

某型航空发动机润滑油热衰变结构组成分析

费逸伟,郭峰,姚婷,彭兴隆

(空军勤务学院 航空油料物资系,江苏 徐州 221006)

摘要:利用高温反应釜与傅立叶红外光谱(FTIR)、气相色谱/质谱联用(GC/MS)技术,从分子水平分析添加有抗氧剂 N-苯基- α -萘胺(T531)的聚 α -烯烃(PAO)航空润滑基础油高温衰变,考察该润滑油的热安定性能。结果显示:低于 200 $^{\circ}\text{C}$ 时,T531 具有优良的抗氧化作用,能够较好地延缓基础油的高温衰变,但温度超过 270 $^{\circ}\text{C}$ 后,T531 的抗氧化性能降低,无法有效保护基础油。300 $^{\circ}\text{C}$ 高温产物经 GC/MS 分析,共检测到 63 种化合物,包括 36 种烷烃类化合物、25 种烯烃类化合物、1 种酮类化合物和抗氧剂 T531,短链烷烃和烯烃的相对含量分别为 5.835% 和 2.32%,是 200 $^{\circ}\text{C}$ 高温时的 20 多倍,直接导致润滑油黏度的降低。在 200 $^{\circ}\text{C}$ 高温反应油样中的 T531 相对含量仅为 0.734%,远低于 170 $^{\circ}\text{C}$ 和 300 $^{\circ}\text{C}$ 反应后的 2.019% 和 1.587%。可见,T531 在 200 $^{\circ}\text{C}$ 环境中消耗剧烈,对润滑基础油分子的抗氧化保护作用十分显著。

关键词:聚 α -烯烃;航空润滑基础油;N-苯基- α -萘胺;高温衰变;组分分析

中图分类号:TE626.34;TQ041.7;O657

文献标志码:A

航空润滑油在飞机发动机可靠运行中发挥润滑、清洁和降温等作用,大量实践表明,航空润滑油的品质与飞机发动机润滑部件的磨损密切相关,润滑油组成结构的衰变往往是造成飞机发动机故障的重要原因,因此维持航空润滑油性能对保障飞机可靠性至关重要^[1]。由于航空润滑油工作在发动机轴承等高温部位,经常要在高温环境中与空气、金属接触,其热氧化安定性成为最重要也是最难解决的问题^[2,3]。伴随着飞机飞行速度、涡轮转速的提高,发动机涡轮前温度急剧上升,在发动机运转过程中,油箱润滑油温度可达 160 $^{\circ}\text{C}$,摩擦副间润滑油温度会更高,甚至会超过 300 $^{\circ}\text{C}$ ^[4,5]。润滑油在高温作用下发生性能结构衰变,产生有机酸、羧基酸、酚、醇、醛、酮、酯、胶质和沥青质等,有机酸能腐蚀轴承或其他部件,羧基酸还能进一步缩合成漆状和焦状沉积物,黏附于零部件表面;胶质是各种氧化产品深度氧化、缩合的结果,可进一步缩合为含氢更少的沥青质以堵塞油路^[6-7]。

为减少润滑油高温衰变对飞行安全带来的危害,人们通常选用合成类润滑油基础油,并向油品中添加抗氧剂。我国当前广泛使用的航空润滑油是由基础油聚 α -烯烃(PAO)和抗氧剂 N-苯基- α -萘胺(T531)以及多种其他添加剂调配而成,尽管该型润滑油在短时间内能够满足发动机 150 $^{\circ}\text{C}$ ~200 $^{\circ}\text{C}$ 的使用温度要求,但是,长时间在高温、空气及与金属表面接触等强氧化环境中,该型润滑油依然会发生高温衰变。

为从分子水平深入探究该型航空润滑油在实际工况环境中的高温衰变规律,本文以 PAO 基础油和抗氧剂 T531 为研究对象,借助高温反应釜模拟飞机发动机高温环境,采用 FTIR 和 GC/MS 现代分析手段检测油品高温衰变后的结构组成,为改善航空润滑基础油的各项性能指标提供了重要的理论基础和科学依据。

1 实验部分

1.1 油样、仪器设备

研究用油样配方为 30 g PAO+0.15 g T531。所用仪器设备主要包括美国 Agilent 公司生产的 GC/MS

收稿日期:2014-12-14;修回日期:2015-03-12.

