

# 环境友好润滑油的发展及其 摩擦学研究现状

孙玉彬<sup>1,2</sup>, 胡丽天<sup>1</sup>, 薛群基<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 研究生院, 北京 100039)

**摘要:** 介绍了环境友好润滑油及其生物降解性能、生态毒性典型试验方法和环境友好润滑油的发展概况及发展现状. 阐明了我国开发植物油基环境友好型润滑油的重大意义, 并指出新一代绿色多功能环境友好润滑油添加剂已成为添加剂领域的主要发展方向之一.

**关键词:** 环境友好润滑油; 添加剂; 生物降解性能; 摩擦学

**中图分类号:** TH117.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1004-0595(2008)04-0381-07

具有优异减摩抗磨性能的润滑剂可以显著减轻机械设备的摩擦,降低磨损,从而有效地提高其可靠性和使用寿命并降低能耗.然而,随着人们对环境和可持续发展的日益关注,由润滑剂所导致的环境污染问题已引起广泛关注.矿物油基润滑剂的生物降解性能差、生态毒性累积性强,严重污染陆地、江河和湖泊,危害生态环境和生态平衡,对环境造成恶劣影响.因此,随着人们环保意识的不断增强和环保立法的日趋完善,矿物油正面临着严峻挑战.与此相适应,环境友好型润滑剂应运而生.德国和英国等一些欧洲国家于上世纪 70 年代率先针对环境友好润滑剂开展了相关研发工作<sup>[1,2]</sup>.人们普遍认识到发展环境友好润滑油不仅是保护环境的必然措施之一,也是缓解石油危机和充分利用太阳能的重要途径之一<sup>[3]</sup>.因此,开发节能型环境友好润滑油是本世纪润滑油的发展趋势.本文将就环境友好润滑油的发展及其摩擦学研究现状加以介绍.

## 1 环境友好润滑油及其试验方法

### 1.1 环境友好润滑油的概念

环境友好润滑剂又称“绿色”润滑剂<sup>[4,5]</sup>、可生物降解润滑剂<sup>[6]</sup>、环境容许型润滑剂<sup>[7,8]</sup>、环境无害型润滑剂<sup>[9]</sup>等.尽管称谓各有不同,但其含义相同,即绿色润滑剂必须在满足机械设备润滑需要(使用

性能要求)的同时,对环境不会造成危害,或在一定程度上为环境所容许(生态效应要求).生态效应包括可生物降解性和生态毒性 2 个方面.可生物降解性是指润滑剂在较短时间内被活性微生物(细菌)分解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的能力.物质在被活性微生物降解的过程中,常伴随自身质量损失、氧气消耗、水和二氧化碳的生成、氨基酸和新的细胞物质的出现等现象.一种物质的生物降解能力除了同其本身性质有关外,还受环境因素的影响.作为环境友好润滑剂,要求本身及其分解产物无毒或毒性小,对动、植物无毒或毒性最小且毒性积累性小.总之,环境友好润滑剂必须具有良好的使用性能和可生物降解性,无生态毒性或毒性极小.本文所介绍的环境友好润滑油属于环境友好润滑剂的一种.

### 1.2 生物降解性能和生态毒性试验方法

#### 1.2.1 生物降解机制

一般认为,润滑剂的生物降解涉及酯的水解、长链碳氢化合物的  $\beta$  氧化和氧酶作用下的芳环开环等 3 个过程<sup>[1,3,10]</sup>.从动力学角度而言,生物降解过程的活化能不同,即降解过程的难易程度不同.不同类型润滑剂的生物降解性能也不同.即使同一类型的润滑剂,由于其分子结构不同,降解反应的活化能亦不同,因此其生物降解性能存在较大差异.润滑剂的生物降解与多种因素有关,其先决条件为大量的

基金项目:中国科学院西部之光项目资助(2005).

收稿日期:2007-10-15;修回日期:2008-03-10 联系人薛群基, e-mail: qjxue@lzb.ac.cn

作者简介:薛群基,男,1942年生,研究员,中国工程院院士,目前主要从事材料摩擦化学及纳米润滑材料的研究工作.

