oils[J]. Synthetic Lubricants, 1993, 19(4): 32 - 37 (in Chinese) [罗永康, 胡大华. 酯类合成润滑油[J]. 合成润滑材料, 1993, 19(4): 32 - 37].
- [ 26 ] Luo Y K, Hu D H. Synthetic ester lubrication oils[J]. Synthetic Lubricants, 1994, 20(1): 31 - 42 (in Chinese) [罗永康, 胡大华. 酯类合成润滑油[J]. 合成润滑材料, 1994, 20(1): 31 - 42].
- [ 27 ] Sommers E A, Crowell T L. High temperature anti - oxidants for synthetic oils; 3. The thermal decomposition of di - (2 - ethylhexyl) sebacate, Wright Air Development Center Technical Report, 1953: 53 - 293.
- [ 28 ] Barnes R S, Fainman M Z. Synthetic ester lubricants [J]. Lubrication Engineering, 1957: 454 - 457.
- [ 29 ] Sniegowski F E, Klaus E E. Ester oxidation under simulated boundary lubrication conditions, preprint 80 - AM - 2E - 1, 35th American Society of Lubricating Engineers Meeting, 1980.
- [ 30 ] Krealis M. A., Duncan C. B., Davis G. W. The effect of structure on the performance of polyol esters as synthetic lubricants, 49th STLE meeting, Pittsburgh, 1994.
- [ 31 ] Edmund L. Niedzielski. Neopentyl polyol ester lubricants - bulk property optimization [J]. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 1976, 15(1): 54 - 58.
- [ 32 ] Van der Waal G. The relationship between the chemical structure of ester base fluids and their influence on elastomer seals and wear characteristics [J]. Journal of Synthetic

