

运用拓扑指数预测合成润滑油的粘度

65-70

张在龙 劳永新[✓] 王贺振 叶蓉石

(石油大学炼制系, 山东东营 257062)

A

摘要 用拓扑指数预测了三组合成润滑油的运动粘度, 其中第一组为烷基二苯基磷酸酯, 其粘度与有关的拓扑指数回归的复相关系数 R 达 0.999, 剩余标准差 S 小于 $4.76 \times 10^{-2} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 第二组为三酯, 其 R 可达 0.9999, S 小于 $0.100 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 第三组为双酯, 其 R 为 0.999, S 小于 $2.97 \times 10^{-2} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 结果表明, 用拓扑指数来预测合成润滑油粘度的方法是可行的.

关键词 拓扑指数; 合成润滑油; 粘度; 拟合; 回归; 分析

中国图书资料分类法分类号 O 6—015

第一作者简介 张在龙, 男, 副教授, 1955 年出生, 1982 年毕业于福州大学化学系, 1988 年获石油大学硕士学位. 现在石油大学炼制系从事结构化学和量子化学的教学及科研工作.

预测

TE 622.5

0 引言

物质的物性是物质的化学结构性质的外在综合表现, 反映物质的化学结构信息的拓扑指数在原子化热、生成热、沸点、水溶性以及色谱保留值等方面都得到应用^[1]. Wiener 等人^[2]用 Wiener 指数对烷烃的沸点进行拟合回归, 表明两者之间具有很大的相关性. 运动粘度是润滑油的重要物理性质和基本使用性能的标志. 合成润滑油是通过有机合成方法制备的液体润滑剂, 其粘温和低温流动性等都优于普通的矿物油润滑剂. 定量研究其分子结构和粘度等性质的关系, 可以预测所需分子结构对合成润滑油物性的影响. Pitzer^[3]用 Wiener 指数和碳数对磷酸酯、三酯和氟氯烃三类合成润滑油的运动粘度进行拟合, 得到了较好的相关性. 本文用信息指数、Schultz 指数和 Harary 指数与合成润滑油的三组运动粘度进行拟合回归的方法来预测运动粘度.

1 几个有关拓扑指数的定义

本研究在“隐氢式”分子结构图上建立了信息指数、Schultz 指数和 Harary 指数.

1.1 信息指数

信息指数定义如下^[4]:

$$I = N \log_2 N - \sum_{j=1}^n N_j \log_2 N_j \quad (1)$$

式中, n 为距离矩阵的集中相同元的数目, 相当于分子结构图中的边数; N_j 为对角矩阵中除零元素外的元 j 的个数; N 为对 N_j 的求和数, 即 $N = \sum_{j=1}^n (N_j)$. 正丁烷的分子结构图、距离矩阵以

及各 N_i 与 $\sum (N_i)$ 的计算如图 1 所示, 由图 1 可求得正丁烷的信息指数为

$$I = 6\log_2 6 - (3\log_2 3 + 2\log_2 2 + 1\log_2 1) = 8.7549$$

1.2 Schultz 指数

Schultz 指数定义如下^[5]:

$$MTI = V(D + A) \quad (2)$$

式中, D 为分子结构图中某碳原子与其它碳原子间的距离矩阵; A 为某碳原子与其相邻碳原子间的邻接矩阵; V 为某碳原子的点价矩阵. 异丁烷的分子结构图、距离矩阵、邻接矩阵以及点价矩阵如图 2 所示. 由图 2 可求得异丁烷的 Schultz 指数 $MTI = V(D + A) = 36$.