细菌群、充足的氧气、合适的环境温度(一般为 10~30 °C左右,便于细菌生存)。通常可以将润滑剂的生物降解划分为初级降解(分子失去 1 个或 1 个以上的活性基团,导致丧失某种特殊功能的分子活性)和完全降解(润滑剂分子完全分解为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  以及磷酸、硫酸、硝酸等的无机盐)。

### 1.2.2 生物降解试验方法

目前,国际上用于可生物降解试验的方法很多,但尚未建立统一的润滑剂生物降解性能评价标准。具有代表性的生物降解试验方法包括欧洲润滑剂和发动机燃料性能试验开发协调委员会(CEC)在 CEC L-33-T-82基础上发展的 CEC L-33-A-93 试验方法、经济合作发展组织(OECD)系列试验方法(OECD 301A~301F)、日本 1990 年制定的合成洗涤剂生物降解 JIS-K-3363 方法、日本国际贸易和工业部 1973 年制定的化学物质生物降解试验方法(MITF 法)等<sup>[6~11]</sup>。其中,采用 CEC L-33-A-93 法(最初是针对舷外二冲程发动机油制定的,但很快在欧洲得到认可)可以测定样品降解后的残留量,其准确性和重复性较好,且与自然界中生物降解情况的相关性较好,可用于油溶性润滑剂生物降解性能的测试。OECD 系列试验方法由 OECD 和欧共体提出的 6 个试验组成,用于水溶性较差的石油产品检测。

### 1.2.3 生态毒性试验方法

评价润滑剂生态毒性的试验对象为哺乳动物、植物和水生物(鱼、水蚤、藻类和细菌)等 3 大类,一般采用半致死量 [ $\text{LD}_{50}$  (mg/kg)]或半致死浓度 [ $\text{LC}_{50}/\text{EC}_{50}$  (mg/L)]表示毒性大小<sup>[9]</sup>。按毒性所产生的快慢可将生态毒性分为急性毒性和慢性毒性。急性毒性是指高浓度化学物质在相对较短时间内的毒性;而慢性毒性是指浓度较低的化学物质在较长时间内的生态毒性。当某润滑剂对动物的  $\text{LC}_{50}/\text{EC}_{50}$  大于 1%或者  $\text{LD}_{50}$  大于 100 mg/kg 时,则认为是环境友好的;对于水生物,若生物毒性累积很低,  $\text{LC}_{50}$  在 10~100 mg/L 之间也可以接受。通常,按急性毒性试验结果对化学物质的生态毒性进行分类。一般来讲,如果一种物质易于生物降解且降解后的生态毒性不增加,则无需进行慢性生态毒性试验<sup>[12]</sup>。

一般针对动物群体的生态毒性试验方法有 MicrotoxTM 和 Rainbow Trout Bioassay<sup>[13]</sup>,而水生物生态毒性试验方法包括 OECD 201-210 系列生态毒性试验方法。MicrotoxTM 方法是通过测定试样对光敏性微生物的作用来半定量评价试样的生态毒性<sup>[6,8]</sup>; Rainbow Trout Bioassay 试验方法常以鲑鱼作为试验

对象,测量其半致死浓度,在此推荐使用 1 个月大的红鳟鱼,因其对毒物更为敏感。另外,也可以采用水蚤作为试验对象。

植物毒性试验主要用于测定物质对植物的影响。用被测植物种群死亡率达 50%或 50%的生长受到严重妨碍时所对应的某物质剂量  $\text{LD}_{50}$  来评价其生态毒性。一般地,在水生植物试验中以各种不同种类的海藻作为试验对象。另外,也可以植物幼苗为试验对象,通过其发芽率和生长高度来评价物质的生态毒性<sup>[6]</sup>。

许多国家已立法规定新研发的物质在出售前必须进行生态毒性评估。德国建立的关于水生环境生态毒性的评价标准 WGK (Wasser Gefährdungsklasse) 和 (Water Hazard Classification) 已被接受。它是采用哺乳动物的急性毒性、鱼毒性以及生物降解性对润滑剂在 0~3 之间进行评分,将其分为 WGK0、WGK1、WGK2、WGK3 等 4 个等级<sup>[13]</sup>,经修正后放弃了 WGK0 而形成了现行的 3 个等级<sup>[12,14]</sup>,即 WGK1 (轻度水污染)、WGK2 (一般水污染)、WGK3 (重度水污染)。

## 2 可生物降解基础润滑油

基础润滑油主要有植物油、矿物油和合成油,其中矿物基润滑油约占其总量的 90%。国内外研究人员针对基础润滑油的可生物降解性能进行了大量研究。业已发现,植物油和许多合成酯的降解性能较好;加氢精制烃类矿物油因分子结构不同而存在很宽的降解范围;聚  $\alpha$  烯烃 (PAO) 的可生物降解性能不佳,只有黏度不大于 2 厘沱时的可生物降解性能除外<sup>[10]</sup>;除聚乙二醇醚以外,其它聚醚的可生物降解性也不理想<sup>[15~17]</sup>。