- Lubrication, 1985, 1(4): 281 - 301.
- [33] Xu M. Study on relationship of low temperature performance of pentaerythritol ester base oil and acid composition in feedstock [J]. Lubrication Oils, 1999, 14(6): 56 - 58 (in Chinese) [徐敏. 季戊四醇酯基础油低温性能与原料酸组成的关系研究[J]. 润滑油, 1999, 14(6): 56 - 58].
- [34] Ding J H, Le C G, Qin H. Study and development of catalysts of synthesis of esters[J]. Chemical Production and Technology, 2000, 7(2): 21 - 23 (in Chinese) [丁健桦, 乐长高, 秦华. 酯合成中催化剂的研究及进展[J]. 化工生产与技术, 2000, 7(2): 21 - 23].
- [35] Zhao L F, Jiang B. Recent research progresses of catalysts for esterification[J]. Jiangsu Chemical Industry, 2004, 32(4): 17 - 20 (in Chinese) [赵立芳, 姜波. 酯化反应中催化剂研究新进展[J]. 江苏化工, 2004, 32(4): 17 - 20].
- [36] Wang M Y, Ren X Z. The performance of a polyolester type refrigerator oil used with the refrigerant HFC134A [J]. Petroleum processing and petrochemicals, 1996, 27(8): 34 - 39 (in Chinese) [汪孟言, 任锡正. 适用于 HFC 134A 制冷剂的多元醇酯型制冷压缩机油[J]. 石油炼制与化工, 1996, 27(8): 34 - 39].
- [37] Masabumi Masuko, Ikutoshi Fujinami, Heihachiro Okabe. Lubrication performance of perfluoropolyalkylethers under high vacuum [J]. Wear, 1992, 159(2): 249 - 256.
- [38] Hyoung J Choi, Sung T Lim, Satoru Izumisawa, et al. Viscoelasticity and solution viscosity of perfluoropolyether lubricants [J]. Tribology International, 2005, 38: 682 - 686.
- [39] Nakamura Y, Kurosaki Y. Micro - rheometry of pressurized lubricants and micro - nanorheology [J]. Microsystem Technologies, 2005, 11: 1127 - 1131.
- [40] Choi H J, Guo Q, Chung P S, Jhon M S. Molecular rheology of perfluoropolyether lubricant via nonequilibrium molecular dynamics simulation [J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2007, 43: 903 - 905.
- [41] Kono R N, Jhon M S, Choi H J, et al. Effect of reactive end groups on the rheology of disk lubricant system [J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1999, 35: 2388 - 2390.
- [42] Jiang B, Crawford N J, Keffer D J, et al. Comparison of perfluoropolyethers and n - alkanes under shear via nonequilibrium molecular dynamics simulation [J]. Molecular Simulation, 2007, 33: 871 - 878.
- [43] Liu W M, Weng L J, Sun J Y. Handbook of space lubricating materials and technology [M]. Science Press, Beijing, 2009 (in Chinese) [刘维民, 翁立军, 孙嘉奕. 空间润滑材料与技术手册, 科学出版社, 北京, 2009].
- [44] Xie Y. Perfluoroalkylpolyethers lubricant [J]. Synthetic Lubricants, 2005, 32(4): 38 - 42 (in Chinese) [谢宇. 全氟聚醚润滑油[J]. 合成润滑材料, 2005, 32(4): 38 - 42].
- [45] He X Y, Zhou L. Synthesis of perfluoropolyethers and its applications [J]. Chemical Production and Technology, 2003, 20(2): 5 - 7 (in Chinese) [何小瑜, 周丽. 全氟聚醚的合成及使用[J]. 化工生产与技术, 2003, 20(2): 5 - 7].
- [46] Wang J Q, Ren S L, Yang S R. Study on PFPE Lubricants and Their Tribological Characteristics [J]. Lubrication Engineering, 2002, (2): 18 - 21 (in Chinese) [王金清, 任嗣利, 杨生荣. 全氟聚醚润滑剂及其摩擦学特性研究[J]. 润滑与密封, 2002, (2): 18 - 21].
- [47] Miller J. W. Synthetic lubricants and their industrial applications [J]. Journal of Synthetic Lubrication, 1984, 1(2): 136 - 152.
- [48] Martin Gil J, Martin Gil F J, De A I, et al. Thermal behavior of medical grade silicone oils [J]. Journal of Analytical Applied Pyrolysis, 1997, 42(2): 151 - 158.
- [49] Qi F, Li M J, Xu W D, et al. Progress in preparation of polyorganosiloxanes containing silanol groups [J]. Journal of Hangzhou Normal University (Natural Science Edition), 2010, 9(2): 89 - 92 (in Chinese) [齐帆, 李美江, 许文东, 等. 羟基硅油制备技术研究进展[J]. 杭州师范大学学报(自然科学版), 2010, 9(2): 89 - 92].
- [50] Weng L J, Wang H Z, Feng D P, et al. Tribological behavior of the synthetic chlorine and fluorine - containing silicon oil with as aerospace lubricant [J]. Industrial Lubrication & Tribology, 2008, 5: 216 - 221.
- [51] Ye C F, Liu W M, Chen Y X, et al. Room temperature ionic liquids: a kind of novel versatile lubricant [J]. Chem Commun, 2001, 21: 2244 - 2245.
- [52] Liu W M, Ye C F, Wang H Z, et al. Tribological behavior of the ionic liquid of alkylimidazolium tetrafluoroborate as an additive [J]. Tribology, 2001, 21(6): 482 - 484 (in Chinese) [刘维民, 叶承峰, 王海忠, 等. 烷基咪唑四氟硼酸盐离子液作为润滑剂的摩擦学性能[J]. 摩擦学学报, 2001, 21(6): 482 - 484].
- [53] Wang H Z, Ye C F, Liu W M. Tribological behavior of the ionic liquid of 1 - methyl - 3 - butyl - imidazolium hexafluorophosphate as a lubricant [J]. Tribology, 2003, 23(1): 38 - 41 (in Chinese) [王海忠, 叶承峰, 刘维民. 1 - 甲基 - 3 - 丁基咪唑六氟磷酸盐离子液的摩擦学性能[J]. 摩擦学学报, 2003, 23(1): 38 - 41].
- [54] Liu X Q, Zhou F, Liang Y M. Tribological properties of Cu - Sn alloy against steel under lubrication of phosphonium ionic liquids [J]. Tribology, 2006, 26(1): 36 - 40 (in Chinese) [刘旭庆, 周峰, 梁永民. 季膦盐离子液体对钢/锡青铜的摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2006, 26(1): 36 - 40].
- [55] Mu Z G, Liang Y M, Zhang S X, et al. Lubricity of ionic liquids containing phosphonate functional groups as lubricants for aluminum - on - Steel contact [J]. Tribology, 2004, 24(4): 294 - 298 (in Chinese) [牟宗刚, 梁永民, 张书香, 等. 含膦酸酯官能团离子液体对钢/铝摩擦副的润滑作用研究[J]. 摩擦学学报, 2004, 24(4): 294 - 298].
- [56] Yao M H, Yue Y Y, Zhuang Y M, et al. Tribological properties of dicationic imidazolium ionic liquids at high temperature [J]. Tribology, 2011, 31(5): 485 - 491 (in Chinese) [姚美焕, 岳园园, 张一敏, 等. 双咪唑离子液体的合成及其高温摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2011, 31(5): 485 - 491].
- [57] Yao M H, Liang Y M, Xia Y Q, et al. High - temperature

