

嵌入式 PVL 改性 TMT 润滑油基础油合成 及摩擦学性能

刘宣池¹, 管述哲^{1,2}, 董孝宇¹, 吴进喜¹, 马玉苗¹

(1.新疆工程学院 化学与环境工程学院, 乌鲁木齐 830091;

2.新疆大学 化学化工学院, 乌鲁木齐 830046)

摘要:目的 偏苯三甲酸酯(TMT)因较差的黏温性能,限制了其在润滑行业中的应用。将聚戊内酯(PVL)嵌入到 TMT 分子结构中进行化学改性,显著提高 TMT 基础油的黏温性能。方法 以钛酸四丁酯(TBT)为引发剂,在 60 °C 下引发 δ -戊内酯(DVL)开环聚合生成四臂星型聚戊内酯(4-PVL),然后在酸性条件下水解得到羟基端线型聚戊内酯(L-PVL),再与偏苯三甲酸酐(TMA)反应生成嵌入式聚合物中间体,最后与异丁醇完全酯化得到 PVL 改性 TMT 润滑油基础油。通过 ¹H-NMR、FTIR、TG、Mass spectrum 等测试手段对改性基础油进行分析。通过 ASTM 标准对改性基础油进行黏度、黏度指数、倾点测试,并通过扫描电子显微镜对磨痕形貌进行分析。结果 改性 TMT 润滑油基础油在黏温性能、热稳定性、抗磨性能等方面都优于未改性基础油。改性 TMT 基础油的黏度指数随着嵌入链长度的增加而增大,4 聚 PVL 改性 TMT 基础油的黏度指数从 8 上升至 103;同时,嵌入聚合物增强了基础油的热稳定性,起始氧化分解温度从 203 °C 上升至 250 °C。此外,改性基础油的抗磨性能也有所提高,平均磨斑直径从 1330 μ m 降低至 1028 μ m。结论 实验结果表明,以 PVL 为嵌入链,通过化学手段对 TMT 基础油进行改性,实现了改性 TMT 基础油品质及性能显著提升的目的。通过性能与成本优化,确定 4 聚 PVL 改性 TMT 基础油的综合性能最优。

关键词: 偏苯三甲酸酯;黏度指数;PVL;润滑油;聚合物;耐磨性

中图分类号: TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)10-0198-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.10.022

Synthesis of Polypivalolactone Modified Trimellitate Lube Base Oil and Its Anti-wear Performance

LIU Xuan-chi¹, GUAN Shu-zhe^{1,2}, DONG Xiao-yu¹, WU Jin-xi¹, MA Yu-miao¹

(1.School of Chemical and Environmental Engineering, Xinjiang Institute of Engineering, Urumqi 830091, China;

2.School of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

收稿日期: 2020-02-23; 修订日期: 2020-04-15

Received: 2020-02-23; Revised: 2020-04-15

基金项目: 新疆维吾尔自治区教育厅科研计划项目(XJEDU2020Y040, XJEDU2019Y063); 新疆工程学院自然科学类基金项目(2017xgy171910)

Fund: Supported by the National Science Foundation of Xinjiang Uygur Autonomous Region Education Department (XJEDU2020Y040, XJEDU2019Y063) and Natural Science Fund Project of Xinjiang Institute of Engineering (2017xgy171910)

作者简介: 刘宣池(1985—), 女, 硕士, 主要研究方向为润滑材料。

Biography: LIU Xuan-chi (1985—), Female, Master, Research focus: lubricating material.

通讯作者: 管述哲(1986—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为润滑材料。邮箱: 254425698@qq.com

Corresponding author: GUAN Shu-zhe (1986—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: lubricating material. E-mail: 254425698@qq.com

引文格式: 刘宣池, 管述哲, 董孝宇, 等. 嵌入式 PVL 改性 TMT 润滑油基础油合成及摩擦学性能[J]. 表面技术, 2020, 49(10): 198-204.

LIU Xuan-chi, GUAN Shu-zhe, DONG Xiao-yu, et al. Synthesis of polypivalolactone modified trimellitate lube base oil and its anti-wear performance[J]. Surface technology, 2020, 49(10): 198-204.

ABSTRACT: The work aims to embed polyvalerolactone (PVL) soft chain into the structure of TMT in order to improve the viscosity-temperature performance of TMT base oil in view of that the application of trimellitate (TMT) in the lubricating oil industry is seriously restricted due to its low viscosity-temperature performance. δ -valerolactone (DVL) ring-opening polymerization was initiated at 60 °C to form four-arm star polyvalerolactone (4-PVL) with tetrabutyl titanate (TBT) as an initiator. Then, hydroxyl terminated linear polyvalerolactone (L-PVL) was obtained by hydrolyzed under acidic condition. The reaction between L-PVL and trimellitic anhydride (TMA) produced an embedded polymer intermediate, which was esterified with isobutanol to obtain PVL modified TMT lube base oil. Modified base oil was analyzed by $^1\text{H-NMR}$, FTIR, TG and Mass spectrum. The viscosity, viscosity index and pour point of modified base oil were tested by ASTM standard and the wear scar morphology was analyzed by SEM. The modified TMT base oil was superior to unmodified one in performances of viscosity temperature, thermal stability and anti-wear. The viscosity index of modified TMT base oil increased with the increase of embedded chain length, and the viscosity index of the 4-PVL modified TMT increased from 8 to 103. At the same time, the thermal stability of the base oil was enhanced by the embedded polymer, and the initial oxidation decomposition temperature increased from 203 °C to 250 °C. In addition, the anti-wear performance of the modified base oil was also improved, and the average wear spot diameter reduced from 1330 μm to 1028 μm . The quality and performance of TMT base oil are improved significantly by modifying TMT base oil by chemical means with PVL as embedded chain. Through optimization of performance and cost, it is determined that modified TMT base oil shows optimal comprehensive performance with PVL ($n=4$).

