

现代分析检测技术在润滑油氧化中的应用^{*}

陈云霞^{**}, 刘维民

(中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要:介绍了近20年来用于润滑油氧化测试中分析检测技术的进展情况,包括高效液相色谱、气相色谱、凝胶渗透色谱、热分析、红外光谱、核磁共振、化学发光及电化学技术,并讨论了今后发展的方向。

关键词:润滑油;抗氧化剂;分析检测技术

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1006-3757(2001)03-0134-09

氧化稳定性是润滑油的重要特性之一,润滑油氧化是导致油品失效最重要的原因之一。因为润滑油中的各种烃在空气中氧的作用下生成了过氧化物、羧酸、酮、醇等化合物,它们进一步缩合形成非油性聚合物。这些氧化产物导致油品粘度升高,形成漆膜、沉积物等并造成发动机系统阻塞。同时,生成的有机酸还可引起发动机部件的腐蚀磨损,从而降低发动机的使用寿命。

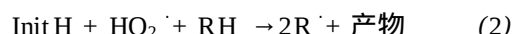
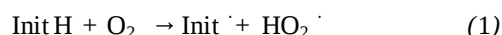
为减缓润滑油的氧化则需要在润滑油中加入一定量的抗氧化剂。抗氧化剂通过防止或阻碍润滑油氧化过程中的链式反应来防止各种烃的迅速氧化。目前广泛使用的抗氧化剂有二烷基二硫代磷酸锌(Zinc dialkyldithiophosphates, ZDDP)、酚类和胺类等抗氧化剂。润滑油的氧化速率不仅与基础油组成有关,而且取决于抗氧化剂类型等多种因素。研究基础油的氧化以及抗氧化剂的作用机理对于加快高档润滑油的开发、促进润滑油的升级换代具有重要的指导作用和参考价值。

1 基础油氧化过程及抗氧化剂作用机理

基础油的氧化是其中的各种烃(RH)在空气中氧或发动机燃烧气体作用下(特别是高温、光照和金属催化作用下)发生氧化或热氧化并转化成各种氧化产物的过程。就基础油的氧化机理,许多学者曾提出不同的理论给予解释。但目前公认的是谢苗诺

夫^[1]提出的自由基链反应理论,它的一般模式为链引发、链传递及链终止:

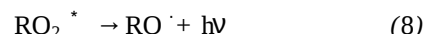
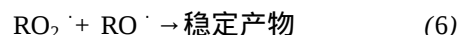
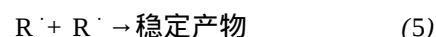
链引发



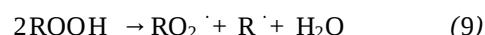
链传递



链终止



反应所生成的过氧化物又可分解为活性自由基:



其中,Init H是引发剂,HO₂[·]和RO₂[·]是过氧化物自由基,R[·]是烃自由基,ROOH是过氧化物,RO₂^{*}是激发态酮。

抗氧化剂的作用机理有自由基链终止剂、过氧化物分解剂和金属减活剂三种。自由基链终止剂能够同RO₂[·]反应而中断连锁反应。通常酚类、胺类和有机铜抗氧化剂属于自由基链终止剂。过氧化物分解剂均是还原剂,它能迅速与过氧化物发生氧化还

^{*} 国家杰出青年基金项目(59825116)。

^{**} 通讯联系人。

收稿日期: 2001-06-01; 收到修改稿日期: 2001-07-19。

原反应,但不产生自由基。含硫、含磷、含硫磷型抗氧化剂及有机硒化合物均属于这一类抗氧化剂。金属减活剂本身没有直接抗氧化作用,它是通过成膜作用在金属表面形成化学膜或者通过配合作用屏蔽金属离子从而减弱金属(离子)对油的催化作用^[2]。

2 润滑油氧化的分析检测技术

2.1 高效液相色谱、气相色谱

高效液相色谱(High performance liquid chromatography, HPLC)不仅可以分析热不稳定性、非挥发性化合物,而且还可检测抗氧化剂的氧化反应产物,制备型HPLC还可以对润滑油进行特征分离;而高选择性的气相色谱(Gas chromatography, GC)尤其适合进行定量分析。所以HPLC和GC成为润滑油氧化分析最重要的检测手段之一。

研究表明,基础油中的极性组份是影响润滑油氧化稳定性和摩擦学性能的关键因素之一。为分离和鉴定基础油中活性的组份,Pei等^[3]在前人工作的基础上发展了基础油的HPLC制备模式(具体过程如图1所示)。它的分离步骤包括以下两点:首先

将基础油经白土硅胶柱分离成饱和烃/芳烃和极性物两部分;然后将极性物用中性氧化铝柱分离、梯度洗脱进一步分成多环芳烃、碱性化合物、酯和酚及酸性物等。最后用凝胶渗透色谱(Gel permeation chromatography, GPC)、红外光谱(Infrared spectrometry, IR)和质谱(Mass spectrometry, MS)进一步作分子量分布和组成鉴定。所以,利用HPLC制备分离是成功地分析鉴别基础油必不可少的手段。Keller等^[4]利用反相HPLC分离制备、MS定性和GC定量分析了润滑油中抗氧化剂苯基-1-萘胺(phenyl-1-naphthyl-amine, PANA), 4,4'-二辛基二苯胺(4,4'-dioctyldiphenyl-amine, DODPA)的氧化产物。其中前者主要生成了二聚物,后者主要生成了分子式为 $C_{28}H_{29}NO_2$ 的化合物,两种抗氧化剂通过自由基聚合还形成了PANA-DODPA二聚物。Grosset等^[5]还利用5 μm C_{18} 柱分离、水-甲醇梯度洗脱、电化学检测器检测分析了润滑油中12种抗氧化剂。电化学检测器用 $LiClO_4$ 为辅助电极,当电压为0.8~1.7 V时,12种抗氧化剂达到良好分离。该法的检测限可高达 10^{-6} g级。

