

利用 PDSC 法监测酯类航空润滑油 基础油的高温氧化安定性

卞森¹, 费逸伟¹, 姚婷^{1,2}, 杨宏伟¹, 姜会泽¹, 郭峰¹

(1. 空军勤务学院 航空油料物资系, 江苏 徐州 221000; 2. 黄山学院, 安徽 黄山 245041)

摘要: 选用癸二酸二异辛酯(DIOS)航空润滑油基础油作为研究对象, 借助高温氧化加速模拟装置, 结合理化性能检测和高压差示扫描量热法(PDSC)评定, 重点考察了高温作用下油样性能及其氧化安定性的变化规律。结果显示: 当作用温度在 180~250 °C 范围, 油样的运动黏度 ν_{40} 由 10.99 mm²/s 下降到 10.59 mm²/s, 衰减值为 0.40 mm²/s, 而当作用温度超过 250 °C 后, 油样的黏度和酸值都急剧下降, 至 300 °C 时黏度值为 8.78 mm²/s, 衰减幅度达到 20.62%; 酸值由 250 °C 时的 1.16 mg KOH/g 增大至 300 °C 时的 12.44 mg KOH/g; 说明高温, 尤其是发动机运转过程中的热点温度是导致油品品质变化的主要原因。利用 PDSC 获取实验油样的起始氧化温度(IOT)和氧化诱导期(OIT), IOT 和 OIT 的变化趋势进一步验证了温度越高, 油样的氧化安定性越差; 同时, 利用 Ozawa 法和 Kissinger 法计算了油品氧化的反应活化能及动力参数, 与 IOT 和 OIT 值评价油品氧化安定性的结果相符, 表明从动力学角度评价油样的氧化安定性也是可行的。

关键词: 酯类航空润滑油基础油; 高温; 高压差示扫描量热法; 氧化安定性; 活化能

中图分类号: TE 626.34

文献标志码: A

航空润滑油的高温氧化安定性, 是指在高温环境中油品抵抗氧化和抵抗衰变的能力, 它不仅是衡量航空润滑油使用性能的重要指标, 也是决定油品最高工作温度的关键参数, 对它进行深入研究对提高油品质量和合理选油、用油具有重要意义。评价润滑油氧化安定性的方法很多^[1], 如 GB-T12581 加抑制剂矿物油氧化特性试验法、GJB 499 航空涡轮发动机润滑剂腐蚀性和氧化安定性测定法以及 SH-T0450 合成油氧化腐蚀测定法等。这些方法基本上都是油品在空气(或氧气)和金属催化剂环境中恒温氧化一定时间, 测定油品的酸值、黏度及沉积物的生成情况, 存在用量多、操作复杂、试验时间长和重复性差等缺点。

随着现代分析技术的发展, 各种各样的检测技术层出不穷, 物质分析更加全面可靠, 其中 PDSC 由于用样量少、准确度高、快速方便等特点, 在热分析化学领域得到广泛应用^[2-8]。Sharma 等^[9]借助 PDSC 测定了多种润滑油的氧化诱导期(OIT), 寻找 OIT 与润滑油理化性能的关系, 试验结果与传统的 ASTM D943 润滑油氧化安定性试验方法一致。Zeman 等^[10]利用 PDSC 考察了植物基和合成酯类液压油在不同反应温度下的 OIT, 并进行线性拟合, 得出了 ln OIT 与反应温度的关系。Perez^[11]阐述了 PDSC, TGA 和薄膜氧化试验法在评定润滑油性能中的应用, 利用这三种方法分别鉴定了不同基础油和抗氧剂配方, 验证了其代替昂贵的台架试验的可行性。Gamlin 等^[12]采用传统理化性能试验和 TGA、PDSC 等热分析技术考察了多种基础油的高温氧化安定性能, 结果表明润滑油的衰变可归纳为多级动力学反应, 在惰性气体环境中具有相同的活化能。

针对润滑油实际工况中的高热等问题, 本文选用酯类基础油作为实验用油, 利用 PDSC 具有用油量少量、测试时间短、测试方法简单、结果准确及重复性好等优点, 考察了 DIOS 的高温氧化安定性, 同时运用 Ozawa-

收稿日期: 2016-03-27; 修回日期: 2016-08-01.

