

· 综述 ·

## 茂金属聚 $\alpha$ -烯烃构效关系：从聚合催化剂结构到润滑油基础油物性

秦宇飞<sup>1</sup> 许健<sup>2</sup> 李玉莲<sup>1</sup> 刘琳<sup>1</sup> 刘欣悦<sup>1</sup> 边宇飞<sup>1</sup> 李久盛<sup>2\*</sup> 于佩潜<sup>1</sup>  
丛蓉娟<sup>1</sup> 陈林枫<sup>1</sup> 俞越<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup>国家能源集团北京低碳清洁能源研究院 北京 102211)

(<sup>2</sup>中国科学院上海高等研究院先进润滑材料实验室 上海 201210)

**摘要** 本综述介绍了茂金属催化剂的分子结构对茂金属聚 $\alpha$ -烯烃(mPAO)合成基础油分子结构(立构规整性、区域规整性、分子量等)的调控机制,并归纳了mPAO基础油分子结构与其性能间的内在联系.重点阐述了支链长度、支链数量、分子量及立体化学属性等关键结构参数对mPAO的黏度、黏度指数、倾点、结晶性、剪切稳定性及摩擦性能的影响规律.对mPAO构效关系的理解不仅有助于完善润滑油领域的基础理论体系,更为高性能润滑油产品的设计与开发提供了重要的理论依据和支撑.

**关键词** 茂金属催化剂;聚 $\alpha$ -烯烃合成基础油;构效关系;分子结构

**引用:** 秦宇飞,许健,李玉莲,刘琳,刘欣悦,边宇飞,李久盛,于佩潜,丛蓉娟,陈林枫,俞越.茂金属聚 $\alpha$ -烯烃构效关系:从聚合催化剂结构到润滑油基础油物性.高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.25329.

**Citation:** Qin, Y. F.; Xu, J.; Li, Y. L.; Liu, L.; Liu, X. Y.; Bian, Y. F.; Li, J. S.; Yu, P. Q.; Cong, R. J.; Chen, L. F.; Yu, Y. Structure-property relationships of metallocene polyalphaolefin: from the molecular structure of catalysts to the performance of base oils. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.25329.

饱和高沸点烃类作为润滑油基础油,在润滑材料领域具有重要地位.按照美国石油学会(API)的分类,依据其生产工艺及分子结构特征(图1),烃类基础油可分为4类<sup>[1,2]</sup>.I类基础油是原油馏分经脱蜡、脱沥青工艺处理后的产物;在此基础上,再通过催化氢化可得到II类基础油.I类和II类油中存在大量的长链直链分子结构,具有较高的倾点(pour point,简称PP),不适合在低温条件下使用.III类基础油是高级原油馏分催化加氢裂解生产的半合成油品,含有短支链和环状结构,PP和-40℃下的运动黏度(KV<sub>40</sub>)值也相对较高;IV类基础油是全合成基础油,是指线性 $\alpha$ -烯烃齐聚后加氢的产物,称为聚 $\alpha$ -烯烃(PAO).

此类基础油具有长支链结构,黏温性能、低温流动性优异,在高性能润滑领域展现出显著优势.除此之外,Tang等<sup>[3-5]</sup>另辟蹊径,以乙烯为聚合单体,以 $\alpha$ -二亚胺镍为催化剂,成功制备出液态的超支化聚乙烯合成基础油(ethylene to oil, ETO).由于篇幅和主题限制,本文聚焦于聚 $\alpha$ -烯烃展开论述,其中某些规律可能对于烃类基础油具备普适性.

作为聚合反应体系的核心,催化剂的选择在极大程度上决定了聚合物的各项性能.历经数十年的发展,PAO催化剂已逐步发展形成路易斯酸催化剂、Ziegler-Natta催化剂和茂金属催化剂3大体系.其中,以AlCl<sub>3</sub>、BF<sub>3</sub>为代表的Lewis酸

2026-02-01收稿,2026-3-13录用, 网络出版.

基金项目:国家能源集团科技创新项目(项目号GJNY-24-49).

\*通信联系人, E-mail: lijs@sari.ac.cn; yue.yu.r@ceic.com

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.25329; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7578

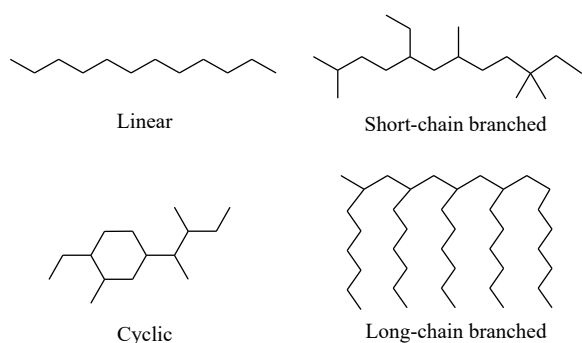


Fig. 1 Main structural types of hydrocarbon oils.

催化剂, 通过阳离子聚合机理催化 $\alpha$ -烯烃聚合, 所得产物通常为中低黏度范围, 同时因为阳离子机理其碳骨架发生大量异构化而使其分子结构变得不规整<sup>[6-8]</sup>; 与用于高聚物制备的Ziegler-Natta催化剂采用三烷基铝不同, 用于基础油用途的PAO齐聚物制备的Ziegler-Natta催化剂往往采用 $\text{Et}_2\text{AlCl}$ 作为助催化剂<sup>[9,10]</sup>; 茂金属催化剂具有单活性中心, 且具备可调节的电子效应与空间效应, 能够对PAO分子的微观结构进行精准调控, 所制备的PAO呈现出分子量分布窄、分子结构

均一性高的特征, 其规整的梳状分子链赋予产品更低的倾点、更高的黏度指数(VI)及优异的抗剪切性能, 在高端润滑领域展现出独特优势<sup>[11-16]</sup>.

近年来, 随着高端装备制造业对高性能润滑材料需求的持续攀升, 学术界与工业界针对茂金属聚 $\alpha$ -烯烃(mPAO)开展了广泛且深入的研究, 目前国内外mPAO主要生产商及相关商业化产品信息详见表1(未包含生产但不对外销售mPAO基础油中间产品的企业). mPAO的分子结构对其理化性能有着决定性的影响, 因此mPAO的构效关系不仅是材料科学基础研究的重要方向, 更为高端润滑产品的开发与应用提供了重要的理论支撑. 围绕该领域近30年的科学研究和技术开发进展, 本文综述了茂金属催化剂对PAO分子结构的调控机制, 以及PAO分子结构特征与其黏温性能、低温流动性、抗剪切性等关键性能指标间的内在联系, 旨在为高性能PAO基础油的定向设计与合成提供系统性理论指导, 助力突破高端润滑材料的技术瓶颈.

Table 1 Major manufacturers and commercial products of mPAO<sup>a</sup>.

Producer	Country/region	Trade name	Viscosity grades (cSt)
ExxonMobil	USA	SpectraSyn Elite	65, 150, 300
ChevronPhillips	USA	Synfluid	65, 100, 150
INOES	Europe	Durasyn	50, 69, 98, 134, 170
Lanxess	Europe	Synton	40, 100
Sinopec Maoming	China	-	20, 40, 50, 65, 100, 150, 300
Apalene Technology	China	Apasyn	2-1000
Lu'an Carbon-One Chemical	China	-	4-10, 40, 100, 150

<sup>a</sup> The information is collected and cross verified from various open sources including official webpages of the producers.

## 1 茂金属催化剂对产物分子结构的影响

最常用于催化 $\alpha$ -烯烃聚合的茂金属是以钛、锆、铪等过渡金属元素为中心原子, 以至少1个环戊二烯基(也称茂)或其衍生物作为配体形成的金属有机化合物. 在茂金属催化剂的结构设计中, 茂环的类型、取代基、桥联基团均构成关键的结构变量. 这些变量直接决定了催化剂的精细结构和电子特性, 包括中心金属原子与茂环的距离、双茂环之间的二面角、金属-碳键的键长、配合物的对称性、金属的亲电性、分子轨道的能量等<sup>[17]</sup>. 这些特性通过调控单体分子与活性中心

的相互作用过程, 进而决定了催化剂的催化活性、立体选择性、区域选择性、链增长动力学等行为, 最终实现对聚合物分子结构的精准控制.

### 1.1 立构规整性

桥联茂金属催化剂因其桥接基团将2个茂环连接使之无法自由旋转而具有立体刚性, 这种结构特性使其在催化 $\alpha$ -烯烃齐聚反应中展现出优异的立体选择性调控能力<sup>[18]</sup>, 主要通过对映位点控制机制精准调控mPAO的分子链构型, 进而合成具有特定立构规整性的产物. 通过碳-13核磁共振波谱(<sup>13</sup>C-NMR)能够有效解析出聚合物链中单体单元的构型分布及链段序列结构等关键信息(表2).

**Table 2** Chemical shifts in  $^{13}\text{C}$ -NMR for different configurations of polyalpha-olefin monomer units<sup>[19]</sup>.

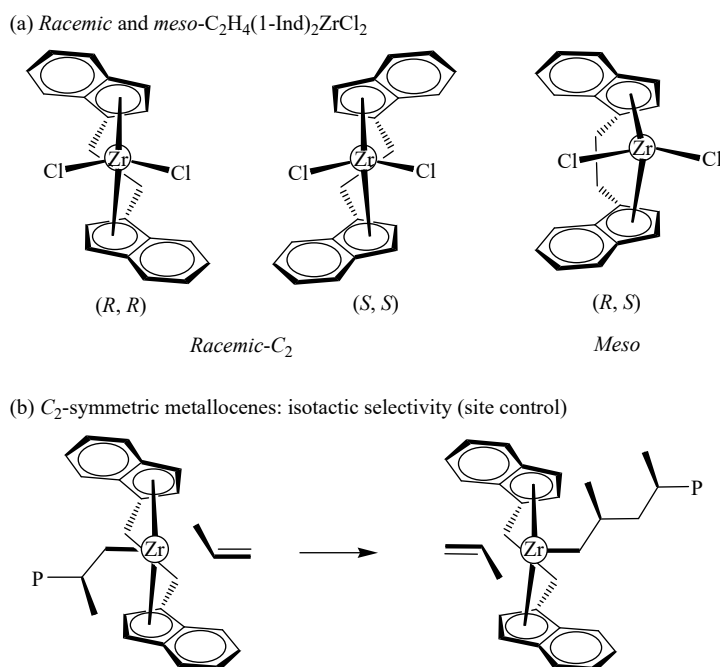
Triad	Pentad	$\delta$	Integral range
mm	mmmm	35.40	35.50–35.35
	mmmr	35.24	35.35–35.09
	rmmr	35.04	35.09–34.96
mr	mmrr	34.86	34.96–34.75
	mmrm/rmrr	34.68	34.75–34.56
	rmmr	34.52	34.56–34.40
rr	rrrr	34.30	34.40–34.29
	rrrm	34.19	34.29–34.08
	mrrm	34.03	34.08–33.71