- tribological properties of 2-substituted imidazolium ionic liquids for Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Steel contacts [J]. Tribology Letters, 2008, 32 (2): 73-79.
- [58] Mu Z G, Zhou F, Zhang S X, *et al.* Effect of the functional groups in ionic liquid molecules on the friction and wear behavior of aluminum alloy in lubricated aluminum-on-steel contact [J]. Tribology International, 2005, 38 (8): 725-31.
- [59] Mu Z G, Liu W, Zhang S X, *et al.* Functional room temperature ionic liquids as lubricants for an aluminum-on-steel system [J]. Chemistry Letters, 2004, 33 (5): 524-525.
- [60] Yao M H, Liang Y M, Xia Y Q, *et al.* Bisimidazolium ionic liquids as the high-performance antiwear additives in poly (ethylene glycol) for steel-steel contacts [J]. ACS Application Material Interfaces, 2009, 1 (2): 467-471.
- [61] Yu B, Zhou F, Mu Z G, *et al.* Tribological properties of ultra-thin ionic liquid films on single-crystal silicon wafers with functionalized surfaces [J]. Tribology International, 2006, 39 (9): 879-887.
- [62] Liang Y, Liu X Q, Zhou F, *et al.* Benzotriazole as the additive for ionic liquid lubricant: one pathway towards actual application of ionic liquids [J]. Tribology Letters, 2006, 23 (3): 191-196.

## 订 阅 指 南

本刊为中国科学院兰州化学物理研究所主办、科学出版社出版并向国内外公开发行的覆盖摩擦学各分支学科的综合性学术期刊(双月刊)。本刊为中国科学院文献评价中心《中国科学引文数据库统计源期刊》和科技部中国科学技术信息研究所《中国科技论文统计源期刊》,已连续五版列入《中文核心期刊要目总览》,已被美国《工程索引(EI)》、《金属文摘》、《化学文摘(CA)》、《剑桥科学文摘(CSA)》以及《日本科技文献速报(JST)》等国际知名检索系统收录。

本刊主要报道摩擦学设计、摩擦力学、摩擦化学、摩擦学材料、摩擦学表面工程、特殊工况下的摩擦学、摩擦学测试技术与设备及摩擦学系统工程与应用等重要的基础研究和应用研究新成果。设有研究简报、研究论文、工程应用、专家论坛、评述与进展、回顾等栏目。

读者对象主要是从事摩擦学研究和新材料研制的科研技术人员及高等院校相关专业的教师和研究生以及工业领域的技术人员等。

### 订 阅 方 式

#### 1 邮局订阅

全国各地邮局均可订阅,邮发代号:54-42,2013年定价:30.0元/期,180.0元/年(全年6期)

#### 2 直接汇款至编辑部订阅(可随时订阅)

方式一:邮局寄汇

地 址:兰州市天水中路18号中国科学院兰州化学物理研究所《摩擦学学报》编辑部收。

邮 编:730000

方式二:银行汇款

开 户 行:中国工商银行兰州市开发区支行

户 名:中国科学院兰州化学物理研究所

帐 号:2703000909026405762(银行汇款请注明“《摩擦学学报》编辑部”)