基金项目:空军装备部项目(KJ2012283)

作者简介(通信作者):费逸伟(1961-),男,江苏无锡人,空军勤务学院教授,博士生导师;研究方向:航空油料应用技术与军用功能新材料技术,E-mail:517515172@qq.com.

(6890/5973)型气相色谱/质谱联用仪、美国 Nicolet magna 公司生产的 IR-560 型傅立叶红外光谱仪、DMY-301A 石油产品运动黏度测定仪、THR-1000A 型调温式红外电热套、微量滴定管(2 mL 或 5 mL)、量筒(25 mL)、锥形烧瓶(250 mL)、0.05 mol/L 氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液、95%乙醇及委托烟台松岭公司加工生产的高温高压釜装置。

1.2 油样的高温反应实验

将 30 g 的 PAO 与 0.15 g 的 T531 混合均匀后,加入到 100 mL 搅拌式反应釜中,根据该型润滑油在飞机发动机中的使用状况,设定加热温度为 170 °C、200 °C、230 °C、270 °C 和 300 °C,在每个特定温度下保持反应 2 h,搅拌转速为 800 r/min. 待试验结束后即刻将高温高压反应釜放在冰水中冷却至室温,取出高温高压反应釜中的试验油样,用循环水式真空泵将试验油样过滤分离出来并避光保存待用. 为了方便描述,油样在 170 °C、200 °C、230 °C、270 °C 和 300 °C 油样均分别表示为 1、2、3、4 和 5. 另取未添加 T531 的 30 g 基础油 PAO,按照同样的步骤进行高温试验,作为对照组。

1.3 油样 FTIR 分析

采用 KBr 压片法,分辨率为 4 cm^{-1} ,对试验油样萃取物在 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内进行扫描。

1.4 油样 GC/MS 分析

石英毛细管柱 HP-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 mm,Crosslinked 0.5% PhMe Siloxane),氮气为流动相载气,流速为 1.0 mL/min,分流比为 50:1;离子化电压为 70 eV,EI 源,离子源温度为 230 °C,进样口温度为 250 °C,质量扫描范围为 33~500 amu. 升温程序为:以 120 °C 为初始温度,然后以 13 °C/min 的速度升温至 274 °C,保持 2 min. 然后以 0.5 °C/min 的速度升温至 281 °C,保持 2 min;最后以 12 °C/min 的速度升温至 300 °C,保持 3 min.

根据 PBM 法和 NIST05a 标准质谱化合物数据库,对所检测到的每一种化合物利用计算机工作站所附带的软件进行检索对照,然后依据计算机检索反馈回来的置信度与相似度信息,同时结合 GC/MS 谱图峰中的相关气相色谱和质谱信息,最终确定所检测化合物的分子结构. 对于 PBM 法和 NIST05a 标准质谱化合物数据库不能鉴定的化合物,则依据气相色谱保留时间和质谱离子峰等信息与相关文献中所提供的化合物资料进行对照解析. 对于所检测到的化合物的相对含量(RC),采用面积归一法对 GC/MS 色谱峰面积进行手动积分计算. 面积归一法是指在一定的条件下,检测器的色谱峰的峰高或峰面积(响应值)与所检测化合物的数量(或浓度)呈正比例关系,因而可以对化合物的相对含量进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为不同试验油样的红外光谱图. 由图可知,5 组试验油样在 3448 cm^{-1} 均出现微弱的 -NH 吸收峰,说明油样中存在少量带 -NH 的化合物,这也验证 T531 在高温油样中分子结构发生变化. 在 $3000\text{ cm}^{-1}\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ 处具有非常强的吸收峰,较多的 -CH₃ 和 -CH₂- 存在于油样中; 721 cm^{-1} 处显示相对较强的吸收峰,表明油样中有许多相连的 -CH₂- ,且碳原子个数至少为 4 个以上. 另外,在 1742 cm^{-1} 、 1378 cm^{-1} 和 1302 cm^{-1} 处具有小而弱的 -C=O 峰,说明试验油样中有一 C=O 的存在,并且 -CH₂- 与 -C=O 是相连在一起的. 此外, 1074 cm^{-1} 、 1603 cm^{-1} 以及 890 cm^{-1} 等多处显示了较弱的吸收峰,证实油样中有一 C=C- 的存在。