公开文献中对于丙烯聚合立体化学控制的机理研究较为系统和透彻，而专门针对高碳 $\alpha$ -烯烃聚合过程中的立体化学控制的文献并不多。Henschke 等<sup>[20]</sup>采用  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{1-Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  和  $\text{Et}(\text{1-Ind})_2\text{HfCl}_2/\text{MAO}$  催化从丙烯到 1-二十碳烯的不同碳数的 $\alpha$ -烯烃聚合，结果表明聚合物的熔融温度随着碳数的增大先近似线性下降，随后缓慢上升，其中聚(1-己烯)和聚(1-辛烯)是无定形态。Wahner 等<sup>[21]</sup>则针对间规选择性催化剂  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp-9-Flu})\text{ZrCl}_2$  和等规选择性催化剂  $\text{rac-Et}(\text{1-Ind})_2\text{ZrCl}_2$  在 MAO 存在下对 1-戊烯至 1-十八碳烯的均聚反应展开研究，发现在单体碳数为 5~10 的范围内，所得聚合物的立构规整度无论

是等规度还是间规度都随单体链长的增加呈现线性下降的趋势。Galland 等<sup>[22]</sup>研究了  $\text{rac-Et}(\text{1-Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  和  $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp-9-Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  体系在不同温度下对不同长度的 $\alpha$ -烯烃催化聚合的立体选择性，结果表明在 0~60 °C 范围内，较高的温度有助于得到较高的立体规整度，并且当碳数超过 10 以后，规整度随着碳数增加呈现上下震荡的趋势。根据已有的信息，有理由相信不同碳数的 $\alpha$ -烯烃聚合过程中的立体化学控制遵循相同的原理，只是程度上的差异，因此对于丙烯聚合的立体化学模型应该也能适用于高碳 $\alpha$ -烯烃的聚合过程。下文中关于 $\alpha$ -烯烃聚合过程的立体化学原理很多来自于对丙烯聚合的研究。

### 1.1.1 等规 mPAO

$\text{C}_2$ 对称结构的外消旋(*Racemic*, 简写 *rac*-)茂金属催化剂是典型的具有等规立构选择性的催化剂。如  $\text{rac-Et}(\text{1-Ind})_2\text{ZrCl}_2$  (图 2) 催化 $\alpha$ -烯烃聚合时，催化剂的配体与增长链之间的相互作用迫使增长链的第一个 C—C 键转向远离大位阻取代基(苯环)的反向，单体在与活性中心配位时采取 R 基团远离这个 C—C 键的取向，由于催化剂具有  $\text{C}_2$ 对称性，无论单体在两个活性位点中哪一个配位，单体分子都以同样的前手性面按照同样的区域选择性配位并插入，最终形成等规聚合物。DiMaio 等<sup>[23]</sup>利用  $\text{rac-Et}(\text{1-Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  体系



**Fig. 2** (a) Structures of *rac*- and *meso*- $\text{Et}(\text{1-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ; (b)  $\text{C}_2$ -symmetric metallocenes with isotactic selectivity (site control) (Reprinted with the permission from Ref. [26]; Copyright (2000) American Chemical Society).

在 40 °C 催化 1-癸烯齐聚, 得到等规度为 78.66% 的聚 1-癸烯. Kim 等<sup>[24]</sup>则探究了 *rac*-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-*t*-Bu-1-Cp)<sub>2</sub>Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>/Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] 体系对 1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯等不同碳数  $\alpha$ -烯烃单体的催化行为, 发现所得聚合产物的 [mm] 三元组含量随单体碳链长度的增加而递减, 从 95.8% 降至 85.7%. Tsou 等<sup>[25]</sup>则利用 *rac*-Me<sub>2</sub>Si(THInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 体系催化 1-癸烯齐聚制备出等规度高达 92% 的聚 1-癸烯.

近年来, 高通量实验(HTE)技术在烯烃聚合领域的应用大大加速了催化剂的构效关系研究. 通过该技术, 研究人员得以在较短时间内体系化构建电子效应与空间效应对烯烃聚合催化剂性能的调控模型. Ehm 等<sup>[27-29]</sup>将 HTE 技术与定量构效关系(QSAR)模型相结合, 对 *rac*-Me<sub>2</sub>Si(2-R<sup>1</sup>-4-R<sup>2</sup>-1-Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> 类催化剂(也称 Spaleck 型催化剂)展开深入研究, 设计合成了 38 种不同取代的催化剂(图 3), 并构建完备的结构-性能数据库. 研究表明, 催化剂的立体选择性调控机制主要受空间位阻效应主导: 2 位取代基若指向催化剂活性配位点, 会因空间位阻干扰导致立体选择性显著下降; 而 4 位取代基则呈现相反作用, 能够有效提高立体选择性, 且取代基的空间位阻越大, 立体选择性提升效果越明显. 特别在苯基取代体系中, 苯环上取代基的位置不同也会对催化性能产生显著影响: 对位取代基因空间干扰小, 对立体选择性影响较小; 间位与邻位取代基则可进一步增强立体选择性, 其中邻位大体积取代基的提升效果尤为显著. 此外, 在茚环 5 位引入取代基时, 会与 4-Ph 基团产生空间排斥作用, 促使 4-Ph 基团与茚基平面间的二面角  $\beta$  增大. 这种结构变化使得催化剂活性配位中心“开放”与“封闭”象限的空间位阻差异更为显著, 从而优化了对单体插入的立体选择性控制. 相较而言,

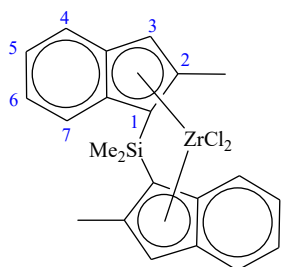


Fig. 3 The skeleton structure of the catalysts<sup>[27]</sup>.

6 位取代基在一般条件下对立体选择性的影响相对有限.

### 1.1.2 间规 mPAO

C<sub>s</sub> 对称结构的催化剂如 Ph<sub>2</sub>C(Cp-9-Flu)ZrCl<sub>2</sub> (图 4) 是典型的具有间规立构选择性的催化剂. 在  $\alpha$ -烯烃聚合过程中, 在 2 个位点上单体需要采取不同的前手性面配位才能够获得同样的最优构型, 因此在“迁移-插入”过程中, 单体交替采取不同的前手性面配位, 导致相邻 2 个单体单元具有相反的立体构型, 从而得到间规聚合物.

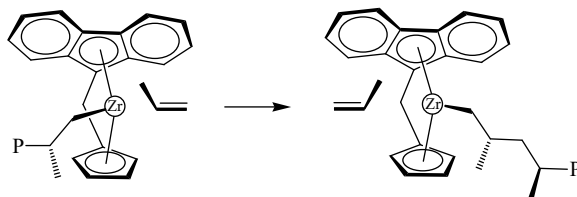


Fig. 4 C<sub>s</sub>-symmetric metallocenes with syndiotactic selectivity (site control) (Reprinted with the permission from Ref. [26]; Copyright (2000) American Chemical Society).

Wu 等<sup>[30]</sup>利用 Ph<sub>2</sub>C(Cp-9-Flu)ZrCl<sub>2</sub> 催化  $\alpha$ -烯烃齐聚得到间规单元组含量较高的 PAO, 通过调控聚合温度和氢气添加量, 可以得到 100 °C 下运动黏度 KV<sub>100</sub>=176~1720 cSt 的产物.

关于催化剂结构对聚丙烯间规选择性的影响, 研究发现<sup>[26]</sup>苄基上引入取代基能够对立体选择性产生略微提升作用. 而对于未取代的 *ansa*-(Cp-9-Flu)ZrCl<sub>2</sub> 催化剂体系, 单个碳桥的间规选择性最佳, 不同桥连基团的间同立构选择性呈现如下递减趋势: Me<sub>2</sub>C > Ph<sub>2</sub>C > PhP > CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> > Ph<sub>2</sub>Si > Me<sub>2</sub>Si.

### 1.1.3 无规 mPAO

通常非桥联催化剂体系难以实现高选择性的立体定向聚合, 其催化  $\alpha$ -烯烃齐聚的产物多呈现无规结构. 这是因为在聚合过程中, 茂环能够相对自由地高速旋转, 使得活性中心周围的空间环境在链段形成过程中就不断变化, 单体在配位时面临多种可能的空间取向, 再加上非桥联催化剂配体的位阻通常较小导致立体定向性较低, 从而导致单体难以在特定立体构型下实现稳定配位与插入反应, 最终导致聚合产物的立体选择性显著降低. Wu 等<sup>[31]</sup>曾报道, 采用 (1-Me-3-*t*-BuCp)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>/Al<sup>i</sup>Oct<sub>3</sub> 体系催化  $\alpha$ -烯烃齐聚, 可得无规的 PAO.

此外，内消旋(*meso*)桥联 $C_2$ 对称的催化剂同样在PAO合成中表现出无规聚合倾向。此类催化剂的内消旋结构特征，导致单体与催化剂活性中心间存在多种配位方式，且不同配位方式的能量差异较小。这就导致单体在插入反应过程中缺乏明显的选择性，聚合过程中单体单元的排列较为随机，最终形成无规PAO产物。DiMaio等<sup>[32]</sup>的研究表明，使用*meso*-SiMe<sub>2</sub>(2-Me-1-Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>作为催化剂时，所得 $\alpha$ -烯烃齐聚产物即为无规结构。Wu等<sup>[33]</sup>利用*meso*-Et(1-Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>催化 $\alpha$ -烯烃齐聚同样也得到无规mPAO。

## 1.2 区域选择性

$\alpha$ -烯烃聚合的区域选择性包括1,2-插入和2,1-插入2种方式(图5)。分子链中的区域选择性可以通过<sup>13</sup>C-NMR进行表征，而分子链末端因为插入方式的差异继而发生链转移而产生的不同结构的不饱和端基可以通过氢-1核磁共振波谱(<sup>1</sup>H-NMR)进行精确表征(表3)<sup>[34]</sup>。乙烯基(vinyl)端基的形成源于 $\alpha$ -烯烃单体经1,2-插入后发生的 $\beta$ -烷基消除反应；伸乙烯基(1,2-二取代，vinylene)的形成源于单体2,1-插入后向单体的 $\beta$ -H转移反应或 $\beta$ -H消除反应，且末端双键多呈顺式构型<sup>[26]</sup>；三取代乙烯基(trisubstituted olefin)端基则是聚合过程中通过金属烯丙基中间体发生异构化的产物<sup>[35]</sup>；亚乙烯基(1,1'-二取代，vinylidene)端基则由单体1,2-插入后的 $\beta$ -H消除反应产生(图6)。对于很多茂金属催化剂而言， $\alpha$ -烯烃单体插入茂金属催化剂M-C键的方式以1,2-插入为

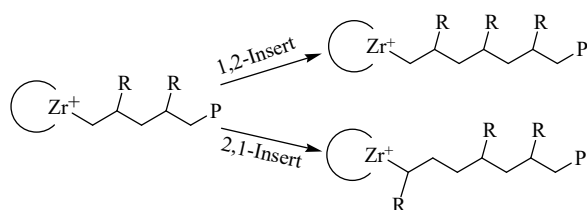


Fig. 5 Regioselectivity in  $\alpha$ -olefin polymerization.

Table 3 Chemical Shifts in <sup>1</sup>H-NMR for different end group structures of polyalpha-olefins<sup>[34]</sup>.

