

一种磁性树脂化合物及其制备方法及应用

技术领域

本发明涉及一种磁性树脂化合物，具体地说，涉及可用于润滑剂的磁性纳米抗磨添加剂的磁性树脂化合物及制备方法，尤其涉及一种磁性聚酰胺-胺类化合物及制备方法。

背景技术

近年来，随着工业产品尤其是汽车工业产品的全面升级，使得对润滑油性能的要求越来越高。新的环保法规的出台，对含硫、磷、氯润滑油添加剂的使用量提出了严格的限制。目前传统的润滑油抗磨剂有硫类抗磨剂（如硫化烯烃、硫化酯、硫化油等）、磷类抗磨剂（如磷酸酯、亚磷酸酯、烷基膦酸酯等）、卤类抗磨剂（如氯化石蜡、氯代烃、氯代脂肪酸等）、有机金属类（如环烷酸铅、二烷基二硫代磷酸盐（ZnDDP）等）等。

但随着现代工业的快速发展及人类对自生环境的要求和健康意识的不断提高，这些传统的抗磨剂已经越来越难满足苛刻工况及时代发展对它们的要求。如氯类抗磨剂对因其毒性问题已被有的国家如美国和西欧禁用；环烷酸铅也因生态和毒性问题逐渐被淘汰；硫类、磷类抗磨剂及 ZnDDP 因其含有的 P 和 S 会使尾气转化器中的三效催化剂中毒、影响氧气传感器测量准确性及对生态环境的毒性，已被国际规定限量使用。

正是传统润滑油抗磨剂所面临的巨大挑战，纳米材料成为润滑油抗磨剂成为研究的热点。纳米材料是 20 世纪 80 年代中期发展起来的新型材料，具有不同于微观原子、分子，也不同于宏观物质的超常特性，以纳米材料为基础制备的新型润滑材料作为润滑油添加剂，其对摩擦学性能的贡献并不像传统润滑油添加剂利用其结构上的特点来实现其抗磨减膜作用的，而是通过利用纳米颗粒本身特性来实现的。纳米粒子因粒度小而更容易进入摩擦表面，可能形成更厚的表面膜，使摩擦副表面能很好地分离，提高抗磨减摩效果。

树枝状分子是具有高支度化的三维大分子，具有非常规整及可控制的结构，并且有大量功能性端基。自 1978 年 Vogtle 等首次报道了逐步重复以合成树枝状分子的概念，并随后由 Tomalia 小组合成了真正的树枝状大分子以来，逐步成为科学家们关注的热点。由于分子本身具有纳米尺寸，并且分子量分布可达单分散性，同时树枝状大分子表面具有以几何倍数增加的极易修饰的氨基官能团。这些结构特点使树枝大分子在润滑油中具有良好分散性成为可能，满足了润滑油纳米添加剂的最基本要求。但目前，树枝大分子作为润滑油

抗磨添加剂尚未见报道。

发明内容

本发明的目的是提供一种新型磁性树枝状分子化合物。

本发明的另一目的是提供该新型磁性树枝状分子化合物的制备方法。

本发明的再一目的是提供该新型磁性树枝状分子化合物作为润滑油用磁性抗磨添加剂中的应用。

为了实现本发明目的，本发明提供了以下技术方案：

1) 一种磁性树枝分子化合物，其分子式如式 I 所示：



其中， Γ 表示表面包覆了 SiO_2 的磁性颗粒，且所述磁性颗粒经硅烷偶联剂进行了表面修饰，所述 $(\text{CH}_2)_3\text{N}_{(2^{n+1}-1)}\text{R}^1_{(2^{n+2}-2)}$ 为具有树枝状结构的基团，所述 $\text{R}^2_{(2^{n+1})}$ 为亲油性基团， $0 \leq n \leq 100$ 。

2) 在本发明的第 1) 项所述的磁性树枝分子化合物的一个实施方式中，所述磁性颗粒为磁性纳米颗粒。

3) 在本发明的第 1) 或 2) 项所述的磁性树枝分子化合物的一个实施方式中，其中， $0 \leq n \leq 10$ 。

4) 在本发明的第 1) -第 3) 项中任一项所述的磁性树枝分子化合物的一个实施方式中，所述磁性颗粒含有 Fe_3O_4 、 Ni 或 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中的至少一种。

5) 在本发明的第 1) -第 4) 项中任一项所述的磁性树枝分子化合物的一个实施方式中，所述磁性颗粒选自外层包覆有 SiO_2 的核壳式的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 磁性纳米粒子，且所述磁性颗粒经硅烷偶联剂进行了表面修饰。

6) 在本发明的第 1) -第 5) 项中任一项所述的磁性树枝分子化合物的一个实施方式中，所述硅烷偶联剂为 3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷或 3-氨基丙基三甲氧基硅烷。

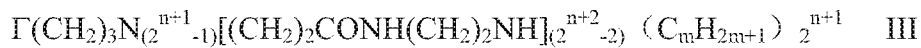
7) 在本发明的第 1) -第 6) 项中任一项所述的磁性树枝分子化合物的一个实施方式中，所述 R^1 选自具有以式 II 的所示重复单元结构的聚酰胺-胺型树枝状高分子：



8) 在本发明的第 1) -第 7) 项中任一项所述的磁性树枝分子化合物的一个实施方式中，所述 R^2 选自 C_{1-18} 的支链或直链的烷基。

在本发明的磁性树枝分子化合物中，优选为具有式 III 所示的分子式的磁性聚酰胺-

胺类化合物，即所述树枝分子为聚酰胺-胺型树枝状高分子化合物（PAMAM）；



其中， Γ 为磁性纳米颗粒（粒径为1~100nm）， $0 \leq n \leq 10$ ， $1 \leq m \leq 18$ 。优选地，所述磁性纳米颗粒 Γ 含有 Fe_3O_4 、Ni或 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中的至少一种，且所述磁性纳米颗粒 Γ 外壳层具包覆有 SiO_2 ，由此构成核壳式的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{SiO}_2$ 磁性纳米粒子。最优的，所述核壳式的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{SiO}_2$ 磁性纳米粒子还可经过硅烷偶联剂进行表面修饰的磁性纳米颗粒，硅烷偶联剂选自如3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷或3-氨基丙基三甲氧基硅烷等类似化合物。

具体地说，所述磁性树枝分子化合物优选为：0代聚磁性树枝分子化合物（0G， $n=0$ ， $1 \leq m \leq 18$ ）、1代磁性树枝分子化合物（1G， $n=1$ ， $1 \leq m \leq 18$ ）、2代磁性树枝分子化合物（2G， $n=2$ ， $1 \leq m \leq 18$ ）、3代磁性树枝分子化合物（3G， $n=3$ ， $1 \leq m \leq 18$ ）、4代磁性树枝分子化合物（4G， $n=4$ ， $1 \leq m \leq 18$ ）、5代磁性树枝分子化合物（5G， $n=5$ ， $1 \leq m \leq 18$ ）、6代磁性树枝分子化合物（6G， $n=6$ ， $1 \leq m \leq 18$ ）、7代磁性树枝分子化合物（7G， $n=7$ ， $1 \leq m \leq 18$ ）、8代磁性树枝分子化合物（8G， $n=8$ ， $1 \leq m \leq 18$ ）、9代磁性树枝分子化合物（9G， $n=9$ ， $1 \leq m \leq 18$ ）和10代磁性树枝分子化合物（10G， $n=10$ ， $1 \leq m \leq 18$ ）。

9) 一种本发明第1)-第8)项中任一项所述的磁性树枝分子化合物的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

- i) 提供包覆了 SiO_2 的磁性颗粒；
- ii) 使用硅烷偶联剂对所述磁性颗粒的表面进行修饰，然后将修饰后的产物与所述树枝状分子反应，使得所述树枝状分子键合于所述磁性颗粒；
- iii) 将步骤ii)得到的树枝分子键合磁性颗粒产物与带有亲油基团的化合物反应，得到所述磁性树枝分子化合物。

10) 在本发明的第9)项所述的制备方法的一个实施方式中，所述带有亲油基团的化合物为卤代烃，优选一卤代烷烃，更优选为一碘代烷烃。

11) 一种含有本发明第1)-第8)项中任一项所述的磁性树枝分子化合物在制备润滑剂用抗磨添加剂中的应用。

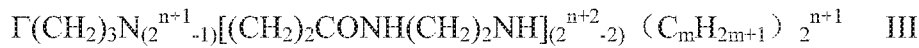
12) 一种含有本发明第1)-第8)项中任一项所述的磁性树枝分子化合物的润滑剂。

