

国外合成润滑油和润滑脂 工业发展概况

王世芳 王正国 編譯

中国工业出版社

国外合成润滑油和润滑脂 工业发展概况

王世芳 王正国 編譯

中国工业出版社

本书綜合敘述了国外高温和低温、高負荷、高轉速和輻射等条件下，各种仪器和发动机使用的合成潤滑油和潤滑脂的文献資料。

书中概述了各种合成潤滑油(酯类、硅油、氟油等)和潤滑脂(皂基和非皂基)的物理化学性能和使用范围，以及各种新型潤滑剂的研究和发展。

本书可供炼油厂领导干部、潤滑材料的研究人員和生产人員参考，石油院校有关专业师生也有参考价值。

国外合成潤滑油和潤滑脂 工业发展概况

王世芳 王正国 編譯

*

石油工业部石油科学技术情报研究所图书編輯室編輯

(北京北郊六鋪炕)

中国工业出版社出版(北京修羅園路丙10号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第一印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本787×1092 $\frac{1}{2}$ ·印張 31 $\frac{1}{2}$ ·字数67,000

1965年1月北京第一版·1965年1月北京第一次印刷

印数0001—2,260·定价(科四)0.38元

*

統一书号: 15165·3285(石油-189)

目 录

第一章 国外合成润滑油	1
一、序言.....	1
二、合成润滑油的使用性能和要求.....	2
三、合成润滑油的现状.....	7
四、高温润滑剂的进展和趋势.....	68
五、结语.....	74
参考文献.....	76
第二章 国外润滑脂	80
一、概况.....	80
二、皂基润滑脂的进展.....	82
三、非皂基润滑脂.....	87
四、生产工艺的改进.....	96
参考文献.....	103

第一章 国外合成润滑油

王正国 編譯

一、序 言

合成潤滑油的研究开始于十九世紀80年代。1873年俄国化学家 A. M. 布特列洛夫用硫酸、氟化氢和其他催化剂与烯烃作用首次制得了合成潤滑油^[1]。1930年 美国开始大規模生产由乙烯或丙烯用酸性催化剂加压聚合而成的聚烯烃合成潤滑油^[2]。德国在第二次世界大战期間为了滿足軍事上的需要才大力开展合成潤滑油的研究工作，1937年在萊茵納建立第一个生产作为高級潤滑油用的液体聚乙烯工厂，同时又研究了芳烃烷基化和氯化烃縮合等方法制取合成潤滑油。此外，在1938~1944年間还先后合成了将近3,500种羧酸酯类的化合物，合成并研究了几百种含硅、氟、氯和磷的有机化合物^[1,3]。

烯烃聚合物在合成潤滑油中不是主要的要素，但在研究中所取得的經驗証明：某些基本的結構准則却适用于其他很多方面^[3]。

第二次世界大战后，随着科学技术的蓬勃发展和机械本身性能的不断改进，原有的天然潤滑油已不能适应于高負荷、高轉速和寬温度操作范围的需要。超音速噴气飞机、高速度高負荷机械、原子能电站、核反应堆、火箭導彈、宇宙航行等軍事科学和尖端技术的相继出現引起很多新的潤滑問題，并对潤滑剂也提出更加苛刻的要求。因此，近几十年来潤

滑剂科研工作的中心任务在于寻找适合作特种潤滑油用的有机合成材料。

最近十年来,合成潤滑剂的研究工作取得了巨大的进展:酯类、醚类、硅醚类、氟烃类等合成潤滑油的出現为潤滑剂的今后发展开创了寬广美好的远景。尽管如此,但在解决高温潤滑,特别是高低温寬温度使用范围的潤滑問題上,其实际进展远不能滿足当前科学技术的迫切需要^[4]。

二、合成潤滑油的使用性能和要求

近代的高空高速飞行、火箭導彈和宇宙航行技术要求能在高温、低温、高压和高速条件下使用的液压油和潤滑油,原子能电站和核反应堆則要求潤滑油料具有良好的抗輻射性能,而核子物理的科学領域則迫切需要能在极高真空度下操作的潤滑剂。因此,根据实际需要来研究和选用新型潤滑剂是当前一項重要的課題。

对潤滑剂的特种要求可归結为如下几个方面^[5,6]:

1.高低温寬温度范围的使用性能:潤滑剂在高温下应具有足够的粘度来承受負荷,而在低温下不能太粘以致妨碍启动。如高速噴气飞机用的潤滑油的低温規格在美国为 -54°C ,在英国則为 -40°C ,粘度大致为 13,000(或 5,000~20,000)厘沱,即不会妨碍冷启动; 98.89°C 的粘度在美国为 3~4 厘沱,而在英国为 7.5 厘沱。随着操作温度范围的加寬(主要是向高温一端加寬),天然潤滑油已无法适应,然而現有的合成潤滑油也有一定的局限性。