Chain ends types	$\delta$	Number of protons
Vinyl	5.7-5.9	1
	4.8-5.3	2
Vinylene	5.3-5.6	2
Trisubstituted Olefin	4.8-5.3	1
Vinylidene	4.6-4.8	2

主。值得注意的是，2,1-插入后形成的物种发生链增长的活性常常显著降低，被称为“休眠物种”<sup>[36,37]</sup>，氢气可以促进该物种发生氢解反应生成金属氢化物和饱和端基，从而重新开始链增长反应，从宏观上提高聚合速率(图6(b))。

Wahner等<sup>[38]</sup>发现(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub>/MAO体系和(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO体系催化1-戊烯低聚，产物几乎全部为亚乙烯基端基，而使用*rac*-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(THInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>、Me<sub>2</sub>Si(THInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>催化1-戊烯低聚则会产生内双键RCH=CHR'，即伸乙烯基。

Chen等<sup>[39,40]</sup>研究发现(CpMe<sub>4</sub>)(1-Me-1,5,6,7-TH-*s*-Ind)HfMe<sub>2</sub>、(CpMe<sub>4</sub>)(1-*t*-Bu-1,5,6,7-TH-*s*-Ind)HfMe<sub>2</sub>这类非桥联双茂催化剂催化 $\alpha$ -烯烃低聚时，二聚体选择性可达90%，且二聚体中亚乙烯基含量高达95%，表明此类催化剂具有高区域选择性。

Crowther等<sup>[41]</sup>则针对不同茂锆催化剂催化1-癸烯聚合所得PAO的端基结构展开系统研究，揭示了催化剂结构与区域选择性之间的内在关联。研究发现一些非桥联双茂催化剂展现出较高的区域选择性，(CpMe<sub>4</sub>)(*n*-PrCp)ZrMe<sub>2</sub>催化所得mPAO中仅含有4.6%~5.4%的伸乙烯基，(CpBz)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>催化所得mPAO也仅含4.3%~6.8%的伸乙烯基。相比之下，一些 $C_2$ 对称桥联茂催化剂在区域选择性方面表现较差，例如*rac*-Me<sub>2</sub>Si(THInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>催化得到的mPAO含有12%~25%的伸乙烯基，Me<sub>2</sub>Si(CpMe<sub>4</sub>)(Cp)ZrMe<sub>2</sub>催化得到的mPAO含有12%~15%的伸乙烯基。此外，Crowther等<sup>[41]</sup>还考察了 $C_2$ 对称桥联茂催化剂中取代基对区域选择性的调控作用，发现2位、3位引入取代基可有效增强区域选择性。以Me<sub>2</sub>Si(Me<sub>4</sub>Cp)(3-PrInd)HfMe<sub>2</sub>和Me<sub>2</sub>Si(Me<sub>4</sub>Cp)(3-Pr-2-Me-Ind)HfMe<sub>2</sub>为例，前者催化产物不含伸乙烯基，仅含亚乙烯基端基和三取代烯烃端基，1,2-插入区域选择性极高；后者催化产物中伸乙烯基含量低于1.9%。

Resconi等<sup>[26]</sup>针对 $C_2$ 对称桥联双茚基茂锆催化剂的结构对聚丙烯区域选择性的影响进行了系统性阐述，认为2位、3位取代基能够提高区域选择性是源于配体上的取代基与2,1-插入几何构型中的单体的取代基存在相互排斥作用(图7)，而4,7-二甲基取代会降低区域选择性，这一现象可归因于在1,2-插入的几何构型中，配体4位甲基与丙烯甲基的距离仅为0.35 nm(图8)，导致非

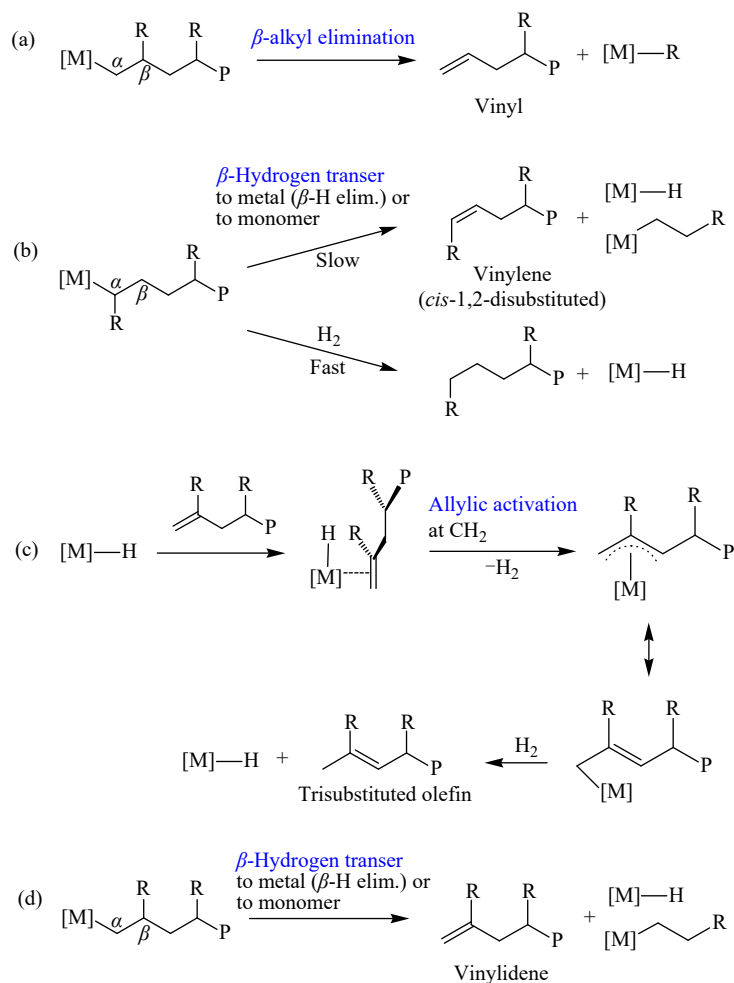


Fig. 6 The formation pathways of different end groups in polyalpha-olefins.

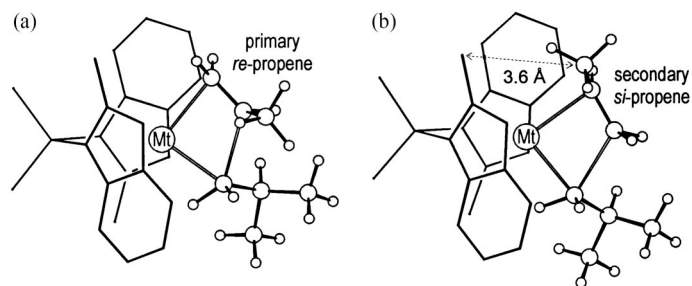


Fig. 7 Pseudotransition states of different monomer orientations in a primary polypropene growing chain ( $C_2$ -symmetric *rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-1-Ind})_2$  ligand) (Reprinted with the permission from Ref. [26]; Copyright (2000) American Chemical Society).

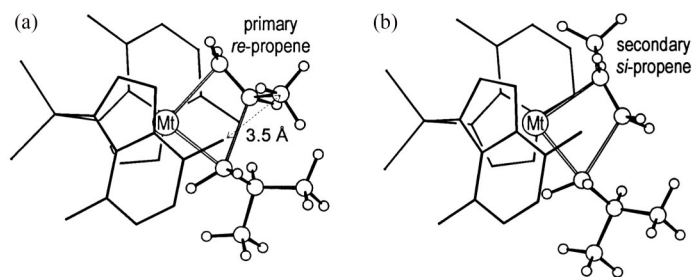


Fig. 8 Pseudotransition states of different monomer orientations in a primary polypropene growing chain ( $C_2$ -symmetric *rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(4,7\text{-Me}_2\text{-1-Ind})_2$  ligand) (Reprinted with the permission from Ref. [26]; Copyright (2000) American Chemical Society).

键合能差对区域选择性的贡献( $\Delta E_{\text{regio}}$ )降低<sup>[42,43]</sup>.

Ehm等<sup>[27-29]</sup>则借助高通量实验(HTE)技术与定量构效关系(QSAR)模型,进一步深化了这类 $C_2$ 对称桥联双茛基茂锆催化剂结构对聚丙烯区域选择性的调控机制.研究发现,2位引入较大体积取代基(如乙基、异丙基)可通过增强空间位阻效应,有效提升区域选择性;4位取代基能够优化催化剂活性配位中心“开放”与“封闭”象限的空间位阻分布,进而提高单体插入时的区域选择性.值得注意的是,5位和6位供电子取代基大多不利于区域选择性的提高,其中6位取代基虽远离催化剂活性配位点,对催化剂的区域选择性影响较小,但该位置上不同的供电子取代基对区域选择性的影响缺乏规律性,例如,6-Me与6-Bu具有相反的效果,这表明即使在远端位置,空间效应与电子效应仍存在微妙的协同作用机制.此外,7-OMe取代基的引入会导致区域选择性下降,进一步印证了催化剂结构与选择性之间的复杂关联.

### 1.3 分子量

mPAO的分子量是其关键的结构参数之一,取决于 $\alpha$ -烯烃聚合过程中链增长反应与链终止反应的速率之比.Nifant'ev等<sup>[1]</sup>围绕茂锆催化剂的结构对聚合产物分子量的影响机制展开系统性研究,通过对比不同结构茂锆催化剂(图9)催化1-己烯的聚合行为,发现双环戊二烯基配合物因空间位阻相对较小,使得 $\alpha$ -烯烃的配位插入和 $\beta$ -H消除反应都能够快速进行,最终产物以 $\alpha$ -烯烃二聚体为主,分子量普遍较低且随催化剂结构呈现 $8 > 2 > 7 > 4 > 5 > 3 > 1 > 6$ 的递减趋势(表4).这一结果表明,适度增大茂环取代基的空间位阻可以在一定程度上提升产物分子量;然而,若位阻过大,则会显著降低催化剂的聚合活性.相比之下,桥联双茂结构的催化剂凭借其固有的立体刚性骨架与精确可调的配位空间,能够有效抑制 $\beta$ -H消除反应的发生,稳定地进行链增长反应,从而得到分子量较高的mPAO,且在茂环上引入杂原子,能进一步提高分子量(图10)<sup>[44-47]</sup>.

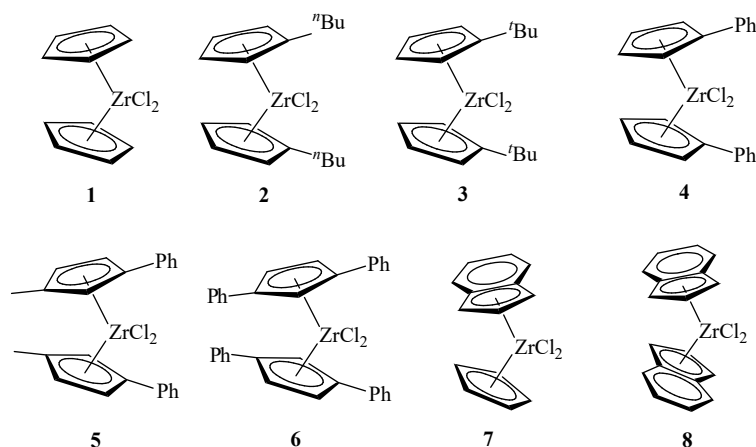


Fig. 9 Structures of non-bridged zirconocene catalysts<sup>[1]</sup>.