13) 在本发明的第12)项所述的润滑剂的一个实施方式中，所述磁性树枝分子化合物在润滑剂中的质量含量为100ppm~5%。

14) 在本发明的第12)或第13)项所述的润滑剂的一个实施方式中，Fe和/或Ni的重量含量为0.01ppm~0.20%，优选0.01ppm~429ppm。

15) 在本发明的第 12) -第 14) 中任一项所述的润滑剂的一个实施方式中, 所述润滑剂中的 Si 的重量含量为 0.01~20.1ppm。

16) 在本发明的第 12) -第 15) 中任一项所述的润滑剂的一个实施方式中, 所述磁性树枝分子化合物选自式 III 所示的磁性聚酰胺-胺类化合物,



其中, Γ 表示表面包覆了 SiO_2 的磁性颗粒, 且所述磁性颗粒经硅烷偶联剂进行了表面修饰, 所述 $(\text{CH}_2)_3\text{N}_{(2^{n+1}-1)}\text{R}^{1}_{(2^{n+2}-2)}$ 为具有树枝状结构的基团, 所述 $(\text{C}_m\text{H}_{2m+1})_2^{n+1}$ 为亲油性基团, $0 \leq n \leq 10$, $1 \leq m \leq 18$ 。

17) 在本发明的第 16) 项所述的润滑剂的一个实施方式中, 所述磁性聚酰胺-胺类化合物中 n 选自 5~9 中的整数, m 选自 9~13 中的整数。

在本发明的润滑剂中, 所述磁性聚酰胺-胺类化合物优选以下化合物中的至少一种: 5 代磁性树枝分子化合物 (5G, $n=5$, $m=12$)、6 代磁性树枝分子化合物 (6G, $n=6$, $m=12$)、7 代磁性树枝分子化合物 (7G, $n=7$, $m=12$)、8 代磁性树枝分子化合物 (8G, $n=8$, $m=12$)、9 代磁性树枝分子化合物 (9G, $n=9$, $m=12$) 和 10 代磁性树枝分子化合物 (10G, $n=10$, $m=12$)。

本发明磁性树枝分子化合物具有如下优点:

1. 靶向作用

磁性树枝分子化合物不因增加了树枝分子化合物而使得磁性减弱, 采用振动样品磁性计 (VSM) 对所述 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒, 和 Fe_3O_4 磁性纳米所述级树枝分子化合物进行磁滞回归线分析, 两者饱和磁化强度并无明显降低。由此可以看出, 制备的磁性树枝分子化合物具有较强的磁性。含有本发明磁性树枝分子化合物的油品, 可以准确并迅速到达摩擦磨损部位, 在摩擦副表面形成特殊的保护油膜。因此, 磁性树枝分子化合物具有磨损靶向作用。

2. 纳米修复作用

通过对核壳式的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 磁性纳米粒子进行表面修饰, 制备磁性树枝分子化合物。由于核 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$) 和表面修饰物 (树枝分子化合物) 都具有纳米尺寸 (1~100nm), 因此制备的磁性颗粒树枝分子化合物也应是纳米级的。采用透射电镜对 5G 磁性树枝分子化合物进行粒径分析, 所述纳米级树枝分子化合物化合物的粒径优选约 30nm。含有本发明的纳米树枝分子化合物的油品, 对有磨损的摩擦副表面具有修复作用。

3. 良好的油溶性

本发明所述磁性树枝分子化合物在基础油中的溶解性很好, 可以溶解 I、II、III 和 IV

基础油或合成油中。这是由于所述本发明的树枝分子化合物的最末端设置有如长链烷基等亲油性基团。

4. 具有良好的抗磨性能、优异的极压性能

将本发明的磁性树枝分子化合物作为抗磨剂添加到润滑剂中是，例如添加到发动机润滑油中时，能起到良好的耐磨效果。例如将 5G 磁性聚酰胺-胺类化合物溶解到 100N 的基础油中，采用多功能摩擦磨损试验仪（SRV）对其进行抗磨性能测试。随着负载增加，摩擦系数略有降低，摩擦系数在 0.119 左右趋于稳定。这是由于摩擦副表面油膜逐渐形成，并且稳定，说明 5G 磁性聚酰胺-胺类化合物具有良好的抗磨性能。另外，纳米级磁性树枝分子化合物除了能在物体表面形成油膜，由于磁性树枝分子化合物为纳米级颗粒，其还能填充到所述物体表面的凹坑或划痕中，填补所述凹坑或划痕，从而可以起到修复物体表面的作用。同时，含有本发明的磁性树枝分子化合物的润滑剂还具有冷却物体表面以及密封作用同时具有优异的极压性能。

5. 绿色、环保

本发明的磁性树枝分子化合物明显不含有 S、P、Cl、Pb 等有害元素，因此使用其作为抗磨剂等添加剂加入各种润滑剂中是，对环境不会造成任何损害。

附图说明

图 1 为本发明所述的以 Fe_3O_4 与 SiO_2 为核心纳米级磁性颗粒的树枝分子化合物，纳米级聚酰胺-胺类树枝化合物（0G、1G， $m=12$ ）反应过程。

图 2 为本发明所述 Fe_3O_4 纳米粒子和 Fe_3O_4 磁性颗粒纳米级聚酰胺-胺类化合物（5G， $m=12$ ）磁滞回归线。

图 3 为本发明所述 5G 磁性聚酰胺-胺类化合物（ $m=12$ ）透射电镜图片。

图 4 为本发明所述以 Fe_3O_4 与 SiO_2 为核心 5G 磁性聚酰胺-胺类化合物（ $m=12$ ）多功能摩擦磨损试验图。

图 5 为本发明所述以 Fe_3O_4 与 SiO_2 为核心 5G 聚酰胺-胺类抗磨剂（ $m=12$ ）与二烷基二硫代磷酸钼极压性能对比图。

具体实施方式

以下结合实施例和附图并对本发明进行详细说明，但本发明的范围并不限于以下实施例。

在本发明中，采用振动样品磁性计（VSM）对 Fe_3O_4 纳米粒子和磁性聚酰胺-胺类化合

物(5G, $m=12$)进行磁滞回归线分析,从图2可以看出,5G磁性聚酰胺-胺类化合物的比饱和磁化强度为58.5emu/g,与纯 Fe_3O_4 纳米粒子相比,其比饱和磁化强度并无明显降低。由此可以看出,制备的磁性聚酰胺-胺类化合物具有较强的磁性。

采用透射电镜对5G磁性聚酰胺-胺类化合物进行粒径分析,从图3可以看出,5G磁性聚酰胺-胺类化合物的粒径大约为30nm。

本发明使用采用多功能摩擦磨损试验仪(SRV)对所述含有本发明的纳米级聚酰胺-胺类化合物的润滑油的进行测试。试验条件:摩擦副模式:球与盘,试验条件:50hz, 50°C, 梯度加压,初始50N,2分钟后压力为100N,依次加压,直至2000N(或摩擦系数大于0.3)终止。

在本发明中,所述润滑剂中的Fe和/或Ni的含量以及Si的含量的测量按照ASTM D5185的标准中规定的方法来进行。

分布系数为采用凝胶色谱测定所附带的参数,该参数越接近1,表示该分子分布越均匀。

实施例1

以 Fe_3O_4 & SiO_2 为核心的磁性聚酰胺-胺类化合物($n=0$, $m=12$)的制备。

(1) 将0.1mol/L的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液、0.2mol/L的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液按(体积比 2: 1)加到第一容器中,放置于(30±1)°C超声反应器,超声同时滴加0.1 mol/L的NaOH溶液,直至溶液pH=12,利用磁场分离出磁性颗粒。用去离子水洗涤磁性颗粒,至洗涤液的pH=7,即可得到黑色的 Fe_3O_4 纳米粒子。

(2) 称取18.4g的 Fe_3O_4 纳米粒子分散于无水乙醇(100mL)中,加入几滴油酸,然后超声分散10分钟;将分散后的溶液转入第二容器中,加入20.8g正硅酸乙酯(TEOS)和7g $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,搅拌3小时;反应完成后,在磁场吸引的条件下,将溶液用蒸馏水反复洗涤,直至清洗后的溶液不再变浑浊;把得到的沉淀进行80°C真空干燥,最后研细得到最终的核壳式的 Fe_3O_4 & SiO_2 磁性纳米粒子。

(3) 称取5g所述核壳式的 Fe_3O_4 & SiO_2 磁性纳米粒子置于烧瓶中,滴加20mL体积浓度为10%的硅烷偶联剂(KH550 3-氨基丙基三乙氧基硅烷)甲苯溶液,在温度50°C条件下,反应60min,待降至室温后减压抽滤,并用甲醇洗涤,然后于70°C真空干燥箱干燥12h。

(4) 将5克硅烷化(表面修饰)之后得到的产物置于烧瓶中,缓慢滴加30%(体积百分数)的丙烯酸甲酯的甲醇溶液20 mL,在温度为60℃的条件下搅拌90min后,待降至室温后减压抽滤,用甲醇洗涤,烘干。取5.8克置于烧瓶中,加入20 mL 30%(体积百分数)的乙二胺的甲醇溶液,在温度为60℃的条件下搅拌180min后,待降至室温后减压抽滤,用甲醇洗涤,烘干,得到0代PAMAM树枝分子修饰的磁性纳米颗粒。