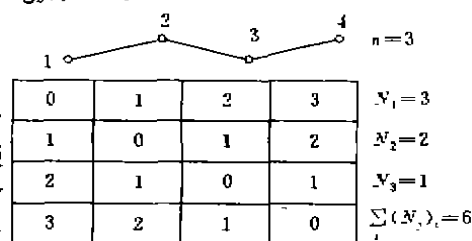


图 1 正丁烷结构、距离矩阵及 N_i 和 N 值

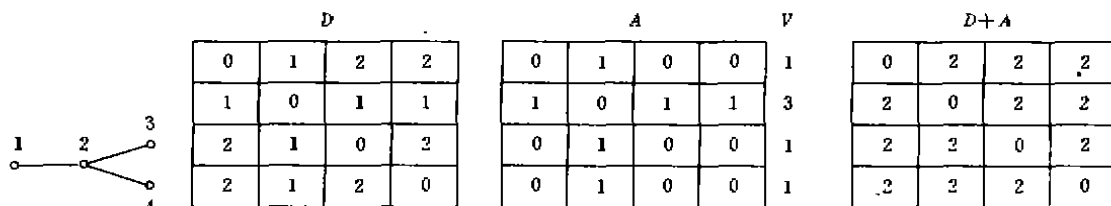


图 2 异丁烷分子结构、距离矩阵、邻接矩阵以及 V 和 $D+A$ 的计算图

1.3 Harary 指数

Harary 指数定义如下^[6]:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j} (D_{ij})^{-2} \quad (3)$$

式中, D_{ij} 为 i 原子与 j 原子之间距离矩阵的矩阵元; n 为分子结构图中原子的数目; $\sum_{i,j}$ 为对对角矩阵元的 D_{ij}^{-2} 求和. 正丁烷的分子结构图、距离矩阵的 D_{ij}^{-1} 及 D_{ij}^{-2} 如图 3 所示. 由图 3 可求得正丁烷的 Harary 指数 $H = 3.611$.

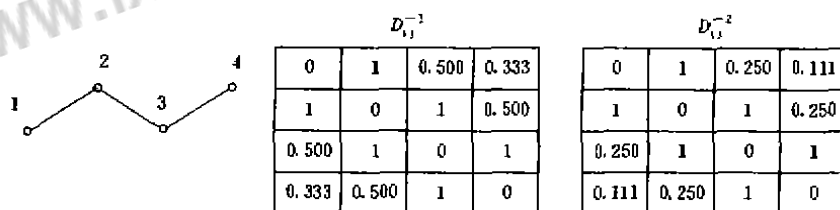


图 3 正丁烷分子结构、 D_{ij}^{-1} 以及 D_{ij}^{-2} 的计算图

2 拟合结果

2.1 烷基二苯基磷酸酯

首先计算烷基二苯基磷酸酯的烷基取代基的信息指数、Schultz 指数和 Harary 指数, 然后把这些指数与在 99.8℃ 时测量的磷酸酯粘度进行最小二乘法拟合回归, 结果见表 1. 其拟合回归方程为:

$$Y = -2.492 \times 10^{-4} X_1 + 8.587 \times 10^{-4} X_2 + 3.187 \times 10^{-2} X_3 + 1.949 \quad (4)$$

式中, Y 为预测运动粘度, $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; X_1 为信息指数; X_2 为 Schultz 指数; X_3 为 Harary 指数. 方程

的复相关指数 $R = 0.999$, 剩余标准差 $S = 4.76 \times 10^{-2} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

表 1 烷基二苯基磷酸酯的运动粘度预测结果

烷基基团	信息指数	Schultz 指数	Harary 指数	测量粘度 ^[3] $/\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	预测粘度 $/\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	误差值 $/\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	相对误差 $\%$
丙基	2.755	16	2.500	2.06	2.04	-0.02	-1.0
丁基	8.754	38	3.611	2.02	2.09	0.07	3.5
2-甲基丙基	6.000	36	3.750	2.16	2.10	-0.06	-2.8
戊基	18.464	74	5.035	2.19	2.17	-0.02	-0.9
己基	32.239	128	6.498	2.23	2.26	0.03	1.3
2-乙基丁基	28.629	114	6.757	2.25	2.25	0.00	0.0
辛基	27.384	306	9.502	2.51	2.51	0.00	0.0
2-乙基己基	67.384	276	9.814	2.45	2.48	0.03	1.2
癸基	133.078	604	12.569	2.87	2.83	-0.04	-1.4
2-丁基己基	124.159	542	12.956	2.82	2.80	-0.02	-0.7
十二烷基	213.609	1054	15.677	3.24	3.30	0.06	1.9
十四烷基	315.756	1688	18.812	3.97	3.92	-0.05	-1.3
十六烷基	440.467	2538	21.969	4.70	4.72	0.02	0.4