Table 4 Zirconocene-catalyzed oligomerization of 1-hexene at  $Al_{\text{MMAO-12}}/Zr=10$ . Reaction time: 4 h, 60 °C, bulk<sup>[1]</sup>.

Cat.	Conv.	GC data, mass fraction of oligomers in the reaction mixture after 4 h, for $P_n$ :				Mass fraction of components, approximated for 100% conversion			
		2	3	4	5	Dimer	$P_n$ 3-5 oligomers	2-Alkenes/alkanes	Residue
1	97	79.7	10.1	1.5	0.3	81.8	12.2	3.4/About 2	About 1
2	85	29.8	12.7	9.3	8.3	35.1	35.7	7.2/About 2	About 20
3	16	6.4	2.4	1.4	1.0	10.0	30.1	8.8/About 2	About 19
4	92	32.4	16.0	8.1	4.2	35.2	30.8	1.2/About 2	About 31
5	72	5.4	7.1	7.7	9.8	7.5	34.2	1.4/About 2	About 55
6	<2	-	-	-	-	-	-	-	-
7	95	21.3	13.7	9.2	7.8	22.4	32.3	4.6/About 2	About 39
8									

Polymer (atactic);  $M_n=2140$  Da,  $D=1.82$

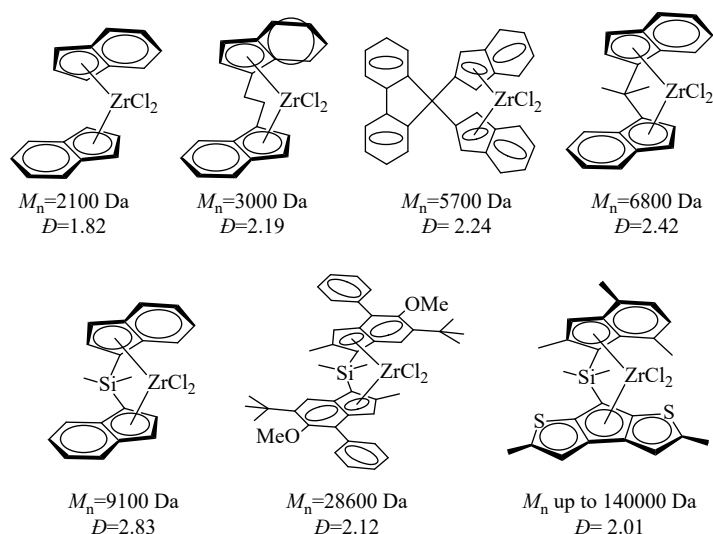


Fig. 10 1-Hexene conversions and molecular weights of polymers obtained using different zirconocene catalysts<sup>[45]</sup>.

Ehm等<sup>[27,28,48]</sup>也系统探究了桥联双茈基茂锆催化剂结构对聚丙烯分子量的调控机制. 研究表明, 2-Me取代基对提升聚丙烯分子量的效果尤为突出, 这主要得益于其对链转移过程的影响. 在中等温度下,  $\beta$ -H转移至单体的反应是链转移的主要路径, 而2-Me取代基的存在会使该反应形成的六中心过渡态因空间位阻效应而变得不稳定, 从而有效抑制链转移, 促使分子量显著提高. 不过, 若将2位取代基替换为体积较大的烷基, 反而会削弱这种抑制作用, 影响分子量提升效果. 值得注意的是, 3位取代的催化剂在聚合过程中往往主要生成寡聚物, 难以实现高分子量聚丙烯的合成. 进一步研究发现, 4位取代基能够优化催化剂活性配位中心“开放”与“封闭”象限的空间位阻分布, 从而显著提升聚合物的分子量. 此外, 5和6位取代基的引入同样对提高聚丙烯摩尔质量具有积极作用, 尤其是6位取代基, 其空间位阻越大, 对分子量的提高效果越明显.

## 2 mPAO分子结构与性能的关系

在现代工业应用中, 润滑油需要发挥润滑、密封、冷却及清洁等多重功能, 而优异的流动性则是实现这些功能的核心基础. 作为衡量润滑油流动性能的关键指标, 黏度直接决定了其在润滑系统中的传输效率与工作稳定性; 黏度指数(VI)则量化了润滑油的黏温性能, 反映其黏度随温度变化的敏感程度; 倾点(PP)指润滑油保持流

动性的最低温度, 是表征润滑油低温流动性的重要指标. PAO的分子结构对其以上物性有着决定性的作用; 通过对其分子结构进行精确的定量表征, 可以建立起从分子结构到物性的跨尺度关系, 这种关系既可以是基于实验现象总结的经验性关联, 也可以是基于分子运动和相互作用原理的完备的理论性关联: (1) 对于前者, 借助分析表征技术如紫外吸收光谱、红外吸收光谱、质谱及核磁共振波谱等, 对润滑油基础油的微观结构特征参数进行分析, 得到相对分子质量( $M_n$ ), 支链数( $n$ ), 支链长度( $N_{sc}$ )等关键的结构参数, 从而建立分子结构参数与宏观性能的对对应关系; (2) 对于后者, 依托分子模拟的手段, 对模型化合物进行计算分析, 构建分子结构与性能间的理论预测模型; 分子模拟方法以量子化学和分子动力学为两大支柱, 前者基于量子理论可对单个或少量分子的特性与反应进行高精度的静态分析而后者则基于经典力学通过定义简单的势函数描述原子间的相互作用, 实现对大量分子动态行为的模拟, 进而对密度、溶解度、黏度及表面张力等宏观性质进行预测, 为润滑油分子设计提供理论指导<sup>[49-53]</sup>.

### 2.1 黏度

黏度作为润滑油的关键流变学参数, 其对于摩擦副表面油膜厚度的形成与维持机制具有决定性作用. 随着现代机械系统对燃油经济性与运行效率的要求日益提升, 润滑油黏度特性的优化设计成为该领域的研究重点. 在高温工作环境中,

润滑油需保持足够高的黏度以保持油膜的厚度，从而有效隔离摩擦副表面<sup>[54,55]</sup>；而在低温条件下，其黏度也不能过高，以降低启动时的黏滞阻力，保障系统的冷启动性能<sup>[56]</sup>。从分子本质来看，黏度反映了基础油内部分子相对运动时所受摩擦阻力的大小。润滑油的分子结构特征直接决定了其黏度特性。

Jabbarzadeh 等<sup>[57]</sup>通过分子动力学模拟研究了线性、星形、H形和梳形 C<sub>100</sub>H<sub>202</sub> 聚合物熔体的流变性能，发现在分子量不变的条件下有分支结构(如星形、H形、梳形)的聚合物在高剪切速率下的剪切黏度明显高于线性聚合物。例如，梳形分子(支化度=4)的黏度是线性分子的2倍，且

黏度随支化度增加而增大，同样地星型分子的黏度也随臂数的增加而增大。随着支化度的增加，聚合物的剪切变稀效应也有所减弱。

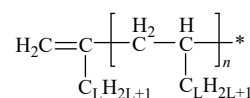
Kobayashi 等<sup>[58]</sup>研究发现费托合成润滑油基础油的黏度特性与其分子的平均碳数(ACN)以及平均支化数(ABN)之间存在幂律关系(表5)，黏度随平均碳数和平均支化数的增加而增加，40 °C 时的运动黏度  $KV_{40}(\text{cSt}) = (\text{ACN})^{3.5} \times (\text{ABN})^{0.9}$ ，100 °C 时的运动黏度  $KV_{100}(\text{cSt}) = (\text{ACN})^{3.0} \times (\text{ABN})^{0.5}$ ，其中，平均碳数  $\text{ACN} = (\text{平均分子量} - 2)/14$ ，平均支化数  $\text{ABN} = \text{CAN} \times \text{甲基碳比率} - 2$ 。

**Table 5** The relationship between the kinematic viscosity of PAO and its molecular structural parameters.

Structural Parameters	Quantitative Relationship	References
ACN, ABN	$KV_{40}(\text{cSt}) = (\text{ACN})^{3.5} \times (\text{ABN})^{0.9}$ $KV_{100}(\text{cSt}) = (\text{ACN})^{3.0} \times (\text{ABN})^{0.5}$	[58]
$M_w$	Poly(1-hexene), $M_w(\text{Da}) = 410.31 \times KV_{100}(\text{cSt})^{0.477}$ Poly(1-decene), $M_w(\text{Da}) = 410.31 \times KV_{100}(\text{cSt})^{0.60434}$	[30]
$M_n$	$KV_{40}(\text{cSt}) = 1.09 \times 10^{-6} M_n(\text{Da})^{2.7}$ $KV_{100}(\text{cSt}) = 6.4 \times 10^{-5} M_n(\text{Da})^{1.81}$	[59]

Wu 等<sup>[30]</sup>利用  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp-9-Flu})\text{ZrCl}_2$  催化不同  $\alpha$ -烯烃单体齐聚得到 mPAO，发现 mPAO 的分子量与其黏度之间存在良好的相关性，聚 1-己烯的重均分子量  $M_w(\text{Da}) = 410.31 \times KV_{100}(\text{cSt})^{0.477}$ ，聚 1-癸烯的重均分子量  $M_w(\text{Da}) = 410.31 \times KV_{100}(\text{cSt})^{0.60434}$ 。当使用其他  $\alpha$ -烯烃作为原料时， $M_w$  与  $KV_{100}$  的对应关系可能会略有变化，但类似的关系仍预计成立。

Xue 等<sup>[59]</sup>以不同链长的  $\alpha$ -烯烃为单体，采用  $\text{tBuNC}(\text{Me})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  体系制备低黏度 mPAO 润滑基础油，研究了 mPAO 的相对分子量( $M_n$ )、支链长度( $L$ )和支链数量( $n$ )这3个关键结构参数(图11)与黏度之间的关系，发现在一定的  $M_n$  范围内，当  $L$  (或  $n$ ) 不变时，随着  $M_n$  的增加，运动黏度(KV)与  $M_n$  呈幂函数增长趋势，且  $KV_{40}$  的增长速率大于  $KV_{100}$ ，具体关系如下： $KV_{40}(\text{cSt}) = 1.09 \times 10^{-6} M_n(\text{Da})^{2.7}$ ， $KV_{100}(\text{cSt}) = 6.4 \times 10^{-5} M_n(\text{Da})^{1.81}$ 。当 mPAO 的支链数量保持恒定时，即在分子结构相似的情况下，其黏度随支链长度的增加呈递增趋势；而当 mPAO 的支链长度一定时，其黏度则随支链数量的增多而升高。



**Fig. 11** Molecular structure diagram of the mPAO<sup>[59]</sup>.

López-Barrón 等<sup>[60]</sup>采用无规聚丙烯大分子单体合成了一系列支链长度不同的分子刷聚合物，并研究了其微观结构与黏弹性行为的关系。该系列分子刷聚合物的支链分子量远低于 aPP 的临界缠结分子量，属于非缠结体系。结合流变学、小角 X 射线及中子散射等表征技术，论证了随着支链长度的增加，分子刷聚合物的主链间距( $d_1$ )增大，自由体积( $f_g$ )也相应增大，使得分子间的活动空间变大，相互作用减弱，摩擦系数随之减小，最终导致黏度降低，玻璃化转变温度也降低。进一步研究结果显示<sup>[61]</sup>，当  $d_1 > 1.4 \text{ nm}$  时，分子间摩擦系数( $\zeta_{\text{app}}$ )趋于稳定，此时摩擦主要来自支链的相互作用，与主链间距无关。

## 2.2 黏温性能

黏温性能是润滑油的重要性能指标之一，可以由黏度指数(VI)来衡量，VI 值越高，表明润滑油的黏度随温度变化的幅度越小，即黏温性能越

优异, 这一性能同样与润滑油的分子结构有着密切联系<sup>[62]</sup>.