(5) 将得到的1.8克0代PAMAM树枝分子加入0.5 g $C_{12}H_{25}I$,室温搅拌10min后,将样品放入微波萃取罐中,在微波功率200W、温度为50℃的条件下反应30 min,待降至室温后减压抽滤,用甲醇洗涤,烘干,即得到2.1克0G磁性聚酰胺-胺类化合物,即 PAMAM 磁性纳米抗磨剂(0G, $n=0$, $m=12$)。

经检测分析,0G PAMAM磁性纳米抗磨剂的分子式为 $(Fe_3O_4 \& SiO_2)Si(OCH_3)_3(CH_2)_3N[(CH_2)_2CONH(CH_2)_2NH]_2(C_{12}H_{25})_2$,分子量为989。

^{13}C NMR, δ (ppm), 170-180 (双峰, $C=O$), 52-60 (五峰, $C-Si$), 45-51 (双峰, CH_3), 31-40 (双峰, $C-N$), 10-20 (四峰, CH_2)。FTIR(KBr) ν (cm^{-1}): 2980 (ν_{CH_3}), 2940、2870、1467 (ν_{CH_2}), 1644 ($\nu_{C=O}$), 1560 (ν_{N-H}), 1350 (ν_{C-N}), 1275 (ν_{Si-C}), 1116 (ν_{Si-O}), 1080 (ν_{Si-O}), 1401.8 ($\nu_{Si-O-Fe}$), 579 ($\nu_{Fe-O-Si}$)。

重复步骤4和步骤5将依次得到1~10代PAMAM树枝分子修饰的硅胶包覆 $Fe_3O_4 \& SiO_2$ 磁性纳米粒子($m=12$),如此得到1~10代磁性聚酰胺-胺类化合物(1~10G, $n=1-10$, $m=12$)。

采用凝胶渗透色谱对1~10代PAMAM磁性纳米抗磨剂进行分析,其中1G PAMAM磁性纳米抗磨剂($m=12$)的分子式为:

$(Fe_3O_4 \& SiO_2)Si(OCH_3)_3(CH_2)_3N_3[(CH_2)_2CONH(CH_2)_2NH]_6(C_{12}H_{25})_4$,数均分子量实测为1721,分布系数为1.05。

2G 磁性纳米级聚酰胺-胺类化合物($m=12$)的分子式为:

$(Fe_3O_4 \& SiO_2)Si(OCH_3)_3(CH_2)_3N_7[(CH_2)_2CONH(CH_2)_2NH]_{14}(C_{12}H_{25})_8$,数均分子量实测为3332,分布系数为1.09。

3G 磁性纳米级聚酰胺-胺类化合物($m=12$)的分子式为:

$(Fe_3O_4 \& SiO_2)Si(OCH_3)_3(CH_2)_3N_{15}[(CH_2)_2CONH(CH_2)_2NH]_{30}(C_{12}H_{25})_{16}$,数均分子量实测

为6241，分布系数为1.15。

4G 磁性纳米级聚酰胺-胺类化合物 (m=12) 的分子式为：

$(\text{Fe}_3\text{O}_4 \& \text{SiO}_2)\text{Si}(\text{OCH}_3)_3(\text{CH}_2)_3\text{N}_{31} [(\text{CH}_2)_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}]_{62} (\text{C}_{12}\text{H}_{25})_{32}$ ，数均分子量实测为13051，分布系数为1.18。

5G 磁性聚酰胺-胺类化合物 (m=12) 的分子式为：

$(\text{Fe}_3\text{O}_4 \& \text{SiO}_2)\text{Si}(\text{OCH}_3)_3(\text{CH}_2)_3\text{N}_{63} [(\text{CH}_2)_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}]_{126} (\text{C}_{12}\text{H}_{25})_{64}$ ，数均分子量实测为24752，分布系数为1.23。

6G 磁性聚酰胺-胺类化合物 (m=12) 的分子式为：

$(\text{Fe}_3\text{O}_4 \& \text{SiO}_2)\text{Si}(\text{OCH}_3)_3(\text{CH}_2)_3\text{N}_{127} [(\text{CH}_2)_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}]_{254} (\text{C}_{12}\text{H}_{25})_{128}$ ，数均分子量实测为46012，分布系数为1.29。

7G 磁性聚酰胺-胺类化合物 (m=12) 的分子式为：

$(\text{Fe}_3\text{O}_4 \& \text{SiO}_2)\text{Si}(\text{OCH}_3)_3(\text{CH}_2)_3\text{N}_{255} [(\text{CH}_2)_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}]_{510} (\text{C}_{12}\text{H}_{25})_{256}$ ，数均分子量实测为93245，分布系数为1.34。

8G 磁性聚酰胺-胺类化合物 (m=12) 的分子式为：

$(\text{Fe}_3\text{O}_4 \& \text{SiO}_2)\text{Si}(\text{OCH}_3)_3(\text{CH}_2)_3\text{N}_{511} [(\text{CH}_2)_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}]_{1022} (\text{C}_{12}\text{H}_{25})_{512}$ ，数均分子量实测为184059，分布系数为1.38。

9G 磁性聚酰胺-胺类化合物 (m=12) 的分子式为：

$(\text{Fe}_3\text{O}_4 \& \text{SiO}_2)\text{Si}(\text{OCH}_3)_3(\text{CH}_2)_3\text{N}_{1023} [(\text{CH}_2)_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}]_{204} (\text{C}_{12}\text{H}_{25})_{1024}$ ，数均分子量实测为370372，分布系数为1.41。

10G 磁性聚酰胺-胺类化合物 (m=12) 的分子式为：

$(\text{Fe}_3\text{O}_4 \& \text{SiO}_2)\text{Si}(\text{OCH}_3)_3(\text{CH}_2)_3\text{N}_{2047} [(\text{CH}_2)_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}]_{409} (\text{C}_{12}\text{H}_{25})_{2048}$ ，数均分子量实测为728913，分布系数为1.49。

实施例 2

以 Ni&SiO₂ 为核心 0G PAMAM 磁性聚酰胺-胺类化合物 (m=18) 的制备。

(1) 称取10g的Ni纳米粒子分散于无水乙醇(100mL)中，加入油酸，然后超声分散10分钟；将分散后的溶液转入250mL的第一容器中，加入15g TEOS和5g NH₃·H₂O，搅拌3小时；反应完成后，在磁场吸引的条件下，将溶液用蒸馏水反复洗涤，直至清洗后的溶液

不再变浑浊；把得到的沉淀进行80℃真空干燥，最后研细得到最终的核壳式的Ni&SiO₂磁性纳米粒子。

(2) 称取 5g 核壳式的 Ni&SiO₂ 磁性纳米粒子置于烧瓶中，滴加 20mL 体积浓度为 10%的硅烷偶联剂（KH550 3-氨基丙基三乙氧基硅烷）甲苯溶液，在温度 50℃条件下，反应 60min，待降至室温后减压抽滤，并用甲醇洗涤，然后于 70℃真空干燥箱干燥 12h。

(3) 将 5 克硅烷化之后得到的产物置于第二容器中，缓慢滴加 30%（体积百分数）的丙烯酸甲酯的甲醇溶液 20 mL，在温度为 60℃的条件下搅拌 90min 后，待降至室温后减压抽滤，用甲醇洗涤，烘干。取 5.8 克置于烧瓶中，加入 20 mL 30%（体积百分数）的乙二胺的甲醇溶液，在温度为 60℃的条件下搅拌 180min 后，待降至室温后减压抽滤，用甲醇洗涤，烘干，得到 0 代 PAMAM 树枝分子修饰的磁性纳米颗粒。

(4) 将得到的 1.8 克 0 代 PAMAM 树枝分子加入 0.5 g C₁₈H₃₇I，室温搅拌 10min 后，将样品放入微波萃取罐中，在微波功率 200 W、温度为 50℃的条件下反应 30 min，待降至室温后减压抽滤，用甲醇洗涤，烘干，即得到 2.1 克 0G 磁性聚酰胺-胺类化合物，即以 Ni&SiO₂ 为核心 PAMAM 磁性纳米抗磨剂（0G，n=0，m=18）。

经检测分析，0G PAMAM 磁性纳米抗磨剂的分子式为(Ni&SiO₂)Si(OCH₃)₃(CH₂)₃N[(CH₂)₂CONH(CH₂)₂NH]₂ (C₁₈H₃₇)₂，分子量为 983。