2.2 三酯

首先计算三酯的酯取代烷基的信息指数、Schultz 指数和 Harary 指数, 然后把这些指数与该组中在 37.8°C 测量的三酯粘度进行最小二乘法拟合回归, 结果见表 2. 其拟合回归方程为:

$$Y = 0.265X_1 - 3.931 \times 10^{-2}X_2 - 0.576X_3 + 11.652 \quad (5)$$

方程的复相关系数 R 可达 0.9999, 剩余标准差 S 为 $0.100 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

表 2 三酯的运动粘度预测结果

酯取代基	信息指数	Schultz 指数	Harary 指数	测量粘度 ^[3] $/\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	预测粘度 $/\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	误差值 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	相对误差 $\%$
二戊酸 单己酸	69.168	276	16.568	9.7	9.60	-0.10	-1.0
二己酸 单戊酸	82.942	330	18.031	10.3	10.28	-0.02	-0.2
三己酸	96.717	384	19.495	11.0	10.97	-0.03	-0.3
二戊酸 单辛酸	110.009	454	19.571	11.6	11.70	0.10	0.9
二己酸 单庚酸	114.842	460	20.986	11.8	11.93	0.13	1.1
二丁酸 单壬酸	118.101	514	18.251	12.2	12.24	0.04	0.3
二戊酸 单壬酸	137.520	586	21.089	13.0	12.92	-0.08	-0.6
三壬酸	301.775	1314	33.087	21.0	20.93	-0.07	-0.3
三癸酸	399.235	1812	37.706	24.5	24.53	0.03	0.1

2.3 双酯

双酯分为两类: 一类是一元醇和二元酸生成的双酯; 另一类是一元酸和二元醇生成的双酯. 这里采用一元醇和二元酸生成的双酯, 把这类双酯分为两个系列: 第一系列是一元醇的烷基不变, 而改变二元酸中的烷基(见图 4(a)); 第二系列为二元酸

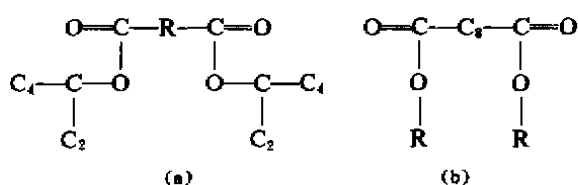


图 4 一元醇和二元酸双酯的两个系列分子结构图

中的烷基不变, 而改变一元醇的烷基(见图 4(b)). 首先计算双酯中的烷基 R 的信息指数、Schultz 指数, 然后把这些指数与两个系列双酯在 100°C 测量的运动粘度分别进行最小二乘法拟合回归. 对于图 4(a) 系列双酯的拟合回归结果见表 3(表中的指数为二元酸的烷基指数加上一元醇的烷基指数); 对于图 4(b) 系列双酯的拟合回归结果见表 4(表中的指数为一元醇的烷基指数加上二元酸的烷基指数); 当考虑氧原子在分子中的结构信息时, 其拟合回归结果见表

5(表中指数是在计算时把氧原子近似地按碳原子的结构信息处理得到的)。

表 3 二元酸的烷基改变时双酯的运动粘度预测结果

二元酸的烷基	信息指数	Schultz 指数	测量粘度 ^[7] /mm ² ·s ⁻¹	预测粘度 /mm ² ·s ⁻¹	误差值 /mm ² ·s ⁻¹	相对误差 /%
正丁基	142.831	818	2.34	2.38	0.04	1.7
2-甲基丁基	149.296	893	2.57	2.54	-0.03	-1.2
正丙基	136.832	734	2.14	2.12	-0.02	-0.9
正戊基	152.541	930	2.61	2.61	0.00	0.0
正庚基	184.441	1254	3.01	3.02	0.01	0.3
正辛基	207.151	1474	3.24	3.22	-0.02	-0.6
正癸基	267.155	2050	3.71	3.72	0.01	0.3

表 4 一元醇的烷基改变时双酯的运动粘度预测

一元醇的烷基	信息指数	Schultz 指数	测量粘度 ^[7] /mm ² ·s ⁻¹	预测粘度 /mm ² ·s ⁻¹	误差值 /mm ² ·s ⁻¹	相对误差 /%
十二烷基	500.285	2414	5.06	5.06	0.00	0.0
正辛基	214.245	918	3.50	3.47	-0.03	-0.9
异丙基	78.591	338	1.72	1.88	0.16	9.3
3-乙基丁基	127.848	534	2.69	2.47	-0.22	-8.2
5-乙基己基	207.157	858	3.24	3.38	0.14	4.3
2,4-二甲基丁基	130.339	542	2.56	2.51	-0.05	-2.0