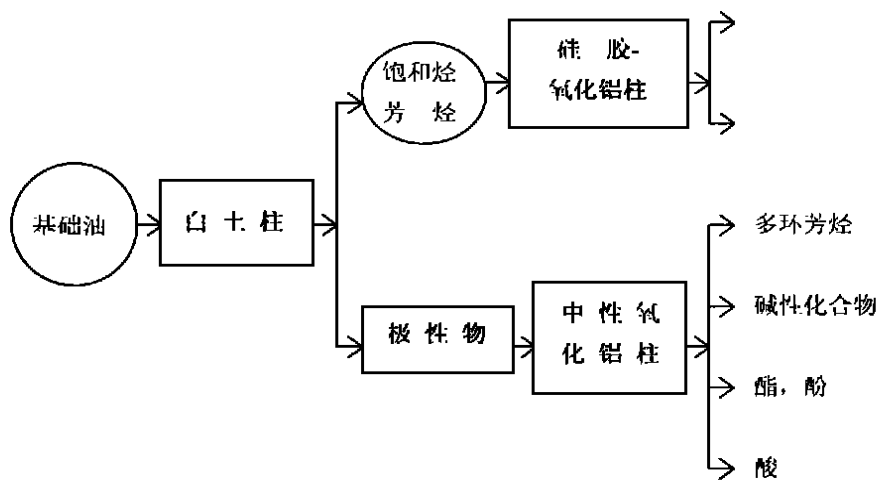


图1 基础油分离流程图

Fig. 1 Separation scheme of the base oil

HPLC、GC和其它分析技术联用主要进行了抗氧化剂作用机理的研究。Johnson等人^[6]利用高温模式研究了ZDDP抑制过氧化物的氧化,并通过过氧化物的分解和单官能团氧化产物的生成剖析了ZDDP的抗氧化的动力学机理。过氧化物和单官能团氧化产物是用GC法定量,而ZDDP及其氧化产物

是用HPLC进行定量分析。该法还可以进行抗氧化剂筛选。实验结果表明,*i*- C_3 -ZDDP和2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚协合是最好的过氧化物抑制剂。Jensen等人^[7]利用GC/MS定性、HPLC和电子顺磁共振(Electron spin resonance spectrometry, ESR)定量分析二级芳胺抗氧化剂 Ar_2NH 、相应的氧化反应活性中

间体 Ar_2NO 及氧化产物 Ar_2NOR , 确立了二级芳胺的动力学和催化抗氧化机理. 实验发现, 在 Ar_2NH 及相应 Ar_2NO 抑制氧化的过程中, 适当温度是 Ar_2NOR 的分解导致胺再生的关键步骤. 而温度过高时 Ar_2NH 和相应的 Ar_2NO 互相抑制而不利于胺的再生. Ar_2NH 及相应的 Ar_2NO 的催化抗氧化机理模式如下:

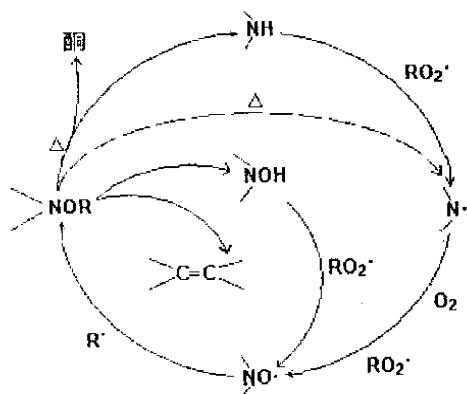


图 2 Ar_2NH 和 Ar_2NO 的催化抑制氧化机理

Fig. 2 Mechanism of the catalytic inhibition by Ar_2NH and Ar_2NO

另外, 反相气相色谱 (Inverse gas chromatography, IGC)^[8] 也被许多研究者用于润滑油的氧化稳定性分析. IGC 是基于氧化过程中固定相和氧化生成的极性化合物 (酮、羧酸等) 相互作用的增大而引起 Kovats 保留指数的增加来评价润滑油的氧化稳定性和抗氧化性能. 它的主要过程是将基础油或润滑油浸涂在气相色谱固定相 (一般用 Chromosorb W) 上, 然后在一定温度和氧气流速下进行氧化稳定性实验. 结果表明, IGC 与压力示差扫描量热法有良好的一致性, IGC 法在连续监控润滑油氧化稳定性上具有广阔的应用前景.

2.2 凝胶渗透色谱

GPC 是 1964 年发展起来的一种新型液相色谱分离技术. 它是基于溶液中溶质分子体积的大小不同而进行分离的. 由于 GPC 检测器属于非破坏性检测器, 收集的分离组份还可进行 IR、MS、核磁共振 (Nuclear magnetic resonance spectrometry, NMR) 定性分析. 所以尽管目前 GPC 没有完全实现由相对方法到绝对方法的过渡, 且峰容量较小, 但仍在润滑油分析中得到了广泛的应用.

2.2.1 润滑油组成和氧化产物分子量分布的快速检测

为进行润滑油快速监控, Proseus^[9] 用双检测器 (示差折光检测器 RI 和紫外检测器 UV 254 nm) 的 GPC 分析了不同润滑油组成的特殊“指纹”并以此来评价抗氧剂的抗氧化效果. 同时研究了热处理前后润滑油组成的变化, 证明用加热条件代替寿命实验是可行的. Varotsis 等^[10] 用配有 RI 和紫外-二极管阵列检测器 (UV-DAD) 的 GPC 建立了快速分析润滑油基础油中芳烃各部分的分子量分布及含量. 它是根据 UV 吸收峰的不同对芳烃部分 (单环、双环、三环及多环) 进行定量分析, RI 提供各部分的平均分子量信息. Sasaki 等^[11] 用 GPC 分析了旋转氧弹法氧化矿物油的氧化产物, 发现过滤后氧化的基础油分子量在 1 000 ~ 5 800, 甲苯溶解的氧化产物的平均分子量小于 40 000. 在此基础上, 他们还研究了矿物油的非油溶性氧化产物, 发现在 20 ~ 60 时非油溶性氧化产物的分子量大于 500^[12].

