

A·M·金切斯 著
A·B·德魯日尼納

朱純熙 宋俊林 徐維墉 寇克勤等譯

合成潤滑油

中國工業出版社

合成潤滑油

A·И·金切斯 A·B·德魯日尼納著

朱純熙 宋俊林 徐維壩 寇克勤等譯

中国工业出版社

本书综述了在高温和低温，高负荷摩擦点，高剪速等条件下，各种仪器和发动机使用的合成润滑油的文献资料。

书中讨论了合成烃油、聚硅氧烷液体（硅酮）、羧酸酯、聚烯二醇、氟碳和氟氯碳等化合物的理化性质和制备方法，以及在制备润滑油时应用的添加剂。

本书供研究和应用合成润滑油料的技术人员参考，对有关高等院校师生也有用。

* * *

参加本书翻译的有：朱纯熙、宋俊林、徐维塘、寇克勤等人刘端、卢成猷、高洁岚、叶祖衡等人曾分别进行了校订，最后由金道森先生校阅了全稿。

А.И.Дивес А.В.Дружнина
СИНТЕТИЧЕСКИЕ СМАЗОЧНЫЕ МАСЛА
ГОСОНТЕХИЗДАТ МОСКВА 1958

* * *

合 成 潤 滑 油

朱純熙 宋俊林 徐維塘 寇克勤等譯

*

石油工业部編輯室編輯（北京北越六號石油工業部）

中国工业出版社出版（北京前門外大街10号）

（北京市書刊出版事業許可證出字第110号）

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本850×1168¹/₃₂·印张97¹/₁₆·字数244,000

1962年12月北京第一版·1962年12月北京第一次印刷

印数001—930·定价(10-7)1.60元

*

统一书号：15165·1847（石油-132）

目 录

前言	
导論	3
第一章 烴类的某些性质与其結構的关系	6
烴类的粘溫性质	6
烴类的凝固点	49
烴类的自动氧化	58
第二章 合成烴类潤滑油	70
从乙烯得到的潤滑油	73
从石蜡裂化产品及水煤气合成油餾分得到的潤滑油	89
第三章 羧酸酯类潤滑油	96
羧酸和脂肪醇酯的一般特性	96
酯类的制造工艺	97
单元羧酸和单元醇酯	99
多元羧酸和单元醇酯的粘度性能	101
多元醇和单元羧酸的粘度性能	110
酯的混合物及用混合醇酯化酸得到的酯	114
酯的沸点、凝固点、燃点和揮发性	116
水在酯中的溶解度和酯的水解	119
酯的氧化及其腐蝕性	120
二元羧酸酯的自动氧化	121
酯类結構对其性质的影响	124
酯作为潤滑材料的应用	128
第四章 聚烯二醇及其作为潤滑材料的应用	142
聚烯二醇及其衍生物的一般特性	142
聚烯二醇及其衍生物制成的潤滑油的性质	154
第五章 氟碳和氟氯碳及其作为潤滑材料的展望	160
氟有机化合物作为潤滑材料的一般概念	160
制取氟碳化合物的方法	161

烃类氟化的产品	167
氟碳润滑油	175
氟氯碳	182
氟碳及其分解产物的生理作用	188
部分氟化的酯	189
第六章 硅有机化合物及其作为润滑材料的应用	200
硅醚液体用作润滑材料的一般性能和概念	200
硅醚的制备	202
液体硅醚的理化性质和电气性能	206
液体硅醚的润滑性能	211
烷基卤代苯基硅醚	214
液体硅醚的热稳定性和氧化安定性	219
硅醚的应用	222
第七章 用添加剂改善润滑材料的品质	229
添加剂按其功能的分类	229
浮游添加剂	230
各种类型浮游添加剂的化学结构	233
增粘添加剂	268
改进油品润滑能力的添加剂	281
移压添加剂的特性, 应用和制备	287

前 言

近年来不断出现一些新的机械和仪器，它们必须经常工作于高温，高负荷和超高负荷，摩擦零件的转速极大等等繁重的条件下。

当然，这些机械和仪器对润滑材料提出了新的要求：理化性质的稳定性，在艰巨的条件下，保持润滑能力并且没有腐蚀作用等。

对于这些要求，即使是从石油得到的最好的润滑油也不能满足。而要用合成各种有机和元素有机化合物的方法，来解决制备这些油料的任务。

对于某些新型的机械和仪器，已经研究出润滑材料，而对其他的机械和仪器的润滑材料尚处在研究阶段中。

但在我们的科技文献中，几乎还没有探讨有关新技术的特殊润滑材料的制备和使用方法方面的著作。在国外的文献中，只有个别著作叙述了用于新技术的各种合成润滑材料的性质、制备和使用方法，但是总结这些著作的专题论文还缺少。