2.热安定性和氧化安定性:要求潤滑剂在高温有氧和无氧的情况下有足够的安定性,不易于变质变性,不发生任何过快的损失和有害的变化。

3. 挥发损失：在高温或高空低气压的操作情况下润滑油的挥发损失不能过大。

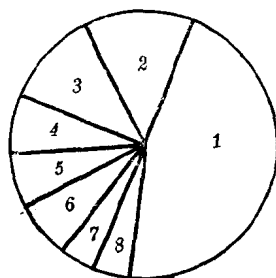
4. 承受负荷的能力：机械工业发展的趋势之一是不断提高其功率—重量比，二是有时还应用高负荷的齿轮传动，因此要求润滑油具有高度的负荷承受能力。用增加油的粘度来改善这一性能的效果是非常有限的，目前主要是采用加油性添加剂的办法解决。

5. 抗辐射性：随着原子能和核子能的应用，要求润滑油具有较好的抗辐射性，以致它在中子和丙种射线的作用下不发生射解现象，保证摩擦部件的正常润滑条件。

对液压油的要求除在热安定性、氧化安定性、润滑性、粘度和粘温性、挥发性、闪点、燃点和自燃点等方面以外，还希望它具有低压缩性、低热膨胀系数、高比热、高传热系数、低吸潮性、低水溶性、低起泡性、无毒性、良好的电绝缘性以及密封材料、涂料、金属等无不良的影响^[7]。

天然润滑油目前虽然尚能满足很多润滑上的需要，但毕竟受到苛刻的使用条件所限制；合成润滑油之所以能广泛应用于特种需要上，主要是由于它具有独特的物理性能，如低凝固点、低挥发性、良好的粘温性等等。合成润滑油的类型很多，而且各有所长，有的比较成熟，有的尚在探索中。现将文献中所发表的有关合成润滑剂的资料概括如下，这类化合物根据其物理性状可作润滑油和液压油用。图1表示出对润滑油和液压油性能的不同要求^[8]。

表1~3列举出二元酸酯、磷酸酯、硅醚、硅酸酯、聚二醇醚、氟烃、聚苯醚和硅烷等主要合成润滑油的物理性状的比较、某些主要用途及其与天然润滑油的比较^[9]。其粘温性的比较见图2^[10]。

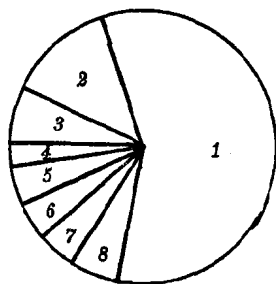


a)

- 54~371°C 潤滑油

a. 对潤滑油的要求①

1—潤滑性; 2—氧化安定性; 3—热安定性; 4—抗泡沫性; 5—腐蝕性; 6—粘度; 7—閃点和自燃点; 8—其他



b)

- 35~371°C 液壓油

b. 对液壓油的要求②

1—热安定性; 2—潤滑性; 3—粘度; 4—体积模数; 5—氧化安定性; 6—抗泡沫性; 7—閃点和自燃点; 8—其他

图 1 对潤滑油和液壓油性能的要求

① 原适用于-54~371°C的硅醚潤滑油, 此系借用。

② 原适用于-35~371°C的硅醚液壓油, 此系借用。

表 1
各种合成润滑油的物理性状的比较

类 别	粘度	氧化安定性	润滑性	热安定性	水解安定性	耐燃性	耐磨性	对添加剂的混合性	对金属的抗腐蚀性	在天然和合成润滑油中的溶解度	对橡胶和塑料的溶剂效应	挥发性 (与天然润滑油相比)
二元酸酯	4~5	3~4	3~4	3~4	3~4	2~3	4	4	4~5	4~5	显著	较低
磷酸酯	3~4	4~5	4~5	2~3	2~4	4~5	5	4	3	4~5	显著	较低
硅 醚	5	5	2~3	3~5	5	2~4	2~4	2	4	2	小	更低
硅酸酯	5	2~3	3	4	2~3	2~3	3~4	3~4	4	3~4	稍略	较低
聚二醇醚化合物	4~5	2~3	4	3~4	3~4	3~4	3~4	4	—	3~4	橡胶小 对塑料显著	相等~稍低
氟烃油	1	5	2~5	5	5	5	2~5	2~0	—	1	没有	较低~较高
聚苯醚	2~3	3~4	3~4	4~5	3~4	2~3	—	—	—	3	稍略	更低
硅 烷	4~5	2~3	2~3	4~5	4	3~4	—	2	—	2	小	更低