2.2.2 Penn State 微氧化试验法

GPC 用于润滑油的氧化分析评价, 最典型的是美国 Pennsylvania 州立大学 Klaus 等人创立的 Penn State 微氧化试验方法^[13]. 该方法运用 GPC 分析氧化油品, 通过比较各组份分子量分布曲线, 给出添加剂损耗的半定量测定以及测定初始样品已反应的量和生成氧化物的量, 并可以通过氮气气氛精确校正蒸气损失量计算氧化反应的各个部分的量^[14, 15]. 图 3 是 GPC 分析精炼矿物油氧化前后以及氮气气

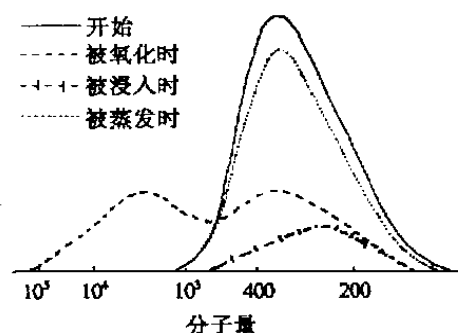


图 3 GPC 对润滑油氧化前后及氮气气氛下蒸发的分子量分布分析结果

Fig. 3 Analysis by GPC for oxidation and evaporation of a super refined virgin base stock

氛下蒸气的分子量分析结果. GPC 分析用粒径分别为 60 $\text{\AA}$ 、10³ $\text{\AA}$ 、10⁴ $\text{\AA}$ 、10⁵ $\text{\AA}$, 长度均为 120 cm 的聚

异丁烯柱. 初始曲线和粘土过滤后曲线之差为氧化和蒸发掉油的总量. 氧化后曲线和粘土过滤后曲线之差为高分子量和等分子量氧化产物之和. 这种方法的总误差为 $\pm 5\%$, 单组份误差为 $\pm 10\%$. 利用该方法成功地半定量分析了汽轮机油^[14]、曲轴箱油^[16]、矿物油^[17]、酯类润滑油^[15,18]等的氧化产物. Asasuskas 等^[19]利用 Penn State 微氧化试验方法还进行了环境友好润滑油的氧化稳定性评价.

Klaus 及其同事利用该法还进行了大量的润滑油氧化机理的研究. 文献[20,21]报道了不同金属或玻璃油杯对矿物油氧化的作用. 结果发现, 由于腐蚀而形成的有机铁化物在任何浓度都加快油的初始氧化速率. 有机铜在低浓度时也具有促进氧化的作用, 但程度较有机铁弱. 而在高浓度时则具有良好的氧化抑制作用. 玻璃对初始氧化速率加快效应较有机铁和有机铜都弱, 但比铝强. 从反应速率来说, 铁、铜、玻璃对二级缩合聚合反应的影响铁最活泼, 玻璃次之, 铜最弱; 但就氧化产物分子量上, 铁油杯氧化产物分子量最大, 铜次之, 玻璃最小. 而且还发现铜和铁油杯形成 THF 不溶物与金属原子存在着特定的物量关系. Gunsell 等^[22]深入细致地研究了有机铜的作用机理. 他们认为, 高浓度的有机铜

盐是有效的金属减活剂, 它可以在低碳钢的表面上形成含铜的表面层阻止钢表面的腐蚀, 从而降低 Fe^{2+} 对油品的催化活性. 同时, 他们还采用 X 射线光电子能谱, 扫描电镜等分析方法测定了含铜保护膜在钢表面的元素分布, 分析结果表明保护膜是由 Cu、 Cu^{2+} 、 Cu^+ 、Zn、S、P 等元素组成的直径为几微米的球形颗粒组成.

2.2.3 与其它技术联用

润滑油组成复杂, 单独用 GPC 方法难以对其中的抗氧剂进行分离分析, 所以 GPC 分离分析抗氧剂多数是联用其它多种分析检测技术来进行的. Webster 等^[23]用阿姆别里特-15 离子交换树脂吸附, 以甲醇/乙醚洗脱, 再用 GPC、IR、NMR、UV 等分离分析手段分离鉴定了润滑油中的芳香胺类抗氧剂. Wittmann 等^[24]首先采用 $25 \sim 100 \mu\text{m}$ 的甲基化葡聚糖交联凝胶柱、二氯甲烷-甲醇为流动相将含 ZDDP 的润滑油分为四个组份, 然后将分离得到的四种锌盐通过 ^{31}P -NMR 进行结构鉴定, 并用元素分析、电位滴定和原子吸收光谱进行定量分析. 结果表明(图4)它们分别是: (1) 碱式双锌盐; (2) 中性锌盐、新化合物和螯合物组成; (3) 碱式锌盐; (4) 基础油.