这本书是尝试总结大量发表的在合成润滑油和添加剂制备方面的评论性著作。这个工作对于选择新型发动机、仪器和其他机械的润滑材料可能有用处，而这些机械、仪器如用矿物来源的润滑油是不能保证可靠的润滑的；此书在一定程度上对讨论新的化学和石油化学生产的发展前景有用处。

本书第四章“聚烯二醇及其作为润滑材料”是技术科学副博士A.M.利沃夫所写。在第七章中“改善油品润滑能力的添加剂”一节是技术科学副博士A.M.拉维科维奇所写，关于烃和酯的自

动氧化和抗氧化剂的作用机理等部分,是高級科学研究員П.Б.捷連季也夫所写。

作者非常欢迎讀者對他們的工作提出批評、意見和要求。來信請寄蘇聯國立石油燃料科技書籍出版社(Москва,Третьяковский пр., д.1/19)。

作 者

導 論

各种新型发动机和各种新型机械，它們必須經常在寬的溫度範圍內（从 -60 到 $+300^{\circ}\text{C}$ 和更高溫度），在高負荷和超高負荷下，在摩擦零件轉速極大的条件下工作。这样就对潤滑材料提出了新的要求，即使是最好的石油潤滑油也不能滿足这些要求。

制造滿足新要求的潤滑材料的任务，是非常复杂的。

大量研究工作研究了矿物油組成中烴类的性质及其改进，而合成烴类及其他有机和元素有机化合物就为选择合适的潤滑材料开辟了道路。

仅德国一个国家在1938—1944年間在羧酸酯类方面就合成了約3500个化合物，还合成和研究了数百个硅、氟、氯、磷有机化合物，这就足够說明在这方面进行的工作規模了。

所有这些化合物都曾从适于用作新技术的潤滑材料的观点加以評价，并从它們中选出了10—20种基本上滿足对这些潤滑材料要求的化合物。

目前在大量研究过的合成材料中用作特殊潤滑油的有：

1) 多元羧酸酯和多元醇酯；2) 聚烯二醇；3) 聚硅氧烷液体；4) 氟碳和氟氯碳。

多元羧酸酯和多元醇酯 是最适于用作航空燃气渦輪和許多仪表的潤滑材料。它們符合这些油的一切技术要求，并在近来非常广泛地应用在溫度达 $175-200^{\circ}\text{C}$ 的範圍內。虽然这些油本身在溫度高于 100°C 时很容易氧化，但在最近10年来已找到了在上述溫度範圍內能够很好地抑制酯氧化的抗氧化剂。

聚烯二醇及其衍生物 經過广泛地試驗，已用作各种仪器摩擦接点、机械等的潤滑材料。在这些化合物中最合适的是乙二醇，其两个烴基都被烴根所取代。这些化合物在低溫时，从一切指标来看都适于用作潤滑材料，在高溫时它們比較易于氧化。其他性质亦限制了它的应用，如溫度低于 -40°C 时，粘度就較大。

但以后抗氧化剂的試驗和选择乙二醇衍生物的研究工作表明，能大大扩充其使用范围。

硅醚 在硅醚中最普遍的产物是聚甲基硅氢烷和聚甲基氯苯基硅氧烷。近年来聚甲基氯苯基硅氧烷也得到大量应用。

所有的硅醚，均具有卓越的粘温性质，并在这一点上有很大的潜力能满足所有油的要求。硅醚油的其他性质，除了抗磨性較差和即使在緩和的氧化条件下也要形成凝胶的傾向外，可說是理想的或良好的。

但是非常明显，不理想的抗磨性能和氧化的傾向，可以用选择相应的添加剂——抗磨剂和抗氧化剂来防止；在这方面的的工作，以及在硅醚分子结构中的某些改变，能够得出重要的实际效果。

硅醚可用作扩散泵和仪表的潤滑油（这些仪表要求潤滑剂在温度变化时，粘度的改变最小），还可用作防震液体，用作許多高质量潤滑脂的基础油和用于其他目的。

氟碳和氟氯碳 具有非常高的热稳定性、卓越的抗活泼化学试剂稳定性和氧化稳定性。但是它們的粘温性质不够理想，凝固点高，抗磨性也不够好，其中氟氯碳具有的这些缺点較小。无疑这些化合物在許多场合下得以用作潤滑材料。