通过对油样的 FTIR 分析,可知:(1)大量的甲基和亚甲基官能团存在于试验油样中;(2)试验油样中检测到 -C=C- 的存在,说明油样在高温的作用下发生了热裂解,PAO 独特的梳状结构遭到破坏;(3)试验油样检测到含 -C=O 官能团的物质,说明高温下油样与氧发生了反应,可能生成了醛、酮或羧酸等物质。

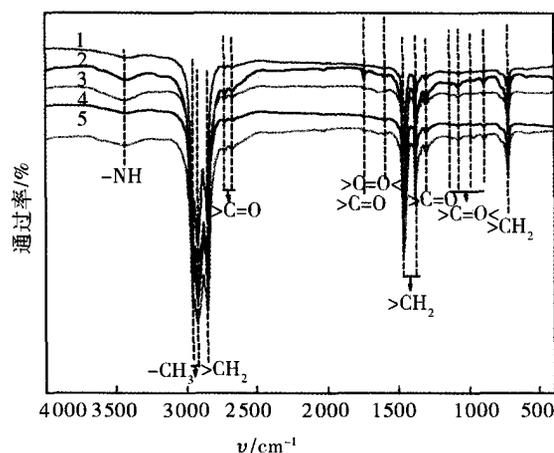


图1 不同试验油样的红外光谱图

2.2 油样结构组成变化的 GC/MS 分析表征

图2比较了未添加 T531 与已添加 T531 两种油样在不同试验温度反应后的总离子流色谱图。由图可知,随着试验温度的升高,无论油样中是否添加 T531,总离子流色谱图中小分子化合物的峰数越来越多,润滑油热衰变的程度越来越深。但是,与未添加 T531 试验油样相比,添加了的油样在保留时间 15 min 之前的峰数、峰面积明显较少,说明抗氧化剂 T531 的加入有效减缓了基础油 PAO 氧化分解生成小分子化合物程度。值得注意的是,在检测反应样中,T531 对应峰的面积在 200 °C 高温试验时最小,可见,T531 在该型润滑油中发挥抗氧作用的最佳环境温度是 200 °C 左右。