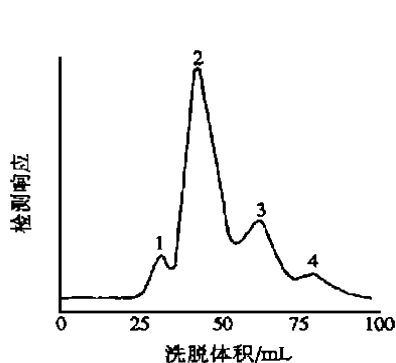


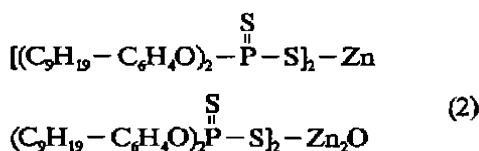
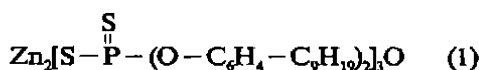
图4 商品二烷基苯基二硫代磷酸锌的 GPC 谱

Fig. 4 Chromatogram of commercial zinc di(alkylphenyl) dithiophosphate

此外, 应用 GPC 技术无需对样品前处理即可很快地鉴别各种牌号的润滑油. 并且可以收集各组份的 GPC 谱图作进一步的分析, 也给在使用过程中追踪添加剂及油品组成变化提供了方便的实验方法.

2.3 热分析

为了保证涡轮增压发动机润滑系统的安全连续运



Oil

行, 实时追踪润滑油的性能变化, 尤其是氧化稳定性显得尤为重要. 热重 (Thermogravimetric analysis, TGA), 差热 (Differential thermal analysis, DTA) 或示差扫描量热 (Differential scanning calorimetry, DSC) 法等热分析手段由于具有分析周期短, 所需样品量少 ($\leq 10 \text{ mg}$)、测量温度范围广、重复性好和精

确度高而被用于润滑油的氧化评价。

Naga 等^[25, 26]利用 TGA、DTA 研究了不同润滑油基础油在室温至 600 °C 范围内的热氧化稳定性,并分析了添加 ZDDP 润滑油的热稳定性。TGA 和 DTA 分别以惰性气氛下热失重中间点温度和氧化分解过程中的放热峰面积作为热氧化稳定性的评价依据。热失重中间点温度越高其热稳定性越好;放热峰面积越小则氧化稳定性越高。他们还用 IR 分析了氧化前后润滑油组成的变化。实验中还发现 TGA 和 DTA 间在数学上存在着 $Y = 1940 - 3.64X$ (Y = 放热峰面积, X = 中间点温度)的线性关系。另外基础油挥发性对润滑油氧化稳定性的影响也进行了热分析考察^[27]。国内史永刚等^[28]利用 TGA 也分析了润滑油的热氧化稳定性。该法先是在惰性气氛下进行,然后再在氧气存在下进行。比较两次测量结果而给出氧化对降解过程的影响参数(如图 5)。从图中看出,氧化失重曲线和非氧化失重曲线在温度为 T_i 时相交;当加热温度 T 小于 T_i 时,氧化失重大于非氧化失重,在 T 大于 T_i 后则相反。所以认为在氧气存在下首先发生氧化分解反应,因而热失重速率较快。随反应的进行大分子产物的形成使热失重减缓,最后两曲线相交(W MVP 为氧化分解产物的量, WLVP 为氧化聚合产物的量)。因此从润滑油的氧化和非氧化热重曲线可定量描述在氧气存在下氧化对润滑油分解或挥发性的影响以及氧化对聚合形成大分子产物的趋势影响。

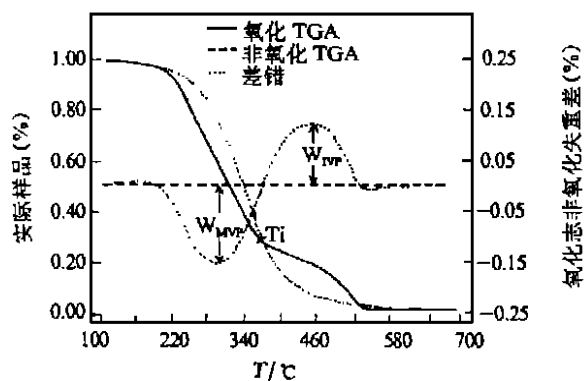


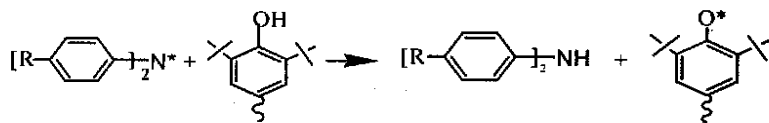
图 5 典型氧化和非氧化热重曲线及其差谱

Fig. 5 Typical TGA curves for oxidation and un-oxidation and their difference

DSC 是测量物质的焓变和温度的函数关系。一般以程序升温模式中的初始设置温度或恒温模式中的氧化抑制时间作为润滑油热氧化稳定性的函数。

Sokovic 等^[29]用 DSC 研究了基础油组成对氧化稳定性的影响。发现单环芳烃与多环芳烃的摩尔比为 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ 时其基础油具有最好的稳定性。实验还发现在温度低于 190 °C, 多环芳烃和含硫化合物控制基础油的氧化稳定性。超过这一温度时氧化稳定性主要由单环芳烃控制。这是因为芳烃尤其是单环芳烃能降低硫化物的氧化抑制作用。他们还发现, 在饱和烃中加入单环芳烃可促进氧化稳定性, 而将多环芳烃加入到饱和烃和单环芳烃的混合体系中时则降低了烃的稳定性。Yao^[30]用 DSC 研究了乙酰丙酮酸钠和胺类抗氧剂间的相互作用, 发现二者具有较好的协合性, ESR 结果表明乙酰丙酮酸钠可降低基油中自由基的浓度而提高润滑油的氧化稳定性。Atkinson 等^[31]采用 DSC 评价了聚合物键合型抗氧剂。聚合物键合型抗氧剂是将功能抗氧剂键合到高分子量非挥发性聚合物而获得的新型抗氧剂。聚合物的引入不仅降低了抗氧剂在高温条件下的挥发性而保证了在润滑油中的混溶性, 而且使抗氧剂本身的热氧化稳定性明显提高。DSC 结果表明含乙烯基的抗氧剂接枝到聚丙烯表面时热失重由 100 °C 可提高到 225 °C。国内魏建军等^[32]也利用 DSC 技术研究了润滑油抗氧剂间的相互作用以及清净分散剂对基础油氧化稳定性的影响。该法是一种快速简便地分析基础油及添加剂热氧化稳定性的方法, 它对于筛选高效添加剂有重要的实际意义。