¹³CNMR, δ (ppm), 170-180 (双峰, C=O), 52-60 (五峰, C-Si), 45-51 (双峰, CH₃), 31-40 (双峰, C-N), 10-20 (四峰, CH₂)。FTIR(KBr) ν (cm⁻¹): 2980 (ν_{CH3}), 2940、2870、1467 (ν_{CH2}), 1644 (ν_{C=O}), 1560 (ν_{N-H}), 1350(ν_{C-N}), 1275 (ν_{Si-C}), 1116 (ν_{-N}), 1080(ν_{Si-O}), 403(ν_{Ni-O})

重复步骤 3 和步骤 4，将依次得到 1~10 代磁性聚酰胺-胺类化合物（1~10G，n=1-10，m=18）。

采用凝胶渗透色谱对 1~10 代 PAMAM 磁性纳米抗磨剂进行分析，其中 1G PAMAM 磁性纳米抗磨剂（m=18）的分子式为：

(Fe₃O₄&SiO₂)Si(OCH₃)₃(CH₂)₃N₃[(CH₂)₂CONH(CH₂)₂NH]₆ (C₁₈H₃₇)₄，数均分子量实测为 1883，分布系数为 1.02。

2G 磁性聚酰胺-胺类化合物（m=18）的分子式为：

(Ni&SiO₂)Si(OCH₃)₃(CH₂)₃N₇[(CH₂)₂CONH(CH₂)₂NH]₁₄ (C₁₈H₃₇)₈, 数均分子量实测为 3830, 分布系数为 1.05。

3G 磁性聚酰胺-胺类化合物 (m=18) 的分子式为:

(Ni&SiO₂)Si(OCH₃)₃(CH₂)₃N₁₅[(CH₂)₂CONH(CH₂)₂NH]₃₀ (C₁₈H₃₇)₁₆, 数均分子量实测为 7411, 分布系数为 1.09。

4G 磁性聚酰胺-胺类化合物 (m=18) 的分子式为:

(Ni&SiO₂)Si(OCH₃)₃(CH₂)₃N₃₁[(CH₂)₂CONH(CH₂)₂NH]₆₂ (C₁₈H₃₇)₃₂, 数均分子量实测为 15565, 分布系数为 1.15。

5G 磁性聚酰胺-胺类化合物 (m=18) 的分子式为:

(Ni&SiO₂)Si(OCH₃)₃(CH₂)₃N₆₃[(CH₂)₂CONH(CH₂)₂NH]₁₂₆ (C₁₈H₃₇)₆₄, 数均分子量实测为 27266, 分布系数为 1.19。

6G 磁性聚酰胺-胺类化合物 (m=18) 的分子式为:

(Ni&SiO₂)Si(OCH₃)₃(CH₂)₃N₁₂₇[(CH₂)₂CONH(CH₂)₂NH]₂₅₄ (C₁₈H₃₇)₁₂₈, 数均分子量实测为 56590, 分布系数为 1.22。

7G 磁性聚酰胺-胺类化合物 (m=18) 的分子式为:

(Ni&SiO₂)Si(OCH₃)₃(CH₂)₃N₂₅₅[(CH₂)₂CONH(CH₂)₂NH]₅₁₀ (C₁₈H₃₇)₂₅₆, 数均分子量实测为 114575, 分布系数为 1.29。

8G 磁性聚酰胺-胺类化合物 (m=18) 的分子式为:

(Ni&SiO₂)Si(OCH₃)₃(CH₂)₃N₅₁₁[(CH₂)₂CONH(CH₂)₂NH]₁₀₂₂ (C₁₈H₃₇)₅₁₂, 数均分子量实测为 226895, 分布系数为 1.33。

9G 磁性聚酰胺-胺类化合物 (m=18) 的分子式为:

(Ni&SiO₂)Si(OCH₃)₃(CH₂)₃N₁₀₂₃[(CH₂)₂CONH(CH₂)₂NH]₂₀₄₆ (C₁₈H₃₇)₁₀₂₄, 数均分子量实测为 456214, 分布系数为 1.39。

10G 磁性聚酰胺-胺类化合物 (m=18) 的分子式为:

(Ni&SiO₂)Si(OCH₃)₃(CH₂)₃N₂₀₄₇[(CH₂)₂CONH(CH₂)₂NH]₄₀₉₄ (C₁₈H₃₇)₂₀₄₈, 数均分子量实测为 900771, 分布系数为 1.45。

实施例3

以 Fe_3O_4 & SiO_2 为核心的4G磁性聚酰胺-胺类化合物 ($n=4$, $m=15$) 作为磁性纳米抗磨剂用于汽油发动机润滑油按照表1的配方, 分别采用4G磁性聚酰胺-胺类化合物 ($n=4$, $m=15$) 作为4G磁性纳米抗磨剂A(Fe: 2.58ppm、 Si: 0.05ppm)、目前市场中常见的有机钼盐抗磨剂(如二烷基二硫代磷酸钼), 调配SM 5W-30汽油发动机润滑油。

表1 SM 5W-30汽油发动机润滑油

	基础油 100N	基础油 150N	基础油 PAO-4	功能添加 剂 A*	4G 磁性纳 米抗磨剂 A	抗磨剂(二 烷基二硫代 磷酸钼)
3-1 wt%	35	45	5	15	200ppm	—
3-2 wt%	35	45	5	15	—	200ppm

注: A*里面含有抗磨添加剂, 抗磨添加剂指的是二烷基二硫代磷酸锌(ZnDDP)。

SM 5W-30汽油发动机润滑油的分析结果如下:

表2 SM 5W-30汽油发动机润滑油分析结果

分析项目	3-1	3-2	试验方法
运动黏度(100℃), mm^2/s	9.98	10.02	GB/T 265
低温动力黏度(-30℃), $\text{mPa}\cdot\text{s}$	5900	5890	GB/T 6538
低温泵送粘度(-35℃), 在无屈服应力时, $\text{mPa}\cdot\text{s}$	26000	26010	SH/T 0562
水分(体积分数), %	痕迹	痕迹	GB/T 260
闪点(开口), °C	220	220	GB/T 3536
高温高剪切黏度(150℃, 10^6s^{-1}), $\text{mPa}\cdot\text{s}$	3.55	3.54	SH/T 0703
柴油喷嘴剪切试验, 剪切后的 100℃运动黏度, mm^2/s	9.52	9.54	SH/T 0103
摩擦系数	0.07	0.11	M*

注: M*摩擦副模式: 球与盘, 试验条件: 50hz, 200g, 80℃。

从表2的分析数据可以看出, 使用本实施例的用4G磁性纳米抗磨剂A调配的SM 5W-30

油品的摩擦系数为0.07，而二烷基二硫代磷酸铝作为抗磨剂调配的SM 5W-30油品的摩擦系数为0.11，由此说明4G磁性聚酰胺-胺类化合物（ $n=4$ ， $m=15$ ）是非常优秀的磁性纳米抗磨剂。

实施例4

以 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\&\text{SiO}_2$ 为核心4G磁性聚酰胺-胺类化合物（ $n=4$ ， $m=18$ ）作为磁性纳米抗磨剂用于柴油发动机润滑油中。

按照表3的配方，用4G磁性聚酰胺-胺类化合物（ $n=4$ ， $m=18$ ）作为4G磁性纳米抗磨剂B(Fe: 429ppm、Si: 9.1ppm) 调配CJ-4 5W-40柴油发动机润滑油。

表3 CJ-4 5W-40柴油发动机润滑油配方

	基础油 (100N)	基础油 (150N)	基础油 (PAO-4)	功能添加剂 (B*)	4G 磁性纳 米抗磨剂 B
4-1 wt%	10	57	20	13	—
4-2 wt%	10	52	20	13	5

注：B*里面不含有抗磨添加剂。

CJ-4 5W-40柴油油机油的分析结果如下：

表4 CJ-4 5W-40柴油发动机润滑油分析结果

分析项目	4-1	4-2	试验方法
运动黏度(100℃), mm^2/s	14.85	14.86	GB/T 265
低温动力黏度(-30℃), $\text{mPa}\cdot\text{s}$	5900	5910	GB/T 6538
低温泵送粘度(-35℃), 在无屈服应力时, $\text{mPa}\cdot\text{s}$	29010	29030	SH/T 0562
闪点(开口), $^{\circ}\text{C}$	230	230	GB/T 3536
高温高剪切黏度(150℃, 10^6s^{-1}), $\text{mPa}\cdot\text{s}$	3.97	3.95	SH/T 0703
柴油喷嘴剪切试验, 剪切后的 100℃运动黏度, mm^2/s	14.16	14.15	SH/T 0103

碱值(以 KOH 计), mg/g	10.02	10.05	SH/T 0251
摩擦系数	1.98	0.09	M*

注：M*摩擦副模式：球与盘，试验条件：50hz，200g，80℃。

从上表可以看出，采用SRV对配方I进行抗磨性能测试，试验结果表明，摩擦系数曲线不稳定。而加入本实施例的4G磁性纳米抗磨剂B后，CJ-4 5W-40柴油发动机润滑油的摩擦系数稳定，仅为0.09，由此说明4G磁性聚酰胺-胺类化合物（n=4，m=18）具有良好的抗磨性能，是非常优秀的抗磨添加剂。