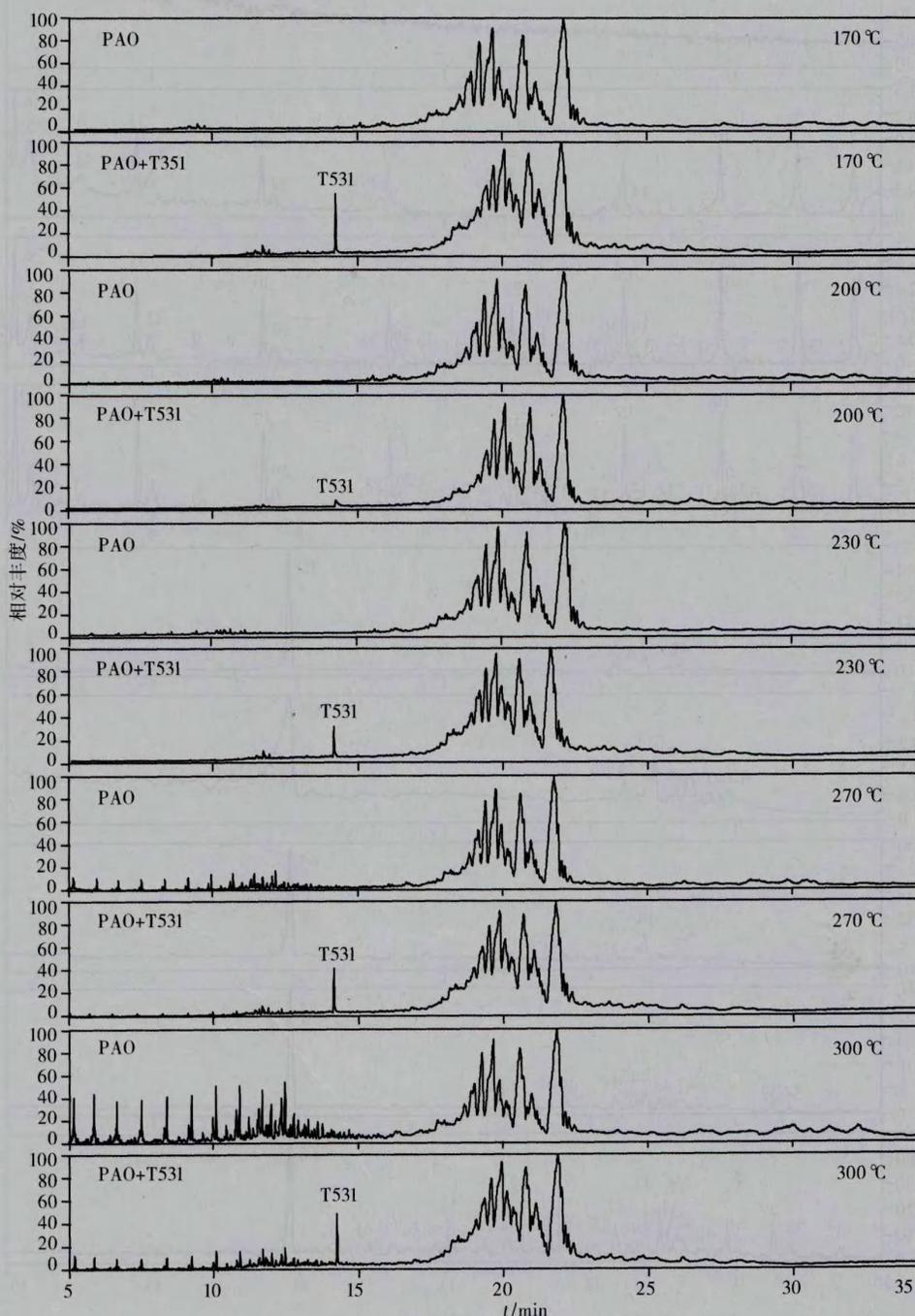


图2 未添加与添加T531油样的总离子流色谱图对比

为更全面地掌握该型航空润滑油的热衰变结构组成变化,本文对添加有 T531 的 PAO 高温试验油样

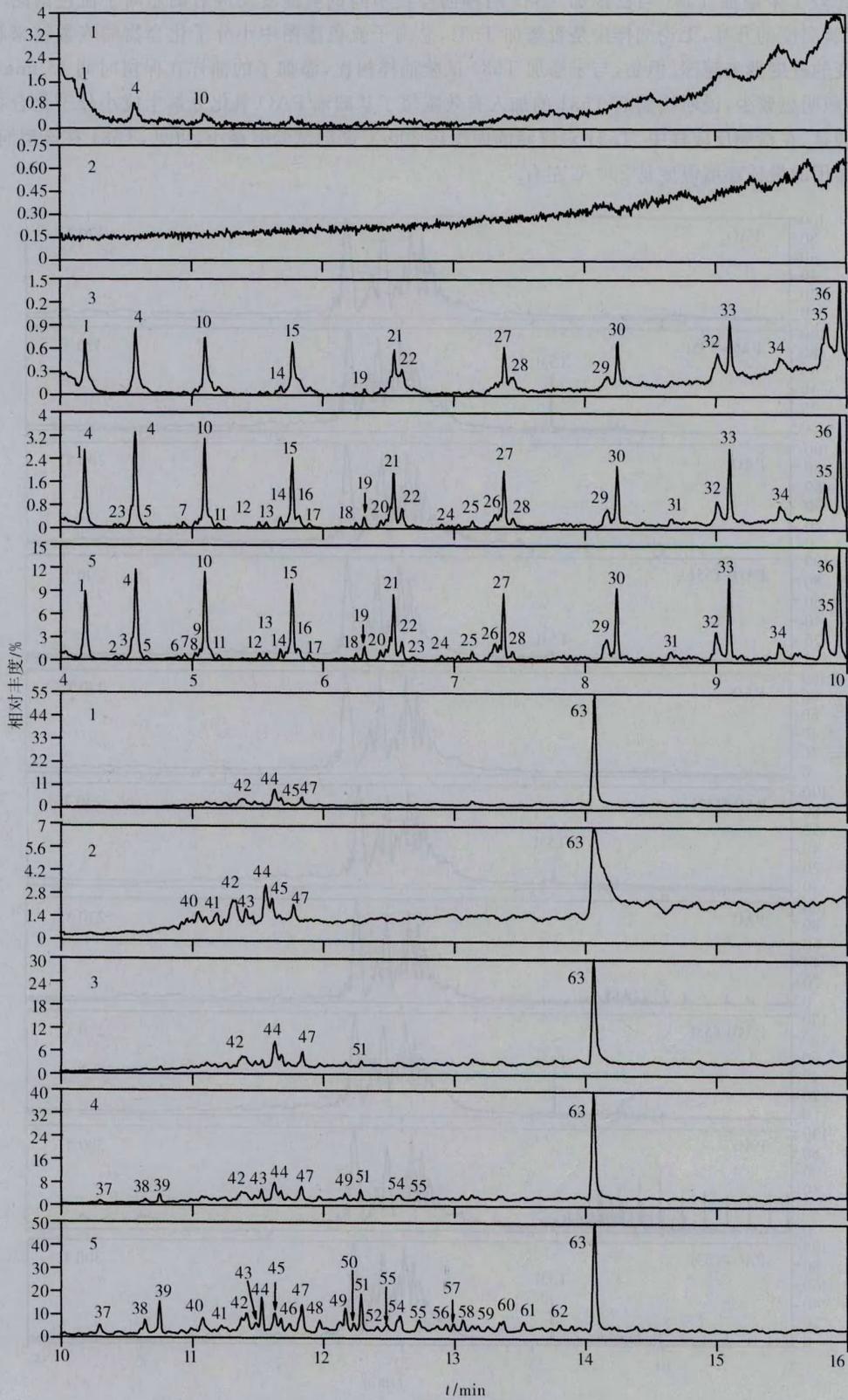


图3 不同试验油样的总离子流色谱图

GC/MS 谱图进行深入解析,如图 3 所示.在图 2 中不难发现,在保留时间 16 min 以后,每个高温试验油样检测到的化合物均为 α -烯烃的多聚体,因此对 16 min 后所检测到的物质不作分析.

根据图 3,油样在保留时间 16 min 之前共检测出 63 种化合物,各峰所对应的化合物列于表 1 至表 3,主要包括 36 种烷烃类化合物、25 种烯烃类化合物、1 种酮类化合物和添加剂 T531.随着试验温度的不断升高,油样的热衰变效果逐渐凸显.从表 1 和表 2 可以看到,在 170 °C 和 200 °C 时,仅有少数几种小分子烷烃和烯