表 5 考虑氧原子结构信息时双酯的运动粘度预测

双酯类型	Schultz 指数	测量粘度 ^[7] /mm ² ·s ⁻¹	预测粘度 /mm ² ·s ⁻¹	误差值 /mm ² ·s ⁻¹	相对误差 /%
$\begin{array}{c} (C_2)_2C_2OCC_8OCC_2(C_2)_2 \\ \quad \\ O \quad O \end{array}$	1132	2.69	2.59	-0.10	-3.7
$\begin{array}{c} C_4C_4OCC_3OCC_4C_4 \\ \quad \quad \quad \\ C_2 \quad O \quad O \quad C_2 \end{array}$	1474	3.24	3.34	0.10	3.1
$\begin{array}{c} (C_2)_2C_2OCC_8OCC_2(C_2)_2 \\ \quad \quad \quad \\ C \quad O \quad O \quad C \end{array}$	1140	2.56	2.62	0.06	2.3
$\begin{array}{c} C_{12}OCC_4OCC_{12} \\ \quad \\ O \quad O \end{array}$	3122	5.06	5.06	0.00	0.0
$\begin{array}{c} C_8OCC_7OCC_8 \\ \quad \\ O \quad O \end{array}$	1550	3.50	3.43	-0.07	-2.0
$\begin{array}{c} (C_2)_2COCC_2OCC(C_2)_2 \\ \quad \\ O \quad O \end{array}$	920	1.72	1.74	0.02	1.2

图 4 所示(a)系列双酯的拟合回归方程为

$$Y = -6.817 \times 10^{-2}X_1 + 7.962 \times 10^{-3}X_2 + 5.609 \quad (6)$$

该方程的复相关系数 $R = 0.999$; 剩余标准差 $S = 2.969 \times 10^{-2} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

图 4 所示(b)系列双酯的拟合回归方程为

$$Y = 3.081 \times 10^{-2}X_1 - 4.728 \times 10^{-3}X_2 + 1.055 \quad (7)$$

该方程的复相关系数 $R = 0.992$; 剩余标准差 $S = 0.180 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

考虑氧原子的结构信息(把与碳原子相邻接的氧原子近似地按碳原子的结构信息处理)时的双酯的拟合回归方程为:

$$Y = 1.600 \times 10^{-2}X_2 - 7.695 \times 10^{-6}X_2^2 + 1.234 \times 10^{-9} \times X_2^3 - 7.443 \quad (8)$$

该方程的复相关系数 $R^2 = 0.996$; 剩余标准差 $S = 8.482 \times 10^{-2} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 式(8)为一元多项式拟合, 故相关指数用 R^2 表示.

3 讨 论

由表 1 数据和方程(4)的复相关系数 R 及剩余标准差 S 的值可以看出, 对于烷基二苯基磷酸酯的运动粘度, 采用信息指数、Schultz 指数及 Harary 指数与其测量粘度进行最小二乘法拟合回归, 所得到的拟合回归方程能够较好地预测该组物质的粘度, 其复相关系数 $R=0.999$, 比文献[3]报导的 $R^2=0.997$ 要好. 这说明对于烷基二苯基磷酸酯的分子结构, 可以分别考虑分子中的不同基团. 对于分子中的苯环可以认为是刚性的基团, 对该组的各分子粘度的影响是相同的. 因此, 只要考虑烷基取代基变化时所产生的分子结构信息变化对该组各物质粘度的影响即可. 反之, 也可由该类型物质的粘度来获得烷基取代基的结构信息, 从而推测烷基的可能结构. 表 2 数据表明, 用酯取代基的信息指数、Schultz 指数及 Harary 指数对三酯的粘度进行最小二乘法拟合回归得到 $R=0.9999$, $S=0.100 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 比文献[3]报导的仅用碳数与 Wiener 指数拟合回归的结果 ($R=0.997$, $S=0.39 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) 要好. 原因是三甲基本身作为基团时分子较小, 对三酯的粘度影响也很小. 而其中的酯取代基变化时将使分子的结构信息发生很大的变化. 因而酯取代基作为支链出现, 是影响三酯粘度的主要因素. 带有支链的分子对物质的物性有重要的影响, 因为支链会减少分子结构的柔性^[4]. 由表 2 也可看出, 酯取代基越大, 三酯的粘度增加越多. 所以, 采用含有距离矩阵、邻接矩阵以及点价矩阵的信息指数、Schultz 指数和 Harary 指数对其进行拟合回归, 基本上能够比较全面地反映出分子结构(尤其支链取代基)变化时对物质粘度所产生的明显影响, 故拟合回归的结果也很好.

