

综述与专论

功能性润滑脂的开发进展

曾晖^{1,2}, 李少飞^{1,2}, 刘涛^{1,2}, 周嘉明^{1,2}, 莫嘉文³, 纪红兵^{1,2}

(¹中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275; ²中山大学惠州研究院, 惠州 516081;

³广东工业大学轻工化工学院, 广州 510006)

摘要: 先进的润滑材料技术是延长工业装备寿命、减少能耗极为重要的一个因素。润滑脂作为一种高效、长寿命润滑材料被越来越多应用到工业装备上, 已经得到广泛重视。本文简述了功能性半固态润滑材料——润滑脂国内外研究的进展, 包括产品性能、结构-性能、生产过程优化、合成理论、工艺设备等方面研究的发展和现状, 对润滑脂的发展做出了展望。

关键词: 润滑脂; 摩擦; 吸附; 表面; 流变学

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20151095

中图分类号: TQ 314.24

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2015) 08—2878—10

Functional lubricating materials-engineering research and development progress of lubricating grease

ZENG Hui^{1,2}, LI Shaofei^{1,2}, LIU Tao^{1,2}, ZHOU Jiaming^{1,2}, MO Jiawen³, JI Hongbing^{1,2}

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou, 510275, Guangdong, China;

²Huizhou Research Institute of Sun Yat-sen University, Huizhou, 516081, Guangdong, China;

³Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou, 510006, Guangdong, China)

Abstract: Advanced lubrication material is an important factor in the extend service life of industrial equipment and reduce energy consumption. As efficient lubricating material, lubricating grease has been paid more and more attention by academy and industry. This paper briefly review both domestic and international research progress of the functional semi-solid lubricants-lubricating grease, including research development and current situation of the product performance, structure-performance, production process optimization, synthesis theory and processing equipment research, prospect for the development of grease.

Key words: lubricating grease; friction; adsorption; surface; rheology

引 言

机械设备是工业生产的重要工具, 良好的设备运行取决于润滑状况。润滑是指用液体、气体、固体等将摩擦表面分开, 避免摩擦面直接接触, 减少

摩擦和磨损^[1-4]。润滑脂是工业润滑剂的重要组成部分, 是由稠化剂和基础油组成的具有可塑性的半固体润滑材料, 被广泛应用于电子、电力、钢铁和汽车等工业^[1,4-8]。润滑脂由于其固有的优良性能, 不仅能满足常规的润滑要求, 与液体润滑剂(润滑油)

2015-07-08 收到初稿, 2015-07-23 收到修改稿。

联系人: 纪红兵。第一作者: 曾晖 (1976—), 男, 博士。

基金项目: 大亚湾区科技计划项目 (201202004, 201202017); 广东省普通高校工程技术研究 (开发) 中心建设项目 (2012gczx A001)。

Received date: 2015-07-08.

Corresponding author: Prof. JI Hongbing, jihb@mail.sysu.edu.cn

Foundation item: supported by the Dayawan Science and Technology Project (201202004, 201202017) and the Foundation for Engineering Technology Research (Development) Center of Higher Education of Guangdong (2012gczx A001).

相比还具备以下优点:黏附性好,不易流失;在高负荷下能保持良好的润滑能力;润滑周期长;适用的温度范围与工作条件宽;具有密封作用。因此,机械使用润滑脂可简化机械润滑系统、避免漏油、降低能源消耗、减少环境污染,符合绿色化学提倡的理念。

目前国内润滑脂产品的产量和种类逐年增大,2013年,中国润滑脂实际产量达到 4.318×10^5 t,占全球总产量的 42.67%^[9]。在润滑脂市场越来越大的同时,国内对于润滑脂的研究逐渐增多,据统计,在 EI 数据库收录的相关文章中,2010~2012年,中国相关润滑脂的论文总数占到世界的 28.6%^[10]。研究的质量和数量的增强,体现了润滑脂技术发展水平在逐步提升,也说明了中国润滑脂工业的蓬勃发展。

为满足苛刻的工况,润滑脂会经过特殊处理来提高性能,以满足其使用要求。如调整功能性、加入添加剂、调整稠化剂、改变基础油性质、调整合成工艺等。因此,新型润滑脂一直是研究的热点。本工作从润滑脂的产品性能、结构-性能关系、生产过程优化、合成理论、工艺设备等 5 方面对近年来国内外润滑脂相关技术的发展和现状进行综述。

1 润滑脂产品功能化

润滑脂的组分主要是基础油、稠化剂和添加剂 3 种。从功能性分类,润滑脂的主要功能可分为防护、密封、阻尼、降噪和减摩。

防护主要是通过防止金属与空气、水、酸或其他腐蚀性气体或液体的接触,从而防止金属表面的腐蚀和锈蚀,起到防护作用。鲍天骄等^[11]将 T703、T705 和 T706 防锈剂加入润滑脂中,达到了较理想的防护效果,主要由于防锈剂中的苯并三氮唑与铜生成螯合物 $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3)_2$,覆盖在铜片的表面;T703 分子结构中具有极性基团和含有不对称结构的表面活性物质,其极性基团依靠库仑力和化学键,能定向吸附在油-金属界面形成保护膜,表面活性物质可以吸附和捕集极性的腐蚀物质使之不与金属接触,从而达到防护效用。

密封的作用是脂涂抹在轴承时能形成具有一定密封作用的脂圈,阻止尘土、碎屑及各种气体等进入轴承内部。可以通过高黏度的基础油以及稠化剂、黏附剂来改善润滑脂的密封功能^[12],其强密封性是由于高黏度的基础油导致了润滑脂具有较高运

动黏度^[13],从而在工作过程中强烈地黏附在轴承表面,使得轴承表面产生了一层长效抗剪切性的密封油膜,有效地防止杂质进入轴承内部。

阻尼性能不但起润滑作用,最重要的是还能让电子元件给人以舒适的“手感”,其机理是在工作中润滑脂能够在摩擦表面形成一层均匀稳定的油膜。通过高黏度基础油、增稠剂、增黏剂^[14],提高了润滑脂的黏着性、机械安定性;在不同温度条件下阻尼力矩稳定,转动平稳,能够与大多数类型的塑料相容,从而提高了润滑脂的阻尼性能。

降噪的机理主要是润滑脂形成油膜将振动的能量逐渐消耗,或者转化为其他能量形式,从而起到减振降噪的效果。如在生产中保持清洁的情况下,选择黏度高的基础油、纤维短小而均匀的稠化剂^[15],可以改善润滑脂的降噪性能^[16]。黏度高的基础油,能够产生较厚的油膜,从而更容易抗振动;在衰减轴承的振动上,皂纤维短的润滑脂要比皂纤维长的润滑脂好^[17]。由于这种润滑脂在工作中所形成的油膜能有效地降低接触面的弹性变化引起的微小交变力^[18],故使得润滑脂振动和噪声减小。