从可生物降解性及生态毒性的角度来看,植物油和合成有机酯作为环境友好基础润滑油的应用潜力最大。另外,以水作为载体的水基润滑剂,其成本低、环境污染小,具有较好的经济效益<sup>[18]</sup>,近年来备受关注。

### 2.1 植物油

植物油主要包括棉籽油、椰子油、菜籽油、大豆油、蓖麻油及橄榄油等,其来源广、成本低,为可再生资源,是最具应用潜力的环境友好基础润滑油。植物油主要由脂肪酸丙三醇酯组成,其中脂肪酸分为饱和(如十四烷酸、棕榈酸、硬脂酸)、含 1 个双键(油酸、芥子酸)、2 个双键(如亚油酸)和 3 个双键(如亚麻酸),以及含羟基不饱和酸(如蓖麻酸)。研究表

明,植物油的主要特性为:植物油分子含不饱和键及丙三醇活泼的 $\beta\text{-H}$ ,流动性较好,但氧化稳定性和热稳定性较差(易形成油泥和沉积物),在低温下易形成凝胶,对降凝剂的感受性不如矿物油敏感<sup>[14]</sup>;植物油的黏度主要取决于分子结构中脂肪酸碳链的长短,碳链越长,其黏度越大,碳链中的双键主要为顺式双键,使其在常温下易保持液态,双键和高度线性使甘油酯分子间的作用力随温度升高而增加,因而黏度越高,粘温特性越好;植物油分子含极性基团(如酯基),可在金属表面形成吸附膜,其中脂肪酸可在金属表面形成金属皂膜,具有较好的润滑性能;植物油的可生物降解性较好且无毒,对环境无污染;植物油分子的酯基结构使其水解稳定性较差,导致酸值增大、气泡较多。

另外,菜籽油和橄榄油的油酸含量较高,抗氧化性能较好,而菜籽油的黏度指数较高。经测定,菜籽油和蓖麻油具有较好的承载能力和抗磨性能。在常见植物油中,菜籽油的综合性能较好。值得一提的是,我国的蓖麻油产量很高,其使用价值应进一步开发。

除了可以利用添加剂来改善植物油的性能以外,还可以利用生物遗传技术培育高油酸含量的品种、进行化学改进以及与其他基础油复合使用等技术。国外针对基于生物遗传技术研究植物品种的改良,如将葵花油进行转基因改良得到高油酸含量的植物油,提高了葵花油的氧化稳定性和热稳定性,使其减摩抗磨性能可与矿物油媲美<sup>[19]</sup>。对植物油进行化学改性的主要处理方法有植物油的酯化、氢化、环氧化、脂肪酸低聚及引入抗磨元素等。植物油的酯化包括单酯化和多酯化。景恒等<sup>[20]</sup>研究发现,菜籽油甲酯化可以提高其抗氧化稳定性、黏温性和闪点。利用三羟甲基丙烷对植物油进行多酯化处理可得到三羟甲基丙烷脂肪酸三酯;由于三羟甲基丙烷中无 $\beta\text{-H}$ ,因而可显著提高植物油的热稳定性。对植物油进行选择性催化氢化可以降低亚油酸和亚麻酸含量,提高油酸含量,从而提高其氧化稳定性和热稳定性,并保持一定的低温性能。另外,硅担载铜高活性催化剂可用于植物油的高效选择性氢化<sup>[21]</sup>。利用环氧化也可以改善植物油的性能,如豆油环氧化可以除去多不饱和双键而使环氧化豆油(ESBO)的热稳定性、氧化稳定性和润滑性得到改善<sup>[22,23]</sup>。胡志孟等<sup>[24]</sup>将硼引入植物油得到的硼化植物油具有优良的极压抗磨性能。此外,将植物油与其它基础油复合使用也具有较好效果。Puscas等<sup>[25]</sup>将葵花油、豆油、菜籽油与

合成酯二(2-乙基己基)癸二酸酯复合得到的新型基础油具有倾点低、闪点高且成本低的优点。Adhvaryu等<sup>[26]</sup>对豆油分别进行化学修饰和热处理。研究表明,所得到的两种豆油均明显提高了边界润滑条件下的抗磨性能和承载能力,提高了热稳定性,具有工业应用潜力。

