

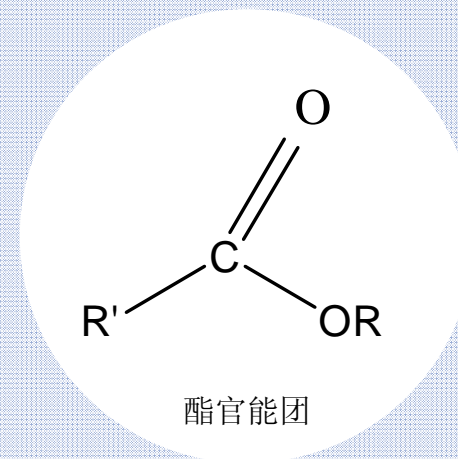
合成酯类基础油性能概述

2011年

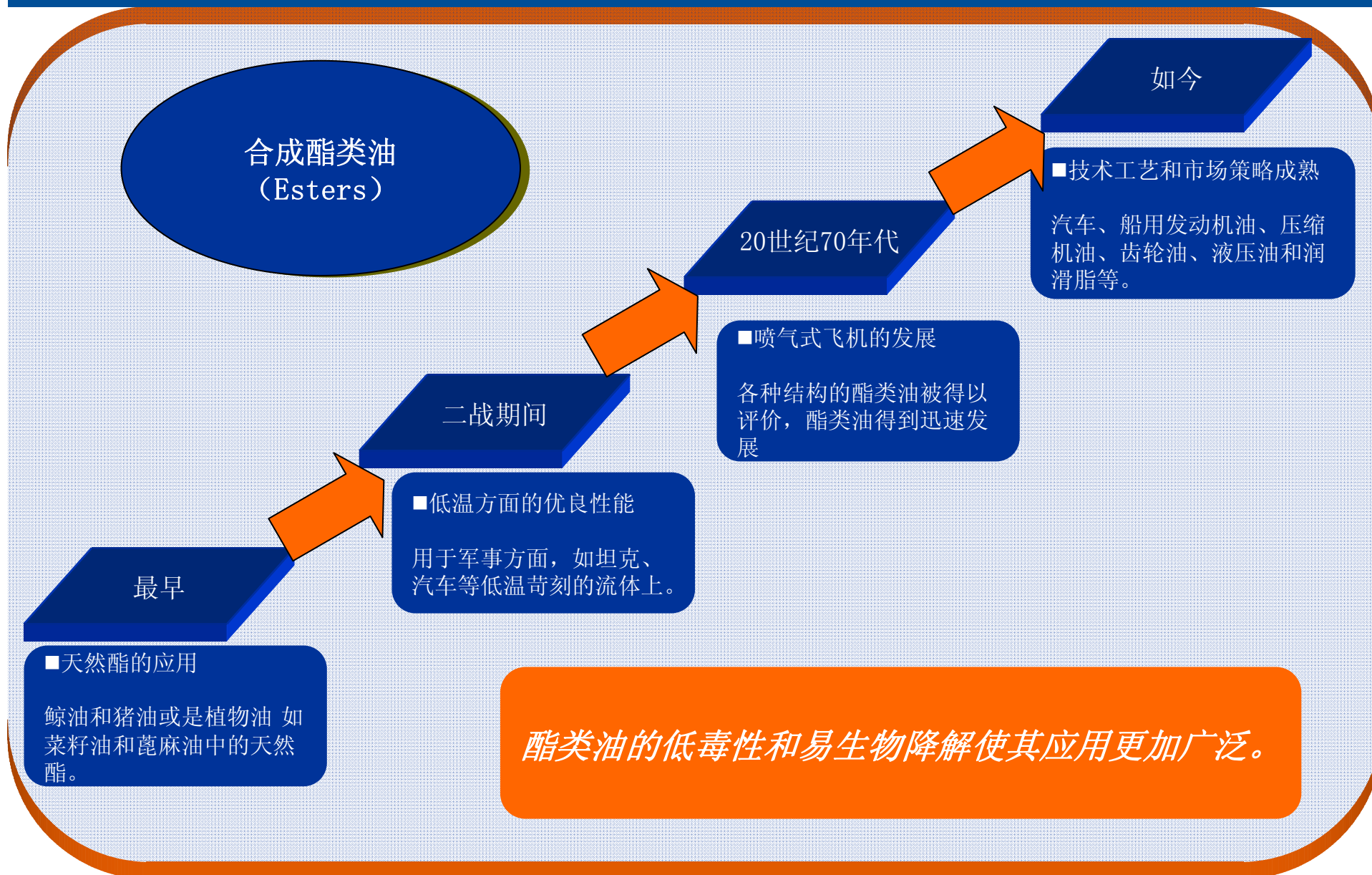
刘青才 上海纳克润滑技术有限公司 合成基础油事业部

什么是酯类油

- 第V类基础油，只含有碳、氢、氧元素
- 由酸和醇合成，可提供灵活的分子结构设计
- 不含传统石油基础油所含的不需要及不稳定的杂质
- 由于酯基（COOR）的存在，分子呈极性，结构上不同于PAO及矿物油