实施例5

以 $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ & SiO_2 为核心4G磁性聚酰胺-胺类化合物（n=4，m=18）作为磁性纳米抗磨剂用于柴油发动机润滑油中。

按照表5的配方，用4G磁性聚酰胺-胺类化合物（n=4，m=18）作为4G磁性纳米抗磨剂C（Fe：259ppm、Si：5.41ppm）调配CJ-4 5W-40柴油发动机润滑油。

表5 CJ-4 5W-40柴油发动机润滑油配方

	基础油 (100N)	基础油 (150N)	基础油 (PAO-4)	功能添加剂 (C*)	磁性纳米抗磨 剂 C
5-1 wt%	10	57	20	13	—
5-2 wt%	10	55	20	13	2

注：C*里面不含有抗磨添加剂。

CJ-4 5W-40柴油机油的分析结果如下：

表6 CJ-4 5W-40柴油发动机润滑油分析结果

分析项目	5-1	5-2	试验方法
运动黏度(100℃), mm^2/s	14.85	14.86	GB/T 265
低温动力黏度(-30℃), $\text{mPa}\cdot\text{s}$	5900	5910	GB/T 6538
低温泵送粘度(-35℃), 在无屈服应力时, $\text{mPa}\cdot\text{s}$	29010	29030	SH/T 0562
闪点(开口), °C	230	230	GB/T 3536

高温高剪切黏度(150℃, 10^6s^{-1}), mPa.s	3.97	3.95	SH/T 0703
柴油喷嘴剪切试验, 剪切后的 100℃ 运动黏度, mm^2/s	14.16	14.15	SH/T 0103
碱值(以 KOH 计), mg/g	10.02	10.05	SH/T 0251
摩擦系数	1.98	0.09	M*

注: M*摩擦副模式: 球与盘, 试验条件: 50hz, 200g, 80℃。

从上表可以看出, 采用SRV对配方I进行抗磨性能测试, 试验结果表明, 摩擦系数曲线不稳定。而加入本实施例的4G磁性纳米抗磨剂C后, CJ-4 5W-40柴油发动机润滑油的摩擦系数稳定, 仅为0.09, 由此说明4G磁性聚酰胺-胺类化合物 ($n=4$, $m=18$) 具有良好的抗磨性能, 是非常优秀的抗磨添加剂。

实施例6

以Ni&SiO₂为核心5G磁性聚酰胺-胺类化合物 ($n=5$, $m=12$) 作为磁性纳米抗磨剂用于柴油发动机润滑油中。

按照表7的配方, 用5G磁性聚酰胺-胺类化合物 ($n=5$, $m=12$) 作为磁性纳米抗磨剂D (Ni: 108ppm、Si: 20.1ppm) 调配CF-4 5W-30柴油发动机润滑油。

表7 CF-4 5W-30柴油发动机润滑油配方

	基础油 (100N)	基础油 (150N)	基础油 (PAO-4)	功能添加剂 (D*)	磁性纳米抗磨 剂 D
6-1 wt%	17	40	30	13	—
6-2 wt%	17	40	25	13	5

注: D*里面不含有抗磨添加剂。

CF-4 5W-30柴油机油的分析结果如下:

表8 CF-4 5W-30柴油发动机润滑油分析结果

分析项目	6-1	6-2	试验方法
运动黏度(100℃), mm^2/s	9.88	9.86	GB/T 265

低温动力黏度(-30℃), mPa·s	5205	5200	GB/T 6538
低温泵送粘度(-35℃),在无屈服应力时, mPa.s	21010	21200	SH/T 0562
闪点(开口), °C	230	230	GB/T 3536
高温高剪切黏度(150℃, 10^6s^{-1}), mPa.s	3.65	3.63	SH/T 0703
柴油喷嘴剪切试验, 剪切后的 100℃运动黏度, mm ² /s	9.65	9.64	SH/T 0103
碱值(以 KOH 计), mg/g	10.25	10.23	SH/T 0251
摩擦系数	1.85	0.08	M*

注: M*摩擦副模式: 球与盘, 试验条件: 50hz, 200g, 80℃。

从上表可以看出, 采用SRV对配方I进行抗磨性能测试, 试验结果表明, 摩擦系数曲线不稳定。而加入本实施例的5G磁性纳米抗磨剂D后, CF-4 5W-30柴油发动机润滑油的摩擦系数稳定, 仅为0.08, 由此说明5G磁性聚酰胺-胺类化合物(n=5, m=12)具有良好的抗磨性能, 是非常优秀的抗磨添加剂。

实施例7

以Fe₃O₄&SiO₂为核心5G磁性聚酰胺-胺类化合物(n=5, m=5)作为磁性纳米抗磨剂用于柴油发动机润滑油中。

按照表9的配方, 用5G磁性聚酰胺-胺类化合物(n=5, m=5)作为磁性纳米抗磨剂E(Fe: 68ppm、Si: 1.45ppm)调配CF-4 5W-30柴油发动机润滑油。

表9 CF-4 5W-30柴油发动机润滑油配方

	基础油 (100N)	基础油 (150N)	基础油 (PAO-4)	功能添加剂 (E*)	磁性纳米抗磨 剂 E
7-1 wt%	17	40	30	13	—
7-2 wt%	17	40	29	13	1

注: E*里面不含有抗磨添加剂。

CF-4 5W-30柴油机油的分析结果如下:

表10 CF-4 5W-30柴油发动机润滑油分析结果

分析项目	7-1	7-2	试验方法
运动黏度(100℃), mm ² /s	9.88	9.86	GB/T 265
低温动力黏度(-30℃), mPa·s	5205	5200	GB/T 6538
低温泵送粘度(-35℃),在无屈服应力时, mPa.s	21010	21200	SH/T 0562
闪点(开口), °C	230	230	GB/T 3536
高温高剪切黏度(150℃, 10 ⁶ s ⁻¹), mPa.s	3.65	3.63	SH/T 0703
柴油喷嘴剪切试验, 剪切后的 100℃ 运动黏度, mm ² /s	9.65	9.64	SH/T 0103
碱值(以 KOH 计), mg/g	10.25	10.23	SH/T 0251
摩擦系数	1.87	0.08	M*

注: M*摩擦副模式: 球与盘, 试验条件: 50hz, 200g, 80℃。

从上表可以看出, 采用SRV对配方I进行抗磨性能测试, 试验结果表明, 摩擦系数曲线不稳定。而加入本实施例的5G磁性纳米抗磨剂E后, CF-4 5W-30柴油发动机润滑油的摩擦系数稳定, 仅为0.08, 由此说明5G磁性聚酰胺-胺类化合物(n=5, m=5)具有良好的抗磨性能, 是非常优秀的抗磨添加剂。

实施例8

以Fe₃O₄&SiO₂为核心6G磁性聚酰胺-胺类化合物(n=6, m=12)作为磁性纳米抗磨剂用于柴油发动机润滑油中。

按照表9的配方, 用6G磁性聚酰胺-胺类化合物(n=6, m=12)作为磁性纳米抗磨剂F(Fe: 73ppm、Si: 1.52ppm)调配CF-4 5W-30柴油发动机润滑油。

表11 CF-4 5W-30柴油发动机润滑油配方

	基础油 (100N)	基础油 (150N)	基础油 (PAO-4)	功能添加剂 (F*)	磁性纳米抗磨 剂 F
8-1 wt%	17	40	30	13	—
8-2	17	40	28	13	2

wt%					
-----	--	--	--	--	--

注：F*里面不含有抗磨添加剂。

CF-4 5W-30柴油机油的分析结果如下：

表12 CF-4 5W-30柴油发动机润滑油分析结果

分析项目	8-1	8-2	试验方法
运动黏度(100℃), mm ² /s	9.88	9.86	GB/T 265
低温动力黏度(-30℃), mPa·s	5205	5200	GB/T 6538
低温泵送粘度(-35℃), 在无屈服应力时, mPa.s	21010	21200	SH/T 0562
闪点(开口), °C	230	230	GB/T 3536
高温高剪切黏度(150℃, 10 ⁶ s ⁻¹), mPa.s	3.65	3.63	SH/T 0703
柴油喷嘴剪切试验, 剪切后的 100℃运动黏度, mm ² /s	9.65	9.64	SH/T 0103
碱值(以 KOH 计), mg/g	10.25	10.23	SH/T 0251
摩擦系数	1.92	0.07	M*

注：M*摩擦副模式：球与盘，试验条件：50hz，200g，80℃。

从上表可以看出，采用SRV对配方I进行抗磨性能测试，试验结果表明，摩擦系数曲线不稳定。而加入本实施例的6G磁性纳米抗磨剂F后，CF-4 5W-30柴油发动机润滑油的摩擦系数稳定，仅为0.07，由此说明6G磁性聚酰胺-胺类化合物（n=6，m=12）具有良好的抗磨性能，是非常优秀的抗磨添加剂。