减摩机理是在摩擦表面上形成一层油膜,从而改善界面之间的摩擦,降低磨损,避免了金属表面咬焊和撕裂磨损。曲建俊等^[19]利用四氟乙烯(PTFE)颗粒改善脲基润滑脂的减摩性能,此类纳米颗粒可以在摩擦表面上与润滑油活性元素形成复合边界润滑膜^[20],防止了金属与金属的直接接触,减小了摩擦,降低了磨损,从而达到减摩效用。无机和有机抗摩剂产生的作用机理不同,如硼酸盐能形成强度极高的油膜,防止摩擦副的磨蚀,同时具有优良的热稳定性,在高温下仍能正常工作,不会腐蚀铜,所以铜质摩擦副常用硼酸盐作为润滑脂的添加剂^[21-22]。有机功能性添加剂通过活性基团吸附在摩擦材料表面,烃链朝外形成吸附膜,在摩擦过程中摩擦副接触,挤破油膜,产生的高温使得吸附在摩擦材料表面的添加剂分子分解,基团含有的活性元素与摩擦表面发生化学反应形成无机膜。研究显示低温环境下,少量磷酸三甲酚酯能起到较好的抗摩性能;在摩擦过程产生的高温下,添加剂中的磷元素与金属反应生成无机膜,起抗摩作用,但是添加量加大,就会因磷元素与金属反应过度而产生负效应^[23]。2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑衍生物作为一种复合锂基润滑脂添加剂,具有长碳链及极性高特点,容易吸附在摩擦副表面,在摩擦过程中,分子中的硫元素与摩擦副表面发生化学反应形成化学反应膜,

覆盖在表面,从而提高润滑脂的极压抗摩性^[24]。无机功能性添加剂起到的减摩机理有几类,一类是添加剂颗粒具有很高的表面能,吸附在摩擦材料表面形成物理吸附膜,颗粒中含有的元素在摩擦过程中产生化学反应,形成新的化学反应膜隔开摩擦副。纳米坡缕石是一种含羟基的短圆柱状或粒状粉末,分散在润滑脂当中具有很高的表面能,当与摩擦副接触时,羟基活性基团会吸附在其表面,然后在摩擦作用下,该基团与摩擦副表面发生复杂的化学反应,形成自修复膜层保护摩擦副^[25];石墨和层状二硅酸钠复配体系作为锂基润滑脂添加剂,在摩擦作用下,与摩擦副表面的材料进行反应,形成一层减摩的膜层^[26];另外一类机理是无机添加剂具有较小尺寸和近似球形的,起到滚珠的作用,在摩擦过程中可以填平磨损部位,如纳米 ZrO_2 颗粒作为一种润滑材料的抗摩减压添加剂,它一方面能沉积在摩擦表面,形成一层物理吸附膜;另一方面,它能填平摩擦表面缺陷部位,起到修复表面作用^[27-28];纳米铜粒子作为润滑脂的添加剂可以起修复、成膜的作用,一方面它填补摩擦副表面缺陷,降低摩擦阻力,另一方面,在修补的部位,在足够高的温度和压力下与表面材料和油膜中的物质进行反应形成物理吸附膜^[29];另外一类机理是无机添加剂在摩擦过程中沉积在摩擦表面,形成非晶态或无定形膜隔开摩擦材料,如 1.5% LaF_3 微粒在锂基润滑脂能够提高润滑脂的承载能力和烧结负荷,而且对摩擦表面有较好的自修复作用(沉积、结晶、铺展成膜),起到减摩的作用^[30];同样是氟化物的 CaF_2 ,作为锂基润滑脂的添加剂时,在摩擦初期,它会吸引一些有机物先沉积到摩擦表面形成沉积膜,随着摩擦表面温度升高或者压力的增大,部分 CaF_2 会和摩擦表面材料以及润滑脂当中的物质发生复杂的化学反应,形成膜层,保护了摩擦副表面^[31]。纳米铋粉与超细蛇纹石粉复合添加剂作为锂基润滑脂添加剂,在低、中、高负荷下摩擦学性能很好,尤其在质量比为 3:1 时,性能最优,这是因为粒径较小的纳米铋粉体优先沉积于摩擦副表面,而粒径较大且含量较小的蛇纹石粉体则沉积于铋形成的自修复膜以上,两者共同起减摩的作用^[32]。

2 润滑脂组分的影响

2.1 稠化剂

润滑脂稠化剂常见的种类是皂基稠化剂,皂基稠化剂分子通过分子间相互作用力聚结形成皂纤

维,皂纤维的微观结构直接影响产品的宏观性能。近年来从皂纤维的微观结构开展基础研究逐渐受到重视,研究人员尝试从基础油、稠化剂类型、合成工艺和脂性能等方面研究相互间关系。

Delgado 等^[33]发现基础油黏度不仅影响皂纤维数量和形状,也影响纤维与纤维之间的间隙大小。Delgado 等^[34]研究了皂纤维的含量和基础油的黏度对锂基润滑脂瞬态剪切行为的影响,发现其流变特性符合 Leider-Bird 模型。Sánchez 等^[35]利用原子力显微镜(AFM)表征不同稠化剂类型和含量的润滑脂,可清楚地观察到不同稠化剂的润滑脂微观结构有较大差异,如图 1 所示。

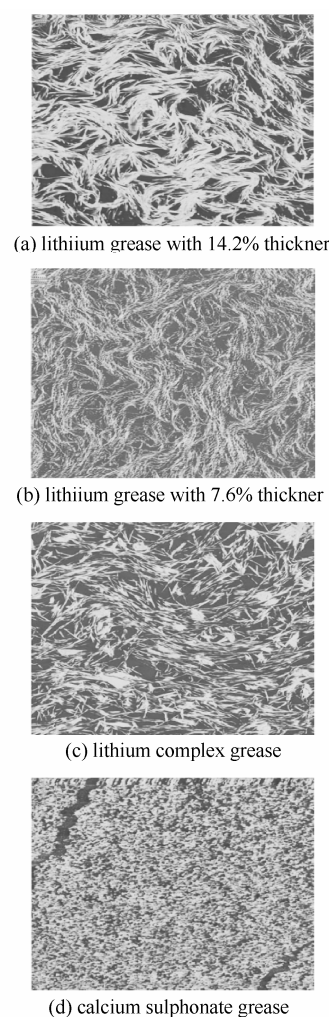


图 1 不同润滑脂的 AFM 显微图^[35]

Fig.1 AFM micrographs of different lubricating grease^[35]

毛菁菁等^[36]研究了复合锂基润滑脂的流变特性与微观结构的关系,发现复合锂基润滑脂的流变特性与皂纤维的微观结构有关。曾晖等^[37-38]考察了润滑脂组成、膨化参数对复合锂基润滑脂微观结构