注：表中的数字表示润滑油性能的好坏：5—优良；4—良好；3—一般；2—较差；1—差。

合成潤滑油的主要用途

表 2

类 别	用 途
二元酸酯	仪表油、低挥发性潤滑脂的基础油、特种液压油、喷气涡轮机油等等
磷酸酯	耐燃液压油、低挥发性高粘度潤滑脂的基础油、其他合成潤滑油的油性添加剂、特种低温潤滑油等等
硅 醚	高温轴承油、扩散泵油、低负荷轴承用的低挥发性潤滑脂的基础油、粘温性特好的減震液等等
硅 酸 酯	傳热液、高温液压油、低挥发性低粘度潤滑脂 的 基 础 油、低粘度液压油的組分等等
聚二醇醚化合物	发动机油、特种液压油、制模和抽絲用潤滑油、低温潤滑脂的基础油、真空泵油、其他合成潤滑油的組分等等
氟 烴 油	反应物质儲存裝置用的不燃抗氧潤滑油、傳热液等等
聚 苯 醚	特高温液压油(实验用)
硅 烷	高温潤滑脂、液压油和发动机油的基础油

合成潤滑油与天然潤滑油的比較

表 3

类 别	粘温性	潤滑性	揮发性	热安 定性	可燃性	对橡胶的 溶剂效应	对金属的 腐 蝕 性	价 格 为 天然潤滑 油的倍数
二元酸酯	更好	較好	較好	稍好	相似	差	相似	10~30
磷酸酯	稍好	更好	較好	差	較好	更差	稍差	5~40
硅 醚	突出	更差	更好	稍好	更好	較好	相似	100~200
硅酸酯	更好	相似	較好	較好	相似	相似	相似	30~40
聚二醇醚	較好	較好	相似	稍好	相似	相似	相似	5~20
氟 烴	更差	更差	差	較好	更好	更好	更好	500~1600
氟 烴	差	稍好	相似	較好	更好	更差	差	10~20
聚苯醚	相似	相似	更好	較好	相似	較好	相似	500+

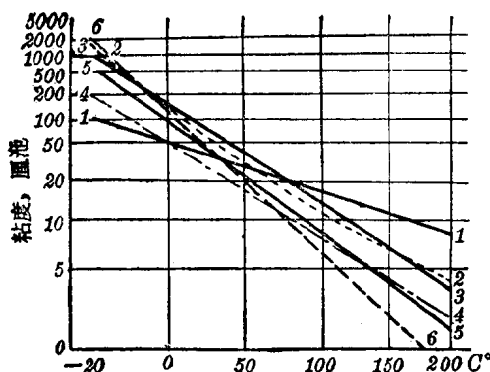


图2 各种合成润滑油的粘温性质

1—硅油(二甲硅氧烷); 2—聚二醇醚类; 3—硅二酸二酯油; 4—磺酸酯油; 5—磷酸酯油; 6—三氟氯乙烷低聚合油

三、合成润滑油的现状

酯类润滑油

酯类润滑油是应用最广的一类化合物, 它包括无机酸酯(磷酸酯、碳酸酯和硼酸酯)和有机酸酯(羧酸酯和芳香酸酯)^[2,11]。

酯类润滑油的特点是凝固点低、粘温性好、粘度指数高、挥发性小、抗氧化性好以及对添加剂的感受性强。絕大多數的純酯与脂肪族烃类和矿物油相比, 并不是良好的界面润滑剂, 但多数酯类的优点是其水解或氧化产物具有可貴的抗磨性和抗腐蝕性, 因此經過一定時間的使用, 这些酯类就具有高級界面润滑油的性能。此外酯类的高溶解性能使其具有优良的浮游性, 但对各种橡胶垫料、塑料和油漆涂层也产生膨化作用^[12]。

最早用的天然油脂虽粘度指数很高，但不适于作潤滑剂用。

I 单酯 一元羧酸与一元醇(甚至是高分子醇)的单酯一般粘度很小。某些单酯虽然有好的潤滑性，但只适于在不苛刻的条件下使用。加上单酯的磨損大、沸点低、熔点高、氧化安定性和粘温性差，因此目前已不作为潤滑剂使用〔13、14、15〕。

II 双酯 脂肪酸双酯具有較低的挥发性和凝固点、优良的粘温性、良好的热安定性和抗磨性；此外它有高度的化学溶解性能，对添加剂的感受性很好，且易于与其他合成潤滑油混合；它不腐蝕金属，水解安定，无毒性，閃点和抗氧化性都优于天然潤滑油，但抗蒸汽和抗酸碱的性能則不如高度精制的天然潤滑油〔1、9、13、14、15〕。表4中列示出某些脂肪酸双酯的粘温性与天然潤滑油的比較結果〔15〕。