## 2.2 合成酯

除了含苯环的苯三甲酸酯、均苯四甲酸酯的合成酯以外,大多数合成酯的生物降解性能较好<sup>[7]</sup>,如可用于环境友好润滑剂的合成酯有双酯、复酯及多元醇酯等。典型的多元醇酯为新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇等新戊基多元醇与长链脂肪酸的酯化产物。双酯是由己二酸、壬二酸、癸二酸等二元羧酸与2-乙基己醇、异辛醇、壬醇、异癸醇等一元醇生成的酯<sup>[10]</sup>。复酯为含醇羟基的羧酸酯分子与羧酸所形成的酯,如由二元羧酸与二元醇或聚二元醇和一元醇形成的酯<sup>[27]</sup>。业已发现<sup>[1~12,27~31]</sup>,可用于环境友好润滑油的合成酯一般具有如下性能特点:(1)较宽的液体范围和较高的黏度指数及优良的粘温性和低温性;(2)较好的氧化稳定性和热稳定性;(3)偶极距较大的羰基结构及相对分子质量较大,分子间作用力较强,挥发性较低;(3)与植物油相当的可生物降解性能和无毒性;(4)含酯基结构且易吸附于摩擦副表面而形成金属皂膜,因而具有较好的润滑性能。但由于含有酯基结构,其水解稳定性较差。

合成酯最大的不足是成本较高。Gryglewicz等<sup>[31]</sup>利用含4~6个碳原子的一元羧酸废品为原料,合成出与R-134a制冷剂混溶的季戊四醇酯类油并用于制冷压缩机润滑剂。Gryglewicz等<sup>[28]</sup>将非传统的生态环境友好催化剂用于含5个碳的多元醇与羧酸(C6-C14)的酯化过程,合成出可望用于汽车传动液的多元醇酯。

## 3 可生物降解润滑油添加剂

全复配润滑油的主要组分为基础润滑油,因此基础润滑油的可生物降解性能对润滑油的生物降解性能起到决定作用<sup>[7]</sup>。尽管如此,添加剂的影响不可忽视。除了要求具有良好的使用性能以外,环境友好润滑油添加剂还应当无生态毒性、对环境无毒害作用、可降解以及不妨碍基础油的生物降解性能。德国“蓝色天使”规定<sup>[32,33]</sup>,可生物降解润滑油的添加剂应具备以下条件:(1)无致癌、诱变和致畸形物质;(2)不含氯、亚硝酸盐;(3)不含金属(钙除外,最大含量0.1%);(4)潜在可生物降解添加剂(生物降解

性能大于 20%, OECD 302B 法)的含量不超过 7%;  
(5)难降解但低毒性添加剂的含量不超过 2%. 表 1  
示出了一些可生物降解润滑油添加剂<sup>[33]</sup>.  
以某种结构的天然油 脂或烃为硫载体,对其分

子进行硫化处理所得硫化物具有良好的可生物降解  
性和极压抗磨性能. 利用这 2 种结构的材料可调配  
成硫总含量和活性硫含量不同的添加剂,其在改良  
的低芥酸菜籽油 (Canola 油)及不饱和三羟甲基丙烷

表 1 常用的环境友好润滑油添加剂  
Table 1 Additives of some environmentally-friendly lubricants

| Additive type                                  | Class of substances           | WPC <sup>*</sup> | Labelling | Biodegradation                         | Test method                |
|------------------------------------------------|-------------------------------|------------------|-----------|----------------------------------------|----------------------------|
| Extreme Pressure /<br>Antiwear<br>(EP/AW)      | Sulfurized fatty material     |                  |           |                                        |                            |
|                                                | 10% S                         | 0 ( tested)      | No        | > 80%                                  | CEC-L33-T82                |
| Corrosion protection<br>(Steel & yellow metal) | 18% S                         | 0 ( tested)      |           |                                        |                            |
|                                                | Ca-dialkylbenzene-sulfonate   | 1                | No        | ca 60%                                 | CEC-L33-T82                |
|                                                | Ashless sulfonate             | 1                | No        | ca 50%                                 | CEC-L33-T82                |
|                                                | Succinic acid derivative      | 1                | No        | > 80%                                  | CEC-L33-T82                |
|                                                | DMTD-derivative               | 1                | No        | n e                                    | -                          |
|                                                | Toluenetriazole               | 1                | Xn        | ca 70%                                 | OECD 302B                  |
| Antiwear/<br>Corrosion protection              | Phosphoric acid partial ester | 2                | Xi        | n e                                    | -                          |
| Antioxidants                                   | BHT                           | 1                | No        | 17% after 28 days<br>24% after 35 days | MITI II                    |
|                                                | Phenolic AO ( immer)          | 1                | No        | n e                                    | n e                        |
|                                                | Alkylated diphenyl amine      | 1                | No        | 9%                                     | MITI (OECD 301D)           |
| Hydraulic oil package                          | Package (AW /AO /CI)          | 2                | No        | 39%                                    | CEC-L33-T82<br>(OECD 302B) |
|                                                |                               | 2                | Xn        | n e                                    | n e                        |