基金项目: 江苏省青年基金项目(BK20150166)

第1作者简介: 卞森(1991-), 男, 江苏盐城人, 空军勤务学院在读硕士研究生, 研究方向为军用功能新材料, E-mail: HKYLGCSYS@163.com.

通信作者: 姚婷(1981-), 女, 江苏徐州人, 空军勤务学院讲师, 博士, 研究方向为航空油料应用技术, E-Mail: ttyaoting@163.com.

Flynn-Wall 法和 Kissinger 法计算了油样氧化的反应活化能,为实现润滑油的科学高效利用和全程工况监测正确判断润滑油的使用寿命提供科学依据和技术基础。

1 实验部分

1.1 油样、试剂和仪器设备

试验中所使用的癸二酸二异辛酯(DIOS)基础油由油料研究所提供.实验中所使用的试剂均为市售分析纯试剂,其中丙酮、异丙醇和乙醇的纯度 $\geq 99.5\%$ (西陇化工股份有限公司),氢氧化钾纯度 $\geq 85.0\%$ (上海国药集团)和碱性蓝 6B 纯度 $\geq 99.0\%$ (上海酶联生物科技有限公司)。

DSC8000 型高压差示扫描量热仪:PerkinElmer 公司;THR-1000A 型调温式红外电热套(油料研究所);高温氧化加速模拟装置(烟台松岭公司,型号:KCF D05-30)。

1.2 油样的高温氧化模拟实验

准确称量 130 g DIOS 放入 500 mL 高温氧化加速模拟装置中,依据某航空润滑油运行中的实际使用温度,设定实验温度为 180 °C、200 °C、230 °C、250 °C、270 °C 和 300 °C,使油样分别在不同温度环境中反应 2 h. 反应结束后通过冰水浴冷却至室温,取出实验油样待用。

1.3 油样的理化性能测定

黏度:依据 GB/T 265-1988(2004)石油产品运动黏度测定方法标准,测定各反应后油样在 40 °C 时的运动黏度(v_{40}),以判断油品在航空发动机机械上形成润滑膜的能力;

酸值:本研究按照 GB/T 264-1983(1991)试验方法标准进行测定,评判油样中酸性物质的含量以及对发动机金属材料的腐蚀能力。

1.4 PDSC 分析方法

升温法:初始温度 50 °C,在氧气氛围下以 10 °C/min 的速率升温,直至 300 °C。

恒温法:初始温度 50 °C,在氮气氛围下以 150 °C/min 的速率迅速升温至 200 °C,切换氧气保持 1 min 稳定后,在 200 °C 恒温环境下工作 45 min。

保护气体:高纯氮(20 mL/min);实验气氛:高纯氧(20 mL/min),氧气压力 3 MPa。

1.5 氧化反应动力学参数计算

1.5.1 Ozawa-Flynn-Wall 法

Ozawa-Flynn-Wall 法是一种常用于计算活化能的方法,是一种近似积分法.假设反应过程中物质仅取决于反应温度 T 以及转化率 α ^[13], α 和 T 是两个相互独立的参数,在非均相、不定温反应的反应动力学方程可用公式表示:

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)(1-\alpha)^n,$$

式中: t 为时间; n 为反应级数; A 是阿仑尼乌斯指前因子; E_a 为反应活化能; R 为气体摩尔常数,具体数值为 8.314 J/(kmol)。

当运用 PDSC 评价润滑油热氧化安定性时,采用线性升温法,升温速率与温度呈线性关系:

$$\beta = dT/dt,$$

式中: β 为升温速率。

将上列两等式变形积分,可得反应动力学方程如下:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)(1-\alpha)^n.$$

上述方程就是 PDSC 氧化曲线动力学分析的理论公式,当选取不同的升温速率 β 时,根据 PDSC 测定的起始氧化温度数据,可确定各油样的反应活化能 E_a 和反应级数 n .将数值套入阿仑尼乌斯公式,带入油样的活化能 E_a ,可计算得到氧化反应的因子 $\ln A$,氧化速率常数 k 以及半衰期 $t_{1/2}$ 等动力学参数。