某些酯类潤滑油和天然潤滑油的粘温性比較 表4

	粘 度, 厘 沱				粘度指数 (ASTM)	閃点 °C
	99°C	38°C	-18°C	-54°C		
二丙二醇二壬酸酯	2.58	9.1	90	2990	129	207
二戊基癸二酸酯	2.30	7.5	80	2500	133	196
二-(2-乙基丁基)壬二酸酯	2.31	7.3	75	2300	144	196
异癸基壬酸酯	1.78	5.2	31	609	124	172
二异戊基己二酸酯	1.73	4.9	37	660	127	172
矿物油1010 [*]	2.53	10.3	220	40000	70	149

注：表中所列举的各种酯的凝固点都低于-60°C。

脂肪酸双酯作为潤滑油的缺点是正温时粘度小，但这并不妨碍它作为許多精密机械和仪表的潤滑油，甚至作为空气噴气发动机的潤滑油。茲将适于作空气噴气发动机潤滑油用

的双酯列于表5^[15]，表中尚有1010号矿物油的数据和MIL-L-7808的规格。这类润滑油用于其他机器时需加粘度指数添加剂提高其粘度，通常使用的是分子量为10,000~20,000的聚甲基丙烯酸酯。

空气-喷气发动机用的双酯类合成润滑油 表5

指 标	MIL-C-6081 (矿物油1010 ^W)	二-(异辛基)己二酸	二-(乙基己基)壬二酸	二-(乙基己基)癸二酸	MIL-L-7808
粘度, 厘沲, °C					
99°	2.53	2.8	3.1	3.3	3.28 (最小 3.0)
38°	10.3 (最小10.0)	10.0	11.4	12.6	12.68 (最小11.0)
-18°	220	135	156	187	200
-29°	658	330	380	445	490
-40°	2600 (最大3000)	1040	1190	1410	1600
-54°	40000	7000	8000	8600	10500
粘度指数	70	141	146	154	147
凝固点°C	<-57	<-60	<-60	<-55	<-60
闪点°C	149	188	230	232	232
燃点°C	—	221	243	255	255
99°C时损失, %	8	1	0.2	0.1	0.1

除脂肪酸双酯外，邻苯二甲酸酯和其他芳基二元酸酯、乙二醇双酯、乙二醇二碳酸酯的二烷基酯以及酞酰基乙二醇酯在性质上也大不相同，其物理性状列于表6~7^[13]。芳香酸双酯的热安定性和氧化安定性较好，如苯均四甲酸酯和2, 2'-二苯二羧酸酯等在290°C和不加抗氧化剂的情况下对空气安定，但一般这类双酯具有较高的粘度和凝固点^[19, 21]；乙二醇二碳酸酯的挥发性特低，而粘温性差；乙二醇

脂肪酸双酯的物理性状

表 6

双酯	酯	沸点 °C/毫米	凝固点 °C	粘度			粘度 指数
				98.89°C	37.78°C	—17.78°C	
二(2-乙基己基)己二酸酯		232/9.5	< -56.67	2.38	8.2	107	810
二(2-乙基己基) β -叔丁基己二酸酯		220/1	< -56.67	3.09	15.1	458	8450
二(2-乙基己基) β -叔辛基己二酸酯		>210/1	< -56.67	5.03	34.4	2460	68700
二(仲丁基)癸二酸酯		195/8	< -56.67	2.06	6.2	54.3	303
二(仲戊基)癸二酸酯—Plexol-202		209/11	< -56.67	2.27	7.42	87.3	498
二(异辛基)癸二酸酯		—	-37.22	3.83	15.5	220	—
二(2-乙基己基)癸二酸酯—Plexol-201		270/10	< -51.11	3.35	12.90	185	1419
二(2-乙基丁基)癸二酸酯		—	-40.00	2.70	9.10	—	—
二(1,3-二甲基丁基)癸二酸酯		182/0.5	< -56.67	2.64	9.24	—	1500