\* WPC =Water pollution class  
\* WPC =水污染级别; n e =未评价  
n e = not evaluated

油酸酯中具有良好的极压抗磨性能,其活性硫含量  
越高,极压抗磨性能越好<sup>[33]</sup>.  
低毒而高效的抗腐蚀剂并不多见,但无灰型丁  
二酸衍生物添加剂在 Canola 油和三羟甲基丙烷油  
酸酯中既可满足抗腐蚀性要求,又可满足生态要求.  
就 Canola 油和三羟甲基丙烷油酸酯而言,酚型抗氧  
剂的效果优于胺型抗氧剂. 而在锂基稠化 Canola 油  
润滑酯中,胺型抗氧剂 (如低毒液态二苯胺衍生物)  
的性能优于酚型抗氧剂 (如 BHT 及其他 2,6-二叔丁  
基酚型抗氧剂).  
无机硼酸盐和有机硼酸酯是一类性能优良的环  
境友好型润滑油添加剂. 有机硼酸酯具有良好的减  
摩抗磨性能、抗氧化和抗腐蚀性能,但水解稳定性较  
差<sup>[34]</sup>. 金芝珊等<sup>[35]</sup>合成出 2 种含硫硼酸酯并考察  
了十二胺对其抗磨性能的影响,发现十二胺能够明  
显提高含硫硼酸酯的承载能力和抗磨性能. Hu  
等<sup>[36]</sup>采用替换溶剂干燥法制备了粒径为 20~40 nm  
的无定形硼酸钼,并研究了其在 500SN 基础油中的  
摩擦学性能. 发现硼酸钼可以在金属表面形成硼酸  
钼沉积膜,具有良好的承载能力和抗磨性能. Gao

等<sup>[37]</sup>制备了咪唑啉硼酸酯并考察其水溶液的摩擦  
学性能,发现其具有优良的承载能力和润滑性能.  
杂环化合物是一类可用于环境友好型润滑油的  
添加剂. Li 等<sup>[38,39]</sup>发现, N 烷基取代的四唑衍生物  
在液体石蜡中具有优良的承载能力和抗磨减摩性  
能; S-(1H 苯并三唑 -1 基)甲基 -N,N-二烷基二硫代  
氨基甲酸酯衍生物虽无减摩抗磨效果,但具有良好  
的承载能力和热稳定性. Zhan 等<sup>[40]</sup>发现,二硫代二  
烷基氨基甲酸取代的三嗪衍生物具有良好的极压性  
能和减摩效果、优良的抗腐蚀性能和热稳定性. He  
等<sup>[41]</sup>考察了不同烷基的 2,4-二-(二乙基氨基)-  
6-(O,O-二烷基二硫代磷酸酯)-s-1,3,5-三嗪的摩  
擦学性能. 发现其在菜籽油中具有优良的极压抗磨  
性能和承载能力,可望用于环境友好型润滑油添加  
剂. Zeng 等<sup>[42,43]</sup>发现,三辛基硫取代三嗪在液体石  
蜡中具有优良的极压抗磨和减摩性能<sup>[42]</sup>; 2 种无灰  
无磷、含羟基的二烷基二硫代氨基甲酸取代的三嗪  
衍生物在菜籽油中具有优良的极压抗磨和减摩效  
果<sup>[43]</sup>. Wu 等<sup>[44]</sup>制备了通过 -S-S 桥和 -S-S-S 桥联接  
的乙酸辛酯多硫化物,发现其具有良好的极压抗磨

性能。

采用添加剂对菜籽油进行性能改进的研究较多。在菜籽油中加入合适的添加剂可以使菜籽油的黏温性能得到改善<sup>[32]</sup>。巩清叶等<sup>[45]</sup>发现, [S-(2H-噻吩-2基)]甲基黄原酸烷基酯可以改善菜籽油的抗磨减摩性能,并显著提高其承载能力。方建华等<sup>[46~49]</sup>发现,硼氮化菜籽油、硫化菜籽油、磷氮化改性菜籽油及羟基化改性菜籽油添加剂可提高菜籽油的极压抗磨性能。而今后,复配高效多功能菜籽油添加剂将是主要的研究热点之一。