理论上，通过设计不同结构的酯类油可满足所有的润滑需求。

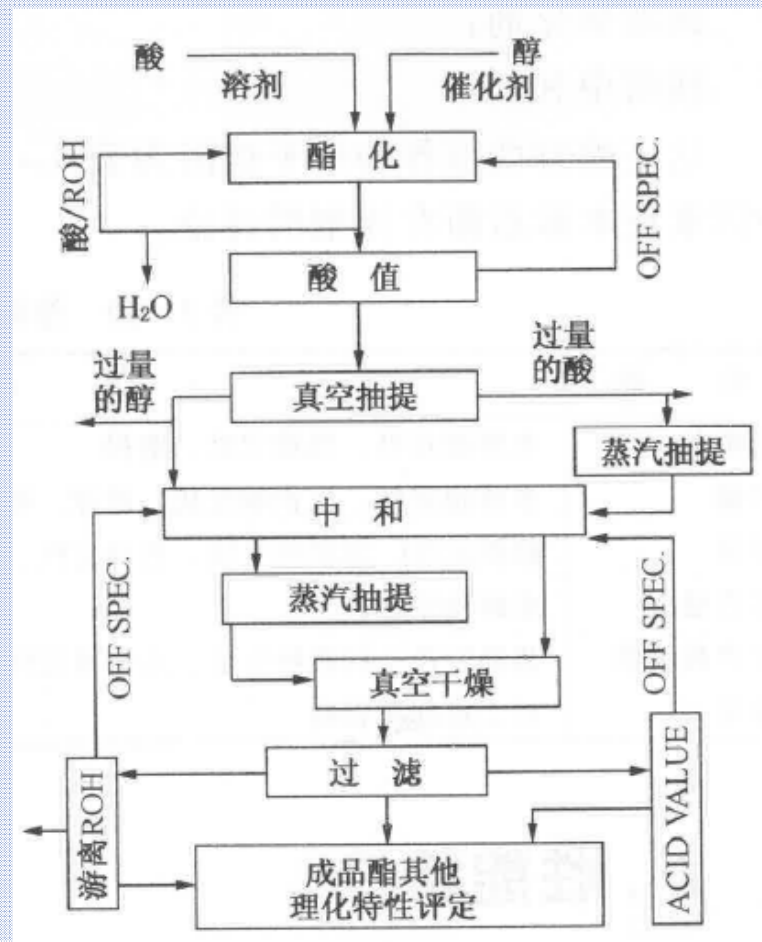


原料：
酸和醇

催化剂：
硫酸
烷基苯磺酸
四烷基钛酸
无水磺酸钠
氧化磷
辛酸钨等酸性催化剂

也有无催化剂直接反应

酯类润滑剂的合成



酯的控制特性

- 未反应的残留酸
- 羟基数（酯化程度）
- 未反应的残留醇
- 残留的催化剂
- 残留的中和剂
- 交叉污染

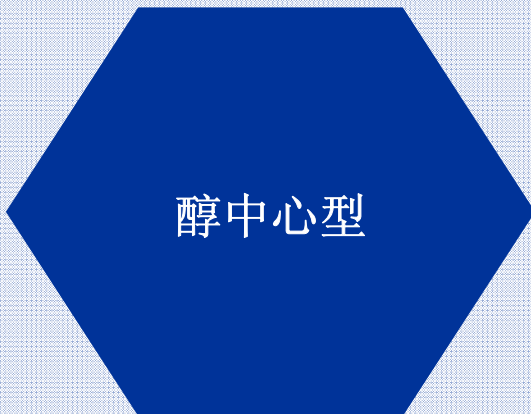
特性	影响	典型值
总酸值	水解稳定性, 热稳定性, 磨损	< 0.1 mgKOH/g
羟值	水解稳定性, 沉积物生成, 泡沫, 挥发性, 闪点	< 4mgKOH/g
碘值	热稳定性, 沉积物生成, 色稳定性, 低温流动性	尽可能低
水含量	水解稳定性	< 0.1%
生产残留物	热稳定性, 沉积物生成, 水解稳定性, 泡沫	< 5 μ g/g
纯度	对上述都有影响	越高越好