实施例9

以 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ & SiO_2 为核心6G磁性聚酰胺-胺类化合物（n=6，m=3）作为磁性纳米抗磨剂用于柴油发动机润滑油中。

按照表13的配方，用6G磁性聚酰胺-胺类化合物（n=6，m=3）作为磁性纳米抗磨剂H（Fe：49ppm、Si：1.08ppm）调配CF-4 5W-30柴油发动机润滑油。

表13 CF-4 5W-30柴油发动机润滑油配方

	基础油	基础油	基础油	功能添加剂	磁性纳米抗
	(100N)	(150N)	(PAO-4)	(M*)	磨剂 H

9-1 wt%	17	40	30	13	—
9-2 wt%	17	40	28	13	2

注：M*里面不含有抗磨添加剂。

CF-4 5W-30柴油机油的分析结果如下：

表14 CF-4 5W-30柴油发动机润滑油分析结果

分析项目	9-1	9-2	试验方法
运动黏度(100℃), mm ² /s	9.88	9.86	GB/T 265
低温动力黏度(-30℃), mPa·s	5205	5200	GB/T 6538
低温泵送粘度(-35℃),在无屈服应力时, mPa.s	21010	21200	SH/T 0562
闪点(开口), °C	230	230	GB/T 3536
高温高剪切黏度(150℃, 10 ⁶ s ⁻¹), mPa.s	3.65	3.63	SH/T 0703
柴油喷嘴剪切试验, 剪切后的 100℃运动黏度, mm ² /s	9.65	9.64	SH/T 0103
碱值(以 KOH 计), mg/g	10.25	10.23	SH/T 0251
摩擦系数	1.92	0.08	M*

注：M*摩擦副模式：球与盘，试验条件：50hz，200g，80℃。

从上表可以看出，采用SRV对配方I进行抗磨性能测试，试验结果表明，摩擦系数曲线不稳定。而加入本实施例的6G磁性纳米抗磨剂H后，CF-4 5W-30柴油发动机润滑油的摩擦系数稳定，仅为0.08，由此说明6G磁性聚酰胺-胺类化合物（n=6，m=3）具有良好的抗磨性能，是非常优秀的抗磨添加剂。

实施例10

以Fe₂O₃&SiO₂为核心7G磁性聚酰胺-胺类化合物（n=7，m=1）作为磁性纳米抗磨剂用于柴油发动机润滑油

按照表15的配方，用7G磁性聚酰胺-胺类化合物（n=7，m=1）作为磁性纳米抗磨剂J（Fe：50ppm、Si：1.0ppm）调配CF-4 5W-40柴油发动机润滑油。

表15 CF-4 5W-40柴油发动机润滑油配方

	基础油 (100N)	基础油 (150N)	基础油 (PAO-4)	功能添加剂 (N*)	磁性纳米抗 磨剂 J
10-1 wt%	20	57	10	13	—
10-2 wt%	20	53	10	13	4

注：N*里面不含有抗磨添加剂。

CF-4 5W-40柴油发动机润滑油的分析结果如下：

表16 CF-4 5W-40柴油发动机润滑油分析结果

分析项目	10-1	10-2	试验方法
运动黏度(100℃), mm ² /s	14.23	14.25	GB/T 265
低温动力黏度(-30℃), mPa·s	5705	5700	GB/T 6538
低温泵送粘度(-35℃),在无屈服应力时, mPa.s	31015	31000	SH/T 0562
闪点(开口), °C	225	225	GB/T 3536
高温高剪切黏度(150℃, 10 ⁶ s ⁻¹), mPa.s	3.85	3.87	SH/T 0703
柴油喷嘴剪切试验, 剪切后的 100℃ 运动黏度, mm ² /s	14.02	14.00	SH/T 0103
碱值(以 KOH 计), mg/g	9.85	9.85	SH/T 0251
摩擦系数	1.92	0.06	M*

注：M*摩擦副模式：球与盘，试验条件：50hz，200g，80℃。

从上表可以看出，采用SRV对配方I进行抗磨性能测试，试验结果表明，摩擦系数曲线不稳定。而加入本实施例的7G磁性纳米抗磨剂J后，CF-4 5W-40柴油发动机润滑油的摩擦系数稳定，仅为0.06，由此说明7G磁性聚酰胺-胺类化合物（n=7，m=1）具有良好的抗磨性能，是非常优秀的抗磨添加剂。

实施例11

以Fe₃O₄&SiO₂为核心7G磁性聚酰胺-胺类化合物（n=7，m=12）作为磁性纳米抗磨剂

用于汽油发动机润滑油中。

按照表17的配方，分别采用7G磁性聚酰胺-胺类化合物（ $n=7$ ， $m=12$ ）作为磁性纳米抗磨剂K（Fe: 28ppm、Si: 0.61ppm）和目前市场中常见的有机钼盐抗磨剂（如二烷基二硫代磷酸钼），调配SN/GF-5 0W-20汽油发动机润滑油。

表17 SN/GF-5 0W-20汽油发动机润滑油

	基础油 100N	基础油 150N	基础油 PAO-4	功能添 加剂 P*	磁性纳米 抗磨剂 K	抗磨剂（二烷基 二硫代磷酸钼）
11-1 wt%	55	15	18	10	2	—
11-2 wt%	55	15	18	10	—	2

注：P*里面含有抗磨添加剂，抗磨添加剂指的是二烷基二硫代磷酸锌（ZDDP）。

SN/GF-5 0W-20汽油发动机润滑油的分析结果如下：

表18 SN/GF-5 0W-20汽油发动机润滑油分析结果

分析项目	11-1	11-2	试验方法
运动黏度(100℃), mm^2/s	8.025	8.015	GB/T 265
低温动力黏度(-30℃), $\text{mPa}\cdot\text{s}$	5700	5695	GB/T 6538
低温泵送粘度(-35℃),在无屈服应力时, $\text{mPa}\cdot\text{s}$	15000	15050	SH/T 0562
水分(体积分数), %	痕迹	痕迹	GB/T 260
闪点(开口), °C	228	228	GB/T 3536
高温高剪切黏度(150℃, 10^6s^{-1}), $\text{mPa}\cdot\text{s}$	3.21	3.22	SH/T 0703
柴油喷嘴剪切试验, 剪切后的 100℃ 运动黏度, mm^2/s	7.86	7.82	SH/T 0103
摩擦系数	0.07	0.10	M*

注：M*摩擦副模式：球与盘，试验条件：50hz，200g，80℃。

从表18的分析数据可以看出，使用本实施例的7G磁性纳米抗磨剂K调配的SN/GF-5 0W-20油品的摩擦系数为0.07，而二烷基二硫代磷酸钼作为抗磨剂调配的SN/GF-5 0W-20

油品的摩擦系数为0.10，由此说明7G磁性聚酰胺-胺类化合物（ $n=7$ ， $m=12$ ）是非常优秀的磁性纳米抗磨剂。

实施例12

以Ni&SiO₂为核心8G磁性聚酰胺-胺类化合物（ $n=8$ ， $m=8$ ）作为磁性纳米抗磨剂用于汽油发动机润滑油中。

按照表19的配方，分别采用8G磁性聚酰胺-胺类化合物（ $n=8$ ， $m=8$ ）作为磁性纳米抗磨剂L（Ni: 0.31ppm、Si: 0.06ppm）和目前市场中常见的有机钼盐抗磨剂（如二烷基二硫代磷酸钼），调配SN/GF-5 0W-30汽油发动机润滑油。

表19 SN/GF-5 0W-20汽油发动机润滑油

	基础油 100N	基础油 150N	基础油 PAO-4	功能添 加剂 Q	磁性纳米 抗磨剂 L	抗磨剂（二烷基 二硫代磷酸钼）
12-1 wt%	55	17.5	15	10	2.5	—
12-2 wt%	55	17.5	15	10	—	2.5

注：Q里面含有抗磨添加剂，抗磨添加剂指的是二烷基二硫代磷酸锌（ZDDP）。

SN/GF-5 0W-30汽油发动机润滑油的分析结果如下：

表20 SN/GF-5 0W-30汽油发动机润滑油分析结果

分析项目	12-1	12-2	试验方法
运动黏度(100℃), mm ² /s	9.82	9.83	GB/T 265
低温动力黏度(-30℃), mPa·s	5500	5560	GB/T 6538
低温泵送粘度(-35℃),在无屈服应力时, mPa.s	17000	17050	SH/T 0562
水分(体积分数), %	痕迹	痕迹	GB/T 260
闪点(开口), °C	220	220	GB/T 3536
高温高剪切黏度(150℃, 10 ⁶ s ⁻¹), mPa.s	3.18	3.19	SH/T 0703
柴油喷嘴剪切试验, 剪切后的 100℃ 运动黏度, mm ² /s	9.54	9.53	SH/T 0103