表 7

各类双酯的物理性状

双 酯	沸 点 °C/毫米	凝 固 点 °C	粘 度,			粘度指数
			98.89°C	37.78°C	厘沱 -17.78°C	
二乙基酞酸酯	295/760	-34.44	1.73	6.3	121	—
二丁基酞酸酯	206/20	-35.00	2.31	9.71	202	37
二癸基酞酸酯	230/5	—	4.2	27.1	—	32
二辛基酞酸酯	386/760	<-53.88	4.3	29.3	2,800	19
丁基二异丁基苯氧基乙基酞酸酯	—	-26.11	5.60	63.3	30,000	-49
丁基酞酸丁二醇酯	219/5	<-37.22	3.72	23.87	1,800	7
乙基酞酸乙二醇酯	190/5	20.00	3.51	26.6	—	86
丁基二甘醇酞酸酯	—	-56.67	2.77	11.79	—	79
丁氧基乙基二甘醇酞酸酯	—	-40.00	3.65	18.31	—	86
甲氧基乙基二甘醇酞酸酯	247/2	-15.00	8.65	219.3	—	-173
二乙基碳酸酯	126/760	-42.77	0.40	0.67	1.52	—
乙二醇二酞酸酯	192/760	<-56.67	0.9	1.8	—	—
乙二醇二-2-乙基己酸酯	145/2	<-56.67	1.68	5.63	726.1	—
二乙二醇二酞酸酯	115/2	15.56	1.3	3.6	—	—
二乙二醇二丙酸酯	130/4	-23.33	1.12	2.95	—	—
四乙二醇二酞酸酯	170/2	-6.67	2.1	7.9	—	60
四乙二醇二-2-乙基己酸酯	245/5	<-56.67	3.0	11.8	—	124
十甲二醇二-2-乙基己酸酯	235/4	<-56.67	3.24	13.0	231	133

双酯的粘度指数很差；这些缺点可用粘度指数添加剂来改进〔11〕。

目前双酯润滑油是最有希望的合成润滑油之一，它广泛用作高温燃气涡轮机油、高温液压油、低温仪表油和低挥发性脂的基油，但最多还是用于喷气机上〔9,12〕。

美国大量使用的双酯合成润滑油有：MIL-L-6085a——航空仪表油；MIL-L-6387——特种液压油；MIL-L-7808——喷气发动机油〔1,2,9,10〕。

第二次世界大战期间，德国采用的是己二酸和甲基己二酸与CO+H₂高压合成的异丁基合成油和甲醛与丙醛缩合的三甲基甲烷所得的酯类。现将当时德国所生产和使用的某些酯类润滑油的组成和性状列于表8~9〔1,16〕。

Ⅲ 聚酯 三酯和四酯也是一种有前途的合成润滑油，如丙烯三羧酸和均丙三羧酸与正构醇的三羧酸酯、磷酸三酯和苯均四甲酸与正构醇的四芳香酸酯等，由于其粘度很高，凝固点也高，不用低粘度油混合就不能使用于喷气发动机上〔1,5〕。

聚酯和复合酯都具有优异的粘温性、较低的挥发性、良好的抗氧化性和热安定性，而且对添加剂的感受性也好。聚酯是用二元酸和二元醇制得的，它的分子量很高，由于较粘，不适于作润滑剂用，但用低粘度油、一元酸或一元醇可改变其粘度大小，使之适用于喷气发动机上。复合酯是双酯和高分子量的聚酯的混合物，混合后有好的低温性和高的粘度。聚酯和复合酯用皂基和非皂基稠化剂稠化可得润滑性优良的润滑脂〔2,5,17〕。

目前英美涡轮螺旋桨发动机用的润滑油需要较高的粘度和较好的抗剪性。这可用双酯和高聚合物或复合酯混合而

第二次世界大战期间德国酯类润滑油的组成和性状 表 8

潤滑油	枪油	LTK-12	SS-1631	V-油	D ₀ -2000	SS-1600
用途	机关枪	魚雷艇	噴气发动机	铁路轴承	航空 液压油	低温 航空油
組成: %						
V-120	45	—	—	20	84	—
SS-903	—	40	25	—	—	44
E-455	45	—	—	—	—	—
E-515	—	57	72	—	—	53
E-505	—	—	—	20	—	—
E-3022和3023	—	—	—	—	12	—
R 油	—	—	—	60	—	—
KSE (抗磨添加剂)	—	3	3	—	4	—
Мезульфоль-2 (抗氧添加剂)	—	—	—	—	—	3
性状:						
比重20°C	0.806	<0.910	<0.910	0.865	0.850	0.806
粘度, 厘沱						
98.89°C	—	>6.25	>5.1	—	—	>6.25
50°C	—	—	16.7~ 18.5	>23	—	23.8~27
20°C	>10.8	87~95	—	—	9.1	—
-60°C	<7600	—	—	—	<4940	—
粘度指数	>120	>120	>120	>120	>120	>120
凝固点, °C	<-60	<-50	<-45	-60	-70	<-40
閃点, °C	125	180	145	145	120	200