的影响,认为皂纤维的长度、粗细和缠绕程度形成的三维结构决定了润滑脂的胶体性能,复合锂皂的含量对润滑脂微观结构的影响不大而膨化时间对润滑脂微观结构的影响十分明显。谢星^[17]选取了6种通用润滑脂和4种塑胶润滑脂作为研究对象,结合脂的理化性能分析皂纤维结构,研究发现皂纤维越紧密,相应脂的滴点越高,胶体安定性越好;在皂纤维结构的紧密程度一致的情况下,皂纤维的长径比越大,相应脂的滴点越高,胶体安定性越好。Paszkowski等^[39]研究了不同剪切阶段润滑脂的触变性及对应阶段皂纤维的结构变化,发现皂分子间的氢键作用对被剪切过程的脂结构复原重构影响很大。赵改青等^[40]以脂肪胺、芳香胺、脂环胺的不同组合和异氰酸酯为稠化剂,利用扫描电镜(SEM)对润滑脂皂纤维微观结构进行表征,结果表明单纯均匀颗粒状稠化剂比纤维与颗粒状复合的稠化剂所制备的聚脲脂具有更优的性能。

2.2 基础油

润滑脂中基础油是主要成分,质量分数65%~95%,主要是矿物油和合成油两类,基础油的分子结构对脂的理化性能有重要影响。岳利义等^[41]研究了基础油对锂基润滑脂触变性的影响,用石蜡基基础油、中间基基础油和环烷基基础油制备了3种锂基润滑脂,并测试其触变性能,发现3种锂基润滑脂的触变性能都随着温度的升高而降低。温度对石蜡基基础油锂基润滑脂的触变性影响较小,而对环烷基基础油锂基润滑脂的影响较大。曾晖等^[42]研究了不同分子结构的硅油对复合锂基润滑脂性能及稠化剂结构的影响,发现基础油分子侧链的空间位阻影响到皂纤维的结构,是促使润滑脂理化性能产生差异的原因。

2.3 添加剂

添加剂可改善润滑脂的流变性能。Martin-Alfonso等^[43-44]研究了低密度聚乙烯(LDPE)作为添加剂对润滑脂流变性的影响,发现LDPE填充进皂纤维网络中,润滑脂的表观黏度,线性黏弹性函数均随着皂、LDPE浓度有所增加。Martin-Alfonso等^[45]评价了不同聚合物作为添加剂对润滑脂流变性的影响,发现聚合物如高密度聚乙烯(HDPE),LDPE和线性低密度聚乙烯(LLDPE)与聚丙烯(PP)显著提高锂润滑脂的流变参数、稠度和机械稳定性。Martin-Alfonso等^[46]还研究了利用回收聚合物作为添加剂加入锂基润滑脂合成过程对润滑脂流变性的影响,发现在皂化反应后加入添加剂,会对润滑脂

线性黏弹性产生较大影响。

张国亮等^[47]采用Casson模型,拟合所得到的复合润滑脂流变曲线表明,纳米SiO₂的比表面积越小,所制备的复合润滑脂的屈服应力和表观黏度越大。这种复合润滑脂独特的触变效应是由其内部SiO₂纳米粒子絮状微结构和黏滞运动所造成。

3 生产过程优化研究

大部分研究集中在润滑脂反应过程的结构变化和物理化学性质的变化,而生产过程的优化对工业生产有非常重要的指导作用。

生产过程中对传热的不同处理会直接导致皂纤维结构有明显的变化,进而影响其宏观性能。Moreno等^[48-49]研究了锂基脂制备工艺过程,在冷却时加入聚(1,4-丁二醇)甲代亚苯基2,4-二异氰酸酯终止预聚物,可以显著增加润滑脂的线性黏弹性功能。不同步骤加入可以有效增强润滑脂的流变学性能,这是由于异氰酸酯和皂中的羟基发生反应。许俊等^[50]考察了冰水浴和自然冷却条件下锂基润滑脂的流变学性能,结果表明自然冷却条件下制备的润滑脂因形成的皂纤维结构粗长缠绕致密,可较好地抵抗剪切应力而保持结构不被破坏;而冰水浴制备的润滑脂皂纤维细小,表面积增大导致油吸附能力强,但机械安定性差。姚立丹等^[51]研究了炼制温度和反应方式对复合锂基润滑脂和脲基润滑脂滴点的影响,探讨了复合锂基润滑脂和脲基润滑脂成脂机理的异同,随着炼制温度增加,脲基润滑脂分子间以氢键的形式进一步缔合,皂纤维以螺旋状纤维结构呈现,而复合锂基润滑脂稠化剂分子之间类似于氢键的锂键必须在最初阶段形成,否则不能通过提高炼制温度得到改善。Delgado等^[52]研究了锂基润滑脂的热流变性,发现温度升高导致润滑脂流变性能改变,温度高于110℃时,润滑脂线性黏弹模量和屈服应力明显下降,润滑脂热敏感性增加。于唯等^[53]研究了皂化温度等工艺条件的影响,得到优化的复合锂基润滑脂工艺条件,发现在成脂阶段搅拌速度控制在80 r·min⁻¹有利于保持皂纤维结构的稳定。

对于脲基润滑脂和其他润滑脂,徐世敏等^[54]考察了后处理工艺对聚脲润滑脂性能的影响,发现循环冷却效果最好,组合研磨后脂的各项物化指标最优,脱气仅对外观有影响。廖顺等^[55]探讨了聚脲润滑脂生产工艺对产品性能影响,以不同有机胺按不同摩尔比与二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)反

应制备聚脲润滑脂,考察了最高炼制温度和不同后处理工艺对聚脲润滑脂理化性能的影响,发现聚脲润滑脂的最高炼制温度和后处理工艺对产品性能(水淋流失量、钢网分油、机械安定性)有较大的影响。郭小川等^[56]研究预制稠化剂法制备聚脲润滑脂,发现基于预制稠化剂制备的脲基润滑脂具有良好的成脂性和具有良好的安定性。李立^[57]研究二脲基润滑脂组成与工艺对高温硬化性能的影响,发现在 100℃下,基础油黏度越低,二脲基硬化趋势越明显。张遂心^[58]研究用不同组合的有机胺制备聚脲润滑脂,通过对热安定性、机械安定性、胶体安定性、抗水性等性能的比较,发现制备过程中间隔加入有机胺形成的脂性能较好。马丽等^[59]改进了连铸机润滑脂制备工艺,改进后的工艺在异氰酸酯的加入温度、混合反应温度,特别是最高炼制温度都要比传统方法要低。郑雄枫等^[60]研究了研磨参数对润滑脂的影响,发现研磨的工艺条件对润滑脂的滴点、胶体安定性、皂纤维结构都有一定的影响。Ilowska 等^[61]考察了不同条件下合成润滑脂,发现随着反应时间增加,润滑脂的锥入度、抗氧化性降低。陈新国等^[62]研究了膨润土润滑脂生产过程加热温度的影响中,研究表明,制备温度提高虽然有利于降低设备的能耗,但并不一定对膨润土的性能有提升,温度控制在较低范围有利于生产质量稳定的产品。李小红等^[63]研究了冷却和研磨方式对润滑脂降噪的影响,发现慢冷降噪效果较好,循环剪切效果优于胶体磨。