为了抑制润滑油的挥发并使润滑油被氧饱和和以加快润滑油的氧化, 已有用压力 DSC (Pressure DSC, PDSC) 和密封盘 DSC (Sealed capsule DSC, SCDSC) 测定润滑油的热氧化稳定性及抗氧剂的抗氧化效果。Zeman 等^[33]报道了以 PDSC 评价润滑油氧化稳定性和抗氧剂的抗氧化效果。并用 HPLC 和 GC 实时检测抗氧剂的浓度, 建立了 PDSC 法预测润滑油寿命的线性回归方程: $X_{250} = -0.087 + 0.702[DODPA] + 0.414[PANA]$, $R = 0.994$ 。Kauffman 等^[34]报道了 PDSC 和 SCDSC 用于评价润滑油的使用寿命并将起始氧化时间和润滑油的使用寿命相关联。提供了一种简便方法来解决何时换油的实际问题。Gatto 等^[35]报道了用 PDSC 评价位阻酚/二苯胺间的协合抗氧性。并研究了基础油类型、氧化试验条件、酚类抗氧剂结构、抗氧剂的浓度等因素对抗氧剂性能及协合性的影响。他们认为位阻酚/二苯胺间的协合抗氧机理如下:



早在1998年申德俊等人^[36]用PDSC分析了不同内燃机基础油的氧化稳定性;还研究了内燃机基础油对ZDTP抗氧剂的感受性以及不同配方的内燃机油在台架试验进行的不同时间热氧化稳定性的变化趋势。据此来预测内燃机润滑油的使用寿命。余先明等^[37]也用PDSC研究了不同基础油的氧化稳定性,同时考察了100 N基础油对不同抗氧剂的感受性。可见,PDSC热分析是进行润滑油配方筛选的一种有效方法。

较之PDSC,SCDSC具有装置简单、价格低廉且易于操作等优点。它是通过测定润滑油的氧化诱导期来预测其剩余使用寿命(Remaining useful life, RUL)。Bowman^[38]利用SCDSC研究了润滑油基础油组成、水、金属污染物(金属铜丝和油溶性铁)以及抗氧剂浓度、种类对RUL的影响。该法与传统的旋转氧弹法和全部酸值法相关性的实验发现对所试验的23种样品相关系数 r 达0.99。

2.4 红外光谱、核磁共振

IR是润滑油抗氧化分析的基本检测手段之一。通过对润滑油氧化过程中的产物定性定量分析来评价润滑油的氧化稳定性并检测润滑油的氧化产物和添加剂的降解产物,从而确定润滑油的氧化过程和抗氧剂的作用机理。现代分析仪器与计算机的发展大大提高了IR灵敏度,使IR检测润滑油氧化过程中的细微化学变化成为可能。基于红外吸收与浓度的线性关系Maduako等^[39]提出了用IR羰基峰指数(Carbonyl peak index, CPI)法来评价润滑油氧化稳定性。CPI是润滑油氧化前后 1700 cm^{-1} 处羰基氧化产物的吸收与 3000 cm^{-1} 处 -CH_3 的伸缩振动吸收的比值差:

$$CPI = \frac{A_{1700\text{ cm}^{-1}}}{A_{3000\text{ cm}^{-1}}} - \frac{A_{1700\text{ cm}^{-1}}}{A_{3000\text{ cm}^{-1}}} \quad (11)$$

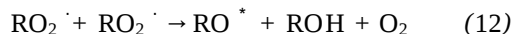
其中 $A_{1700\text{ cm}^{-1}}$ 、 $A_{3000\text{ cm}^{-1}}$ 和 $A_{1700\text{ cm}^{-1}}$ 、 $A_{3000\text{ cm}^{-1}}$ 分别是氧化前后羰基氧化产物和 -CH_3 吸收峰。利用IR测定的CPI研究了金属/润滑油相互作用对其氧

化稳定性的影响,发现金属对润滑油的氧化初始有抑制作用而随后则有助氧化作用。金属从抑制到自动氧化催化的转化与基础油的类型、油中天然抗氧剂抗氧化性能有关。

用于润滑油氧化分析的核磁共振技术有 ^{13}C NMR和 ^{31}P NMR。 ^{13}C NMR主要用于研究润滑油中取代双酚类抗氧剂的抗氧化活性(用氧气吸收法的诱导期IP表示)和与 -OH 相连碳的 ^{13}C 化学位移间的线性关系。根据二者的线性关系估算结构相似的抗氧剂的IP^[40]。而 ^{31}P NMR主要是通过分析ZDDP的降解产物以研究ZDDP降解机理和抗氧化动力学行为。实验发现^[41],碱性ZDDP降解能力强于中性ZDDP。其主要降解产物是硫代磷酸酯和磷酸盐,在高速、高温条件下硫代磷酸酯可进一步氧化成磷酸盐,ZDDP的降解历程与油的温度有关。Ichiro等^[42]利用 ^{31}P NMR研究了润滑油氧化生成的醛类化合物对ZDDP抗氧剂的分解机理,他们认为醛自动氧化可形成过氧化氢和过氧羧酸,前者与ZDDP反应生成氧代四噻而后者可生成双(二烷基硫代偶磷)二硫化物和相应的羧酸。因而醛可大大降低ZDDP的抗氧化能力。