*仅供参考,实际还要看用途的需要

即使原料相同, 生产过程对产品物理特性影响也很大



- 单酯
- 双酯
- 邻苯二甲酸酯
- 偏苯三酸酯
- 等



- 多元醇酯
- 新戊醇酯
- 三羟甲基丙烷酯
- 季戊四醇酯
- 等

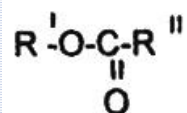


- PAG酯
- 复酯
- 等

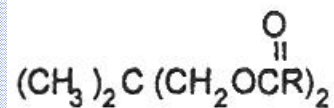
酯基官能团 (COOR') 是酯类油最显著的特征。

酯类油的结构特征

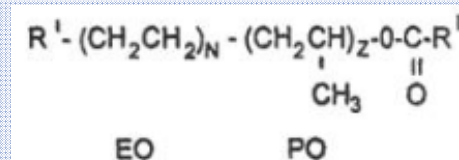
单酯



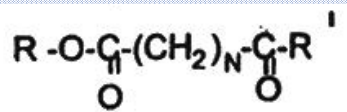
新戊醇酯



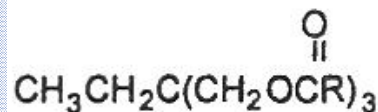
PAG酯



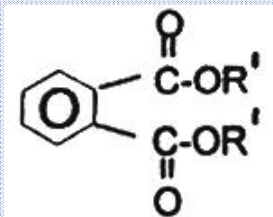
双酯



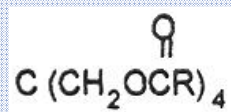
三羟甲基丙烷酯



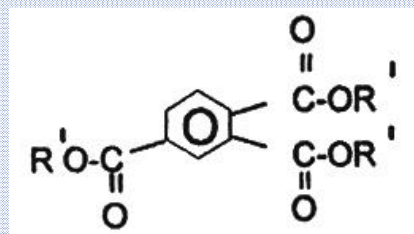
邻苯二甲酸酯



季戊四醇酯



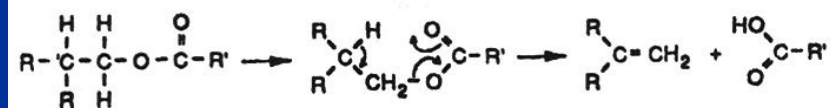
偏苯三酸酯



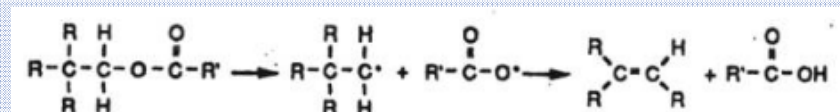
热氧化安定性

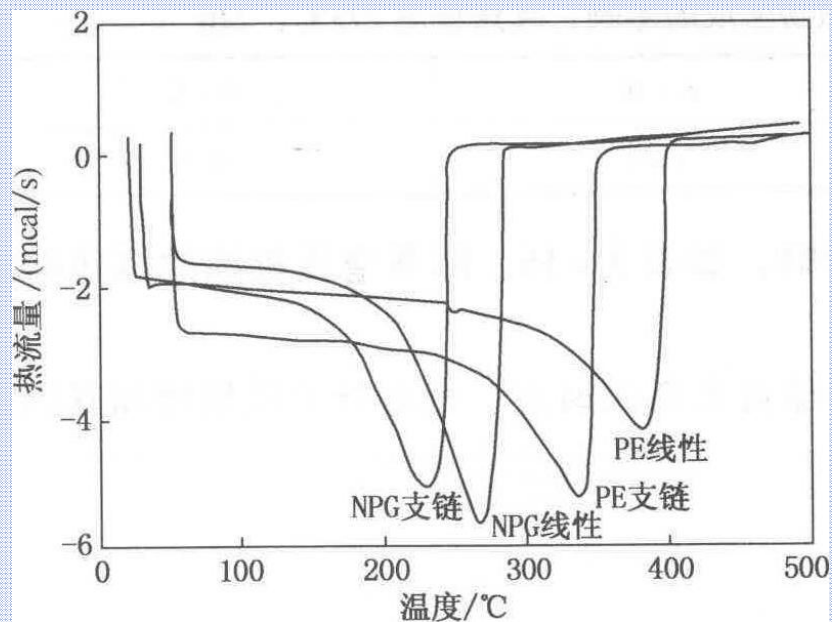
- 酯链是异常稳定的，其键能的稳定性比C-C键更好。
- 酯类油的氧化和热稳定性决定于下列因素：
 - 在β碳上氢原子的存在
 - ✓ 多元醇酯由于β碳上缺少氢原子而具有优异的热稳定性
 - 链的长短和结构
 - ✓ 直链的比支链稳定
 - ✓ 短链比长链的更稳定
 - 醇的立体结构的影响
(PE > diPE > TMP > NPG)
 - 饱和度
 - ✓ 双键的存在使得油品在高温下氧化性能变差
 - 芳烃化
 - ✓ 芳烃分子对氧非常稳定。
 - 添加剂的类型和加入量
 - ✓ 添加剂的加入能有效地改善酯的氧化安定性