Kioupis 等<sup>[49,63]</sup>通过分子动力学模拟对三种不同结构的 PAO 同分异构体(星形、高度支化、线性)(图 12)的流变性能展开研究. 结果表明, 降低分子结构中的支化程度能够减弱 PAO 黏度对温度的依赖性, 即黏度指数更高. 其中, 星形分子因长支链的间距较大而兼具高 VI 值和低倾点的特性, 性能表现最优; 而线性分子虽具有较高的 VI 值但其倾点也较高, 低温性能较差, 因此不适合作为润滑油使用.

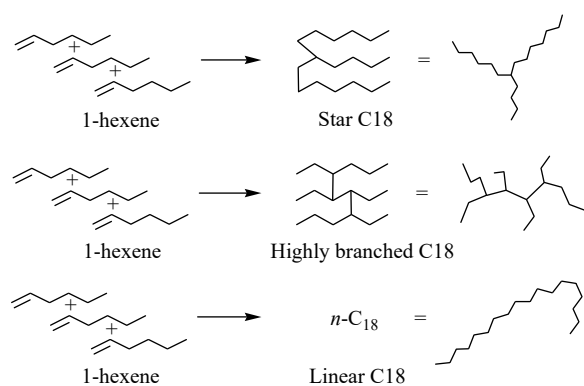


Fig. 12 Simulation of three different molecular structures (Reprinted with the permission from Ref. [49]; Copyright (1999) American Chemical Society).

Brennan 等<sup>[64]</sup>通过对碳数为 6~14 的  $\alpha$ -烯烃的三聚体展开对比研究, 发现当聚合度一致时, PAO 的黏度指数会随着支链长度的增加或分子量的上升而增大; 相同分子量的 1-癸烯三聚体、1-己烯五聚体以及丙烯十聚体, 黏度指数随着聚合度的增加而减小, 也说明了较长的支链导致了较高的黏度指数.

Xue 等<sup>[59]</sup>对不同碳数、不同聚合度的 mPAO 级分的混合物体系进行了研究, 同样证实了黏度指数随支链长度的增长而提高; 同时还发现邻近碳数的单体制备所得的级分混合物的黏度指数随分子量的增加而提高. 不过有意思的是, 文章发现 1-十二烯的二聚体/三聚体混合物的黏度指数随分子量的提高而下降, 这是因为随着三聚体含量的提高, 具有较高黏度指数的二聚体含量下降, 导致了总体黏度指数下降. 通常具有较高黏度指数的理想基础油分子, 需要在较宽的温度范围内具备良好的形变能力, 以此来抵消温度变化对摩擦阻力产生的影响. 当异构程度增加时, 分

子结构发生变化, 形变能力变差, 导致其在温度变化时分子间摩擦阻力受温度影响更大, 即表现出黏度指数降低<sup>[65]</sup>.

López-Barrón 等<sup>[61]</sup>研究了一系列 PAO 分子瓶刷聚合物的支链长度( $N_{sc}$ )对其流动活化能( $E_a^0$ )的影响, 发现二者符合如下幂律关系:  $E_a^0 \sim N_{sc}^{-0.34}$ , 随着支链长度增加, 流动活化能降低, 这意味着 PAO 的黏度随温度变化的幅度减小, 即 VI 值增大.

Panwar 等<sup>[66]</sup>通过分子动力学模拟、实验测量以及经验建模, 深入研究了 PAO 分子结构对润滑基础油关键性能指标的影响, 发现 VI 值与聚合物的回转半径( $R_g$ )和主链分子量百分比( $M_{wp}$ )相关, 聚合物  $R_g$  越大、 $M_{wp}$  越小, 则其 VI 值越高. López-Barrón 等<sup>[67]</sup>则通过小角中子散射、三检测器尺寸排阻色谱和分子动力学模拟等手段对 PAO 的分子结构进行研究, 提出了通过 PAO 的主链聚合度( $N_{bb}$ )和支链长度( $N_{sc}$ )预测其回转半径的经验公式:  $R_g^2 = 0.054N_{bb} + 4.18 \times 10^{-6}N_{bb}^2 - 13.9N_{sc} + 0.018N_{bb}N_{sc}$ .

Dong 等<sup>[68]</sup>通过对比研究 1-己烯、1-辛烯、1-癸烯二聚体的二聚体与四聚体(图 13), 结果表明在主链长度、支链数量和支链长度都相同的条件下, 主链中季碳原子的存在会降低 PAO 的黏度指数并提高其倾点.

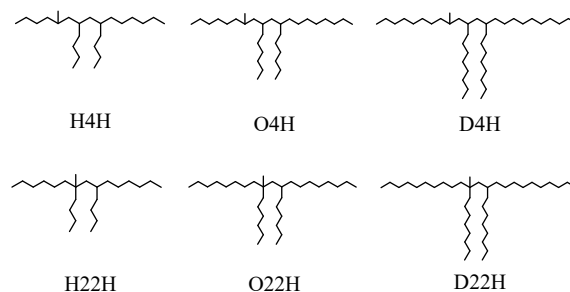


Fig. 13 Molecular structure diagram of the tetramers of 1-hexene, 1-octene and 1-decene, and the dimers of dimers (Reprinted with the permission from Ref. [68]; Copyright (2019) American Chemical Society).

### 2.3 低温性能

润滑油的低温流动性是衡量其在寒冷条件下使用性能的关键指标, 直接影响机械启动时的磨损控制、能耗水平以及设备的使用寿命, 通常由倾点和低温动力黏度等参数进行表征<sup>[33]</sup>.

关于倾点的现象, Wu 等<sup>[30]</sup>选用  $Ph_2C(Cp-9-$

Flu)ZrCl<sub>2</sub>为催化剂,催化多种不同的 $\alpha$ -烯烃单体进行齐聚反应,并对所得mPAO的物理性质进行了系统测定,建立了倾点(PP)与100 °C时运动黏度(KV<sub>100</sub>)之间的定量关系模型,具体表达式为:  $PP(°C) = 0.0285KV_{100}(cSt) - 47.5$ . 这为通过控制mPAO的运动黏度来预测其倾点提供了重要的数据基础. Xue等<sup>[59]</sup>研究了mPAO的支链长度、聚合度与其倾点的关系,发现:(1)倾点随支链增长而升高;(2)当支链长度一定时,随着聚合度增加,mPAO的倾点先降低后升高,三聚体时倾点最低. Dong等<sup>[68]</sup>对碳数为6~10的 $\alpha$ -烯烃的四聚体开展了相关研究,结果同样表明倾点随着支链长度的增加而升高,并且分子中的四级碳会提高倾点.

对于润滑油基础油来说,有几种变化都可能导致流动性的突变:结晶、玻璃化转变和黏弹转变.

在风电齿轮油、冷冻机油等需适应宽温域工况或低温工作环境的应用场景中,结晶倾向明显的PAO润滑基础油易在低温条件下析出蜡晶,引发泵送阻力增大或润滑油膜失效等问题,导致其使用性能受到严重影响<sup>[23,33]</sup>. 因此,针对PAO润滑基础油结晶特性的研究,有助于进一步提高其在极端温度环境下的适用性.

虽然在通常条件下观测不到C6~C8单体的PAO的结晶,但是规整的C6和C7单体的PAO长期保持在低温下仍然可以形成结晶<sup>[69]</sup>; C9单体的PAO与C7类似,长期保持在低温下仍然可以形成结晶; C10~C20单体的PAO可以在室温甚至更高的温度下形成结晶,随着支链长度的增加,熔融温度升高<sup>[20,70]</sup>. López-Barrón等<sup>[71-73]</sup>通过示差扫描量热法(DSC)、小角/广角X射线散射(SAXS/WAXS)、原子力显微镜(AFM)等多种表征手段结合分子动力学模拟深入研究了PAO的结晶行为,发现该类聚合物的结晶过程遵循一维棒状晶核生长模式,且仅依赖支链实现结晶——这一机制与线性聚烯烃结晶中典型的二维链折叠过程存在本质区别. 值得注意的是,PAO分子的立构规整性决定其结晶类型:等规PAO结晶时支链由线圈伸展为全反式构象,形成正交烷烃晶体,结晶速度快、晶粒细小且分散均匀,呈半透明状,但结晶度较低、弹性模量较低;无规PAO则形成向列型旋转烷烃晶体,分子堆积为六方晶

格原纤维束,进而组装成“麦穗状”结构,透明性显著下降,但因结晶度较高且支链“麦穗状”组装紧密而具有较高的弹性模量;间规PAO同样形成向列型旋转烷烃晶体,但在更大尺度上呈现双连续微观结构,其熔点与结晶度随支链长度增加呈单调上升趋势,不遵循正构烷烃中的奇偶效应<sup>[74,75]</sup>,其弹性模量高于等规PAO,与无规PAO相当.

虽然PAO的玻璃化转变温度通常低于倾点,但是在极低温下的服役行为仍然可能受玻璃化转变的制约. López-Barrón等<sup>[61]</sup>对PAO分子瓶刷聚合物的玻璃化转变温度( $T_g$ )与其支链长度的关联性展开了系统研究,结果显示 $T_g$ 随PAO分子支链长度的增加而下降. 通过热分析、流变学等多种表征手段对其内在作用机制进行深入解析后发现:随着PAO分子支链长度的增加,主链间距逐渐增大,这一结构变化导致分子间相互作用力减弱,自由体积随之增加,从而为链段运动提供了更多空间.

Conrad等<sup>[76]</sup>针对1种矿物油及5种合成润滑油的低温流变特性与热分析特性展开研究. 结果表明,矿物油的结晶温度与其倾点一致,冷却过程中形成的石蜡晶体网络直接导致流体停止流动,这与倾点测试方法的设计原理相符. 而对于非结晶性合成油(如PAO8等),其倾点测试的重复性为 $\pm 6$  K,且倾点基本对应黏度达1000 Pa·s时的温度,该温度的误差仅在1 K以内. 这一结果表明了:虽然倾点是一个唯象的指标,但是具有通过流变学的理论工具建立起PAO基础油倾点的定量预测模型的可行性.