4 合成机理和皂基脂结构

4.1 合成机理研究

润滑脂的三大主要成分为基础油、稠化剂和添加剂,其中基础油和稠化剂二者并不是简单的溶解,而是形成的稠化剂分子通过分子间相互作用力(如范德华力、氢键、静电吸引力等)形成了特殊的三维结构,限制了基础油分子的流动性,将油分子从流体变为半流体或固体^[39,64-65]。目前对润滑脂成脂机理研究比较多的是脲基和金属皂基润滑脂体系。

杨玮等^[66]研究脲基润滑脂合成机理,提出由异氰酸酯与有机胺反应,经过一定时间的高温炼制,使脲基稠化剂通过分子之间氢键连接成管状纤维,各长纤维又交联为空间网络结构。第一,在高温下聚脲稠化剂随着温度的升高,脲分子间的氢键数目会不断增多;第二,在高温条件下,脲分子会从杂

乱无章的无序结构向有序结构转变,通过氢键形成稳定的稠化剂骨架结构;第三,在同样的高温条件下,基础油分子被活化,并被充分地吸入空间螺旋管内,最终形成结合紧密、热稳定性极好的脲基润滑脂。

何懿峰等^[67]研究润滑脂成脂机理,提出皂基润滑脂、有机润滑脂和其他类型润滑脂的合成机理。金属皂润滑脂主要是由于分子的亲水性和疏水性,相互排列成网状结构,类似于表面活性剂的作用;脲基润滑脂则是分子间的相互氢键作用,形成网状结构,从而将基础油包裹在其中。同时提出不同的工艺条件,比如冷却方式,对于稠化剂的排列方式有很大的影响。此理论较好地解释了皂基润滑脂的形成,但对于解释无机和脲基类润滑脂的形成过程则不太适用。

目前,对于润滑脂合成机理及微观结构,还没有突破性的进展。探索润滑脂合成机理需要利用合适的原位测量工具研究反应过程及研究分子间的相互作用力如氢键,这个过程具有一定的难度^[46,68-71]。

4.2 皂基润滑脂结构的研究

锂基润滑脂是目前皂基润滑脂的主要品种,基于皂对基础油的稠化机理,很多研究通过控制润滑脂的微观结构,合成更多优质、特殊性能的润滑脂产品,主要是控制润滑脂皂纤维结构的差异^[19]。

Adhvaryu 等^[72]利用锂皂与棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和混合大豆油合成了 4 种锂基润滑脂,硬脂酸锂基脂的皂纤维结构比棕榈酸锂基脂的皂纤维结构紧凑;碳-碳不饱和键更多的亚油酸合成的润滑脂,皂纤维更细小,网络结构更紧凑;添加抗氧化剂会使润滑脂的皂纤维变粗大,网络结构变疏松。Delgado 等^[33,73]制造了一系列不同皂含量和基础油黏度的润滑脂,发现皂含量越低,胶束纤维颗粒越大,当皂含量增大,胶束纤维缠绕密度越大;基础油的黏度越高,纤维越长,储油空间越大。图 2 显示了典型的锂基润滑脂皂纤维从反应初始阶段(sample 1)到皂化反应阶段(sample 2 和 3),加油冷却阶段(sample 4),均质阶段(sample 5),成品(sample 6)的微观结构形貌。Moreno 等^[49]研究了添加剂二异氰酸酯聚合物(PBTDI)对锂基润滑脂的流变学性能和显微结构的影响,原子力显微镜观察得出的皂纤维结构显示 PBTDI 的添加使锂基润滑脂的纤维变粗大。曾晖等^[38]利用高分辨 SEM 观察锂基润滑脂的微观结构,对不同稠化剂、基础油黏度、添加剂对润滑脂的性能影响从微观结构的

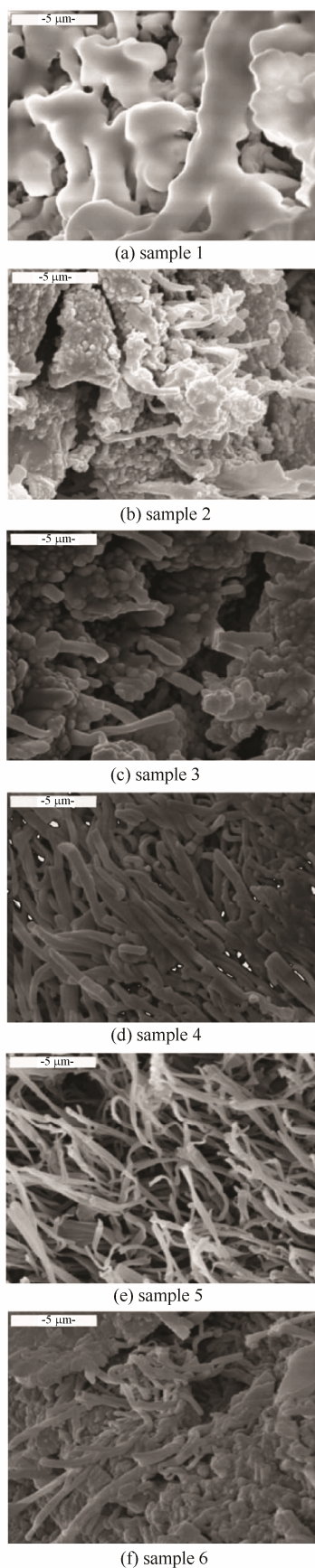


图 2 润滑脂在合成过程中微观结构的演化 (SEM) ^[73]
Fig.2 Microstructure evolution of grease in synthetic process ^[73]

角度进行解释。结果表明：皂纤维的长度、粗细和缠绕程度形成的三维结构决定了润滑脂的胶体性能，在同等稠化剂含量下（质量分数 12%），二组分癸羟型皂纤维三维结构比二组分硼羟型更为致密，三组分水杨酸型没有形成皂纤维结构，但滴点最高；高黏度基础油制备的润滑脂的皂纤维结构较黏度基础油制备的润滑脂皂纤维结构疏松；在较少的含量情况下，添加剂的加入不影响皂纤维的大小和形状。

沈铁军等^[74]研究了静态热老化对锂-钙基润滑脂微观结构和流变性的影响，热老化容易导致皂纤维解体，使润滑脂凝胶网络结构稳定性变差，容易流失，导致润滑膜供油不足，产生干摩擦，润滑失效。曾晖等^[37]研究了膨化参数对复合锂基润滑脂微观结构的影响，在聚醚为基础油的锂基润滑脂的制备过程中，膨化时间对润滑脂皂纤维的形状和分布影响很大，膨化时间越长，润滑脂的皂纤维结构分散越好，但润滑脂的内部结构越疏松(图 3)。毛菁菁等^[36]研究了复合锂基润滑脂的流变特性与微观结构