KEY WORDS: TMT; viscosity index; PVL; lubricating oil; polymers; wear resistance

作为石油行业下游产品, TMT 最主要应用于塑料行业中的增塑剂, 在涂料行业中也具有较广泛的应用^[1-3]。因其成本低廉且热稳定性高、挥发损失低, 也可作为高温链条油来使用^[4-5]。但作为润滑油产品, 结构中苯环的存在造成 TMT 润滑油基础油的黏温性能较差, 严重制约其发展空间和市场前景^[6-7]。随着国际 TMA 产能过剩以及新疆本地 TMA 高附加值下游精细化工产品开发面临的困局, 性能优异的高附加值润滑油产品迎来了机遇与挑战。受 TMT 黏度指数差的限制以及出于商业保密的现状, 极少有关于性能优异 TMT 润滑油基础油的合成方法被报道。目前, TMT 产品主要是通过 TMA 与长链烷基一元醇反应, 再通过与黏度指数改性剂复配以获得可用于高温链条油的润滑油基础油^[8-11]。但黏度指数改性剂对基础油的其他性能可能会造成不利影响, 并且会引起不同种类添加剂之间发生拮抗作用, 从而导致润滑油润滑性能的降低^[12-14]。

由于酯类润滑油分子中酯基团个数、碳链长度及结构, 对基础油的黏度及黏度指数有较大影响^[15-17]。将聚酯结构嵌入到基础油分子结构中, 通过结构设计来提高基础油的品质及性能, 以期改善基础油黏度指数不高的问题, 扩展 TMT 润滑油基础油在润滑行业中的应用范围。DVL 是一种用途广泛的化学原料, 来源广泛, 并且能够为产品提供许多优异的机械性能^[18-21]。PVL 是 DVL 通过引发剂作用开环聚合得到具有优异生物降解性的高分子材料, 并且产生的聚合物不容易分解, 作为软链段, 可以为改性基础油贡献黏温性能^[22-25]。

本研究以 TBT 为引发剂, 在 60 °C 下引发 DVL 开环聚合形成 4-PVL, 再通过水解反应得到 L-PVL,

与 TMA 反应生成嵌入式聚合物中间体, 最后再与异丁醇完全酯化得到 PVL 改性 TMT 润滑油基础油。通过 $^1\text{H-NMR}$ 、FTIR、TG、Mass spectrum 等分析测试手段对产物进行表征分析, 并考察改性 TMT 润滑油基础油的润滑性能。以 PVL 为嵌入链, 通过化学手段解决 TMT 基础油黏度指数不高的问题, 避免了黏度指数改性剂对基础油其他润滑性能造成的不利影响, 以及添加剂之间发生的拮抗作用。提高基础油的品质及附加值, 扩展其在润滑领域中的应用, 并为 TMT 基础油化学改性方法提供一种新的思路和工艺路线。

1 试验

1.1 改性 TMT 润滑油基础油制备

首先将 0.01 mol TBT 和 0.16 mol DVL 加入到 250 mL 三口瓶中, 玻璃塞封口, 在 60 °C 下反应 6 h, 以 TBT 为引发剂, 引发 DVL 开环聚合形成 4-PVL。取少量粗产物用于 FTIR、 $^1\text{H-NMR}$ 及 TG 分析。然后将 40 mL 含 10 % (v/v) HCl 溶液加入到三口瓶中, 逐渐升温至 130 °C, 待 TiO_2 不再析出时停止反应, 停止加热。反应体系温度降至室温后, 加入 20 mL 二氯甲烷, 然后将混合体系加入到分液漏斗中静置分层 (下层为溶解于二氯甲烷中的 L-PVL, 上层为包含 TiO_2 的 HCl 水溶液)。将下层 L-PVL 移入到分液漏斗中, 用去离子水反复冲洗数次以除去溶液中的 HCl, 直至 pH 值达到中性, 然后在 60 °C 下减压去除二氯甲烷及去离子水, 并于 60 °C 下真空干燥 24 h, 得到的 L-PVL 用于 FTIR、TG 以及 $^1\text{H-NMR}$ 分析。再按照 $n(\text{TMA}) : n(\text{L-PVL}) = 1.1 : 1$ 加入 TMA 和

L-PVL, 在 120 °C 条件下减压反应 4 h, 得到嵌入式聚合物中间体。使用分水器和冷凝装置代替减压装置, 加入过量的异丁醇和 1% 负载型催化剂在 180 °C 下进行酯化反应 8 h, 待反应结束后, 通过减压蒸馏的方式在 100 °C 下去除残余的异丁醇, 过滤去除催化

剂, 得到 PVL 改性 TMT 润滑油基础油。通过调整 TBT 与 DVL 的物质的量比例, 可获得不同聚合度的 L-PVL, 从而获得不同嵌入长度的 PVL 改性 TMT 润滑油基础油 (嵌段链长度为平均聚合度)。PVL 改性 TMT 润滑油基础油的合成路线如图 1 所示。