值得一提的是,液晶材料可望成为一类新兴的环境友好型润滑油抗磨剂<sup>[50]</sup>。目前国内外尚无深入和系统的相关研究。

## 4 结束语

润滑油及其添加剂引起的环境问题正日益受到关注。国外早在上世纪70年代就已开展环境友好润滑油润滑剂的研发工作,国内在该领域的研究工作也取得长足进展,但仍有待于继续深入和系统化。鉴于我国为植物油高产国,加之植物油可生物降解性能较好,润滑性能优良且无毒性,开发植物油基环境友好润滑油的意义重大。但是,植物油的热氧化稳定性、水解稳定性及低温流动性较差,有必要加强植物油的改性(尤其是化学方法改性)研究。与此同时,环境友好基础油与各种新型环境友好多功能添加剂复配的摩擦学研究力度应进一步加大。

## 参考文献:

- [1] Völtz M V, Yates N C Y, Gegner E G. Biodegradability of lubrication base stocks and fully formulated products[J]. Journal of Synthetic Lubrication, 1995, 12(3): 215-230.
- [2] 巩清叶,余来贵. 环境友好润滑剂及其添加剂的摩擦学研究现状[J]. 润滑与密封, 2000, 5: 65-68.  
Gong Q Y, Yu L G. The tribology environmental friendly lubricants and additives[J]. Lubrication Engineering, 2000, 5: 65-68.
- [3] 叶斌,陶德华. 环境友好润滑剂的特点及发展[J]. 润滑与密封, 2002, 5: 73-76.  
Ye B, Tao D H. Development and characteristics of environmentally friendly lubricants[J]. Lubrication Engineering, 2002, 5: 73-76.
- [4] 李芬芳,董凌修. “绿色”润滑剂——21世纪润滑剂的发展趋势[J]. 合成润滑材料, 1997, 4: 18-22.
- [5] 董凌,方建华,陈国需,等. “绿色”润滑剂的发展[J]. 合成润滑材料, 2003, 30(2): 10-16.  
Dong L, Fang J H, Chen G X, et al. Development of green lubricant[J]. Synthetic Lubricants, 2003, 30(2): 10-16.
- [6] Goyan R, Melley R E, Wissner P A, et al. Biodegradable lubricants[J]. Lubrication Engineering, 1998, 54(7): 10-17.
- [7] Jackson M. Environmentally compatible lubricants: focusing on the long-term[J]. Nlgi Spokesman, 1995, 59(2): 16-20.
- [8] Stringfellow W D, Jacobs N L. Environmentally acceptable specialty lubricants[J]. Nlgi Spokesman, 1993, 57(9): 374-379.
- [9] Mang T. Environmentally harmless lubricants[J]. Nlgi Spokesman, 1993, 57(6): 233-239.
- [10] Randles S J R, Wright M. Environmentally considerate ester lubricants for the automotive and engineering industries[J]. Journal of Synthetic Lubrication, 1992, 9(2): 145-161.
- [11] Joel F C. Biodegradability and toxicity of polyalphaolefin base stocks[J]. Journal of Synthetic Lubrication, 1995, 12(1): 13-20.
- [12] 巩清叶. 几类无灰润滑油添加剂在菜籽油中的摩擦学性能[D]. 兰州:中国科学院兰州化学物理研究所, 2003.  
Gong Qing Ye. The tribological properties of a series of ashless additives in rapeseed oil[D]. Lanzhou: Lanzhou Institute of Chemical Physics, CAS, 2003.
- [13] Sander J. The aspects of designing lubricants using an environmental product assessment[J]. Nlgi Spokesman, 1998, 61(11): 18-27.
- [14] Battersby N S. The biodegradability and microbial toxicity testing of lubricants—some recommendations[J]. Chemosphere, 2000, 41: 1 011-1 027.
- [15] Pal M, Singhal S. Environmentally adapted lubricants, Part I: An overview[J]. Journal of Synthetic Lubrication, 2000, 17(2): 135-143.
- [16] Pal M, Singhal S. Environmentally adapted lubricants, Part II: Hydraulic fluids[J]. Journal of Synthetic Lubrication, 2000, 17(3): 219-224.
- [17] Van Voorst R, Alam F. Polyglycols as base fluids for environmentally-friendly lubricants[J]. Journal of Synthetic Lubrication, 2000, 16(4): 313-322.
- [18] 夏延秋,马先贵,丁津原,等. 论环境友好润滑剂的必要性和可行性[J]. 润滑与密封, 1999, 3: 2-4.  
Xia Y Q, Ma X G, Ding J Y, et al. Study necessity and possibility of environment friend lubricant[J]. Lubrication Engineering, 1999, 3: 2-4.
- [19] Lal K, Carrick V. Performance testing of lubricants based on high oleic vegetable oils[J]. Journal of Synthetic Lubrication, 1994, 11(3): 189-206.
- [20] 景恒,陈立功,程鹏,等. 菜籽油酯化制备润滑油基础油的研究[J]. 能源研究与信息, 2004, 20(3): 179-183.  
Jing H, Chen L G, Cheng P, et al. A Tentative study on producing lubricants base by rape-oil esterification[J]. Energy Research and Information, 2004, 20(3): 179-183.
- [21] Ravasio N, Zaccheria F, Gargano M, et al. Environmental friendly lubricants through selective hydrogenation of rapeseed oil over supported copper catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 233: 1-6.
- [22] Adhvaryu A, Ehan S Z. Epoxidized soybean oil as a potential