除了列举的各类合成物质，可以用作在艰巨工作条件下的潤滑剂外，还應該注意到硅酸酯和磷有机化合物。但这些化合物的研究和試驗还没有超越試探工作阶段。

非烃合成潤滑物质的各种性质的定性评价見表1。

总之，在大量研究过的合成化合物中，最适用在寬温度范围内、在高負荷下潤滑的是二元羧酸双酯、某些硅醚和某些氟氯碳。

除了发展合成用作潤滑油的新化合物外，也很注意发展提高潤滑油使用性能的添加剂的研究和試驗工作。

現在这些添加剂，如浮游剂、降凝剂、氧化和腐蝕抑制剂，改善潤滑材料粘温性质、油性和抗磨性能的添加剂的生产，从表2可以看到，年产量数以万吨計。

表2所列举的潤滑材料，再加上不仅能改善矿物油而且也能

合成物质性质的比較 (按5分制评价)

表 1

指 标	羧酸酯	硅 酮	氟碳和 氟氯碳	聚乙二 醇及其 酯 类	磷有机 化合物	硅酸酯
粘温性质.....	4—5	5	1	4—5	3—4	5
抗磨性质.....	4	2—4	2—5	3—4	5	3—4
对金属的腐蚀.....	4—5	4	—	—	3	4
热稳定性.....	4	3—5	5	3—4	2—3	2
氧化稳定性.....	3—4	4	5	2—3	4	2—3
水解稳定性.....	4	4	5	3—4	3—4	2—3
蒸发性.....	4—5	4—5	—	3—4	4	4—5
各种矿物油比較的燃烧性...	同上	較低	不燃烧	同上	同上	同上
橡胶在该物质中的膨胀.....	2	3	—	—	1	3

美国对潤滑油添加剂的总需要量 (以千吨計)

表 2

添 加 剂	1955	1956 ^①	1960 ^①
浮游剂.....	124.6	131.4	149.5
提高粘度指数添加剂.....	55.7	67	82
抗氧化剂.....	31.7	33	35.3
降凝剂.....	13.1	13.1	13.6
提高油性和在重負荷下工作的添加剂...	25.8	25.7	29.4
总 計.....	250.9	271.2	309.8

① 计划需要量。

改善合成油使用性能的添加剂的材料,就是建立合成潤滑材料工业生产的基础。但是羧酸酯的使用温度极限不超过 175℃,硅酮的使用温度在175—250℃内,氟氯碳的生产很复杂,并且这些化合物是很貴的。

同时,举个例子說,在喷气技术方面应看到,由于飞行速度大大提高的傾向,也就提高了发动机的温度,因而潤滑油的热稳定性亦要随之提高。

因此創制新合成材料的工作,在許多国家广泛发展。应该預料,在最近将得到更好滿足新技术要求的新型潤滑油。

組織多品种合成潤滑材料的原料基地和工业生产,应该是苏联发展石油化学工业的一个重要环节。

第一章 烴类的某些性质与其结构的关系

早在10—15年以前，人們从石油中得到的潤滑油，滿足了一切发动机、机械和仪器对潤滑油的要求。后来，这种情况显著地改变了，即使是最好的烴类潤滑油，也不能保証在极苛刻条件下使用的許多近代发动机和机械的正常工作。它們的潤滑能力常常不能令人滿意，低溫流动性也不够好；在高溫下，許多潤滑油生成很多积炭，蒸发度很大等等。

为了制备合乎近代技术要求的潤滑材料，必須加入专用的添加剂，来改善烴类潤滑油的质量。在很多情况下，采用了合成各种有机和元素有机化合物的方法，来制造潤滑材料。

为了正确地选择合成方向，必須知道何种化合物具有能滿足所提出的对该种潤滑油要求的全部性质，即在各种溫度下一定的粘度、潤滑能力、使用条件下的稳定性等。

本章中引用了粘溫性质、凝固点和不同类型单体烴氧化的文献数据。

烴类的粘溫性质

下面引用了烴类的粘度和粘度指数的实验数值^①，以及原作者用外推法計算所得的数值。此外，根据作者的实验数据，我們用外推法和內插法計算了許多粘度和粘度指数数值。为此我們用了瓦里特爾 (Walther) 的粘溫关系的方程式。

$$\nu_t + 0.8 = e^{T/b}$$

或者使用它的对数形式

$$\lg \lg(\nu_t + 0.8) = A - B \lg T,$$

① 这些数据发表在1950年以前，曾在第三次国际石油會議（海牙）上报告过（Grunberg L., Nissana A., III World Petr. Congress, Sect. VI, P. 279—311, 1951）。