## 2.4 其他性能

润滑油的氧化稳定性,特指其在氧气、高温等工况下,抵抗氧化降解、维持化学结构及使用性能稳定的能力,是决定PAO润滑油使用寿命及应用场景的关键性能指标,与其分子结构密切相关. 不同类型碳的氧化分解难易程度排序:叔碳 > 仲碳 > 伯碳,即叔碳最易被氧自由基攻击引发反应. 这意味着PAO分子链中支化位置的叔碳相对更易发生断裂并生成自由基<sup>[77]</sup>,进而启动氧化链式反应,导致其氧化稳定性变差;而线性结构的直链分子因不含叔碳,通常展现出更优异的抗氧化能力<sup>[52]</sup>. 此外,直接催化 $\alpha$ -烯烃聚合制备的PAO分子链中常含有不饱和双键,氧化稳

定性较差,尤其是与过氧化物或自由基等反应性更高的端双键如亚乙烯基端基<sup>[30]</sup>,因此需要进一步加氢、添加抗氧化剂等手段提高其氧化稳定性.

润滑油的剪切稳定性是指其在机械运转产生的剪切力(如发动机活塞往复运动、齿轮啮合等)作用下,维持自身黏度和润滑性能稳定的能力.在实际使用过程中,传统润滑油持续承受剪切力,导致分子链发生断裂,润滑油黏度不可逆下降,最终影响润滑效果与设备运行效率<sup>[12,30]</sup>.为解决这一问题,需要使用具有高剪切稳定性的润滑油.此类润滑油能在不增加齿轮油基础黏度的前提下,有效抵抗剪切力破坏,从而减少设备运转阻力,提高机械运行效率. *Bae*等<sup>[78]</sup>提到,当PAO的单体碳原子数少于6时,其黏度性能会急剧下降;而碳原子数超过20时,PAO的支链间相互作用增强,在剪切力作用下分子链易断裂,导致剪切稳定性降低,同时过长的支链还易引发结晶问题,影响油品流动性.此外, *Hagemeister*等<sup>[79]</sup>的研究表明,PAO的分子量分布同样对其剪切稳定性具有重要影响,分子量分布窄的PAO因其分子链长度均一性高,抵抗剪切破坏的能力更强;相比之下,分子量分布宽的PAO则含有较多高分子量组分,在高应力区域更易发生分解,不仅导致其剪切稳定性下降,还会使基础油的倾点升高、加速劣化.值得注意的是,PAO的分子量分布还会对基础油的低温性能与热稳定性产生明显影响,具体表现为分子量分布系数增大时,基础油中低分子量组分占比过高则会导致其开口闪点降低<sup>[80]</sup>.润滑油的摩擦性能是指其在摩擦副表面形成有效润滑膜,进而降低摩擦系数、减少磨损及能量损耗的能力<sup>[81-83]</sup>.这一性能是评估润滑油润滑效果的核心指标之一,与润滑油的化学组成、物理状态以及实际工况条件紧密相关<sup>[84,85]</sup>. *Wang*等<sup>[86]</sup>通过分子动力学模拟,系统探究了PAO分子结构对其润滑性能的影响.研究发现,PAO分子的支链长度对其润滑特性具有显著影响:较长支链的PAO分子因柔性良好,在剪切力作用下更易沿剪切方向取向,进而降低剪切应力,展现出优异的减摩性能;相比之下,较短支链PAO分子的压缩体积百分比( $\Delta V$ )较小,分子结构呈现更高的刚性,能够形成较厚的油膜,因而具备更强的承载能力<sup>[87]</sup>.从分子构型来看,

PAO的立构规整性同样会影响其摩擦性能.研究数据显示<sup>[86,88]</sup>,间规PAO的剪切应力范围为23.08~27.53 MPa,显著低于等规PAO的剪切应力(34.54~39.55 MPa),表明间规PAO的摩擦系数更低,减摩效果更优.此外, *Wu*等<sup>[30]</sup>也对间规PAO的性能展开研究,结果表明间规PAO的第一法向应力差数值更大,具有优异的黏弹性特性.这一特性有助于在润滑过程中形成更厚且更稳定的润滑油膜,从而提供更好的抗磨损保护效果.从应用角度考虑,高黏弹性的间规PAO作为基础油,可调配出黏度跨度更宽的多级发动机油,即使在燃油高度稀释的严苛工况下,该类油品仍能保持出色的抗磨损性能,有效保障发动机的长久稳定运行.关于PAO的立构规整性对其性能其他方面的影响仍有待进一步深入研究.

### 3 总结

在mPAO技术的发展过程中,开发具有更高活性、更高选择性和更低成本的茂金属催化剂体系,是提升其产品竞争力的重要途径.从分子设计的角度而言,通过催化剂可选择性地制备具有更高性能的规整聚合物结构,或者制备高乙烯基含量的聚合物用于实现功能化(如赋予抗磨、抗氧化及分散等性能).此外,针对风电、航空航天等对润滑油性能要求严苛的领域,尤其在换油周期延长乃至免换油的发展趋势下,产品的均一性和窄分布显得尤为重要,这对聚合工艺的设计和控制提出了更高要求<sup>[18,89-91]</sup>.

本文系统综述了茂金属催化剂的结构对于mPAO分子结构的调控机制,以及mPAO的分子结构对其基础物理性质的影响.重点围绕以下2方面展开:(1)催化剂的立体对称性、取代基等对PAO分子的规整度、分子量的影响规律;(2)PAO的碳架结构对基础油的流动性、温度敏感性、成膜性等物性的影响规律.较为全面地总结了近几十年来茂金属催化剂制备PAO及其结构性能研究的相关文献,构建起了较为系统的催化剂结构—mPAO分子链结构—基础油应用性能的构效关系知识体系,对推动国内润滑油领域的基础理论、加速高性能润滑油产品开发具有重要的学术研究价值与现实意义.



**作者简介：**李久盛，男，1974年生，研究员/博导，享受国务院政府特殊津贴专家。2002年毕业于上海交通大学，获材料学博士学位。2002年~2012年于中国石油兰州润滑油研发中心工作，2012年加入中国科学院上海高等研究院，主持建设“先进润滑材料实验室”，现任党委委员/院务委员、学术委员会副主任兼绿色化学工程技术中心主任。主要从事高端润滑材料如合成基础油、添加剂及配方的研究，承担科技部、JKW、中科院战略先导和企业重大课题等30多项，发表SCI论文100多篇，申请专利60余项，授权30项。先后获得江西省自然科学奖、河南省科技进步奖和山西省专利奖等，入选中科院优秀共产党员、上海市东方英才领军和浦东明珠计划领军等。担任《摩擦学学报》、《Lubricants》期刊编委，中国表面工程协会常务理事、润滑与防锈分会副理事长，摩擦学分会理事，全国减速机标准化委员会委员、CSTM-FC98科学试验领域标委会委员等。



**作者简介：**俞越，男，1986年生，高级工程师，中国青年科技工作者协会会员，北京低碳清洁能源研究院烯烃聚合催化专业首席专家、烯烃聚合催化剂研发部经理(兼)。2008年于华南理工大学获高分子材料与工程学士学位，2011年于浙江大学获化学(高分子化学与物理)硕士学位，2015年于意大利那不勒斯费德里克二世大学获化学博士学位。2016年~2019年于法国里昂C2P2实验室(现CP2M实验室)从事博士后研究。2020年加入国家能源集团北京低碳清洁能源研究院，核心参与筹建煤基烯烃聚合技术研发团队，并从事相关技术开发和科学研究。其从事聚烯烃相关研究近20年，在*Angew. Chem. Int. Edit.*、*ACS Catal.*、*J. Am. Chem. Soc.*、*Macromol. React. Eng.*、*Sep. Purif. Technol.*、*Anal. Chem.*、*J. Chromatogr. A*等期刊发表中英文论文20余篇，撰写书籍章节1篇，申请专利近40件，已授权中国专利2件、PCT专利1件，已发布团体标准1项。2024年获评国家能源集团“十大杰出青年”。担任复旦大学高分子科学系行业导师、《化学反应工程与工艺》期刊青年编委。

## REFERENCES

- 1 Nifant'ev, I. E.; Vinogradov, A. A.; Vinogradov, A. A.; Sedov, I. V.; Dorokhov, V. G.; Lyadov, A. S.; Ivchenko, P. V. Structurally uniform 1-hexene, 1-octene, and 1-decene oligomers: zirconocene/MAO-catalyzed preparation, characterization, and prospects of their use as low-viscosity low-temperature oil base stocks. *Appl. Catal. A Gen.*, **2018**, 549, 40–50.
- 2 Wu, M. M. S.; Jackson, A.; Vann, W. D.; Carey, J. T.; Yang, N.; Ho, S. C. H. HVI-PAO in industrial lubricant and grease compositions, US patent, US8399390B2. **2005-06-29**.
- 3 唐勇, 陶闻杰, 孙秀丽, 李军方, 王峥. 高支化油状烷烃聚合物及其制法和应用, 中国专利, CN103360517B. **2017-12-08**.
- 4 唐勇, 陶闻杰, 孙秀丽, 李军方. 一类由烯烃制备高支化烷烃的催化体系, 中国专利, CN102786435B. **2015-01-14**.
- 5 周蛟龙, 刘加帅, 任鸿平, 朱洁, 杨建华. 一种低碳烯烃经聚合直接合成高性能高粘度基础油的工艺方法, 中国专利, CN112725017B. **2023-10-20**.
- 6 Azizov, A. H.; Aliyeva, R. V.; Kalbaliyeva, E. S.; Ibrahimova, M. J. Selective synthesis and the mechanism of formation of the oligoalkylnaphthenic oils by oligocyclization of 1-hexene in the presence of ionic-liquid catalysts. *Appl. Catal. A Gen.*, **2010**, 375(1), 70–77.
- 7 Gee, J. C.; Small, B. L.; Hope, K. D. Behavior of protonated cyclopropyl intermediates during polyalphaolefin synthesis: mechanism and predicted product distribution. *J. Phys. Org. Chem.*, **2012**, 25(12), 1409–1417.
- 8 Onopchenko, A.; Cupples, B. L.; Kresge, A. N. Boron fluoride-catalyzed oligomerization of alkenes: structures, mechanisms, and properties. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1983**, 22(2), 182–191.
- 9 Huang, Q. G.; Chen, L. G.; Ma, L.; Fu, Z. F.; Yang, W. T. Synthesis and characterization of oligomer from 1-decene catalyzed by supported Ziegler-Natta catalyst. *Eur. Polym. J.*, **2005**, 41(12), 2909–2915.
- 10 Huang, Q. G.; Chen, L. G.; Sheng, Y. P.; Ma, L.; Fu, Z. F.; Yang, W. T. Synthesis and characterization of oligomer from 1-decene catalyzed by AlCl<sub>3</sub>/TiCl<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>AlCl. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 101(1), 584–590.
- 11 Small, B. L.; Hope, K. D.; Yang, Q.; Masino, A. P.; McDaniel, M. P.; Buck, R. M.; Beaulieu, W. B.; Baralt, E. J.; Netemeyer, E. J.; Kreischer, B. Oligomerization of alpha olefins using metallocene-SSA catalyst systems and use of the resultant polyalphaolefins to prepare lubricant blends, US patent, US8536391B2. **2010-06-15**.