在β碳上有氢原子

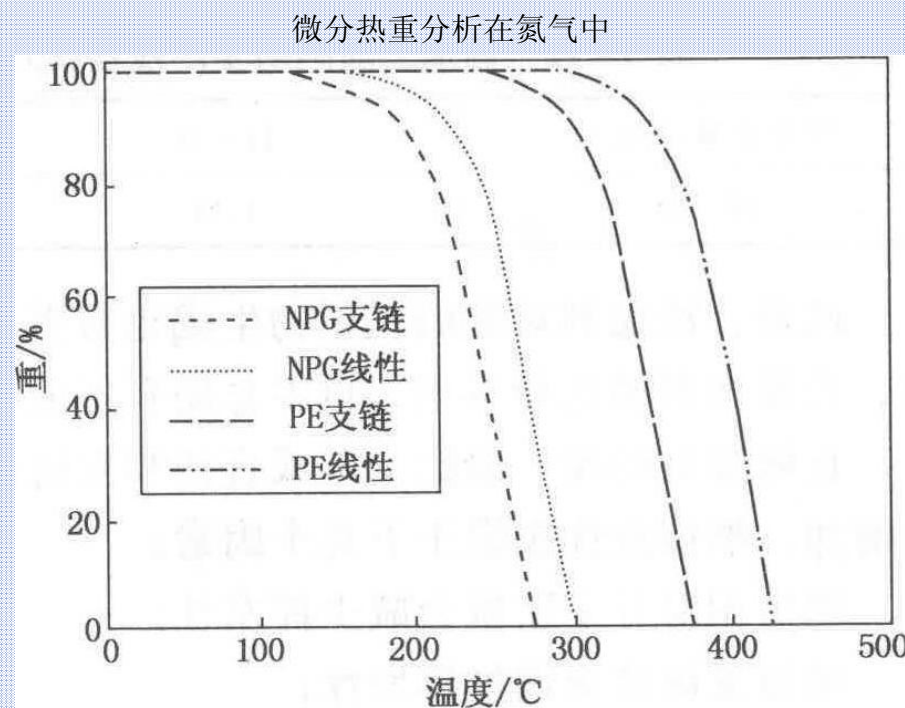


β碳上无氢原子





差示扫描量热法在氮气中



线性的季戊四醇酯的热和氧化稳定性都非常好，因此被选用作军事喷气飞机的润滑剂。

- 酯化反应是一个平衡反应，酯的水解就是分解成醇和酸。



- 酯润滑剂在使用中常常要暴露在潮湿的大气或与水接触，因此要求水解稳定性好。
- 影响酯水解安定性的因素
 - 酯的加工参数，如酸值、酯化度、生产残留物
 - 酯使用的添加剂
 - 使用的系统或环境

- 水解的第一步就是酯链的断裂，产生酸又进一步促进水解。
- 结构上屏蔽酯基官能团能有效地减缓水解的发生。
 - ✓ 支链的存在能提高水解安定性
 - ✓ 芳烃的引入也能提高水解安定性

各种酯的两星期饮料瓶试验 (ASTM D2619)

酯类型	ISO粘度	粘度变化 mm ² /s	初酸值 mgKOH/g	酸值变化 mgKOH/g	铜失重 %
双酯	46	-1.6	0.09	2.08	-0.01
邻苯二甲酸酯	46	+0.3	0.02	0.25	-0.03
偏苯三酸酯	46	-1.2	0.04	0.43	-0.06
PE, 直链	32	-0.7	0.05	1.93	-0.06
PE, 支链	46	-0.6	0.06	0.19	0.00
TMP油酸酯	46	-1.7	2.00	14.02	-0.05