2.5 化学发光技术

化学发光技术(Chemiluminescence, CL)^[43~46]是一种非干扰多功能的灵敏快速检测技术。它不仅能连续监控低速或高速润滑油的氧化,而且可以提供润滑油氧化稳定性的相对信息以及催化剂或抗氧剂对氧化稳定性的影响。通过检测过氧化自由基提供润滑油氧化的动力学和反应机理的基本信息可以设计合理的化学发光试验方法。在润滑油氧化过程中,烃氧化链终止阶段过氧化自由基发生歧化重组反应生成激发态的酮 RO^* 而出现CL,即:



激发态的酮 RO^* 衰减回到基态时能发出分子荧光。从而通过记录不同氧化时间的CL强度以判断润滑油的氧化稳定性及相关信息。

2.5.1 润滑油氧化稳定性—氧气降低法(Oxygen

drop method)

图6所示为典型的氧气降低法 CL 强度与时间的变化曲线。随着氧化引发的开始(A区),化学发光强度在B区逐渐达到最大值 $I_{\max}$ 。在C区关闭氧气,此时因激发态物种的猝灭降低而使 CL 强度增大。在D区由于反应体系中氧气耗尽致使 CL 迅速减低。D区被称为“氧气降低点”。通过C点氧气的量和氧气降低点所需要的时间可以直接测定氧化速率。另外,根据 Arrhenius 方程利用最大 CL 强度 $I_{\max}$ 、诱导期 $t_{1/2}$ (达到 $1/2 I_{\max}$ 时的时间)与温度的相关性还可以分别计算出链传递和链引发阶段的活化能。

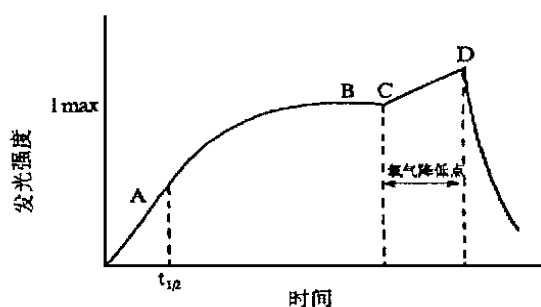


图6 典型的化学发光氧气降低实验的发光强度-时间曲线

Fig. 6 Typical intensity-time plot for CL oxygen drop experiment

2. 5. 2 抗氧剂

CL 技术对研究抗氧特别有用。据化学动力学原理,润滑油的氧化速率 W 与 CL 强度 I 和抗氧剂浓度 $[InH]$ 间的关系式为^[43]:

$$\frac{W}{W_0} = \sqrt{\frac{I}{I_0}} = 1 + 1.1 \frac{K_a}{\sqrt{K_b W_i}} [InH] \quad (13)$$

其中, W_0 和 I_0 分别是未添加抗氧剂时的氧化速率和 CL 强度, W_i 是反应的引发速率, K_a 和 K_b 分别是抗氧剂抑制自由基的反应和过氧化自由基歧化重组反应的速率常数。常数 $K_a \cdot K_b^{-1/2}$ 用于表征抗氧剂的抗氧化性能的优劣。这种方法也可以用来测定基础油中天然抗氧剂的浓度。

2. 6 电化学技术 (Electrochemical technology)

2. 6. 1 伏安法^[47,48]

与长期分析热氧化和化学氧化的技术不同,伏安法是以在微电极上电流-电压-时间三者间的关系为基础。进行伏安法测量时首先将基础油和抗氧剂溶解在电解质溶液中,然后插入工作、参比和辅助电

极。辅助电极的电压随时间线性增加,当电极电压与抗氧剂在稀释油中的氧化电势相等时,抗氧剂发生电化学氧化,导致工作电极上电流的增加,以辅助电极电压对工作电流作图,可得到伏安谱图的峰。峰的电压值决定于抗氧剂的类型,峰的大小决定于抗氧剂的浓度。伏安法对抗氧剂的灵敏度与电解质溶液的 pH 值有关。由于每一种抗氧剂都在不同电压处发生电化学氧化,故抗氧剂均有特征伏安谱。利用伏安法即可以判定抗氧剂的抗氧化活性,也可用于测定润滑油的 RUL。

2. 6. 2 电导率法^[49,50]

当置于润滑油中的电极对被加一定稳定电压时,电极对间电导率可引起瞬间电流 I_s 增大,油中带电粒子迁移导致的电流逐渐趋于稳定,电导率法就是利用 I_s 及 I_s 与稳定电流之差 ΔI 来评价润滑油的降解,据此可将润滑油降解机理分为三类:(1) I_s 和 ΔI 增大,降解由带电粒子增加引起,(2) I_s 增加,降解决定于传导粒子增加,(3) I_s 和 ΔI 降低,降解与大胶束的形成有关。进一步实验发现,电极间电导率受极性微粒如碱性添加剂和氧化降解形成羧酸的聚集结构影响,它与酸-碱值呈良好的线性关系,在酸值与碱值相等时有最小的电导率;同时实验还发现,电导率与温度的倒数、油的动力学粘度也呈现较好的线性关系。因而电导率测定法可以提供一种检测润滑油氧化降解、氧化损失的有效手段。

2. 6. 3 电气敏感器法^[51]

由于润滑油在氧化降解过程中伴随着低分子量气态氧化产物的形成,因而采用廉价的固态金属氧化物半导体气敏器可以简单而连续地监控润滑油氧化稳定性。电气敏感器法根据检测器的输出电压提供润滑油氧化的特征峰:在达到诱导期之前,敏感器输出相对小且稳定的信号;当达到诱导期后,由于润滑油氧化形成了大量的低分子量气体导致敏感器信号迅速增大。诱导期的确定是氧化气体放出速率正切与基线的交点所对应的时间。电气敏感器法与传统的抗氧剂消耗、粘度升高及酸值增大有良好的相关性。另外,该法具有所需样品量少、省时和花费少等优点。