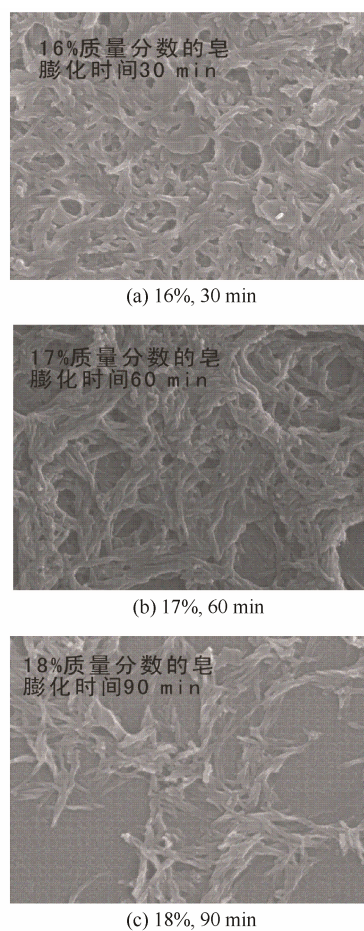


图 3 不同膨化时间润滑脂的 SEM 图^[37]
Fig.3 SEM of grease with different expansion time^[37]

的关系,复合锂基润滑脂的流变特性与体系的微观结构有关,是体系内部微观结构的宏观表现,性能优良的复合锂基脂应当具有致密均匀、交错分布的三维网络结构,皂纤维呈现明显的双螺旋结构;流动转变指数可以描述润滑脂内部的破坏行为,值越小,皂纤维结构越差;皂纤维结构越致密均匀,在剪切过程中黏度保持得越好。

刘晓波^[75]研究了冷却方式对锂基润滑脂皂纤维结构的影响,选择适当的冷却方式可以兼顾锂基润滑脂的机械安定性和胶体安定性。釜内急冷降温速度慢,形成的脂肪酸锂皂纤维细长,皂稠化能力强,剪切后皂纤维恢复快,制得的润滑脂成品机械安定性好,成品皂含量低,但胶体安定性不足,润滑脂外观透明度较差;倒釜急冷降温快,形成的锂皂纤维粗短,皂稠化能力差,皂纤维经剪切后恢复慢,制得的润滑脂成品机械安定性差,成品中皂含量较高,胶体安定性好,润滑脂外观透明度较好。总之,皂基润滑脂的性能取决于皂纤维的微观结构,而影响其结构的因素有:基础油、稠化剂、添加剂以及生产工艺(含冷却方式等)。

5 生产设备研究

润滑脂生产设备的改进研究同样也是非常重要的一个环节,如果没有合适的生产设备保障,很难实现大规模的工业应用。

皂化反应装置是关键的润滑脂生产装备,其目前研究的核心涉及反应物的前处理、反应过程的传质及传热。曾晖等^[76]发明设计一种润滑脂合成过程用的皂化过滤装置,该装置适用于生产杂质颗粒物少、对皂化纤维粗细有一定要求的润滑脂,解决了皂化液中反应物颗粒不均匀的问题。张连惠等^[77-78]发明设计一种润滑脂生产装置,设有自循环和釜间物料循环工艺管道,自循环起到使物料均化,提高传质效率,提高产品光洁度等性能指标。谢小鹏等^[79-80]发明设计一种润滑脂生产设备,能促进物料的充分循环,让反应更充分,降低了操作过程的复杂性。周东海等^[81]发明设计一种润滑脂辅助管式反应器,通过釜外的循环搅拌反应,用管式辅助器促进物料的微观接触,提高皂化反应效率。张群敏等^[82]发明设计一种润滑脂调合釜,通过设计无盲点的搅拌,保障了皂化反应完全。张维谦^[83]发明设计一种润滑脂反应装置,搅拌可以使得物料充分均化,同时通过良好的传热,保证了皂化反应温度的精确控制。李绍松等^[84]发明设计一种无尘式润滑脂生产

用下料管,使得整个皂化反应投料基本没有粉尘和烟尘的产生,提升了反应过程的安全性。吴艳等^[85]发明设计一种润滑脂反应釜冷凝回流及尾气收集装置,用于回收易挥发气体的液体,降低了皂化反应过程对环境的污染。

后处理(研磨)是润滑脂生产的最后一个环节,对产品性能影响很大,合适的研磨设备可以有效地对皂纤维、结晶颗粒进行再次分散和均质,提升脂的胶体安定性及降低皂含量,目前多数研究集中在三辊机和胶体磨的研磨效率上。李小福^[86-87]发明设计一种三辊机,三辊机物料流入后辊和中辊时更加均匀,可以有效防止各种金属物及硬质杂物进入运转的后辊和中辊之间。肖伟荣^[88]发明设计一种自适应三辊机,可以随压辊的发热膨胀自动调节各压辊位置,从而保持辊间压力,无需复杂的反馈电路。徐建明等^[89-90]发明设计一种三辊机,通过中辊上的装置很好地除去了中辊两端的物料,避免了到达后辊时引起的物料飞溅。纪红兵等^[91]发明设计了一种润滑脂合成后的后处理装置,利用加压和高速胶体磨联合高效处理高稠度的脂和含固体颗粒物较大的脂,能有效提升脂的外观和降低皂含量。

我国润滑脂生产以小型装置为主,占总装置的60%,这是影响国内润滑脂发展的原因之一。通过研究生产装置的扩大实验,解决生产过程中物料的传质、传热,提高后处理工艺的效率,逐渐摆脱小规模生产模式,是国内润滑脂生产发展的必由之路^[92]。

6 结论与展望

可以看到,无论是润滑脂的功能研究,还是合成研究,都与润滑脂组分在表、界面发生的物理反应、化学反应密切相关,如何理解润滑脂组分在界面作用过程的传质、传动和传热,系统地从微观层面上分子、团簇的层次研究润滑脂材料有效和失效的机理,对指导设计具有优异性能的润滑脂是非常必要的途径。

展望未来,随着我国装备制造业的发展,新型功能性润滑脂必将在国防、航天、汽车、机械等领域发挥越来越重要的作用。随着研究的深入,有几个重要的问题还亟待关注:(1) 润滑脂的安全性问题,研究新型润滑脂的生物与环境降解性、毒性问题;(2) 润滑脂在界面润滑过程中因金属离子、金属介质等催化介质存在下导致的自身氧化失效机理