- 12 Wu, M. M. S.; Coker, C. L.; John F. Walzer, J.; Jiang, P. Low viscosity poly-alpha-olefins, US patent, US9409834B2. **2012-03-21**.
- 13 Wu, M. M.; Yang, N.; Baugh, L. S.; Canich, J. A. M.; Rucker, S. P.; Walzer, J. F.; Lee, G. H.; Lo, F. Y. K.; Jackson, A.; Hagemester, M.; Tirmizi, S.; Jiang, P.; Chee, C. S. Polyalpha-olefin compositions and processes to produce the same, European patent, EP1910431B1. **2005-07-19**.
- 14 Canich, J. A. M.; Borisov, I. S.; Golenishchev, A. K.; Goryunov, G. P.; Uborsky, D. V.; Kulyabin, P. S.; Kononovich, D. S.; Izmer, V. V.; Voskoboynikov, A. Z. Substituted metallocene catalysts, European patent, EP3022234B1. **2013-07-17**.
- 15 林国就, 揭斌华, 刘汉海, 王俊, 梁颢林. 国产茂金属聚 $\alpha$ -烯烃在合成齿轮油中的应用研究. *合成润滑材料*, **2021**, 48(03), 33-37.
- 16 王维伟. 柴油机基础油分子结构设计及其润滑机理研究. 大连海事大学博士学位论文, **2018**.
- 17 Wang, B. Q. Ansa-metallocene polymerization catalysts: effects of the bridges on the catalytic activities. *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250(1-2), 242-258.
- 18 许健, 彭立, 马国梁, 杨云海. 合成润滑油基础油茂金属聚 $\alpha$ -烯烃合成研究进展. *现代化工*, **2012**, 32(09), 28-30+32.
- 19 Knowles, D. C.; Fabian, J. R.; Kosover, V.; Ferrarotti, S.; Fox, E. B. Polyalphaolefins and processes for forming polyalphaolefins, US patent, US20090281360A1. **2008-03-06**.
- 20 Henschke, O.; Knorr, J.; Arnold, M. Poly- $\alpha$ -olefins from polypropene to poly-1-eicosene made with metallocene catalysts. *J. Macromol. Sci. Part A*, **1998**, 35(3), 473-481.
- 21 Grumel, V.; Brüll, R.; Pasch, H.; Raubenheimer, H. G.; Sanderson, R.; Wahner, U. M. Homopolymerization of higher 1-olefins with metallocene/MAO catalysts. *Macromol. Mater. Eng.*, **2001**, 286(8), 480-487.
- 22 Galland, G. B.; Da Silva, L. F.; Nicolini, A. Tacticity of poly- $\alpha$ -olefins from poly-1-hexene to poly-1-octadecene. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2005**, 43(20), 4744-4753.
- 23 DiMaio, A. J.; Baranski, J. R.; Blutworth, J. G.; Gillis, D. J. Process for producing liquid polyalphaolefin polymer, metallocene catalyst therefor, the resulting polymer and lubricant containing same, US patent, US6858767B1. **2000-08-11**.
- 24 Kim, I.; Zhou, J. M.; Chung, H. Higher  $\alpha$ -olefin polymerizations catalyzed by *rac*-Me<sub>2</sub>Si(1-C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>-2-CH<sub>3</sub>-4<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>/Al(<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2000**, 38(9), 1687-1697.
- 25 Tsou, A. H.; López-Barrón, C. R.; Hagadorn, J. R. Bimodal bottlebrush poly(alpha olefin) solid lubricants, International patent, WO2019147518A1. **2018-01-29**.
- 26 Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F. Selectivity in propene polymerization with metallocene catalysts. *Chem. Rev.*, **2000**, 100(4), 1253-1346.
- 27 Ehm, C.; Vittoria, A.; Goryunov, G. P.; Izmer, V. V.; Kononovich, D. S.; Samsonov, O. V.; Di Girolamo, R.; Budzelaar, P. H. M.; Voskoboynikov, A. Z.; Busico, V.; Uborsky, D. V.; Cipullo, R. An integrated high throughput experimentation/predictive QSAR modeling approach to ansa-zirconocene catalysts for isotactic polypropylene. *Polymers*, **2020**, 12(5), 1005.
- 28 Ehm, C.; Vittoria, A.; Goryunov, G. P.; Kulyabin, P. S.; Budzelaar, P. H. M.; Voskoboynikov, A. Z.; Busico, V.; Uborsky, D. V.; Cipullo, R. Connection of stereoselectivity, regioselectivity, and molecular weight capability in *rac*-R'<sub>2</sub>Si(2-Me-4-R-indenyl)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> type catalysts. *Macromolecules*, **2018**, 51(20), 8073-8083.
- 29 Ehm, C.; Zaccaria, F.; Cipullo, R. From mechanistic investigation to quantitative prediction. *Computational Quantum Chemistry*. Amsterdam: Elsevier, **2019**, 287-326.
- 30 Wu, M. M. S.; Rucker, S. P.; Canich, J. A. M. Process for producing novel synthetic basestocks, US patent, US9701595B2. **2013-01-02**.
- 31 Wu, M. M. S.; Coker, C. L.; John F. Walzer, J.; Jiang, P.; Rucker, S. P. Process to produce high viscosity fluids, US patent, US7989670B2. **2007-01-22**.
- 32 DiMaio, A. J. Process for the oligomerization of  $\alpha$ -olefins having low unsaturation, US patent, US6706828B2. **2002-06-04**.
- 33 Wu, M. M.; Hagemester, M. P.; Yang, N. Process to produce polyalphaolefins, US patent, US8513478B2. **2007-08-01**.
- 34 Wu, M. M. S.; Baugh, L. S.; Canich, J. A. M.; Chee, C. S.; Hagemester, M. P.; Jackson, A.; Jiang, P.; Lee, G. H.; Lo, F. Y. K.; Rucker, S. P.; Tirmizi, S.; John F. Walzer, J.; Yang, N. Polyalpha-olefin compositions and processes to produce the same, US patent, US8748361B2. **2006-06-02**.
- 35 Resconi, L.; Camurati, I.; Sudmeijer, O. Chain transfer reactions in propylene polymerization with zirconocene catalysts. *Top. Catal.*, **1999**, 7(1), 145-163.

- 36 Janiak, C. Metallocene and related catalysts for olefin, alkyne and silane dimerization and oligomerization. *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250(1-2), 66-94.
- 37 Jüngling, S.; Müllhaupt, R.; Stehling, U.; Brintzinger, H. H.; Fischer, D.; Langhauser, F. The role of dormant sites in propene polymerization using methylalumoxane activated metallocene catalysts. *Macromol. Symp.*, **1995**, 97(1), 205-216.
- 38 Wahner, U. M.; Brüll, R.; Pasch, H.; Raubenheimer, H. G.; Sanderson, R. Oligomerisation of 1-pentene with metallocene catalysts. *Angew. Makromol. Chem.*, **1999**, 270(1), 49-55.
- 39 Chen, P. C.; Li, M. H.; Rapp, J. L. Processes to produce poly alpha-olefin trimer and apparatus therefor, US patent, US20190359748A1. **2019-08-09**.
- 40 Yang, J.; Canich, J. A. M.; Zhou, H. Catalyst systems and processes for poly alpha-olefin having high vinylidene content, US patent, US20190248936A1. **2019-02-07**.
- 41 Crowther, D. J.; Chen, P. C.; Lovell, J. A.; Islam, M. S. Metallocene-catalyzed polyalpha-olefins, International patent, WO2018182982A2. **2017-03-28**.
- 42 Toto, M.; Cavallo, L.; Corradini, P.; Moscardi, G.; Resconi, L.; Guerra, G. Influence of  $\pi$ -ligand substitutions on the regioselectivity and stereospecificity in isospecific zirconocenes for propene polymerization. A molecular mechanics analysis. *Macromolecules*, **1998**, 31(11), 3431-3438.
- 43 Kawamura-Kuribayashi, H.; Koga, N.; Morokuma, K. An *ab initio* MO and MM study of homogeneous olefin polymerization with silylene-bridged zirconocene catalyst and its regio- and stereoselectivity. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114(22), 8687-8694.
- 44 Janiak, C.; Blank, F. Metallocene catalysts for olefin oligomerization. *Macromol. Symp.*, **2006**, 236(1), 14-22.
- 45 Nifant'ev, I.; Ivchenko, P.; Tavtorkin, A.; Vinogradov, A.; Vinogradov, A. Non-traditional Ziegler-Natta catalysis in  $\alpha$ -olefin transformations: reaction mechanisms and product design. *Pure Appl. Chem.*, **2017**, 89(8), 1017-1032.
- 46 Park, J. H.; Jang, Y. E.; Jeon, J. Y.; Go, M. J.; Lee, J.; Kim, S. K.; Lee, S. I.; Lee, B. Y. Preparation of ansa-metallocenes for production of poly( $\alpha$ -olefin) lubricants. *Dalton Trans.*, **2014**, 43(26), 10132-10138.
- 47 Nifant'ev, I. E.; Ivchenko, P. V.; Bagrov, V. V.; Churakov, A. V.; Mercandelli, P. 5-Methoxy-substituted zirconium bis-indenyl ansa-complexes: synthesis, structure, and catalytic activity in the polymerization and copolymerization of alkenes. *Organometallics*, **2012**, 31(14), 4962-4970.
- 48 Ehm, C.; Budzelaar, P. H. M.; Busico, V. Tuning the relative energies of propagation and chain termination barriers in polyolefin catalysis through electronic and steric effects. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, 2017(27), 3343-3349.
- 49 Kioupis, L. I.; Maginn, E. J. Molecular simulation of poly- $\alpha$ -olefin synthetic lubricants: impact of molecular architecture on performance properties. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103(49), 10781-10790.
- 50 何垒垒, 苏朔, 龙军. 聚 $\alpha$ -烯烃合成基础油分子结构与性能关系研究进展. *石油学报(石油加工)*, **2024**, 40(1), 266-276.
- 51 曹媛媛, 刘通, 闫义斌, 孙恩浩, 蒋岩. 聚 $\alpha$ -烯烃合成油基础油结构组成与性能关系研究进展. *化工技术与开发*, **2015**, 44(12), 35-38.
- 52 王秀文, 陈文艺, 邹恺. 润滑油基础油结构组成与性能关系研究进展. *应用化工*, **2014**, 43(03), 539-542.
- 53 Mathas, D.; Holweger, W.; Wolf, M.; Bohnert, C.; Bakolas, V.; Procelewska, J.; Wang, L.; Bair, S.; Skylaris, C. K. Evaluation of methods for viscosity simulations of lubricants at different temperatures and pressures: a case study on PAO-2. *Tribol. Trans.*, **2021**, 64(6), 1138-1148.
- 54 MacConochie, I. O.; Newman, W. H. Jr. The effect of lubricant viscosity on the lubrication of gear teeth. *Wear*, **1961**, 4(1), 10-21.
- 55 Kim, H. G.; Jeon, S. I. Effect on friction of engine oil seal with engine oil viscosity. *Int. J. Automot. Technol.*, **2008**, 9(5), 601-606.
- 56 McCabe, C.; Cui, S. T.; Cummings, P. T. Characterizing the viscosity-temperature dependence of lubricants by molecular simulation. *Fluid Phase Equilib.*, **2001**, 183-184, 363-370.
- 57 Jabbarzadeh, A.; Atkinson, J. D.; Tanner, R. I. Effect of molecular shape on rheological properties in molecular dynamics simulation of star, H, comb, and linear polymer melts. *Macromolecules*, **2003**, 36(13), 5020-5031.
- 58 Kobayashi, M.; Saitoh, M.; Ishida, K.; Yachi, H. Viscosity properties and molecular structure of lube base oil prepared from Fischer-Tropsch waxes. *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **2005**, 48(6), 365-372.
- 59 Xue, J. Y.; Dong, S. Q.; Mi, P. K.; Wang, L. B.; Wang, S. H.; Zhang, Z.; Zhang, Z. G.; Hu, J. S. Study of the structure-activity relationship of metallocene-catalysed poly- $\alpha$ -olefin (mPAO) base oil. *Mol. Syst. Des. Eng.*, **2021**, 6(9), 722-729.