- source of high-temperature lubricants[J]. *Industrial Crops and Products*, 2002, 15: 247-254.
- [23] Hwang H, Erhan S Z. Synthetic lubricant basestocks from epoxidized soybean oil and guerbet alcohols[J]. *Industrial Crops and Products*, 2006, 23: 311-317.
- [24] 胡志孟,刘麒荣. 硼化植物油的摩擦化学研究[J]. *润滑与密封*, 1999, (2): 57-58.  
Hu Z M, Liu Q R. Study on tribochemistry of borated vegetable oil[J]. *Lubrication Engineering*, 1999, (2): 57-58.
- [25] Puscas C, Bandur G, Modra D, *et al* Mixtures of vegetable oils and di-2-ethylhexyl-sebacate as lubricants[J]. *Journal of Synthetic Lubrication*, 2006, 23 (4): 185-196.
- [26] Adhvaryu A, Erhan S Z, Perez J M. Tribological studies of thermally and chemically modified vegetable oils for use as environmentally friendly lubricants[J]. *wear*, 2004, 257: 359 - 367.
- [27] Venkataramani P S, Kalra S L, Raman S V, *et al* Synthesis, evaluation and applications of complex esters as lubricants: A base study[J]. *Journal of Synthetic Lubrication*, 1989, 5 (4): 271-289.
- [28] Gryglewicz S, Beran E. Synthesis and testing of ester lubricants for use as R-134a refrigerants[J]. *Journal of Synthetic Lubrication*, 2000, 17 (1): 23-31.
- [29] Bisht R P S, Kaul S, Nagendramma P, *et al* Eco-friendly base fluids for lubricant oil formulations[J]. *Journal of Synthetic Lubrication*, 2002, 19 (3): 243-248.
- [30] Beran E. Application of waste carboxylic acids to the manufacture of biodegradable polyolester base oils[J]. *Journal of Synthetic Lubrication*, 2001, 18 (1): 39-50.
- [31] Gryglewicz S, Beran E, Janik R, *et al* R-134a Compatible lubricants based on C4-C6 esters of pentaerythritol and polyalkyleneglycol[J]. *Journal of Synthetic Lubrication*, 1997, 13 (4): 337-345.
- [32] Korff J, Fessenbecker A. Additives for biodegradable lubricants[J]. *Nlgi Spokesman*, 1993, 57 (3): 19-24.
- [33] Fessenbecker A, Roehrs I, Pegnoglou R. Additives for environmentally acceptable lubricants[J]. *Nlgi Spokesman*, 1996, 60 (6): 9-25.
- [34] 刘维民,薛群基. 有机硼酸酯润滑油减摩抗磨添加剂[J]. *摩擦学学报*, 1992, 12 (3): 193-202.  
Liu W M, Xue Q J. Friction-reduction and antiwear oil additive of organic borates[J]. *Tribology*, 1992, 12 (3): 193-202.
- [35] 金芝珊,刘维民,薛群基. 两种含硫硼酸酯的合成及十二胺对其抗磨性能的影响[J]. *摩擦学学报*, 1994, 14 (2): 145-152.  
Jin Z S, Liu W M, Xue Q J. Effect of dodecyl amine on the antiwear property of S-containing organic borates as oil additives[J]. *Tribology*, 1994, 14 (2): 145-152.
- [36] Hu Z S, Dong J X, Chen G X, *et al* Preparation and tribological properties of nanoparticle lanthanum borate[J]. *Wear*, 2000, 243 (1-2): 43-47.
- [37] Gao Y J, Jing Y S, Zhang Z J, *et al* Tribological properties of aqueous solution of imidazole borates[J]. *Wear*, 2002, 253 (5-6): 576-578.
- [38] Li J S, Ren T H, Liu H, *et al* The tribological study of a triazole derivative as additive in liquid paraffin[J]. *Wear*, 2000, 246 (1-2): 130-133.
- [39] Li J S, Zhang Y Y, Ren T H, *et al* Tribological evaluation of S-(1H-benzotriazole-1-yl) methyl N, N-dialkylthiocarbamate as additives in rapeseed oil[J]. *Wear*, 2002, 253 (7-8): 720-724.
- [40] Zhan W Q, Song Y P, Ren T H, *et al* The tribological behavior of some triazine-dithiocarbamate derivatives as additives in vegetable oil[J]. *Wear*, 2004, 256 (3-4): 268-274.