1.5.2 Kissinger 法

采用 Kissinger 法计算动力学参数主要基于以下方程:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \left\{ \ln \frac{AR}{E_a} + \ln[n(1 - \alpha_{\max})^{n-1}] \right\} - \frac{E_a}{RT_p}$$

式中: A, E_a, β, T_p 代表的意义与上文一致; α_{\max} 表示温度为 T_p 时的转化率; n 代表反应级数。

假定油样的氧化反应的反应级数为一级^[14], 即 n 为 1, 则 Kissinger 方程可转化下式:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p}$$

从上式可以看到, 选取不同的升温速率 β 时, 可据测定油样的 IOT 值确定活化能 E_a 值。通过计算得到的活化能 E_a , 套用阿仑尼乌斯公式, 可得氧化反应的因子 $\ln A$, 氧化速率常数 k 以及半衰期 $t_{1/2}$ 等动力学参数。

2 结果与讨论

2.1 油样的黏度和酸值变化趋势分析

图 1 列出了实验油样的运动黏度 (ν_{40}) 和酸值的变化规律。从图 1 可看出, 实验油样的 ν_{40} 在 180~250 °C 温度范围呈现平缓下降的趋势, 由 10.99 mm²/s 下降到 10.59 mm²/s, 衰减幅度为 0.40 mm²/s。在 250 °C 后, ν_{40} 急剧下降, 至 300 °C 时黏度值为 8.78 mm²/s, 衰减幅度达到 20.62%, 表明 DIOS 在高温下黏度性能发生严重的衰变。实验油样的酸值曲线变化趋势与黏度曲线保持高度一致性, 油样酸值也在 250 °C 后增大显著, 且随着反应温度的逐渐升高而急剧增大, 由 250 °C 时的 1.16 mg_{KOH}/g 增大至 300 °C 时的 12.44 mg_{KOH}/g, 说明油样含有的酸性产物愈来愈多, 氧化程度不断加深。这是由于高温作用下, 双酯化合物醇基 β 碳原子上的 H 原子易与羰基 O 结合形成六元环中间体, 受热后断裂生成有机羧酸和烯烃, 而烯烃在更高温度和含氧环境下氧化成醇、醛、酸、酯等物质, 生成的酸性化合物将催化油样的进一步衰变, 加剧氧化反应的进程, 从而导致在更高反应温度下油样的黏度衰减, 酸值急剧增大。

2.2 PDSC 测定结果分析

PDSC 是利用油样氧化放热的特点, 通过获取热流的变化曲线, 计算 IOT 和 OIT 两项表征参数, 以此来评价油样的高温氧化安定性, 不同油样的 IOT 值和 OIT 值如图 2 所示。结果显示, 两项表征参数 (IOT 和 OIT) 都随反应温度的升高而降低, 油样的 IOT 由 180 °C 的 212.66 °C 降至 300 °C 时的 206.42 °C, 差值为 6.24 °C; 从图 2 可知, 相比较 IOT 而言, 油样的 OIT 下降趋势更为明显, 对温度的变化更为敏感, 尤其在 270 °C 时出现突变, 由 270 °C 的 26.56 min 缩短为 300 °C 时的 12.52 min, 缩减了 14.04 min, 减幅达到 112.14%。因此, OIT 值更宜作为评价油样高温氧化安定性的指标。结合实验油样的理化性能变化趋势, 进一步证明, 当航空润滑油基础油在苛刻的高温作用下, 极易发生热裂解与热氧化反应, 从而导致油样的性能发生严重衰变 (300 °C 油样的 OIT 值仅为 12.52 min, ν_{40} 降为 8.78 mm²/s, 酸值增至 12.44 mg_{KOH}/g)。