研究; (3) 生产工艺及设备的研究缺乏是制约我国生产高品质润滑脂的重要因素之一, 需要组织多领域的交叉探讨和合作研究才能有效提升。

References

- [1] Yu Xiaodong, Meng Xiuli, Jiang Hui, Lou Xiaozhong, Xiang Hongjun, Wang Junfeng, Liu Tonghai, Yang Changqing, Sun Xianzhu, Ji Weidong, Chen Dongliang. Research on lubrication performance of super heavy constant flow hydrostatic thrust bearing [J]. *Advanced Science Letters*, 2011, 4(8/9/10): 2738-2741.
- [2] Stokes J R, Macakova L, Chojnicka-Paszun A, de Kruif C G, de Jongh H H J. Lubrication, adsorption, and rheology of aqueous polysaccharide solutions [J]. *Langmuir*, 2011, 27(7): 3474-3484.
- [3] Dallavalle M, Sandig N, Zerbetto F. Stability, dynamics, and lubrication of MoS₂ platelets and nanotubes [J]. *Langmuir*, 2012, 28(19): 7393-7400.
- [4] Al-Azizi A A, Eryilmaz O, Erdemir A, Kim S H. Effects of nanoscale surface texture and lubricant molecular structure on boundary lubrication in liquid [J]. *Langmuir*, 2013, 29(44): 13419-13426.
- [5] Cai Meirong, Liang Yongmin, Zhou Feng, Liu Weimin. Tribological properties of novel imidazolium ionic liquids bearing benzotriazole group as the antiwear/anticorrosion additive in poly(ethylene glycol) and polyurea grease for steel/steel contacts [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(12): 4580-4592.
- [6] Svahn F, Csillag S. Formation of low-friction particle/ polymer composite tribofilms by tribopolymerization [J]. *Tribology Letters*, 2011, 41(2): 387-393.
- [7] Yang Jianqun, Liu Yong, Ye Zhuyu, Yang Dezhuang, He Shiyu. The effect of plasma nitriding on the tribology of perfluoropolyether grease-lubricated 2Cr13 steel couples in vacuum [J]. *Tribology Letters*, 2010, 40(1): 139-147.
- [8] Leonard B D, Sadeghi F, Evans R D, Doll G L, Shiller P J. Fretting of Wc/a-C: H and Cr₂N coatings under grease-lubricated and unlubricated conditions [J]. *Tribology Transactions*, 2010, 53(1): 145-153.
- [9] Yao Lidan(姚立丹), Yang Haining(杨海宁). 2013 Investigation report on the production of lubricating grease of China [J]. *Petroleum Products Application Research* (石油商技), 2014, (5): 4-7.
- [10] Liang Weican(梁伟灿). Friction performance, mechanism & application of silicon oil based lubricating grease [D]. Guangzhou: Sun Yat-sen University, 2013.
- [11] Bao Tianjiao(鲍天骄), Li Fenglan(李凤兰), Wang Yan(王彦), Zhang Yan(张岩), Li Yangyang(李阳阳). Protective performance of polyurea lubricating grease used in marine environment [J]. *Materials Protection*(材料保护), 2014, (4): 32-34.
- [12] Wei Fangshi(魏芳仕), Wang Xiaolong(汪小龙). Sealing grease for sanitary valve and its preparation method [P]: CN, 201310499762.6. 2014-02-19.
- [13] Feng Kequan(冯克权), Miao Dongqin(缪冬琴). An oil resistant sealing grease and its preparing method [P]: CN, 201010537696.3. 2011-03-30.
- [14] Zhang Qunmin(张群敏), Xu Huapin(许华平). A kind of damping grease [P]: CN, 201210456012.6. 2014-05-21.
- [15] Cheng Jinshan(程金山), Liu Yachun(刘亚春), Wang Xin(王欣). Experimental study on vibration characteristics of low noise lubricating grease by bearing [J]. *Lubrication Engineering* (润滑与密封), 2013, (6): 101-104.
- [16] Li Tao(李涛), Guo Xiaochuan(郭小川), Zhong Yuanli(钟远利), Jiang Mingjun(蒋明俊). Influencing factors of low noise bearing greases [J]. *Synthetic Lubricants*(合成润滑材料), 2013, (1): 13-15.
- [17] Xie Xing(谢星). Experimental study on soap fiber structure affecting the performance of grease [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008.
- [18] Li Xiaohong(李小红). Study on preparation and tribological properties of low noise polyurea grease [D]. Changsha: Central South University, 2007.
- [19] Qu Jianjun(曲建俊), Zhou Hongguang(周宏光), Zhao Zhqiang(赵志强), Liu Zhizhuo(刘志卓). Effects of PTFE particles on tribological properties of urea grease [J]. *Lubricating Oil* (润滑油), 2010, (3): 34-37.
- [20] Liu Weimin(刘维民). Application of nanoparticles in lubricants [J]. *Tribology*(摩擦学学报), 2003, (4): 265-267.
- [21] Wang Xianhui(王先会). Introduction of domestic grease additives [J]. *Lubricating Oil* (润滑油), 1998, (3): 58-59.
- [22] Huang Wenxuan(黄文轩). The type and application of grease additive [J]. *Petroleum Products Application Research* (石油商技), 2007, (6): 40-45.
- [23] Yu Wei(于唯), Dong Yuanhu(董元虎), Xu Zili(许自立), Wang Hao(王浩). Influence of extreme pressure anti-wear additive on performance of high temperature complex lithium-based grease [J]. *Journal of Gansu Agricultural University* (甘肃农业大学学报), 2013, (6): 174-180.
- [24] Wang Qingrui(王庆瑞), Wang Junming(王俊明), Li Weimin(李维民), Wang Xiaobo(王晓波). A study of derivatives of 2, 5-dimercapto-1, 3, 4-thiadiazoles as multifunctional additives in grease [J]. *Lubrication Engineering* (润滑与密封), 2012, (5): 13-17.
- [25] Chen Jie(陈杰), Ding Xu(丁旭), Sun Lihua(孙丽华), Yang Lü(杨绿). Effect of the different addition of nano-palygorskite on the properties of lubricating grease [J]. *Guangdong Chemical Industry*(广东化工), 2014, (8): 25-27.
- [26] Zhang Zhe(张哲), Chen Guoxu(陈国需), Zhao Litao(赵立涛), Chen Li(陈力), Li Jin(李进), Xia Di(夏迪). The tribological properties of the combined system of graphite and crystalline layered sodium disilicate as the additives in lithium greases [J]. *Lubrication Engineering*(润滑与密封), 2014, (1): 17-23.
- [27] Huang Weijiu(黄伟九), Peng Chengyun(彭成允), Wang Yingfang(王应芳), Zeng Ying(曾英). Study on tribological performance of nanometer zirconium oxide as lubrication additive [J]. *J. Xiangtan Min. Inst.* (湘潭矿业学院学报), 2001, (4): 28-31.
- [28] Zhang Xiaokai(张晓凯), Li Zhuo(李倬), Gao Yanqin(高艳青). Effect of several kinds of nano oxide additives on the performance of grease [J]. *Petroleum Products Application Research*(石油商技), 2014, (2): 40-43.
- [29] Choi Y, Lee C, Hwang Y, Park M, Lee J, Choi C, Jung M. Tribological behavior of copper nanoparticles as additives in oil [J]. *Current Applied Physics*, 2009, 9(2): E124-E127.
- [30] Sun Yuqiu(孙玉秋), Guo Xiaochuan(郭小川), Chen Boshui(陈波水), Jiang Mingjun(蒋明俊). Tribological and self repairing properties of LaF₃ particle in lubricating grease [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis NeiMongol*(内蒙古大学学报: 自然科学版), 2005, (4): 437-440.