- [41] He Z Y, Lu J L, Zeng X Q, *et al* Study of the tribological behaviors of S, P-containing triazine derivatives as additives in rapeseed oil[J]. *Wear*, 2004, 257 (3-4): 389-394.
- [42] Zeng X Q, Wu H, Yi H L, *et al* Tribological behavior of three novel triazine derivatives as additives in rapeseed oil[J]. *Wear*, 2007, 262 (5-6): 718-726.
- [43] Zeng X Q, Li J, Wu X D, *et al* The tribological behaviors of hydroxyl-containing dithiocarbamate-triazine derivatives as additives in rapeseed oil[J]. *Tribology International*, 2007, 40 (3): 560-566.
- [44] Wu H, Li J, Yi H L, *et al* The tribological behavior of diester-containing polysulfides as additives in mineral oil[J]. *Tribology International*, 2007, 40 (8): 1 246-1 252.
- [45] Gong Q Y, Yu L G, Ye C F. Study of the tribological behaviors of [S-(2H-thiophen-2-yl)] methyl alkyl xanthates as additives in rapeseed oil[J]. *Wear*, 2002, 253: 558-562.
- [46] 方建华,陈波水,董凌,等. 硼氮化改性菜籽油润滑添加剂的摩擦学性能研究[J]. *石油炼制与化工*, 2004, 35 (1): 29-33.  
Fang J H, Chen B S, Dong L, *et al* The tribological behaviors of boron-nitrogen types modified rapeseed oil as lube additives[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2004, 35 (1): 29-33.
- [47] 方建华,陈波水,董凌,等. 硫化菜籽油润滑添加剂的摩擦磨损性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2005, 25 (5): 408-411.  
Fang J H, Chen B S, Dong L, *et al* Study on tribological behaviors of sulfurized rapeseed oil lube additives[J]. *Tribology*, 2005, 25 (5): 408-411.
- [48] 方建华,陈波水,黄伟九,等. 磷氮化改性菜籽油润滑添加剂在菜籽油基础油和矿物油中的摩擦学性能[J]. *石油炼制与化工*, 2002, 33 (4): 29-33.  
Fang J H, Chen B S, Huang W J, *et al* Tribological behaviors of phosphorus-nitrogen modified rapeseed oil additives in mineral base oil and rapeseed base oil[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2002, 33 (4): 29-33.
- [49] 方建华,陈波水,刘维民,等. 羟基改性菜籽油润滑添加剂的摩擦学性能[J]. *合成润滑材料*, 2004, 31 (3): 1-5.  
Fang J H, Chen B S, Liu W M, *et al* Tribological performance of hydroxyl-modified rapeseed oil lubricating additives[J]. *Synthetic Lubricants*, 2004, 31 (3): 1-5.
- [50] 欧阳平,陈国需,李华峰. 新兴润滑油抗磨剂的研究进展[J]. *润滑与密封*, 2006, 175 (3): 166-169.  
Ou Y P, Chen G X, Li H F. Advancing in the research of new antiwear agents of lubricating oils[J]. *Lubrication Engineering*,

2006, 175 (3): 166-169.

## Development and Research Progress of Environmentally Friendly Lubricating Oil Additives

SUN Yu-bin<sup>1,2</sup>, HU Li-tian<sup>1</sup>, XUE Qun-ji<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, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract:** The development and current status of environmentally friendly lubricating base stocks and additives were reviewed. Thus the biodegradability of various base oils and additives and the methods to test biodegradability and eco-toxicity were summarized. It is pointed out that, owing to the good biodegradability, good lubricating performance, non-toxicity, and huge output of various vegetable oils, more attention should be paid to vegetable oils in the domestic study and development of environmentally friendly lubricating oils and greases. Moreover, it is suggested that more efforts should be made with respect to the research and development of novel multifunctional environmentally-friendly lubricant additives.

**Key words:** environmentally friendly lubricating oil, additives, biodegradability, tribology

**Author:** XUE Qun-ji, male, born in 1942, Professor, e-mail: qjxue@lzb.ac.cn