摩擦系数	0.08	0.11	M*
------	------	------	----

注：M*摩擦副模式：球与盘，试验条件：50hz，200g，80℃。

从表20的分析数据可以看出，使用本实施例的8G磁性纳米抗磨剂L调配的SN/GF-5 0W-30油品的摩擦系数为0.08，而二烷基二硫代磷酸钼作为抗磨剂调配的SN/GF-5 0W-20油品的摩擦系数为0.11，由此说明8G磁性聚酰胺-胺类化合物（n=8，m=8）是非常优秀的磁性纳米抗磨剂。

实施例13

以Ni&SiO₂为核心9G磁性聚酰胺-胺类化合物（n=9，m=5）作为磁性纳米抗磨剂用于柴油发动机润滑油中。

按照表21的配方，分别采用9G磁性聚酰胺-胺类化合物（n=9，m=5）作为磁性纳米抗磨剂M（Ni：6.4ppm、Si：1.2ppm）和目前市场中常见的有机钼盐抗磨剂（如二烷基二硫代磷酸钼），调配CI-4 10W-30柴油发动机润滑油。

表21 CI-4 10W-30柴油发动机润滑油

	基础油 100N	基础油 150N	基础油 PAO-4	功能添加 剂 W*	磁性纳米 抗磨剂 M	抗磨剂（二烷基 二硫代磷酸钼）
13-1 wt%	45	30	10	10	5	—
13-2 wt%	45	30	10	10	—	5

注：W*里面含有抗磨添加剂，抗磨添加剂指的是二烷基二硫代磷酸锌（ZDDP）。

CI-4 10W-30柴油发动机润滑油的分析结果如下：

表22 CI-4 10W-30柴油发动机润滑油分析结果

分析项目	13-1	13-2	试验方法
运动黏度(100℃), mm ² /s	9.82	9.83	GB/T 265
低温动力黏度(-30℃), mPa·s	5950	5955	GB/T 6538
低温泵送粘度(-35℃),在无屈服应力时, mPa.s	27000	27005	SH/T 0562
水分(体积分数), %	痕迹	痕迹	GB/T 260

闪点(开口), °C	228	228	GB/T 3536
高温高剪切黏度(150°C, 10^6s^{-1}), mPa.s	3.58	3.59	SH/T 0703
柴油喷嘴剪切试验, 剪切后的 100°C 运动黏度, mm^2/s	9.52	9.51	SH/T 0103
摩擦系数	0.06	0.13	M*

注: M*摩擦副模式: 球与盘, 试验条件: 50hz, 200g, 80°C。

从表22的分析数据可以看出, 使用本实施例的9G磁性纳米抗磨剂调配的CI-4 10W-30油品的摩擦系数为0.06, 而二烷基二硫代磷酸铝作为抗磨剂调配的CI-4 10W-30油品的摩擦系数为0.13, 由此说明9G磁性聚酰胺-胺类化合物 ($n=9$, $m=5$) 是非常优秀的磁性纳米抗磨剂。

实施例14

以 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ & SiO_2 为核心10G磁性聚酰胺-胺类化合物 ($n=10$, $m=4$) 作为磁性纳米抗磨剂用于柴油发动机润滑油

按照表23的配方, 分别采用10G磁性聚酰胺-胺类化合物 ($n=10$, $m=4$) 作为磁性纳米抗磨剂N (Fe: 7ppm、Si: 0.17ppm) 和目前市场中常见的有机铝盐抗磨剂 (如二烷基二硫代磷酸铝), 调配CF-4 15W-40柴油发动机润滑油。

表23 CF-4 15W-40汽油发动机润滑油

	基础油 100N	基础油 150N	基础油 PAO-4	功能添 加剂 Y*	磁性纳米 抗磨剂 N	抗磨剂 (二烷基 二硫代磷酸铝)
14-1 wt%	31	50	5	10	4	—
14-2 wt%	31	50	5	10	—	4

注: Y*里面含有抗磨添加剂, 抗磨添加剂指的是二烷基二硫代磷酸锌 (ZDDP)。

CF-4 15W-40柴油发动机润滑油的分析结果如下:

表24 CF-4 15W-40柴油发动机润滑油分析结果

分析项目	14-1	14-2	试验方法
------	------	------	------

运动黏度(100℃), mm ² /s	14.85	14.83	GB/T 265
低温动力黏度(-30℃), mPa·s	5870	5875	GB/T 6538
低温泵送粘度(-35℃),在无屈服应力时, mPa.s	37005	37000	SH/T 0562
水分(体积分数), %	痕迹	痕迹	GB/T 260
闪点(开口), °C	230	230	GB/T 3536
高温高剪切黏度(150℃, 10 ⁶ s ⁻¹), mPa.s	3.88	3.89	SH/T 0703
柴油喷嘴剪切试验, 剪切后的 100℃运动黏度, mm ² /s	14.05	14.06	SH/T 0103
摩擦系数	0.09	0.13	M*

注: M*摩擦副模式: 球与盘, 试验条件: 50hz, 200g, 80℃。

从表24的分析数据可以看出, 使用本实施例的10G磁性纳米抗磨剂N调配的CF-4 15W-40柴油发动机润滑油的摩擦系数为0.09, 而二烷基二硫代磷酸铝作为抗磨剂调配的CF-4 15W-40柴油发动机润滑油的摩擦系数为0.13, 由此说明10G磁性聚酰胺-胺类化合物(n=10, m=4)是非常优秀的磁性纳米抗磨剂。

实施例15

以Fe₃O₄&SiO₂为核心6G磁性聚酰胺-胺类化合物(n=6, m=12)作为磁性纳米抗磨剂用于汽油发动机润滑油中。

按照表25的配方, 分别采用6G磁性聚酰胺-胺类化合物(n=6, m=12)作为磁性纳米抗磨剂P(Fe: 0.3ppm、Si: 0.01ppm)和目前市场中常见的有机铝盐抗磨剂(如二烷基二硫代磷酸铝), 调配SM 0W-30汽油发动机润滑油。

表25 SM 0W-30汽油发动机润滑油

	基础油 100N	基础油 300N	基础油 PAO-4	功能添加 剂 Z*	磁性纳米 抗磨剂 P	抗磨剂(二烷基 二硫代磷酸铝)
15-1 wt%	55	10	20	15	100ppm	—
15-2 wt%	55	10	20	15	—	100ppm

注: Z*里面含有抗磨添加剂, 抗磨添加剂指的是二烷基二硫代磷酸锌(ZnDDP)。

SM 0W-30汽油发动机润滑油的分析结果如下：

表26 SM 0W-30汽油发动机润滑油分析结果

分析项目	15-1	15-2	试验方法
运动黏度(100℃), mm ² /s	9.952	9.948	GB/T 265
低温动力黏度(-30℃), mPa·s	5500	5560	GB/T 6538
低温泵送粘度(-35℃), 在无屈服应力时, mPa.s	16000	16030	SH/T 0562
水分(体积分数), %	痕迹	痕迹	GB/T 260
闪点(开口), °C	228	228	GB/T 3536
高温高剪切黏度(150℃, 10 ⁶ s ⁻¹), mPa.s	3.25	3.23	SH/T 0703
柴油喷嘴剪切试验, 剪切后的 100℃ 运动黏度, mm ² /s	9.86	9.82	SH/T 0103
摩擦系数	0.06	0.12	M*

注：M*摩擦副模式：球与盘，试验条件：50hz，200g，80℃。

从表26的分析数据可以看出，使用6G磁性纳米抗磨剂P调配的SM 0W-30油品的摩擦系数为0.06，而二烷基二硫代磷酸钼作为抗磨剂调配的SM 0W-30油品的摩擦系数为0.12，由此说明6G磁性聚酰胺-胺类化合物（n=6，m=12）是非常优秀的磁性纳米抗磨剂。

实施例16

以 γ -Fe₂O₃&SiO₂为核心3G磁性聚酰胺-胺类化合物（n=3，m=17）作为磁性纳米抗磨剂用于汽油发动机润滑油中。

按照表27的配方，分别采用3G磁性聚酰胺-胺类化合物（n=3，m=17）作为磁性纳米抗磨剂Q（Fe：2.3ppm、Si：0.05ppm）和目前市场中常见的有机钼盐抗磨剂（如二烷基二硫代磷酸钼），调配SN 5W-30汽油发动机润滑油。

表27 SN 5W-30汽油发动机机润滑油

	基础油 100N	基础油 150N	基础油 PAO-4	功能添 加剂 R*	磁性纳米 抗磨剂 Q	抗磨剂（二烷基 二硫代磷酸钼）
16-1 wt%	40	35	10	15	150ppm	—