- [31] Wang Libo, Wang Bo, Wang Xiaobo, Liu Weimin. Tribological investigation of CaF₂ nanocrystals as grease additives [J]. *Tribology International*, 2007, **40**(7): 1179-1185.
- [32] Wang Peng(王鹏), Zhao Fangxia(赵芳霞), Zhang Zhenzhong(张振忠), Yang Jianghai(杨江海). Tribological properties and initial exploration mechanism of composite grease with bismuth nano-particles and ultrafine serpentine powders [J]. *Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section*(石油学报: 石油加工), 2011, **27**(4): 643-648.
- [33] Delgado M A, Valencia C, Sánchez M C, Franco J M, Gallegos C. Influence of soap concentration and oil viscosity on the rheology and microstructure of lubricating greases [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, **45**(6): 1902-1910.
- [34] Delgado M A, Franco J M, Valencia C, Kuhn E, Gallegos C. Transient shear flow of model lithium lubricating greases [J]. *Mechanics of time-dependent materials*, 2009, **13**(1): 63-80.
- [35] Sánchez M C, Franco J M, Valencia C, Gallegos C, Urquiola F, Urchegui R. Atomic force microscopy and thermo-rheological characterisation of lubricating greases [J]. *Tribology Letters*, 2011, **41**(2): 463-470.
- [36] Mao Jingjing(毛菁菁), Cheng Xingguo(程型国), Zhang Suixin(张遂心). Study on relationship between rheological properties and microstructure for lithium complex grease [J]. *Lubrication Engineering*(润滑与密封), 2013, (12): 79-83.
- [37] Zeng Hui(曾晖), Zheng Yuan Yuan(郑圆圆), Ji Hongbing(纪红兵). Effects of expanded parameters on microstructures of complex lithium lubricating grease [J]. *Synthetic Lubricants*(合成润滑材料), 2012, (1): 1-3.
- [38] Zeng Hui(曾晖), Chen Xiaonan(陈晓南), Chen Zhe(陈哲), Ji Hongbing(纪红兵). Influence of composition of complex lithium-based lubricant grease on the microstructure [J]. *Lubrication Engineering*(润滑与密封), 2011, (8): 42-47.
- [39] Paszkowski M, Olsztyńska-Janus S. Grease thixotropy: evaluation of grease microstructure change due to shear and relaxation [J]. *Industrial Lubrication and Tribology*, 2014, **66**(2): 223-237.
- [40] Zhao Gaiqing(赵改青), Zhang Suixin(张遂心), Wang Xiaobo(王晓波), Liu Weimin(刘维民). The relationships of thickener structures and properties of polyurea grease [J]. *Lubrication Engineering*(润滑与密封), 2012, (7): 5-9.
- [41] Yue Liyi(岳利义), Shen Tiejun(沈铁军), Liu Qinglian(刘庆廉). Influence of base stocks on thixotropy of lithium grease [J]. *Synthetic Lubricants*(合成润滑材料), 2011, (2): 1-3.
- [42] Zeng Hui(曾晖), Chen Zhe(陈哲), Ji Hongbing(纪红兵), Wu Yuesheng(吴粤生). Study on structure-activity relationship of lithium complex grease based on silicone oil [J]. *Lubrication Engineering*(润滑与密封), 2012, **37**(2): 20-24.
- [43] Martin-Alfonso J E, Moreno G, Valencia C, Sánchez M C, Franco J M, Gallegos C. Influence of soap/polymer concentration ratio on the rheological properties of lithium lubricating greases modified with virgin LDPE [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2009, **15**(5): 687-693.
- [44] Martin-Alfonso J E, Valencia C, Sánchez M C, Franco J M, Franco J M, Gallegos C. Rheological modification of lubricating greases with recycled polymers from different plastics waste [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, **48**(8): 4136-4144.
- [45] Martin-Alfonso J E, Valencia C, Sánchez M C, Franco J M, Gallegos C. Evaluation of different polyolefins as rheology modifier additives in lubricating grease formulations[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, **128**(3): 530-538.
- [46] Martin-Alfonso J E, Valencia C, Sanchez M C, Franco J M, Gallegos C. Influence of some processing variables on the rheological properties of lithium lubricating greases modified with recycled polymers [J]. *International Journal of Materials & Product Technology*, 2012, **43**(1/2/3/4): 184-200.
- [47] Zhang Guoliang(张国亮), Ke Yangchuan(柯扬船), Yang Liyan(杨丽燕), Zhao Yangyang(赵洋洋), Du Shouqin(杜守琴). Thixotropy effects of nano-SiO₂ composite grease fluids [J]. *Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section* (石油学报: 石油加工), 2014, (2): 283-290.
- [48] Moreno G, Valencia C, Franco J M, Gallegos C, Diogo A, Bordado J C M. Influence of molecular weight and free NCO content on the rheological properties of lithium lubricating greases modified with NCO-terminated prepolymers [J]. *European Polymer Journal*, 2008, **44**(7): 2262-2274.
- [49] Moreno G, Valencia C, de Paz M V, Franco J M, Gallegos C. Rheology and microstructure of lithium lubricating greases modified with a reactive diisocyanate-terminated polymer: influence of polymer addition protocol [J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2008, **47**(4): 528-538.
- [50] Xu Jun(许俊), Xu Nan(徐楠), Wang Xiaobo(王晓波), Liu Weimin(刘维民). Rheology of lithium greases under iced water and room air [J]. *Tribology*(摩擦学学报), 2013, (4): 406-412.
- [51] Yao Lidan(姚立丹), Yang Haining(杨海宁), Sun Hongwei(孙洪伟), Duan Qinhua(段庆华). Difference between the formation mechanisms of lithium complex grease and urea grease [J]. *Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section* (石油学报: 石油加工), 2010, (5): 747-754.
- [52] Delgado M A, Valencia C, Sánchez M C, Franco J M, Gallegos C. Thermorheological behaviour of a lithium lubricating grease [J]. *Tribology Letters*, 2006, **23**(1): 47-54.
- [53] Yu Wei(于唯), Dong Yuanhu(董元虎), Jia Wen(贾文), Fan Longfei(樊龙飞). Study on the processing technology of complex lithium grease in laboratory [J]. *Lubrication Engineering*(润滑与密封), 2013, **38**(1): 92-95.
- [54] Xu Shimin(徐世敏), Chen Chonghui(陈崇会), Yao Lidan(姚立丹). Effect of after-process on properties of polyurea lubricating grease [J]. *Synthetic Lubricants*(合成润滑材料), **999** (2): 6-10.
- [55] Liao Shun(廖顺), Peng Xiang(彭翔), Zeng Hai(曾海). Investigation of the effect of polyurea grease process on product properties [J]. *Petroleum Products Application Research*(石油商技), 2013, (5): 54-59.
- [56] Guo Xiaochuan(郭小川), Jiang Mingjun(蒋明俊), Shi Hang(施航), Xiong Xiaolong(熊晓龙). Preparation of polyurea grease by premade thickener method [J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*(石油炼制与化工), 2012, (2): 71-75.
- [57] Li Li(李立). Influences of diurea-based grease composition and process on the performance of high-temperature hardening [D]. Tianjin: Tianjin University, 2011.
- [58] Zhang Suixin(张遂心). Studies on the relationships of ingredients, structures and properties of polyurea grease [D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2011.
- [59] Ma Li(马丽), He Shaofei(何少飞). Improvement of manufacturing