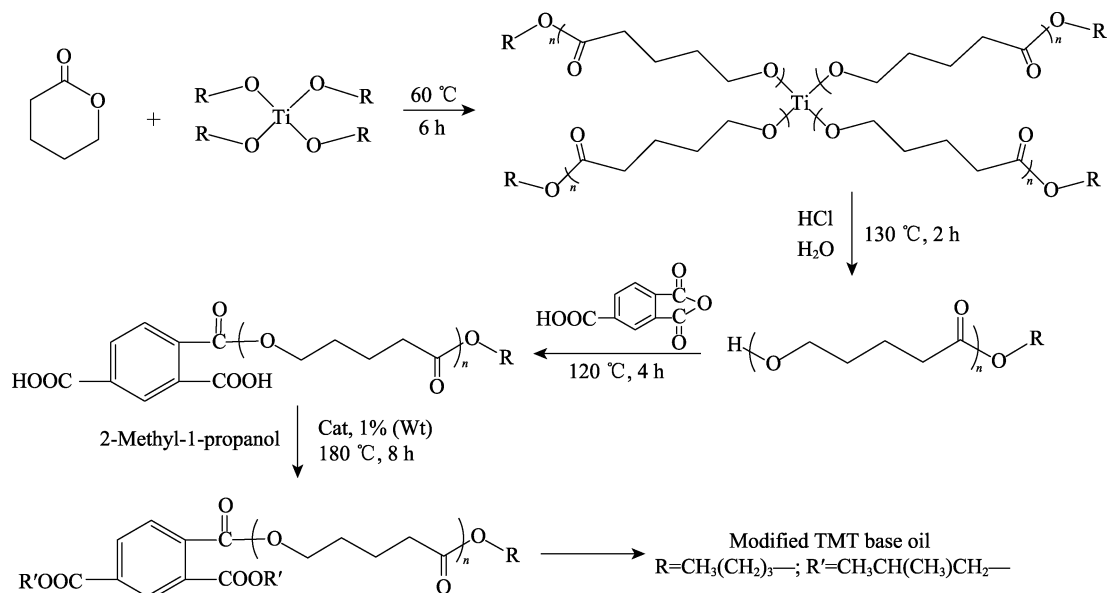


图 1 改性 TMT 润滑油基础油合成工艺路线图

Fig.1 Schematic illustration of synthesizing modified TMT base lube oil

1.2 表征及性能测试

采用 PerkinElmer Spectrum-GX 型傅里叶变换红外光谱仪测定中间产物、产品结构, 波数范围为 4000~500 cm^{-1} , 扫描次数为 24 次。采用 JE-OL2010 型热重分析仪 (SHIMADZU, Japan) 考察和评定中间产物及产物的热稳定性, 检测载气为空气, 流速为 50 mL/min, 升温速率为 10 °C/min, 温度范围为 40~800 °C。采用德国 Bruker DMX400 型核磁共振波谱仪对 PVL 及产物进行 ^1H -NMR 测试, 共振频率为 400 MHz, 溶剂为氘代氯仿 (CDCl_3), 以四甲基硅 (TMS) 作内标。采用 JSM-6360LV 扫描电子显微镜 (JEOL, Japan) 观察摩擦副表面的形貌特征, 测试加速电压为 15 kV。采用 YW-型超高效液相色谱-三重四级杆质谱联用仪 (ACQUITY UPLC H-class-Xevo TQ MS Waters, Ireland) 对产品进行质谱分析。

利用 MS-10J 型四球摩擦试验机 (厦门天机自动化有限公司) 测试润滑油的摩擦性能, 测试条件: 转速 1200 r/min, 载荷 588 N, 时间 60 min, 温度 75 °C。使用 JSR1104 型运动黏度测定器 (湖南津市石油化工仪器有限公司), 参照 ASTM D445 实验方法测试改性基础油的黏度, 并参照 ASTM D2270 进行黏度指数的计算。使用 JSR0806 型组合式石油产品倾点测定器 (湖南津市石油化工仪器有限公司), 参照 ASTM D97 实验方法测试改性基础油的倾点。参照 GB/T264 《石油产品酸值测定法》测试油品的酸值。

2 结果及分析

2.1 PVL 聚酯 ^1H -NMR 分析

图 2 为 DVL、4-PVL 和 L-PVL 核磁氢谱。从 ^1H -NMR 核磁谱图可以观察到, DVL 的化学位移在 4.30 (t, 2H)、2.52 (t, 2H)、1.77~1.89 (m, 2H)、1.60~1.68 (m, 2H)、1.50~1.58 (m, 2H) 处分别为 DVL 各亚甲基峰。4-PVL 主要的结构单元出现在 δ 为 4.32 (t, 2H)、2.31 (t, 2H)、1.66~1.73 (m, 2H)、1.54~1.61 (m, 2H)、1.32~1.41 (m, 2H)、1.26 (m, 2H) 处的亚甲基峰; δ 为 3.53 (t, 2H) 归属于与钛氧键直接相连的亚甲基峰;