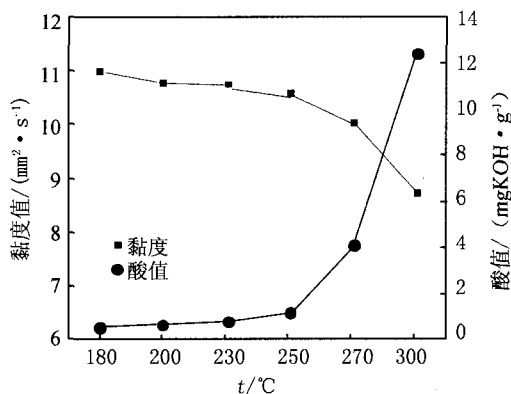


图1 不同温度下实验油样的黏度 ν_{40} 及酸值变化趋势图

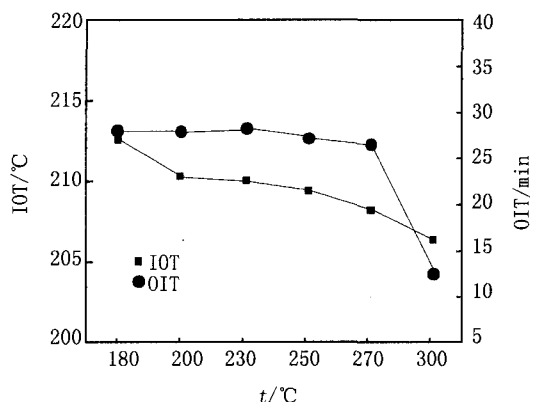


图2 不同温度下实验油样的IOT和OIT的变化趋势图

2.3 动力学参数结果分析

当升温速率 $\beta=10$ K/min 时,油样氧化反应的活化能及动力学参数数值如表 1 所示. 分别通过 Ozawa-Flynn-Wall 法和 Kissinger 法计算 DIOS 油样的活化能,可以发现,两种方法得到的动力学参数值基本一致,大约在 $136 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右,相比文献报道^[15]中 PAO 的活化能一般在 $87 \sim 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,说明酯类基础油的活化能要高,在同等温度下氧化反应难以进行,具有更好的高温氧化安定性,同时也说明从动力学角度评判油样高温氧化安定性能优劣是可行的. 原因可能在于 PAO 是具有主长链骨架多侧链的烷烃结构,在高温作用下,无论是发生薄层氧化还是厚层氧化,叔碳位置 C-H 键都极易发生断链,导致氧化安定性变差;而 DIOS 为双酯类结构,在高温下发生氧化反应,不易断链,因而整体高温氧化性能比合成烃优异.

表 1 动力学参数计算结果

方法	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\ln A$	k/min^{-1}	$T_{1/2}/\text{min}$
Ozawa 法	136.95	33.70	0.78	0.89
Kissinger 法	136.01	33.36	0.69	1.01

3 结 论

(1) 润滑油性能的高温衰变与基础油的组成结构密切相关,DIOS 是双酯类基础油,高温作用下醇基 β 碳原子上的 H 原子易与羰基 O 结合形成六元环中间体,受热后断裂生成有机羧酸和烯烃,而烯烃在更高温度和含氧环境下氧化成醇、醛、酸、酯等物质,从而导致高温时黏度下降,酸值急剧增加,黏度从 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的 $10.99 \text{ mm}^2/\text{s}$ 降为 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的 $8.78 \text{ mm}^2/\text{s}$,酸值则增大了 $11.90 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$.

(2) 当作用温度从 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,PDSC 两项评价指标中 IOT 值下降了 $6.24 \text{ }^\circ\text{C}$,降幅 2.93% ;油样的 OIT 值缩短了 15.48 min ,降幅达 55.29% . OIT 值的变化趋势显著,对高温变化更敏感,因此,OIT 值更宜作为评价油样高温氧化安定性的指标. 并且,通过 Ozawa 法和 Kissinger 法对油品氧化的反应活化能及动力参数的计算,表明也可从动力学角度评判油样高温氧化安定性能优劣.