16-2	40	35	10	15	—	150ppm
wt%						

注：R*里面含有抗磨添加剂，抗磨添加剂指的是二烷基二硫代磷酸锌（ZnDDP）。

SN 5W-30汽油发动机润滑油的分析结果如下：

表28 SN 5W-30汽油发动机润滑油分析结果

分析项目	I	II	试验方法
运动黏度(100℃), mm ² /s	10.02	10.03	GB/T 265
低温动力黏度(-30℃), mPa·s	5760	5780	GB/T 6538
低温泵送粘度(-35℃),在无屈服应力时, mPa.s	16500	16040	SH/T 0562
水分(体积分数), %	痕迹	痕迹	GB/T 260
闪点(开口), °C	225	225	GB/T 3536
高温高剪切黏度(150℃, 10 ⁶ s ⁻¹), mPa.s	3.85	3.82	SH/T 0703
柴油喷嘴剪切试验, 剪切后的 100℃ 运动黏度, mm ² /s	9.72	9.71	SH/T 0103
摩擦系数	0.08	0.12	M*

注：M*摩擦副模式：球与盘，试验条件：50hz，200g，80℃。

从表28的分析数据可以看出，使用本实施例用3G磁性纳米抗磨剂Q调配的SN 5W-30油品的摩擦系数为0.08，而二烷基二硫代磷酸铝作为抗磨剂调配的SN 5W-30油品的摩擦系数为0.12，由此说明磁性聚酰胺-胺类化合物（n=3，m=17）是非常优秀的磁性纳米抗磨剂。

实施例17

以Fe₃O₄&SiO₂为核心的1G磁性聚酰胺-胺类化合物作为磁性纳米抗磨剂用于汽油发动机润滑油按照表29的配方，分别采用1G磁性聚酰胺-胺类化合物（作为1G磁性纳米抗磨剂O(Fe: 10ppm、Si: 0.2ppm) 目前市场中常见的有机铝盐抗磨剂（如二烷基二硫代磷酸铝），调配SM 5W-30汽油发动机润滑油。

表29 SM 5W-20汽油发动机润滑油

	基础	基础油	基础油	功能添加	1G 磁性纳	抗磨剂（二
--	----	-----	-----	------	--------	-------

	油 100N	150N	PAO-4	剂 A*	米抗磨剂 A	烷基二硫代 磷酸铝)
17-1 wt%	37	15	33	15	100ppm	—
17-2 wt%	37	15	33	15	—	100ppm

注：O*里面含有抗磨添加剂，抗磨添加剂指的是二烷基二硫代磷酸锌（ZnDDP）。

SM 5W-20汽油发动机润滑油的分析结果如下：

表30 SM 5W-20汽油发动机润滑油分析结果

分析项目	17-1	17-2	试验方法
运动黏度(100℃), mm ² /s	6.98	7.02	GB/T 265
低温动力黏度(-30℃), mPa·s	4900	4780	GB/T 6538
低温泵送粘度(-35℃), 在无屈服应力 时, mPa.s	26000	26010	SH/T 0562
水分(体积分数), %	痕迹	痕迹	GB/T 260
闪点(开口), °C	220	220	GB/T 3536
高温高剪切黏度(150℃, 10 ⁶ s ⁻¹), mPa.s	2.65	3.63	SH/T 0703
摩擦系数	0.08	0.11	M*

注：M*摩擦副模式：球与盘，试验条件：50hz，200g，80℃。

从表30的分析数据可以看出，使用本实施例的用1G磁性纳米抗磨剂O调配的SM 5W-20油品的摩擦系数为0.08，而二烷基二硫代磷酸铝作为抗磨剂调配的SM 5W-20油品的摩擦系数为0.11，由此说明1G磁性聚酰胺-胺类化合物是非常优秀的磁性纳米抗磨剂。

实施例18

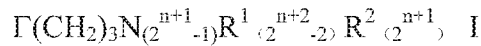
将 γ -Fe₂O₃&SiO₂为核心的5G磁性聚酰胺-胺类化合物溶解到100N的基础油中，使用SRV对其进行抗磨性能测试。其结果如图4所示。从图4可以看出，随着负载增加，摩擦系数略有降低，摩擦系数在0.119左右趋于稳定。这是由于摩擦付表面油膜逐渐形成，并且稳定，说明5G磁性聚酰胺-胺类化合物具有良好的抗磨性能。而当负载加到1100N时，摩

擦系数突然升高,这是由于摩擦付表面的油膜破裂,失去润滑作用。而常用的有机钼盐(如二烷基二硫代磷酸钼)在相同条件下,当负载加到800N时,摩擦付表面的油膜破裂(如图5),由此说明,5G磁性聚酰胺-胺类化合物具有优异的极压性能。

虽然,上文中已经用一般性说明及具体实施方案对本发明作了详尽的描述,但在本发明基础上,可以对之作一些修改或改进,这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此,在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进,均属于本发明要求保护的范围。

权利要求书

1. 一种磁性树枝分子化合物，其分子式如式 I 所示：



其中， Γ 表示表面包覆了 SiO_2 的磁性颗粒，且所述磁性颗粒经硅烷偶联剂进行了表面修饰，所述 $(\text{CH}_2)_3\text{N}_{(2^{n+1}-1)}\text{R}^1_{(2^{n+2}-2)}$ 为具有树枝状结构的基团，所述 $\text{R}^2_{(2^{n+1})}$ 为亲油性基团， $0 \leq n \leq 100$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的磁性树枝分子化合物，其特征在于，所述磁性颗粒为磁性纳米颗粒。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的磁性树枝分子化合物，其特征在于， $0 \leq n \leq 10$ 。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的磁性树枝分子化合物，其特征在于，所述磁性颗粒含有 Fe_3O_4 、Ni 或 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中的至少一种。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的磁性树枝分子化合物，其特征在于，所述磁性颗粒选自外层包覆有 SiO_2 的核壳式的 Fe_3O_4 及 SiO_2 磁性纳米粒子，且所述磁性颗粒经硅烷偶联剂进行了表面修饰。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的磁性树枝分子化合物，其特征在于，所述硅烷偶联剂为 3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷或 3-氨基丙基三甲氧基硅烷。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的磁性树枝分子化合物，所述 R^1 选自具有以式 II 的所示重复单元结构的聚酰胺-胺型树枝状高分子：



8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的磁性树枝分子化合物，所述 R^2 选自 C1-18 的支链或直链的烷基。

9. 一种根据权利要求 1-8 中任一项所述的磁性树枝分子化合物的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

i) 提供包覆了 SiO_2 的磁性颗粒；

ii) 使用硅烷偶联剂对所述磁性颗粒的表面进行修饰，然后将修饰后的产物与所述树枝状分子反应，使得所述树枝状分子键合于所述磁性纳米颗粒；

iii) 将步骤 ii) 得到的树枝分子键合磁性颗粒产物与带有亲油基团的化合物反应，得到所述磁性树枝分子化合物。

10. 根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所述带有亲油基团的化合物为卤代烃，优选一卤代烷烃，更优选为一碘代烷烃。

11. 权利要求 1-8 中任一项所述的磁性树枝分子化合物在制备润滑油用抗磨添加剂中的应用。

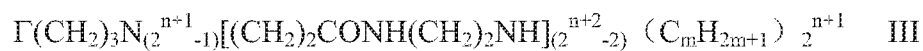
12. 一种含有根据权利要求 1-8 中任一项所述的磁性树枝分子化合物的润滑剂。

13. 根据权利要求 12 所述的润滑剂，其特征在于，所述磁性树枝分子化合物在所述润滑剂中的质量含量为 100ppm~5%。

14. 根据权利要求 12 或 13 所述的润滑剂，其特征在于，Fe 和/或 Ni 的重量含量为 0.01ppm~0.20%，优选 0.01ppm~429ppm。

15. 根据权利要求 12-14 中任一项所述的润滑剂，其特征在于，所述润滑剂中的 Si 的重量含量为 0.01~0.20%，优选 0.01~20.1ppm。

16. 根据权利要求 12-15 中任一项所述的润滑剂，其特征在于，所述磁性树枝分子化合物选自式 III 所示的磁性聚酰胺-胺类化合物，



其中， Γ 表示表面包覆了 SiO_2 的磁性颗粒，且所述磁性颗粒经硅烷偶联剂进行了表面修饰，所述 $(\text{CH}_2)_3\text{N}_{(2^{n+1}-1)}\text{R}^1_{(2^{n+2}-2)}$ 为具有树枝状结构的基团，所述 $(\text{C}_m\text{H}_{2m+1})_2^{n+1}$ 为亲油性基团， $0 \leq n \leq 10$ ， $1 \leq m \leq 18$ 。

17. 根据权利要求 16 所述的润滑剂，其特征在于，所述磁性聚酰胺-胺类化合物中 n 选自 5~9 中的整数， m 选自 9~13 中的整数。