●用于润滑剂的酯类油一般都需要一定的粘度，因此如何从改变酯类油的结构以获取理想的粘度。

●酯类油的粘度的影响因素：

■酯的分子量

✓增加酸的链长

✓增加醇的链长

✓增加聚合度

✓增加酯的功能性

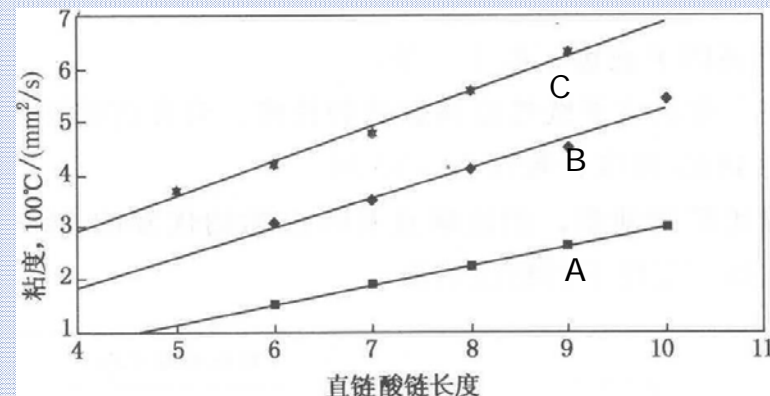
■增加支链度的大小

■在分子结构中包含环结构

■双极性相互作用的最大化

■降低分子的可变性

链长对粘度的影响



A: NPG多元醇酯 B: TMP多元醇酯 C: PE多元醇酯

支链对粘度的影响

多元醇酯	100°C粘度 (mm ² /s)
直链PE辛酯	5.88
2-乙基己基PE酯	6.36
PE异辛酯	6.35

■ 改善酯类油的粘度指数的影响因素：

- ✓ 增加酸的链长
- ✓ 增加醇的链长
- ✓ 增加分子的直链
- ✓ 在骨架上不用环状

■ 改善酯类油的倾点的影响因素：

- ✓ 增加支链的量
- ✓ 安排支链的位置，在分子中心的支链的倾点低于分子末端的支链醇的链长
- ✓ 减少酸链长度
- ✓ 减少分子的内对称性

提高酯类油和粘温性能和改善酯类油的倾点是一对矛盾体，如何在二者之间取得一个合理的平衡是酯类油结构设计师关注的焦点。

PAO中加入酯后在高频往复试验机试验中的表现

试验油样	摩擦系数	%膜
2cst PAO	0.230	14
4cst PAO	0.157	20
20% PriEco 3000+2cSt PAO	0.115	70
20% PriEco 3000+4cSt PAO	0.102	85