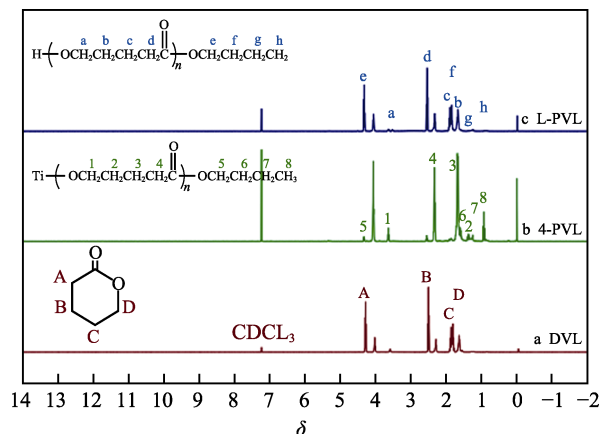


图 2 ^1H -NMR 测试

Fig.2 ^1H -NMR spectra of

δ 为 0.93 (t, 3H) 归属于聚合物末端正丁基基团峰—CH₂CH₂CH₂CH₃ 中的甲基峰。L-PVL 核磁谱图特征峰主要出现在 δ 为 4.34 (t, 2H)、3.62 (t, 2H)、2.53 (t, 2H)、1.82~1.93 (m, 2H)、1.65~1.70 (m, 2H)、1.55~1.60 (t, 2H)、1.23~1.36 (m, 2H)、0.91 (t, 3H) 处。4-PVL 和 L-PVL 的特征峰非常相似, 导致变化很小, 实验结果与预期结果一致。固体颗粒纳米 TiO₂ 的生成可以作为间接证据证明 4-PVL 水解产物是 L-PVL。实验结果表明, 以 TBT 为引发剂, 在较低温度下即可通过单体 DVL 插入烷氧基钛, 实现开环反应。

2.2 PVL 聚酯 FTIR 分析

图 3 为 DVL、4-PVL 及 L-PVL 的红外光谱对比图。2960 cm⁻¹ 和 2872 cm⁻¹ 处的吸收峰为 CH₃、CH₂ 伸缩振动峰; 1727 cm⁻¹ 处的吸收峰为 C=O 伸缩振动峰; 1476 cm⁻¹ 为 CH 弯曲振动峰; 1246 cm⁻¹ 为 C—O 伸缩振动峰; 740 cm⁻¹ 为长链亚甲基伸缩振动峰; 584 cm⁻¹ 为 Ti—O 伸缩振动峰。将聚合物溶解沉淀于 10% (v/v) 盐酸溶液中, TiO₂ 固体逐渐析出, 并在 3442 cm⁻¹ 处出现了羟基吸收峰, 在 587 cm⁻¹ 处的 Ti—O 伸缩振动峰消失。实验结果表明, 在盐酸催化条件下, 4-PVL 可水解生成羟基端 L-PVL。

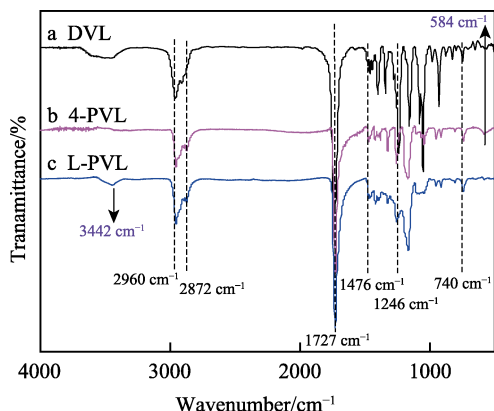


图 3 聚戊内酯 FTIR 测试
Fig.3 FTIR spectra of product

2.3 影响 PVL 聚酯 TG 分析

图 4 对比了 DVL、4-PVL ($n=4$) 和 L-PVL ($n=4$) 的 TG 曲线, 考察了聚合物结构对热稳定性的影响。与 DVL 较低的失重温度 83 °C 相比, 4-PVL 的初始氧化分解温度为 188 °C, 并在 460 °C 时完全分解; 而 L-PVL 的初始氧化分解温度为 204 °C, 在 480 °C 时完全分解。值得注意的是, 与 L-PVL 相比, 4-PVL 初始分解温度有所提前, 并在更窄的温度范围内分解。这主要是因为 Ti—O 键的分解导致初始分解温度向低温转变; PVL 的降解归因于聚合物羟基端解链, 并通过顺式消除和特定的链末端断裂发生随机切割, 4-PVL 具有比 L-PVL 更多的酯链, 从而引发更大的解链行为, 因此降解过程更快。

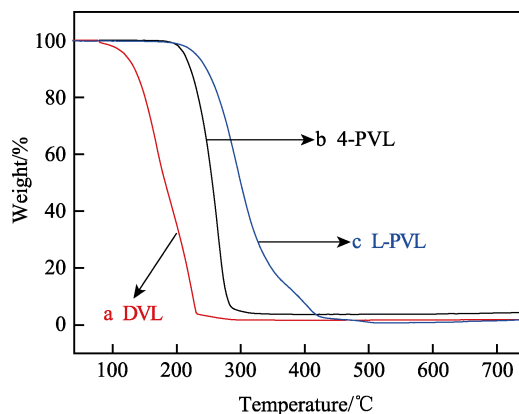


图 4 TG 曲线对比
Fig.4 Comparison of TG curves

2.4 PVL 改性 TMT 基础油 FTIR 分析

PVL 改性 TMT 基础油的 FTIR 如图 5 所示。a 曲线为 TMA 红外光谱, 1781 cm⁻¹ 和 1700 cm⁻¹ 处两个羰基峰为酸酐的特征峰。b 曲线为 TMA 与 L-PVL 反应的中间产物, 1781 cm⁻¹ 和 1700 cm⁻¹ 两处羰基特征峰消失, 相应地在 1730 cm⁻¹ 处生成了一个羰基伸缩振动峰, 同时在 2971 cm⁻¹ 及 2861 cm⁻¹ 处产生新的伸缩振动峰为酯基中甲基亚甲基伸缩振动峰, 这是 TMA 与 L-PVL 发生了酯化反应所引起的。c 曲线为中间产物与异丁醇通过酯化反应得到的目标产物, 与 b 曲线相比, 3536 cm⁻¹ 处的羧基振动峰消失。实验结果表明, c 曲线中并未出现羟基振动吸收峰, O—H 和 —COOH 吸收峰的消失证明了酯化反应过程是彻底的。