从三类不同结构双酯的运动粘度预测的总体情况来看, 拟合回归的结果也是令人满意的. 从表 3~5 中所列的运动粘度与分子结构基团关系不难发现如下规律:

(1) 在 100°C 下, 双酯中羧基上的中间烷基对粘度的影响比端基醇的烷基小, 而且烷基随碳数变化对粘度的影响也不同, 即: 粘度随中间羧基团碳数的变化较小, 随两端醇烷基碳数的变化大.

(2) 在 100°C 下, 当两端一元醇的烷基分支度增加时, 粘度变化较大; 当中间二元酸的烷基分支度增加时, 粘度变化较小.

(3) 当考虑氧原子的结构信息对粘度的影响后, 拟合回归效果可以得到改善. 因此, 采用拓扑指数法预测物质的粘度时, 拓扑指数中包括的分子结构信息越多, 预测效果越好.

4 结 论

(1) 从分子的化学结构出发, 用反映分子结构信息的拓扑指数来预测合成润滑油(磷酸酯、三酯、双酯等)的粘度是一种可行的研究方法.

(2) 对不同类型的分子选择不同的拓扑指数, 将其组合起来用于拟合回归, 所得结果较好.

(3) 分子中取代基的基团不同以及取代基在分子中的位置不同时, 对其粘度的影响也不同. 考虑杂原子(如 O、N、S)的结构信息对粘度的影响后, 拟合效果能够得到改善.

参 考 文 献

- 1 王连生等. 分子连接性与分子结构——活性. 北京: 中国环境科学出版社, 1992
- 2 Wiener H, et al. Structural Determination of Paraffin Boiling Points. *Journal of the American Chemistry Society*, 1947, 17, 69
- 3 Edward W Pitzer. Prediction of Viscosities Using Chemical Graph Theory. *Tribology Transactions*, 1993, 36(3): 417~420
- 4 Bonchev D, et al. Information Theory, Distance Matrix and Molecular Branching. *J Chem Phys*, 1977, 67(10): 4517~4533
- 5 Schultz H P. Topological Organic Chemistry-Graph Theory and Topological Indices of Alkanes. *J Chem Inf Comput Sci*, 1989, 29(3): 227~228
- 6 Plavsic D, et al. On the Harary Index for the Characterization of Chemical Graphs. *J Math Chem*, 1993, 12(1-4): 235~250
- 7 Briant J, et al. Rheological Properties of Lubricants, Paris, 1989, Chapter 7: 146~147
- 8 Takashi KyoTani, et al. Flow Behavior of Mono and Diester Lubricants. *Sekiyu Gakkaishi*, 1988, 31(5): 382~387

PREDICTION OF VISCOSITIES OF SYNTHETIC LUBRICANTS USING TOPOLOGICAL INDEX

Zhang Zailong Lao Yangxin Wang Hezhen Ye Rongshi

(University of Petroleum, Dongying, China 257062)

Abstract The viscosities of three groups of synthetic lubricants are predicted by using topological index method. The first group includes alkyl diphenylphosphates. The interrelational coefficient of their viscosities and related index regression is 0.999 with a standard estimation error of $4.76 \times 10^{-2} \text{ mm}^2/\text{s}$. The second group includes trimethyloethane esters, and the interrelational coefficient is 0.9999 with a standard estimation error of $0.100 \text{ mm}^2/\text{s}$. The third group includes diesters, and the interrelational coefficient is 0.999 with a standard estimation error of $2.97 \times 10^{-2} \text{ mm}^2/\text{s}$.

Subject words Topological index; Synthetic lubricant; Viscosity; Fitting; Regression analysis

About the first author Zhang Zailong, male, associate professor, was born in 1955. He graduated from the Chemical Department of Fuzhou University in 1988. Now he works at the Department of Chemical Engineering in the University of Petroleum, China.