酯能够提高PAO的润滑性能

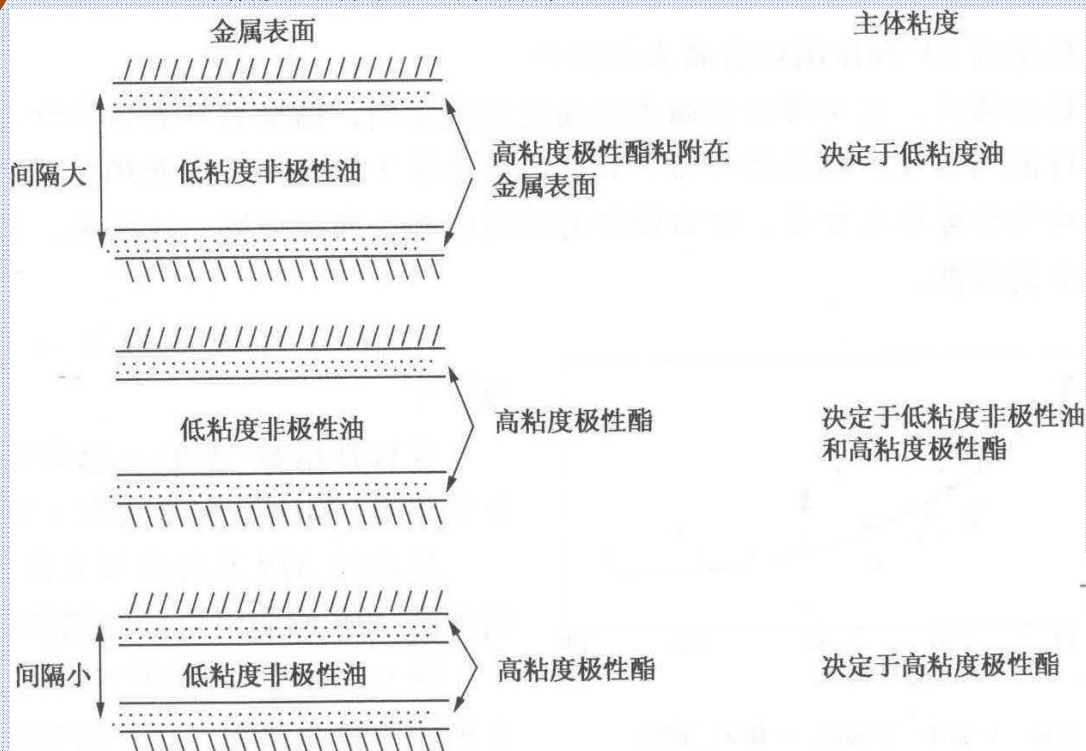
酯的非极性指数: NPI

$$NPI = \frac{\text{总碳原子数} * \text{相对分子量}}{\text{羰基团数}} * 100$$

NPI: NonPolarity Index

较高的NPI其与金属表面亲和力较低。

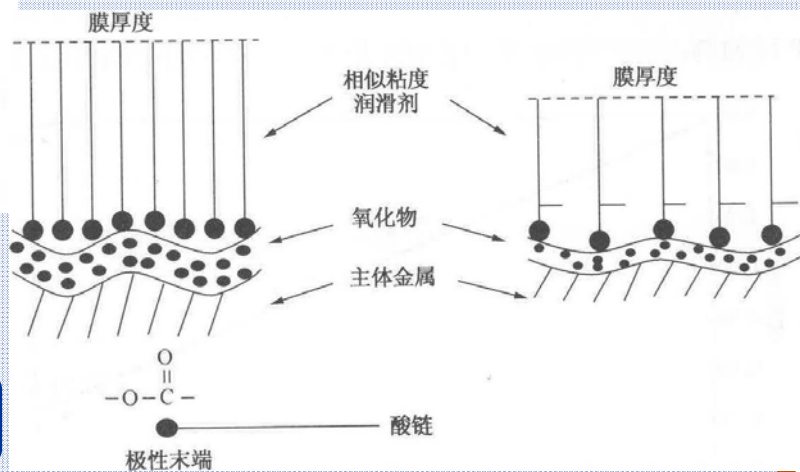
高粘度酯作极压润滑剂



- 酯高极性是由于酯链的氧原子的单独电子对。
- 极性分子是非常有效的润滑剂，因为它们在金属表面生成物理键（也就是它们在表面比矿物油粘得更好）
- 酯的极性使酯优先吸附到表面上
- 在高负荷下酯的抗磨效果低于抗磨剂，因此用酯类油时选择合适的添加剂和优化其深度非常重要。

酯结构对边界润滑的影响

相同粘度的酯，直链较长具有更高的油膜厚度



几种酯的生物降解性

	CECL33A (在21天)/%	OECD301B (在28天)/%
单酯	70-100	30-90
双酯	70-100	10-80
邻苯二甲酸酯	40-100	5-70
偏苯三酸酯	0-70	0-40
二聚酸酯	20-80	10-50
直链多元醇酯	80-100	50-90
支链多元醇酯	0-40	0-40