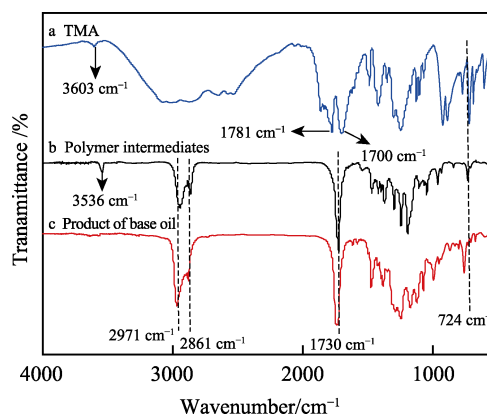


图 5 PVL 改性 TMT 基础油的 FTIR 测试
Fig.5 FTIR spectra of PVL modified TMT base oil

2.5 PVL 改性 TMT 润滑油基础油 ¹H-NMR 分析

因产物改性 TMT 为混合物, 难以通过逐一标定峰位移来确定产物结构, 故通过对比改性前后 TMT 的主要峰位移变化来判断产物的结构。同时, 通过高分辨质谱分析的方法, 对比产物的分子量与结构设计

的目标产物相一致,从而确定合成路线是可行的。图 6 为 PVL 改性 TMT 基础油与未改性 TMT 基础油的核磁氢谱对比图。从图 6 中 a 曲线可以看出,化学位移 δ 为 8.42 (s, 1H)、8.17 (s, 1H)、7.76 (s, 1H) 对应苯环骨架上—CH 次甲基峰; b 曲线 δ 为 4.31 (t, 2H)、2.32 (t, 2H)、4.05 (t, 2H) 对应嵌入链中 PVL 特征变化最为明显的亚甲基峰。实验数据表明,通过改性前后 TMT 核磁氢谱进行对比,证明了将 PVL 嵌入到 TMT 润滑油基础油分子结构中的实验方案及工艺路线是可行的。

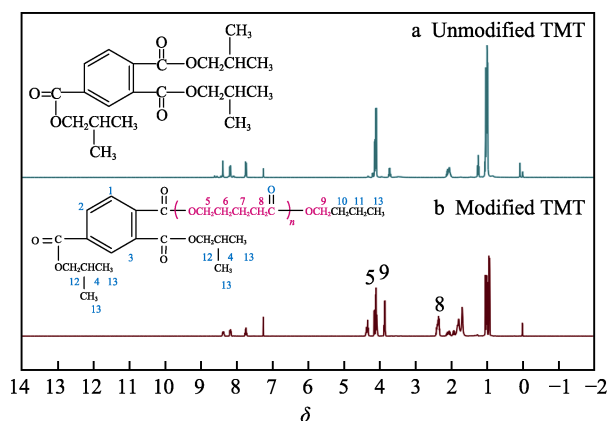


图 6 ^1H -NMR 对比

Fig.6 Comparison of ^1H -NMR for unmodified TMT and modified TMT

PVL 改性 TMT 润滑油基础油 (PVL=4) 通过电喷雾电离 (ESI) 进行 MS 分析,实验结果如图 7 所示。在正离子扫描模式下,测得 $m/z=779.419\ 80$ 和 $m/z=801.400\ 33$ 分别为 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 、 $[\text{M}+\text{Na}]^+$,与 PVL 四聚物改性 TMT 相对分子量 778.41396 相一致; $m/z=679.36652$ 、 $m/z=701.34821$ 分别为嵌入链中 PVL 三聚物改性 TMT 的产物 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 、 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; $m/z=601.296\ 45$ 为嵌入链中 PVL 二聚物改性 TMT 的产物 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $m/z=901.452\ 51$ 为嵌入链中 PVL 五聚物改

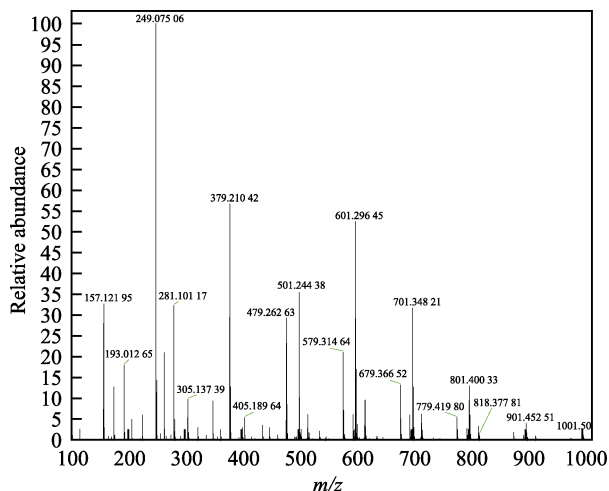


图 7 PVL 改性 TMT 润滑油基础油的质谱图

Fig.7 Mass spectrum of PVL modified TMT

性 TMT 的产物 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。PVL 改性 TMT 润滑油基础油产物较为丰富,这主要是由于 TBT 具有高的反应活性,导致 DVL 快速开环聚合,四条链的均匀性受到破坏,从而使产物产生了一定的分子量分布。实验结果表明,将 PVL 开环嵌入到 TMT 润滑油基础油的工艺过程是成功的。