其它,如 ESR,原子吸收等也被用于润滑油氧化分析。

3 结束语

随着润滑油的升级换代速度加快和日益迫切的

节能、环保要求,发展低磷、无灰、多功能抗氧剂势在必行。因而利用不同的现代分析检测技术,特别是多种技术的联用对于分析评价抗氧剂的抗氧化活性、深入研究揭示润滑油的氧化降解机制和抗氧剂的作用机理具有重要的意义。然而目前润滑油氧化的分析基本上是离线检测,随着现代分析仪器灵敏度的提高和便携式分析仪器的发展,迫切需要建立简便、可行的分析检测方法,实现实时润滑油氧化的分析检测。

参考文献:

- [1] 王丽娟,刘维民. 润滑油抗氧剂的作用机理[J]. 润滑油, 1998, 13(1) 55~58.
- [2] 杨景培,马先贵. YM 高效金属减活剂的研制与性能评定[J]. 润滑油, 1997, 12(6) 37~43.
- [3] Pei P, Hsu S M. Preparative liquid chromatographic method for the characterization of minor constituents of lubricating base oils[J]. J. Liquid Chromatogr., 1986, 9(15) 3311~3345.
- [4] Keller M A, Saba C S. Chromatographic analysis of phenyl-1-naphthylamine and 4,4'-diocetyl-diphenylamine and their intermediate oxidation products in oxidized lubricants[J]. J. Chromatogr. A, 1987, 409 325~335.
- [5] Grosset C, Cantin D, Villet A. HPLC analysis of antioxidants[J]. Talanta, 1990, 37(3) 301~306.
- [6] Johnson M D, Korcek S, Zinbo M. Inhibition of oxidation by ZDTP and ashless antioxidants in the presence of hydroperoxides at 160 [J]. ASLE Trans., 1986, 29(2) 136~140.
- [7] Jensen R K, Korcek S, Zinbo M, et al. Regeneration of amine in catalytic inhibition of oxidation[J]. J. Org. Chem., 1995, 60 5396~5400.
- [8] Sen A K, Kumax R. Oxidation stability of lubricants by inverse gas chromatography[J]. Lub. Eng., 1991, 47(3) 211~217.
- [9] Proseus R A. Rapid monitoring of variations in lubricating oils by GPC[J]. J. Chromatogr. A, 1974, 97 201~212.
- [10] Varotsis N, Pasadakis N. Rapid quantitative determination of aromatic groups in lubricant oils using GPC[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1997, 36(12) 5516~5519.
- [11] Sasaki A, Tobisu T, Uchiyama S, et al. Evaluation of molecular weight and solubility in oil of oxidation products of two different types of oils[J]. Lubr. Eng., 1991, 47(10) 809~813.
- [12] Sasaki A, Tobisu T, Uchiyama S, et al. GPC analysis of oil in soluble oxidation products of mineral oil[J]. Lubr. Eng., 1991, 47(7) 525~527.
- [13] 张俊彦,刘维民,薛群基. Penn State 润滑油微氧化试验方法的研究进展[J]. 润滑与密封, 1999, (4) 52~56.
- [14] Cvitkovic E, Klaus E E, Lockwood F. A thin film test for measurement of the oxidation and evaporation of ester-type lubricants[J]. ASLE Trans., 1979, 22(4) 395~401.
- [15] Cho L, Klaus E E. Oxidation degradation of phosphate esters[J]. ASLE Trans., 1981, 24(1) 119~124.
- [16] Cho L F, Klaus E E. Microoxidation evaluation of automotive crankcase oils[J]. SAE Sp. Pub. 1983, 558 1~23.
- [17] Günsel S, Klaus E E, Duda J L. High temperature deposition characteristics of mineral oil[J]. Lubr. Eng., 1988, 44(8) 703~708.
- [18] Dholakia V P, Klaus E E, Duda J L. Development of a microoxidation test for grease[J]. NLGI Spokesman, 1994, 58(1) 8~15.
- [19] Asaduskas S, Perez J M, Duda J L. Lubrication properties of cadtor oil-potential basestock for biodegradable lubricants[J]. Lub. Eng., 1997, 53(12) 35~40.
- [20] Lahijani J, Lockwood F E, Klaus E E. The influence of metals on sludge formation[J]. ASLE Trans., 1982, 25(1) 25~32.
- [21] Clark D B, Klaus E E, Hsu S M. The role of iron and copper in the oxidation degradation of lubricating oils[J]. Lubr. Eng., 1985, 41(5) 280~287.
- [22] Günsel S, Klaus E E, Bailey J L. Evaluation of some poly- α -olefins in a pressurized penn state microoxidation test [M]. ASLE Preprint, No. 86~AM~2C~1, P. 1~7(1987).
- [23] Webster P V, Wilson J N. Applications of ion-exchange resins in non-aqueous media to the separation and analysis of petroleum additives[J]. J. Inst. Petrol., 1970, 56 50~56.
- [24] Wittmann Z, Pudmer E. Analysis of commercial zinc di(alkylphenyl) dithiophosphate additive [J]. ASLE Trans., 1985, 28(4) 426~430.
- [25] Abou El Naga H H, Salem A E M. Testing thermal stability for base oils via thermogravimetric balance and differential thermal analyzer[J]. Lub. Eng., 1985, 41(8) 470~476.
- [26] Abou El Naga H H, Salem A E M. Base oils thermooxidation[J]. Lub. Eng., 1986, 42(2) 210~217.
- [27] Abou El Naga H H, Ghany M A A. Chemical structure bases for oxidation stability of neutral base oils[J]. ASLE Trans., 1987, 30(2) 261~268.
- [28] 史永刚,冯新沪. 润滑油抗氧化性能热重分析法研究[J]. 分析仪器, 1996, (2) 10~14.
- [29] Sokolovic S, Energoinvent S A. Influence of the ratio of monoaromatics to polyaromatics on the thermooxidation of the hydrotreated base oils[J]. Lubr. Eng., 1989, 45(6) 383~385.
- [30] Yao Junbin. Evaluation of sodium acetylacetonate as a synergist for arylamine antioxidants in synthetic lubricants[J]. Tribol. Inter., 1997, 30(11) 795~799.
- [31] Atkinson D, Lehrle R. A model polymer-bound antioxidant system for lubricants[J]. Eur. Poly. J., 1992, 28(12) 1569~1575.
- [32] 魏建军. 抗氧剂和清净分散剂对热稳定性的影响[C]. 硕士论文, 中国科学院兰州化学物理研究所, 1989, P1~60.
- [33] Zeman A, Bartl P. Quality control of used synthetic aviation turbine oils by analytical methods[J]. Fresenius Z. Anal. Chem.,