复合多元醇酯	70-100	60-90

■ 酯来自可再生能源，生物技术的发展使更多的酯的原料来自再生能源。

■ 生物降解性好

■ 毒性和生态毒性低

低粘度酯类油一般都具有良好的生物降解性。

■挥发性

- ✓增加相对分子量会减少挥发性
- ✓增加支链度会增加挥发性
- ✓增加极性会减少挥发性
- ✓氧化稳定性（氧化稳定性低的酯会断链生成低相对分子量的化合物）

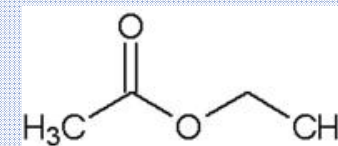
■溶解性

- ✓低粘度酯类油与添加剂和其它润滑油具有好的溶解性
- ✓高粘度的酯类油随着结构的不同表现出不同的性能

■相容性

- ✓酯是有效的溶剂，有可能萃取用于弹性体加工中的某些物质，不同用途的弹性体有不同的偶联剂、填充料和其它助剂，因此关于酯与弹性体的相容性应通过试验。

单酯是一元酸和一元醇的酯化产物，其粘度一般较低。



乙酸乙酯结构，典型的单酯

单油酸酯物理性能

	KV40,mm ² /s	KV100,mm ² /s	粘度指数	倾点,°C
甲基	4.4	1.7	—	-12
异丁基	6.0	2.2	219	-50
2-乙基己基	8.0	2.8	238	-35
异辛基	9.1	2.9	192	—
癸基	10.2	3.4	246	-3