2.6 PVL 嵌入比例对改性 TMT 基础油润滑性能的影响

通过调整 TBT 与 DVL 的物质的量比例,可获得不同聚合度的 L-PVL,从而获得不同嵌入长度的 PVL 改性 TMT 润滑油基础油。由表 1 可知,将 PVL 嵌入到 TMT 润滑油基础油分子结构中,黏度指数也随之增大。与未改性 TMT 相比,PVL 改性 TMT 的黏度指数从 8 可上升至 89 以上。这主要是由于改性 TMT 结构中引入了软段 PVL 后,润滑油分子在较低温度时,嵌入长链结构卷曲成紧密的小团,不会显著提高基础油的黏度;随着温度的升高,卷曲状的线性分子膨胀伸长,增加了基础油的黏度,弥补了基础油因温度升高而下降的黏度,从而使油分子黏温性能得到了极大的改善。同时,随着嵌入链长度的增加,运动黏度呈现先减小后升高的趋势。这主要是由于短链(低于可产生缠结的长度)导致分子间距离加大,分子间作用力降低,黏度有所降低;当链长至可以产生缠结作用时,黏度急剧增加。然而,PVL 改性 TMT 润滑油基础油的低温性能也会随着 PVL 含量的增加而降低,这主要是由于 PVL 是半结晶聚合物,改性 TMT 的结晶能力随着 PVL 含量的增加而变强,一旦聚合物结晶,其柔软性降低,导致其低温流动性降低。但改性 TMT 仍然具有优良的低温性能。

表 1 PVL 嵌入链长度对改性 TMT 润滑性能的影响
Tab.1 Effect of PVL embedded chain length on TMT lubrication performance

Property	TMT (n : average embedded chain Length of PVL)				
	$n=0$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$
Acid number (mg KOH·g ⁻¹)	1.08	1.00	1.02	1.03	201
Kinematic viscosity (40 °C, mm ² ·s ⁻¹)	80.91	78.45	90.77	120.58	201.15
Kinematic viscosity (100 °C, mm ² ·s ⁻¹)	7.28	9.16	10.84	12.58	19.69
Viscosity index	8	89	103	108	112
Pour point/°C	-45	-36	-35	-35	-33

图 8 对比未改性与 PVL 改性 TMT ($n=4$) 的热重曲线。TG 结果显示,未改性基础油的起始氧化分解温度为 203 °C; PVL 改性 TMT 起始氧化温度上升至 250 °C,两种样品均在 480 °C 左右完全分解。实验结果表明,随着 PVL 长链聚酯嵌入到 TMT 润滑

油基础油的分子结构中, 基础油的热稳定性能得到提升。

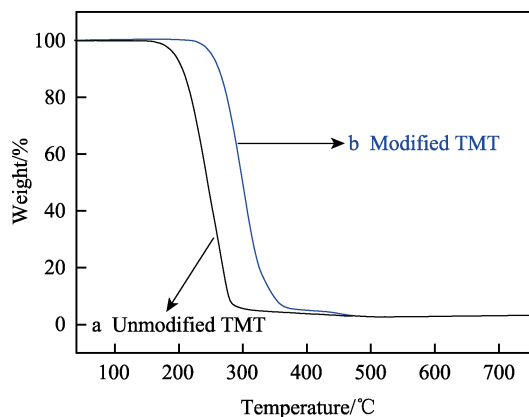
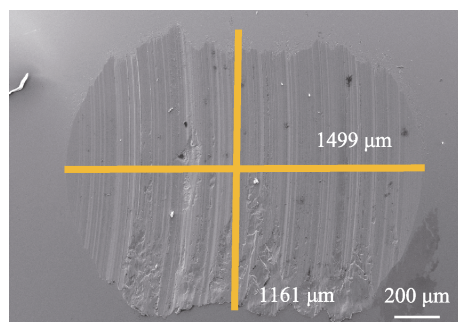
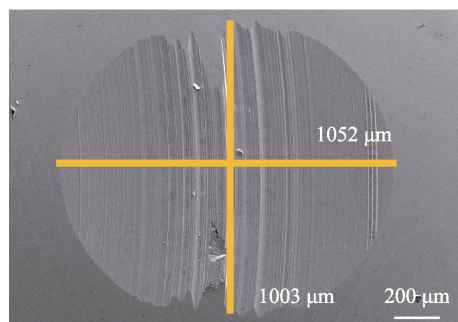


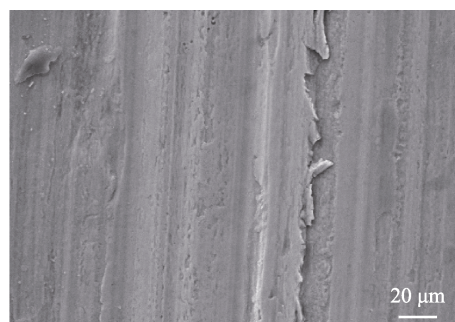
图 8 未改性 TMT 和四聚 PVL 改性 TMT 热稳定性能测试
Fig.8 Thermal stability test of unmodified TMT and modified TMT with PVL ($n=4$)