- 1983, 316 43 ~ 46.
- [34] Kauffman RE, Rhine W E. Development of a remaining useful life of a lubricant evaluation technique. Part I: Differential scanning calorimetric techniques[J]. *Lubr. Eng.*, 1988, 44(2) 154 ~ 161.
- [35] Gatto V J, Grina M A. Effects of base oils type, oxidation test conditions and phenolic antioxidant structure on the detection and magnitude of hindered phenol/ diphenylamine synergism[J]. *Lubr. Eng.*, 1999, 55(1) 11 ~ 20.
- [36] 申德俊. 内燃机油热氧化稳定性的研究[J], 石油学报(石油加工)[J]. 1988, 4(4) 98 ~ 104.
- [37] 余先明, 檀革江, 王轶炯. 用 PDSC 热分析法研究润滑油基础油的氧化稳定性[J]. *润滑油*, 1999, 14(1) 48 ~ 51.
- [38] Bowman W F, Stachowiak G W. Application of sealed capsule differential scanning calorimetry. Part I: predicting the remaining useful life of industry ~ used turbine oils[J]. *Lubr. Eng.*, 1998, 54(10) 19 ~ 24. Part II: Assessing the performance of antioxidants and base oils[J]. *Lubr. Eng.*, 1999, 55(5) 22 ~ 29.
- [39] Maduako A U C, Ofunne G C, Ojinnaka C M. Carbonyl peak index technique in the study of lubricant oxidation[J]. *Lubr. Sci.*, 1992, 5(1) 43 ~ 54.
- [40] Yamamura T, Tanaka K, Tomiyama S, et al. Substituted thio-bisphenols as antioxidants correlation between antioxidant activities and ^{13}C chemical shifts[J]. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1995, 72(9) 1047 ~ 1052.
- [41] Peng P, Hong S Z, Lu W Z. The degradation of Zinc dialkylthiophosphate additives in fully formulated engine oil as studied by ^{31}P NMR spectroscopy[J]. *Lubr. Eng.*, 1994, 50(3) 230 ~ 235.
- [42] Ichiro M. Influence of aldehydes in make ~ up oils on antioxidant properties[J]. *Lubr. Sci.*, 1995, 7(4) 319 ~ 331.
- [43] Clark D B, Weeks S J, Hsu S H. New chemiluminescence of fuels and lubricants[J]. *Lubr. Eng.*, 1983, 39(11) 690 ~ 695.
- [44] Zlatkevich L. New chemiluminescence apparatus and method for evaluation of thermal oxidative stability of lubricants[J]. *Lubr. Eng.*, 1988, 44(6) 544 ~ 552.
- [45] Pei P, Hsu S M, Weeks S, et al. Chemiluminescence instrumentation for fuel and lubricant oxidation studies[J]. *Lubr. Eng.*, 1989, 45(1) 9 ~ 15.
- [46] Ivanov S K, Kalitchin Z D, Aleksandrow V S. The use of chemiluminescence in determining the thermal and oxidation stability of motor oils[J]. *Lubr. Sci.*, 1992, 4(2) 135 ~ 153.
- [47] Kauffman R E. Rapid, portable voltammetric techniques for performing antioxidant, total acid number and total base number measurements[J]. *Lubr. Eng.*, 1998, 54(1) 39 ~ 46.
- [48] Jeffries A, Ameye J. Ruler and used engine oil analysis programs[J]. *Lubr. Eng.*, 1998, 54(5) 29 ~ 34.
- [49] Kato T, and Kawamura M. Oil maintenance tester: A new device to detect the degradation level of oils[J]. *Lubr. Eng.*, 1986, 42(11) 694 ~ 699.
- [50] Sato A, Oshika T. Electrical conductivity method for evaluation of oxidative degradation of oil lubricants[J]. *Lubr. Eng.*, 1992, 48(7) 539 ~ 544.
- [51] Avner H, Wohltjen H. The determination of the oxidative stability of several deuterated lubricants by an electronic gas sensor[J]. *Lubr. Eng.*, 1983, 39(11) 701 ~ 705.

The Application of Modern Analysis and Testing Technology to the Oxidation of Lubricating Oil

CHEN Yun-xia, LIU Wei-min

(State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics,
the Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract :Oxidation of lubricating oil is one of the most important factors that result in its invalidation. In this paper, progress in application of modern analysis and testing technology to oxidation of lubricating oil are reviewed from 1980's, including high-performance liquid chromatography, gas chromatography, gel permeation chromatography; thermal analysis, chemiluminescence and electrochemical technology. The direction of developing new analysis and testing technology for lubricant evaluation is also pointed out.

Key words :lubricating oil; antioxidant; analysis and testing technology

Classifying number :O657.3