- craft of continuous caster grease [J]. *Synthetic Lubricants*(合成润滑材料), 2008, (4): 4-5.
- [60] Zheng Xiongfeng(郑雄枫), Zeng Hu(曾晖), Ji Hongbing(纪红兵). Effect of homogeneous parameters on characteristics of complex lithium lubricating grease [J]. *Synthetic Lubricants*(合成润滑材料), 2008, (4): 4-5.
- [61] Ilowska J, Szwach I, Bereska B, Gniady J, Szmatoła M, Semeniuk I, Drabik J, Kozdrach R. Complex greases produced in calorimetric reactor (II): Effect of process parameters on properties of the greases [J]. *Przemysł Chemiczny*, 2013, **92**(10): 1850-1854.
- [62] Chen Xinguo(陈新国), Zeng Hui(曾晖), Ji Hongbing(纪红兵). Study on thermal stability and oxidation resistance of bentonite grease [J]. *Lubrication Engineering*(润滑与密封), 2011, **36**(2): 111-113.
- [63] Li Xiaohong(李小红), Mao Daheng(毛大恒), Feng Hao(俸 颢). Research on reducing the work noise of polyurea grease [J]. *Lubrication Engineering*(润滑与密封), 2007, **32**(12): 82-84.
- [64] Sun Yuan(孙元碧), Fu Yu'e(付玉娥). Research on impact of naphthenic basic oil on lubricating grease properties [J]. *Guangdong Chemical Industry*(广东化工), 2013, (14): 61-62.
- [65] Jiang Mingjun(蒋明俊), Guo Xiaochuan(郭小川), Fu Hongrui(付洪瑞). Study on the preparation and performance of polyurea grease [J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals* (石油炼制与化工), 2010, (4): 63-67.
- [66] Yang Wei(杨玮), Yao Lidan(姚立丹), Zheng Shanwei(郑善伟). A study on structure and mechanism of diurea grease [J]. *Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section* (石油学报: 石油加工), 2000, (4): 38-42.
- [67] He Yifeng(何懿峰), Sun Hongwei(孙洪伟), Duan Qinghua(段庆华). Exploration of mechanism for synthesis of lubricating grease [J]. *Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section* (石油学报: 石油加工), 2009, (S1): 98-102.
- [68] Li Gang(李刚). Study on film-forming mechanisms and tribological properties of grease in the harsh conditions [D]. Beijing: Tsinghua University, 2010.
- [69] Zhong Taigang(钟泰岗). Reflections on the synthesis of grease [J]. *Petroleum Products Application Research*(石油商技), 2011, (6): 22-25.
- [70] Zhu Tingbin(朱廷彬). The development trend of China grease industry and major problems [J]. *Petroleum Products Application Research*(石油商技), 2008, (1): 17-21.
- [71] Zhu Tingbin(朱廷彬), Li Qichang(李其昌). The discussion on the development of China's grease industry [J]. *Petroleum Products Application Research*(石油商技), 2010, (3): 5-8.
- [72] Adhvaryu A, Sung C, Erhan S Z. Fatty acids and antioxidant effects on grease microstructures [J]. *Industrial Crops And Products*, 2005, **21**(3): 285-291.
- [73] Delgado M A, Sánchez M C, Valencia C, Franco J M, Gallegos C. Relationship among microstructure, rheology and processing of a lithium lubricating grease [J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2005, **83**(A9): 1085-1092.
- [74] Shen Tiejun(沈铁军), Hu Minghua(胡明华), Liu Ruigang(刘瑞刚), Liu Qinglian(刘庆廉). The influence of static thermal degradation on microstructure and rheological properties of lithium-calcium base grease [J]. *Tribology*(摩擦学学报), 2011, (6): 581-586.
- [75] Liu Xiaobo(刘晓波). Discussion about effect of cooling methods on performances of lithium grease in brief [J]. *Synthetic Lubricants*(合成润滑材料), 2013, (3): 29-30.
- [76] Zeng Hui(曾晖), Ji Hongbing(纪红兵), Li Huihua(李辉华). A equipment for spraying device of saponification reaction [P]: CN, 201320153642.6. 2013-04-01.
- [77] Zhang Lianhui(张连惠), Sun Zongfei(孙宗飞), Sun Zongjuan(孙宗娟). Grease production equipment [P]: CN, 201020107467.3. 2011-03-16.
- [78] Zhang Lianhui(张连惠), Wang Haiyang(王海洋), Wang Ruixia(王瑞霞). A highly efficient energy-saving grease production device [P]: CN, 201020588900.X. 2011-07-06.
- [79] Xie Xiaopeng(谢小鹏), Chen Shulin(陈树林). A grease production equipment [P]: CN, ZL201110027154.6. 2011-07-27.
- [80] Xie Xiaopeng(谢小鹏), Chen Shulin(陈树林). A grease production equipment [P]: CN, 201120022752.X. 2011-1-21.
- [81] Zhou Donghai(周东海), Xu Jianguo(许建国). Grease auxiliary pipe reactor [P]: CN, 201120124040.9. 2011-11-02.
- [82] Zhang Qunmin(张群敏), Xu Huaping(许华平). A grease blending kettle [P]: CN, ZL201120083149.2. 2011-11-23.
- [83] Zhang Weiqian(张维谦). Grease reaction device [P]: CN, 201220255167.9. 2012-12-05.
- [84] Li Shaosong(李绍松), Feng Jiebing(冯洁冰), Xie Zhiqiao(谢志巧), Pan Zhenghua(潘正华), Lin Guojiu(林国就), Ruan Xueli(阮学礼), He Zhishen(何志森), Luo Maosheng(罗茂生). A kind of clean grease production with lower material pipe [P]: CN, 201220189090.X. 2012-12-05.
- [85] Wu Yan(吴艳), Zhao Hong(赵洪). Condensation reflux and tail gas collecting device for lubricating grease [P]: CN, 201320152299.3. 2013-09-25.
- [86] Li Xiaofu(李小福). Three roller machine [P]: CN, 201110415869.9. 2012-06-27.
- [87] Li Xiaofu(李小福). Three roller machine [P]: CN, 201120520607.4. 2012-09-12.
- [88] Xiao Weirong(肖伟荣). An adaptive three roller machine [P]: CN, 201110432912.2. 2012-05-02.
- [89] Xu Jianming(徐建明), Xu Xiaohua(徐晓花). A three roll machine [P]: CN, 201210281689.0. 2012-11-21.
- [90] Xu Jianming(徐建明), Xu Xiaohua(徐晓花). A three roll machine [P]: CN, 201220392544.3. 2012-8-9.
- [91] Ji Hongbing(纪红兵), Zeng Hui(曾晖), Zhen Xiongfeng(郑雄枫), Liang Weican(梁伟灿), Li Huihua(李辉华). A post processing device for lubricating grease [P]: CN, ZL201220041088.8. 2012-9-19.
- [92] Yang Zhengyu(杨正宇), Xu Shimin(徐世敏). Technology status and development prospect of grease in China [J]. *Petroleum Products Application Research*(石油商技), 2001, (5): 5-10.