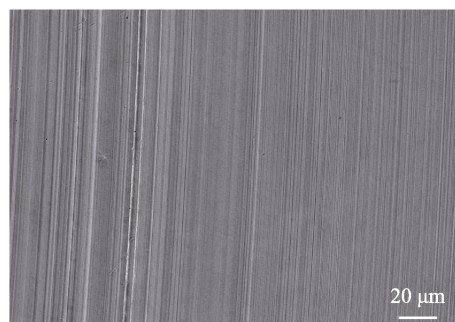
a 未改性TMT (低倍)



c PVL改性TMT ($n=4$) (低倍)



b 未改性TMT (高倍)



d PVL改性TMT ($n=4$) (高倍)

图 9 磨斑形貌分析

Fig.9 Analysis of wear scar morphology: (a,b) unmodified TMT; (c,d) PVL modified TMT ($n=4$)

3 结论

1) 以 PVL 为嵌入链, 通过化学改性的方法将 TMT 润滑油基础油的黏度指数提高至高黏度指数润滑油标准 (80~110), 甚至可以满足特高级黏度指数润滑油的要求 (>110), 显著提高了 TMT 润滑油基础油的黏温性能, 还避免了添加黏度指数改性剂对基础油其他性能造成的不利影响。

2) 与未改性 TMT 相比, 改性基础油的热稳定性和抗磨性能也得到提高。起始热分解温度从 203 °C 提高到 250 °C, 磨斑直径从 1330 μm 降低至 1028 μm,

图 9 为未改性 TMT 基础油和 PVL 改性 TMT 基础油 ($n=4$) 润滑磨损表面形貌对比。与未改性基础油 (图 9a、b) 相比, PVL 改性润滑油基础油 (图 9c、d) 的润滑作用更为明显, 磨损表面更光滑, 尺寸更小。改性后 TMT 基础油润滑的平均磨斑直径从 1330 μm 降低至 1028 μm。与未改性 TMT 润滑油基础油润滑磨斑 (图 9b) 相比, PVL 改性润滑油基础油润滑磨斑 (图 9d) 明显变得更为光滑。改性基础油抗磨性能提升的原因是由于 PVL 中含有的多个羰基氧极性基团增强了改性 TMT 基础油的极性, 促使油分子牢牢吸附在金属表面, 并在摩擦副表面形成一层连续且稳定的油膜, 防止了金属与金属表面的直接接触, 从而增强了基础油的抗磨性能。此外, 与未改性基础油相比, PVL 改性 TMT 基础油 ($n=4$) 的黏度有所增加, 在润滑过程中能在摩擦界面上形成较厚的韧性油膜, 也起到了降低摩擦磨损的作用。

并且仍保持 -33 °C 以下的倾点, 保证了基础油良好的低温性能。

参考文献:

- [1] DIOGO J C F, AVELINO H M N T, CAETANO F J P, et al. Tris(2-ethylhexyl) trimellitate(TOTM) as a potential industrial reference fluid for viscosity at high temperatures and high pressures: New viscosity, density and surface tension measurements[J]. Fluid phase equilibria, 2016, 418: 192-197.
- [2] BULLERMANN J, SPOHNHOLZ R, FRIEBEL S, et al.