式中 ν_t ——在溫度 t 时的运动粘度 (厘沲)；

T ——溫度 ($^{\circ}\text{K}$)；

a, b, A 和 B ——常数。

经过很多烴类和石油产品的验证，这个方程式的计算数值能很好的与实验数据相符，因而得到了广泛的应用〔5、6〕。

因为下面采用了许多用外推法和内插法所得到的粘度数值，在本文中沒有说明哪些数值是用实验方法，哪些是用计算方法得到的，但是我们给出每一烴类的文献索引。

古格尔〔25〕和卓尔恩〔26〕给出了烷基鉛和錫，正构和異构烷烴的粘度和单位体积的分子浓度数值間的有趣关系（或粘度和分子体积数值的关系）。按照他們的数据，在 100°C 时， C_{24} 到 C_{48} 烷烴的粘度的自然对数和分子浓度的关系，能用平滑的曲线表示，而与烴类的结构无关。

假如知道它的分子体积，这种关系可以評定 100°C 时任何烷烴的粘度，对其他类型的烴类，这个規律性也是定性地正确的；例如，当烷烴的分子鏈部分地被环烷环或芳香环代替时，烷烴的体积显著地减少，同时粘度显著地增加。

下面列举了己烷、环己烷和苯的粘度、分子体积和分子浓度的对照。

烴 类	粘 度, 泊	分 子 量	分子体积	分子浓度
己烷.....	3.0	86.1	129.5	0.0080
环己烷.....	8.1	84.1	109.4	0.0091
苯.....	12.6	78.1	87.3	0.0114

这个規律性也有实际意义，因为它能帮助研究工作者解决合成具有特定性质的新型烴类的复杂問題。此外，在一定程度上它有助于寻找新的合成潤滑材料——各种羧酸的酯，因为这种有机化合物的粘度性质变更的規律性很接近于烴类的粘度性质变更的規律。

但是这个規律，仅仅适用于对烴类结构的粘度起作用不大的

温度范围内(温度在80—100°C以上)。因为温度低时, 烃类的分子结构有相当大的作用, 也就是烃类的粘温性质与它的结构有关。在文献中, 只记载过有关烃类粘温性质与烃类结构的关系的某些定性特性的观察结果, 而没有记载过关于根据烃类的结构, 即使是接近定量地评定其粘度温度性质的办法。

烷烃 在这种烃类中, 比较全面研究的是 $C_{26}H_{54}$ 以下的正构和异构烃类和某些 $C_{43}H_{88}$ 以下的单体烃。这些材料可以确定烃类的粘度性质与其分子量和分子分支程度的关系。表3和表4中列举了这些烃类的粘度性质。

正构烷烃的粘度性质

表 3

烃 类	分子 量	运动粘度, 厘沲				粘 度 指 数		文献索引
		37.8°C	93.9°C	50°C	100°C	实验数据	根据方程式(4)	
$C_{16}H_{34}$	226.4	—	—	2.46	1.29	—	—	19
		—	—	2.41	1.24	—	—	10
$C_{17}H_{36}$	240.5	3.60	1.42	—	—	—	—	13
		3.48	1.39	2.80	1.37	—	—	23
$C_{18}H_{38}$	254.5	4.42	1.42	3.07	1.40	—	161	19
$C_{21}H_{44}$	296.6	6.36	2.12	4.78	2.08	148	166	23
		5.9	2.1	4.5	2.06	166	166	13
$C_{24}H_{50}$	338.7	9.4	2.86	6.77	2.80	175	171	10
$C_{25}H_{52}$	352.7	10.4	3.0	7.60	2.95	163	173	13
$C_{26}H_{54}$	366.7	11.5	3.30	8.50	3.26	177	175	28
		—	—	8.36	3.20	—	175	23
$C_{28}H_{58}$	394.8	—	3.63	—	—	188	178	14
$C_{30}H_{62}$	422.8	—	4.44	—	4.36	—	181	23
$C_{32}H_{66}$	450.8	—	—	—	5.36	—	184	19
		—	5.2	—	—	183	—	14
$C_{35}H_{72}$	492.9	—	—	—	5.99	—	—	10
$C_{43}H_{88}$	605.1	—	—	—	9.15	—	—	10

在这些数据的基础上, 作者们推算出, 首先是用于近似地测定正构和异构(假如侧链系正构)烷烃粘度指数的经验方程式。下面列出这些方程式。表3和表4的数据可以概括如下。