(责任编辑 刘传明)



论文写作，论文降重，
论文格式排版，论文发表，
专业硕博团队，十年论文服务经验



SCI期刊发表，论文润色，
英文翻译，提供全流程发表支持
全程美籍资深编辑顾问贴心服务

免费论文查重：<http://free.paperyy.com>

3亿免费文献下载：<http://www.ixueshu.com>

超值论文自动降重：http://www.paperyy.com/reduce_repetition

PPT免费模版下载：<http://ppt.ixueshu.com>

阅读此文的还阅读了：

- [1. 润滑油粘度对缸套/活塞环摩擦学性能的影响](#)
- [2. 用ARMA模型预测深沪股市](#)
- [3. 运用拓扑指数预测合成润滑油的粘度](#)
- [4. 三维异核Mn-Na配合物\[MnNa\(N3\)4\(C5H5N\)4\]的合成与表征](#)
- [5. 用ARMA模型预测深沪股市](#)
- [6. 不同温度下润滑油粘度换算的应用研究](#)
- [7. 地层无机结垢预测技术研究与应用](#)
- [8. 斯泰尔摩线传动减速机发热问题的分析与改进](#)
- [9. 指数递减法在凝析油气藏中的应用](#)
- [10. EHF疫区带病毒鼠指数的时间分布理论拟合与趋势预测](#)
- [11. 润滑油的粘度指数](#)
- [12. 国产润滑油的压粘系数和固化压力](#)
- [13. 拓扑递减方法预测周期注水开发动态](#)
- [14. 无油润滑压缩机润滑油闪和粘度下降原因分析](#)
- [15. 红外光谱法测定润滑油的100℃粘度](#)
- [16. 运用时间序列对上证综合指数进行预测分析](#)

- [17. 成长性不如主板创业板风险显现](#)
- [18. 润滑油清净剂粘度及浊度的变化规律研究](#)
- [19. 不同温度下润滑油粘度的算的应用研究](#)
- [20. 酯类油的低温性能和粘度](#)
- [21. 润滑油现场分析](#)
- [22. 齿轮减带器润滑状态及润滑油的选择](#)
- [23. 52/30,10W/40 CD级柴油机油的研制](#)
- [24. 柴油机中的滑油粘度测定自动化](#)
- [25. Breakthrough in the Synthesis of Interconnected NW/NT and NT/NW/NT Heterojunctions with Branched Topology](#)
- [26. 加入WTO后四川价格指数的预测](#)
- [27. 不对称润滑工况下碰摩转子—轴承系统的动力学分析](#)
- [28. 新型运动粘度/密度仪SVM3000在润滑油分析中的应用](#)
- [29. 润滑油粘度对磨损影响的神经网络预测模型](#)
- [30. 油／制冷剂蒸气压,比容和粘度的计算](#)
- [31. 浅谈对设备润滑管理的认识](#)
- [32. 润滑油起泡原因、危害和处理](#)
- [33. 运用SAS软件系统对上证综合指数的预测分析](#)
- [34. 汽油机油的正确使用](#)
- [35. 乙丙三元共聚物\(EPDM\)碘酸钠对油品粘度调节作用的研究](#)
- [36. 矿山设备的润滑处理](#)
- [37. MVIW150,MVIW500基础油工业试生产总结](#)
- [38. 润滑油粘度对轴承振动的影响](#)
- [39. 精确控制润滑油的粘度 在线粘度检测仪有助于提高润滑油生产效率](#)
- [40. 发动机润滑油品质的可见-近红外光谱快速检测](#)
- [41. 汽车节油技术](#)
- [42. 内燃机在用润滑油的分析](#)
- [43. 指数平滑法及其应用](#)
- [44. 齿轮减速器润滑油的选择方法](#)
- [45. 内燃机润滑油的分类及检测方法](#)
- [46. 基础油粘度调合计算程序探讨](#)
- [47. 无油润滑压缩机润滑油闪点和粘度下降原因及改进](#)
- [48. 三维配合物Ni₂\(BTEC\)\(H₂O\)₄·2H₂O的合成及其晶体结构](#)
- [49. 润滑油粘度对磨损影响的神经网络预测模型](#)
- [50. 谈谈润滑油粘度及粘度指数](#)