- Synthesis and characterization of polyurethane ionomers with trimellitic anhydride and dimethylol propionic acid for waterborne self-emulsifying dispersions[J]. *Journal of polymer science part A: Polymer chemistry*, 2014, 52: 680-690.
- [3] 蒋文俊, 姚其胜, 范仲勇, 等. 偏苯三酸酐聚酯多元醇的合成及其在 PU 硬泡中的应用研究[J]. *功能材料*, 2013, 44(17): 141-145.
JIANG Wen-jun, YAO Qi-sheng, FAN Zhong-yong, et al. Research on synthesis of trimellitic anhydride polyester polyols and its application in PU rigid foams[J]. *Functional materials*, 2013, 44(17): 141-145.
 - [4] AVELINO H, CAETANO F J P, DIOGO J C F, et al. Density and rheology of tris (2-ethylhexyl) trimellitate (TOTM)[J]. *Journal of chemical & engineering data*, 2018, 63: 459-462.
 - [5] 苏怀刚, 赵启龙, 李维民, 等. 偏苯三酸酯基础油的摩擦降解及对抗氧化性能的影响[J]. *润滑与密封*, 2018, 43(10): 69-73.
SU Huai-gang, ZHAO Qi-long, LI Wei-min, et al. Tribological degradation of trimellitate esters base oil and its influence on anti-oxidation performance[J]. *Lubrication engineering*, 2018, 43(10): 69-73.
 - [6] WAKEHAM W A, ASSAELI M J, AVELINO H M N T, et al. In pursuit of a high-temperature, high-pressure, high-viscosity standard: the case of tris(2-ethylhexyl) trimellitate[J]. *Journal of chemical & engineering data*, 2017, 62: 2884-2895.
 - [7] 孟小雷, 孙士淇, 刘婷, 等. Nb_2O_5 /坡缕石固体酸催化合成偏苯三酸三辛酯[J]. *精细化工*, 2016, 33(1): 35-40.
MENG Xiao-lei, SUN Shi-qi, LIU Ting, et al. Catalyzed synthesis of trioctyl trimellitate by Nb_2O_5 /palygorskite solid acid[J]. *Fine chemicals*, 2016, 33(1): 35-40.
 - [8] 张丙伍, 顾永建, 汪利平, 等. 黏度指数改进剂对基础油性能的影响[J]. *润滑与密封*, 2014, 39(12): 131-134.
ZHANG Bing-wu, GU Yong-jian, WANG Li-ping, et al. Effect of viscosity index improvers on performance of base oils[J]. *Lubrication engineering*, 2014, 39(12): 131-134.
 - [9] 陈建军, 王铁石, 唐正伟, 等. 单茂膦亚胺钛配合物催化乙丙共聚及其共聚物在改善润滑油黏度指数中的应用[J]. *石油化工*, 2017, 46(8): 1034-1042.
CHEN Jian-jun, WANG Tie-shi, TANG Zheng-wei, et al. Synthesis and performance of olefin copolymers produced with monocyclopentadienyl titanium phosphinimide complex as viscosity modifiers[J]. *Petrochemicals*, 2017, 46(8): 1034-1042.
 - [10] ISIKGOR F H, BECERC R. Lignocellulosic biomass: A sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers[J]. *Polym chem*, 2015, 6(25): 4497-4559.
 - [11] 王涛, 王优强, 王建, 等. 油水两相流润滑轧机油膜轴承的摩擦行为分析[J]. *表面技术*, 2016, 45(10): 89-95.
WANG Tao, WANG You-qiang, WANG Jian, et al. Friction behavior of oil film bearing in oil-water two-phase flow lubricated rolling mill[J]. *Surface technology*, 2016, 45(10): 89-95.
 - [12] 丁丽芹, 李孟阁, 念利利, 等. 植物油制备润滑油添加剂的研究进展[J]. *石油学报(石油加工)*, 2019, 35(2): 414-420.
DING Li-qin, LI Meng-ge, NIAN Li-li, et al. Research progress on the preparation of lubricant additives from vegetable oils[J]. *Acta petrolei sinica(petroleum processing section)*, 2019, 35(2): 414-420.
 - [13] 周少鹏, 尹开吉, 梁宇翔, 等. 添加剂对航空润滑油橡胶相容性的影响[J]. *石油炼制与化工*, 2019, 50(5): 74-78.
ZHOU Shao-peng, YIN Kai-ji, LIANG Yu-xiang, et al. Effect of additives on compatibility between aviation lubricant and rubbers[J]. *Petroleum processing and petrochemicals*, 2019, 50(5): 74-78.
 - [14] 卜岩, 贾丽, 侯娜. 高黏度指数润滑油基础油生产技术创新[J]. *炼油技术与工程*, 2017, 47(11): 1-4.
BU Yan, JIA Li, HOU Na. Technological development of lube base oil with high viscosity index[J]. *Petroleum refinery engineering*, 2017, 47(11): 1-4.
 - [15] SHU G, ZHAO M, TIAN H, et al. Experimental investigation on thermal OS/ORC(oil storage/organic rankine cycle) system for waste heat recovery from diesel engine[J]. *Energy*, 2016, 107(15): 693-706.
 - [16] ZAINAL N A, ZULKIFLI N W M, GULZAR M, et al. A review on the chemistry, production, and technological potential of bio-based lubricants[J]. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2018(82): 80-102.
 - [17] 刘凯, 慕慧峰, 李中华, 等. 空间聚合物基体表面原子氧防护技术研究进展[J]. *表面技术*, 2016, 45(1): 20-27.
LIU Kai, MU Hui-feng, LI Zhong-hua, et al. Research progress of atomic oxygen protection technology on the surface of space polymers[J]. *Surface technology*, 2016, 45(1): 20-27.
 - [18] SINGH Y, SINGLA A, UPADHYAY A, et al. Sustainability of *moringa*-oil-based biodiesel blended lubricant[J]. *Energy sources, part A: Recovery, utilization, and environmental effects*, 2017, 39(3): 313-319.
 - [19] LIU Z, SHARMA B K, ERHANS Z, et al. Oxidation and low temperature stability of polymerized soybean oil-based lubricants[J]. *Thermochimica acta*, 2015, 601: 9-16.
 - [20] CHENHAO J, ZHIYONGW, YANG Y, et al. Copolymerization of ethylene brassylate with δ -valerolactone towards isodimorphic random copolyesters with continuously tunable mechanical properties[J]. *European polymer journal*, 2018, 102: 90-100.
 - [21] MISSHRA G P, KINSER R, WIERZBICKI I H, et al. In situ gelling polyvalerolactone-based thermosensitive hydrogel for sustained drug delivery[J]. *European journal of pharmaceuticals and biopharmaceuticals*, 2014, 88(2): 397-405.
 - [22] CAO H, HAN H, LI G, et al. Biocatalytic synthesis of poly(δ -valerolactone) using a thermophilic esterase from *archaeoglobus fulgidus* as catalyst[J]. *International journal of molecular sciences*, 2012, 13(12): 12232-12241.
 - [23] ZHAO J, PAHOVNIK D, GNANOU Y, et al. One-pot synthesis of linear- and three-arm star-tetrablock quarter-polymers via sequential metal-free ring-opening polymerization using a "catalyst switch" strategy[J]. *Journal of polymer science part A: Polymer chemistry*, 2015, 53(2): 304-312.
 - [24] HAO J, KOS P, ZHOU K, et al. Rapid synthesis of a lipocationic polyester library via ring-opening polymerization of functional valerolactones for efficacious siRNA delivery[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(29): 9206-9209.
 - [25] CHEN Y C, HSIAOS S H, WU C H. Thermally stable and organosoluble poly(amide-imide)s based on the imide ring-preformed dicarboxylic acids derived from 3,4'-oxydianiline with trimellitic anhydride and 6FDA[J]. *Journal of macromolecular science, part A* 2017, 54(9): 582-588.