参 考 文 献

- [1] 左 凤,马兰芝. 润滑油氧化安定性评价方法及与 PDSC 的相关性研究[J]. 现代科学仪器,2012,6(3):145-147.
- [2] 左 凤,孙大新,王建华,等. 润滑油氧化安定性评价方法的相关性研究[J]. 润滑油,2016,31(1):50-53.
- [3] Pamela L S. The development of a standard method for determining oxidation induction times of hydrocarbon liquids by PDSC[J]. Thermochimica Acta,1994,243:201-202.
- [4] 姚俊兵. 利用差示扫描量热法评价润滑油的高温抗氧化性能[J]. 润滑与密封,2000,25(2):35-37.
- [5] 陈立波,郭绍辉,李术元,等. 航空润滑油热氧化衰变的高压差示扫描量热法分析[J]. 分析测试学报,2003,22(2):72-74.
- [6] 张 梅. 利用 PDSC 考察环境友好润滑油基础油氧化安定性的研究[J]. 润滑与密封,2006(2):152-154.
- [7] Santos N A, Santos J R J, Sinfronio F S M, et al. Thermo-oxidative stability and cold flow properties of babassu biodiesel by PDSC and TMDSC techniques[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,2009,97:611-615.
- [8] 程治升,费逸伟,胡建强,等. 聚 α -烯烃润滑油基础油热氧化安定性试验研究[J]. 石油炼制与化工,2013,44(12):91-94.
- [9] Sharma B K, Stipanovic A J. Development of a new oxidation stability test method for lubricating oils using high-pressure differential scanning calorimetry[J]. Thermochimica Acta,2003,402:1-18.
- [10] Zeman A, Sprengel A, Niedermeier D, Spath M. Biodegradable lubricants-studies on thermo-oxidation of metal-working and hydraulic fluids by differential scanning calorimetry(DSC)[J]. Thermochimica Acta,1995,268:9-15.
- [11] Perez J M. Oxidative properties of lubricants using thermal analysis[J]. Thermochimica Acta,2000,357-358:47-56.
- [12] Gamlin C D, Dutta N K, Choudhury N R. Evaluation of kinetic parameters of thermal and oxidative decomposition of base oils by conventional, isothermal and modulated TGA, and PDSC[J]. Thermochimica Acta,2002,392/393:357-369.
- [13] 徐景辉,宋世远,李晓然,白云山. PDSC 评定柴油氧化安定性[J]. 后勤工程学院学报,2015(1):51-55.
- [14] 张守杰,王 鹏,马书杰,等. 加压差示扫描量热法评价基础油的氧化安定性[J]. 合成润滑材料,2015,42(1):6-9.
- [15] 胡建强. 有机钼化合物的抗氧协同性能研究[D]. 徐州:中国矿业大学,2006:32-43.

Monitoring the High-temperature Oxidation Stability of Ester Aviation Lubricating Base Oil using High-pressure Differential Scanning Calorimetry

BIAN Sen¹, FEI Yiwei¹, YAO Ting^{1,2}, YANG Hongwei¹, JIANG Huize¹, GUO Feng¹

(1. Department of Aviation Oil and Material, Air Force Logistics Institute, Xuzhou 221000, China;

2. Huangshan University, Huangshan 245041, China)

Abstract: In this paper, diisooctyl sebacate (DIOS) aviation lubricating base oil was chosen as the research object. By means of high-temperature oxidation accelerated simulator, combining with the physicochemical properties test and high-pressure differential scanning calorimetry (PDSC) assessment, the oxidation stability changing rules of samples under high-temperature were emphatically researched. Results showed that: when the temperature was in the range of 180 °C to 250 °C, the kinematic viscosity, ν_{40} value of samples was reduced from 10.99 mm²/s to 10.59 mm²/s and the reduction was 0.40 mm²/s. When the temperature was over 250 °C, the viscosity and acid value of oil declined sharply, the viscosity value was only 8.78 mm²/s at 300 °C and the degree of reduction was up to 20.62%. The acid value was increased from 1.16 mg_{KOH}/g at 250 °C to 12.44 mg_{KOH}/g at 300 °C. It meant that high temperature, especially the hot spots in the process of engine operation temperature was the main reason leading to the disintegration of lubricants. The initial oxidation temperature (IOT) and oxidation induction time (OIT) of samples were calculated by PDSC, and the trend of IOT and OIT further validated that the higher of the temperature, the worse of the oxidation stability. Meanwhile, the Ozawa and Kissinger methods were used to calculate the reaction activation energy and dynamic parameters, and the experimental results were consistent with the IOT and OIT value evaluation, so it was also feasible from the perspective of dynamic to evaluate the oxidation stability of oil.

Keywords: ester aviation lubricating base oil; high-temperature; high-pressure differential scanning calorimetry; oxidation stability; activation energy