1. 正构烷烃的粘度和粘度指数, 随分子量的增加而增加。

自 $C_{18}H_{38}$ 到 $C_{30}H_{62}$ 范围内的该族烃类的粘度和分子量的关系，能够用精确度到5—6%的直线和以下的方程式表示：

$$\nu_{100^{\circ}\text{C}} = 0.24n - 2.96, \quad (1)$$

$$\nu_{98.9^{\circ}\text{C}} = 0.25n - 3.1, \quad (2)$$

$$\nu_{50^{\circ}\text{C}} = 0.78n - 11.7, \quad (3)$$

式中 n —— 烃类分子的碳原子数；

ν —— 运动粘度，厘沱。

C_{20} 到 C_{32} 烃类的粘度指数，能够根据批判地选择的实验数据，依下式算出：

$$IB = 1.62n + 132.5. \quad (4)$$

按照此式，烃类的长度每增加一个 CH_2 基团，会使 50°C 的粘度增加0.8厘沱， 98.9°C 和 100°C 的粘度增加0.25厘沱，以及使粘度指数增加1.6个单位。

2. 烷烃分子的分支程度和侧链性质对该族烃类的粘温性质的影响，还研究得不够详细，但是能够确定该族烃类的某些规律性：

a) 异构烷烃比分子量相同的正构烷烃有较大的粘度和较低的粘度指数；减少主链上碳原子数对侧链上碳原子的比例，则增加了这个差别；

б) 下面的定性关系对大部分研究过的异构烃类是正确的：烃类的分子中加入侧链时，烃类粘度增加的数值与侧链上烃类的碳原子数成正比，在烃类分子中加入一个侧链碳原子，使 37.8°C 时的粘度增加0.8—1.0个厘沱；与相同分子量的正构烃类的粘度指数比较，每加入一个侧链时，烃类的粘度指数减少；

в) 有异构侧链的烃类比有正构侧链的粘度大，其粘度指数也较低；从已有的数据还是不足以得出一些定量的规律；

г) 将一定的侧链从分子中央移到边上，使粘度（增加达7—8%）和粘度指数（增加达10%）均有小量增加；

д) 主链的长度每增加一个 CH_2 基团，粘度指数就增加6.5个单位， 37.8°C 时的粘度增加1.2厘沱；

异构烷烃的长度和侧链

烃 类 分 子 式		分 子 量
通 式	结 构 式	
$C_{18}H_{38}$		252.5
$C_{22}H_{46}$		310.6
		310.6
$C_{24}H_{50}$		338.7
		338.7
		338.7
		338.7
$C_{25}H_{52}$		350.7
		350.7
		366.7
$C_{26}H_{54}$		367.7
		367.7
		367.7
		367.7
		367.7
		367.7

表 4

位置对粘度性质的影响

运 动 粘 度, 厘 沱				粘 度 指 数			文 献 索 引	索 引 号 数
37.8°C	98.9°C	50°C	100°C	实验数据	根据方 程式(4)	根据方 程式(5)		
—	—	2.0	—	—	—	—	8	—
6.63	2.17	4.93	2.15	144	—	145	17	—
4.42	1.49	3.62	1.43	~80	—	—	25	—
—	2.90	7.02	2.80	175	171	—	10	—
8.22	2.2	5.81	2.17	75	—	—	21	—
11.4	3.18	8.24	3.14	162	—	—	10	—
9.2	2.56	6.47	2.60	120	—	142	17	—
—	2.31	—	—	87	—	86	14	—
—	3.15	7.8	3.04	163	173	—	①	—
8.93	2.49	6.40	2.43	116	—	118	20	25
—	3.40	8.53	3.28	177	175	—	①	—
11.56	3.29	8.39	3.26	174	—	163	22	109
11.48	3.03	8.11	2.98	138	—	149	20	4
10.69	2.56	7.57	2.84	131	—	135	20	51
12.18	2.85	8.25	2.82	84	—	84	20	55
11.84	2.91	8.18	2.57	102	—	—	20	23
11.80	2.74	8.10	2.72	72	—	67	20	22

烃 类 分 子 式		分子 量
通 式	结 构 式	
$C_{26}H_{54}$		367.7
		367.7
		367.7
$C_{28}H_{58}$		394.8
		394.8
		394.8
$C_{30}H_{62}$		422.8
		422.8
$C_{31}H_{64}$		436.8
		436.8
		436.8
$C_{32}H_{66}$		450.9
		450.9
		450.9
		450.9
		450.9
$C_{34}H_{70}$		478.9
$C_{40}H_{82}$		562.0

① 按照方程式 (1) — (4) 計算。