双酯是一元酸和二元醇或是二元酸和一元醇的酯化产物。润滑行业用的双酯一般是采用线性二元酸和支链一元醇反应。

优点:

- ✓非常好的粘度指数

- ✓倾点低

缺点: 分子量较小, 粘度较小

	KV40,mm2/s	KV100,mm2/s	粘度指数	倾点,°C	挥发性,%	生物降解
2-乙基己基						
己二酸	8.0	2.4	124	-68	44.3	97
壬二酸	10.7	3.0	137	-64	29.0	99
癸二酸	11.8	3.1	126	-60	18.3	96
异癸基						
己二酸	15.2	3.6	121	-62	15.5	84
壬二酸	18.1	4.3	151	-65	9.8	86
癸二酸	20.2	4.8	169	-60	6.2	100
异十三基						
己二酸	27	5.4	139	-51	4.8	92
癸二酸	36.7	6.7	141	-52	3.7	80

多元醇酯是多元醇和一元醇的酯化产物。润滑行业用的多元醇一般是采用新戊醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇或双季戊四醇。

优点:

- ✓ 非常好的粘度指数
- ✓ 倾点低
- ✓ 热安定性好
- ✓ 水解安定性优于双酯

缺点: 分子量较小, 粘度较小, 价格较贵

	KV40,mm2/s	KV100,mm2/s	粘度指数	倾点,℃	挥发性%	生物降解
新戊醇						
n-C7	5.6	1.9		-64		100
n-C9	8.6	2.6	145	-55	31.2	97
c-C8-C10	8.1	2.4	119	-53	32.4	100
三羟甲基丙烷						
n-C7	13.9	3.4	120	-60	11.8	100
n-C9	21.0	4.6	139	-51	2.3	100
n-C8/C10	20.4	4.5	137	-43	2.9	96
季戊四醇						
n-C9	32.2	6.1	140	-7	0.9	100
n-C8/C10	30.0	5.9	145	-4	0.9	100
异-C9	129.2	11.6	70	-22	-	8

- 复合多元醇酯：由多元醇（新戊二醇NPC，三羟甲基丙烷TMP，季戊四醇PE）和二元酸酯化形成的低分子聚合物。
- 复合多元醇酯有很大的灵活性，可以由聚合度控制粘度，其优点是生物降解性好，即使高粘度酯也一样好。
- 缺点：酯的高链数使其有高极性，这造成与抗磨添加剂有相容性问题。

复合多元醇酯的物理特性

复合酯	KV40(mm2/s)	KV100(mm2/s)	粘度指数	倾点 / °C	挥发性	生物降解性
NPG	40.9	7.7	160	-42		98
TMP	115.9	16.5	154	-54		94
NPG	132.0	17.1	141	-38		92
TMP	274.0	34.7	174	-27	3.7	89
TMP	306.1	35.2	161	-30	2.9	79

- 偏苯三酸酯是由偏苯三酸酐和一元醇 (C8~C13) 反应而成。
- 优点：粘度范围宽 (ISO46 - 320)，结构松散。低挥发性和高闪点，并具有好的倾点
- 缺点：粘温性能差

- 均苯四酸酯由苯四酸酐或苯四酸与一元醇反应而制得。
- 优点：有非常好的热稳定性和弹性体相容性
- 缺点：价格高，制备不易

偏苯三酸酯和均苯四酸酯的物理特性

	KV40(mm2/s)	KV100(mm2/s)	粘度指数	倾点 / °C	挥发性	生物降解性
偏苯三酸酯						
C7/9醇	48.4	7.3	108	-45	0.9	69
C8/10醇	51.9	8.1	126	-45	0.4	61
C9/11醇	72.5	9.8	116	-45	1.7	3
2-乙基己基	90.2	9.7	82	-36	1.6	14
异癸基	144.2	13.0	79	-30	1.0	0
异十三基	305.2	20.4	76	-9	1.6	9
均苯四酸酯						
2-乙基己基	172.0	16.3	98	-27	0.4	3

谢谢!