- 60 López-Barrón, C. R.; Brant, P.; Eberle, A. P. R.; Crowther, D. J. Linear rheology and structure of molecular bottlebrushes with short side chains. *J. Rheol.*, **2015**, 59(3), 865–883.
- 61 López-Barrón, C. R.; Hagadorn, J. R. Dynamic fragility of  $\alpha$ -olefin molecular bottlebrushes. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **2019**, 57(19), 1293–1299.
- 62 Hagemester, M.; Kramer, A. I.; Nandapurkar, P. J.; Tirmizi, S.; Wu, M. M. S. Utilization of linear alpha olefins in the production of metallocene catalyzed poly-alpha olefins, US patent, US9469704B2. **2008-12-22**.
- 63 Kioupis, L. I.; Maginn, E. J. Impact of molecular architecture on the high-pressure rheology of hydrocarbon fluids. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104(32), 7774–7783.
- 64 Brennan, J. A. Wide-temperature range synthetic hydrocarbon fluids. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1980**, 19(1), 2–6.
- 65 宋春侠, 张智华, 刘颖荣, 王威, 刘泽龙. 润滑油基础油分子结构与黏度指数构效关系研究. *石油炼制与化工*, **2020**, 51(06), 1–5.
- 66 Panwar, P.; Schweissinger, E.; Maier, S.; Hilf, S.; Sirak, S.; Martini, A. Effect of polymer structure and chemistry on viscosity index, thickening efficiency, and traction coefficient of lubricants. *J. Mol. Liq.*, **2022**, 359, 119215.
- 67 López-Barrón, C. R.; Vargas-Lara, F.; Kang, S. H. Single-chain conformation of poly( $\alpha$ -olefins) in dilute solutions at the crossover between linear and bottlebrush architectures. *Macromolecules*, **2021**, 54(14), 6854–6866.
- 68 Dong, S. Q.; Mi, P. K.; Xu, S.; Zhang, J.; Zhao, R. D. Preparation and characterization of single-component poly- $\alpha$ -olefin oil base stocks. *Energy Fuels*, **2019**, 33(10), 9796–9804.
- 69 Jones, A. T. Crystallinity in isotactic polyolefins with unbranched side chains. *Makromol. Chem.*, **1964**, 71(1), 1–32.
- 70 Wang, X. Y.; Yang, F.; Cao, D. F.; Ma, Z.; Pan, L.; Li, Y. S. Structure and property of comb-like polyolefins derived from highly stereospecific homo-polymerization of higher  $\alpha$ -olefins. *Polymer*, **2021**, 213, 123223.
- 71 López-Barrón, C. R.; Tsou, A. H.; Younker, J. M.; Norman, A. I.; Schaefer, J. J.; Hagadorn, J. R.; Throckmorton, J. A. microstructure of crystallizable  $\alpha$ -olefin molecular bottlebrushes: isotactic and atactic poly(1-octadecene). *Macromolecules*, **2018**, 51(3), 872–883.
- 72 López-Barrón, C. R.; Hagadorn, J. R.; Mattler, S. J.; Throckmorton, J. A. Syndiotactic  $\alpha$ -olefin molecular bottlebrushes: crystallization, melting, and hierarchical microstructure. *Macromolecules*, **2020**, 53(10), 3778–3788.
- 73 López-Barrón, C. R.; Hagadorn, J. R.; Throckmorton, J. A. Isothermal crystallization kinetics of  $\alpha$ -olefin molecular bottlebrushes. *Macromolecules*, **2020**, 53(17), 7439–7449.
- 74 Sirota, E. B. Supercooling, nucleation, rotator phases, and surface crystallization of n-alkane melts. *Langmuir*, **1998**, 14(11), 3133–3136.
- 75 Badea, E.; Della Gatta, G.; D'Angelo, D.; Brunetti, B.; Rečková, Z. Odd-even effect in melting properties of 12 alkane- $\alpha$ ,  $\omega$ -diamides. *J. Chem. Thermodyn.*, **2006**, 38(12), 1546–1552.
- 76 Conrad, A.; Hodapp, A.; Hochstein, B.; Willenbacher, N.; Jacob, K. H. Low-temperature rheology and thermoanalytical investigation of lubricating oils: comparison of phase transition, viscosity, and pour point. *Lubricants*, **2021**, 9(10), 99.
- 77 费逸伟, 郭峰, 姚婷, 杨宏伟, 卞森. 聚 $\alpha$ -烯烃和酯类合成航空润滑基础油特性分析. *广州化工*, **2015**, 43(11), 44–46.
- 78 Bae, H. S.; Uhm, J. H.; Lee, T. H.; Woo, J. O. Polyalphaolefin having uniform structure and method of preparing same, European patent, EP3660133A1. **2018-11-27**.
- 79 Hagemester, M. P.; Jiang, P.; Wu, M. M.; Yang, N. Production of shear-stable high viscosity PAO, US patent, US9365663B2. **2009-02-19**.
- 80 Shirani, M.; Semnani, A.; Langeroodi, H. S.; Haddadi, H. Relationship between flash points of some binary base oils and their constituent oils. *Bull. Chem. Soc. Eth.*, **2015**, 29(2), 229.
- 81 Lafountain, A. R.; Johnston, G. J.; Spikes, H. A. The elastohydrodynamic traction of synthetic base oil blends. *Tribol. Trans.*, **2001**, 44(4), 648–656.
- 82 Zhang, X. A.; Zhao, Y. Z.; Ma, K.; Wang, Q. Friction behavior and wear protection ability of selected base lubricants. *Friction*, **2016**, 4(1), 72–83.
- 83 Zolper, T.; Li, Z.; Chen, C. L.; Jungk, M.; Marks, T.; Chung, Y. W.; Wang, Q. Lubrication properties of polyalphaolefin and polysiloxane lubricants: molecular structure-tribology relationships. *Tribol. Lett.*, **2012**, 48(3), 355–365.
- 84 Jang, J. Y.; Khonsari, M. M.; Bair, S. On the elastohydrodynamic analysis of shear-thinning fluids. *Proc. R. Soc. A.*, **2007**, 463(2088), 3271–3290.
- 85 Mia, S.; Mizukami, S.; Fukuda, R.; Morita, S.; Ohno, N. High-pressure behavior and tribological properties of wind turbine gear oil. *J. Mech. Sci. Technol.*, **2010**, 24(1), 111–114.
- 86 Wang, W. W.; Zhang, X.; Li, Y.; Huang, R. X.; Xu, J. J.; Yang, L. Effects of molecular structures of poly  $\alpha$ -olefin mixture on nano-scale thin film lubrication. *Mater. Today Commun.*, **2020**, 25, 101500.

- 87 Liu, P. Z.; Yu, H. L.; Ren, N.; Lockwood, F. E.; Wang, Q. J. Pressure-viscosity coefficient of hydrocarbon base oil through molecular dynamics simulations. *Tribol. Lett.*, **2015**, 60(3), 34.
- 88 Jabbarzadeh, A.; Atkinson, J. D.; Tanner, R. I. The effect of branching on slip and rheological properties of lubricants in molecular dynamics simulation of Couette shear flow. *Tribol. Int.*, **2002**, 35(1), 35–46.
- 89 Bagheri, V.; Eisenberg, D. C.; Ratliff, K. S.; Benda, R.; Lanier, C. W. Oligomer oils and their manufacture, US patent, US6548723B2. **2003-04-15**.
- 90 王圆广, 刘振宇, 陈子华, 钟震宇, 李禄建. 聚 $\alpha$ -烯烃全合成基础润滑油的研究进展. *广州化工*, **2024**, 52(12), 19–22.
- 91 李柯, 蒋佳. 聚 $\alpha$ -烯烃基础油催化剂研究进展. *石油化工应用*, **2021**, 40(07), 16–23.

## Review

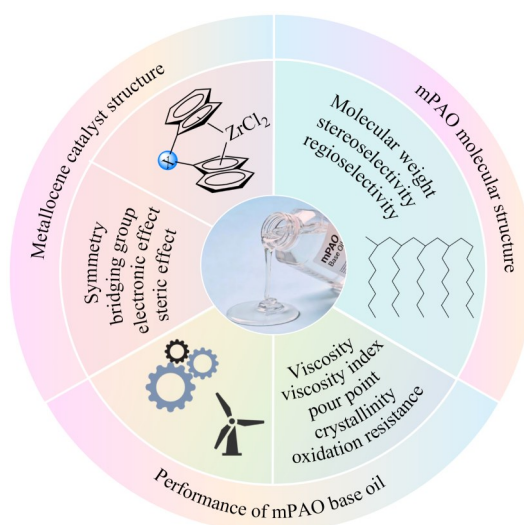
## Structure-Property Relationships of Metallocene Polyalphaolefin: From the Molecular Structure of Catalysts to the Performance of Base Oils

Yu-fei Qin<sup>1</sup>, Jian Xu<sup>2</sup>, Yu-lian Li<sup>1</sup>, Lin Liu<sup>1</sup>, Xin-yue Liu<sup>1</sup>, Yu-fei Bian<sup>1</sup>, Jiu-sheng Li<sup>2\*</sup>, Pei-qian Yu<sup>1</sup>,  
Rong-juan Cong<sup>1</sup>, Lin-feng Chen<sup>1</sup>, Yue Yu<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup>National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, CHN Energy Investment Group, Beijing 102211)

(<sup>2</sup>Laboratory of Advanced Lubricating Materials, Shanghai Advanced Research Institute,  
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210)

**Abstract** This review comprehensively investigates how the molecular structures of metallocene catalysts govern the molecular structures of polyalphaolefins (PAOs), focusing on stereoregularity, regioregularity, and molecular weight. It also elucidates the critical relationship between PAO molecular structures and their performance properties. Specifically, it analyzes how key molecular parameters—including branch length, branch number, molecular weight, and stereochemistry—influence essential performance of base oil such as viscosity, viscosity index, pour point, crystallizability, shear stability, and tribological behavior. By synthesizing these structure-property-performance relationships, this article establishes a systematic framework for understanding the mPAO-based lubricants and serves as a foundational reference for developing high-performance mPAO-based lubricants.



**Keywords** Metallocene catalyst; Poly( $\alpha$ -olefin) base oil; Structure-property relationship; Molecular structure

\* Corresponding authors: Jiu-sheng Li, E-mails: lijs@sari.ac.cn

Yue Yu, E-mail: yue.yu.r@ceic.com