表 1 试验油样中烷烃的分布

峰	化合物	1	2	3	4	5	峰	化合物	1	2	3	4	5
1	壬烷	✓		✓	✓	✓	31	环十五烷				✓	✓
2	2-甲基壬烷				✓	✓	33	6-甲基十五烷			✓	✓	✓
3	3-甲基壬烷				✓	✓	34	十六烷			✓	✓	✓
4	癸烷	✓		✓	✓	✓	35	6-丙基十三烷			✓	✓	
10	十一烷	✓		✓	✓	✓	36	十七烷			✓	✓	✓
12	2-甲基十一烷				✓	✓	38	8-甲基十七烷				✓	✓
13	3-甲基十一烷				✓	✓	39	十八烷				✓	✓
15	十二烷			✓	✓	✓	40	4-甲基十八烷		✓			✓
18	3-甲基十二烷				✓	✓	42	十九烷	✓	✓	✓	✓	✓
19	2-甲基十二烷			✓	✓	✓	43	二十烷		✓	✓	✓	
21	十三烷			✓	✓	✓	44	9-甲基十九烷	✓	✓	✓	✓	✓
22	3-亚甲基十三烷			✓	✓	✓	46	9-甲基十九烷					✓
24	22 的同分异构体				✓	✓	50	二十烷					✓
25	4-甲基十三烷				✓	✓	51	10-甲基二十烷			✓	✓	✓
26	3,5-二甲基十二烷				✓	✓	53	二十一烷					✓
27	十四烷			✓	✓	✓	57	10-甲基二十烷					✓
29	3-亚甲基十三烷			✓	✓	✓	58	二十一烷					✓
30	十五烷			✓	✓	✓	60	9-甲基十九烷					✓

表 2 试验油样中烯烃的分布

峰	化合物	1	2	3	4	5	峰	化合物	1	2	3	4	5
5	(E)-2-癸烯				✓	✓	37	8-十七碳烯				✓	✓
6	2-甲基癸烯					✓	41	(E)-5-二十碳烯			✓		✓
7	3-甲基癸烯				✓	✓	45	1-二十碳烯	✓	✓			✓
8	(E)-2-甲基-4-癸烯				✓	✓	47	2-甲基-7-十九碳烯	✓	✓	✓	✓	✓
9	(E)-4-十一碳烯					✓	48	(E)-10-二十碳烯					✓
11	(E)-2-十一碳烯				✓	✓	49	(E)-3,7,11,15-四甲基-2-十六碳烯				✓	✓
14	2-甲基-1-十一碳烯			✓	✓	✓	52	(E)-11-二十碳烯					✓
16	(Z)-2-十二碳烯				✓	✓	54	10-甲基-9-十九碳烯				✓	✓
17	16 的同分异构体				✓	✓	55	(Z)-2-甲基-7-十八碳烯					✓
20	2-甲基-1-十二碳烯				✓	✓	56	1-二十二碳烯					✓
23	(E)-6-十三碳烯					✓	59	(Z)-9-二十三碳烯					✓
28	(E)-5-十四碳烯			✓	✓	✓	61	2-甲基-2-二十二碳烯					✓
32	(Z)-3-十六碳烯			✓	✓	✓							

表 3 试验油样中其他化合物的分布

峰	化合物	1	2	3	4	5	峰	化合物	1	2	3	4	5
62	1,13-十四碳二烯-3-酮					✓	63	N-苯基- α -萘胺	✓	✓	✓	✓	✓

烃存在,170℃反应油样中烷烃和烯烃的相对含量仅为0.535%、0.220%,在200℃中烷烃和烯烃的相对含量也仅为0.237%、0.111%。然而,当温度达到230℃时,已经裂解生成了17种小分子烷烃和4种烯烃,烷烃和烯烃的相对含量分别为0.839%、0.200%;当温度高达270℃和300℃时,油样发生更剧烈的热衰变,产生大量的烷烃和烯烃,其中270℃反应后烷烃和烯烃的相对含量分别为1.753%、0.411%,300℃时烷烃和烯烃相对含量分别增至5.835%、2.32%,是170℃试验油样的11倍。说明高温条件下,油样会发生剧烈的热裂解反应,生成大量链长较短的化合物。另外,在表3油样中检测到的其他化合物中,发现300℃试验油样中有少许酮类化合物的存在,相对含量仅为0.077%,可见T531的加入有效地抑制了PAO氧化生成含氧化合物。值得注意的是,油样在200℃生成的烷烃和烯烃化合物的相对含量在所有样品中是最少的,说明T531在200℃试验温度下对试验油样的抗氧化效果最佳;而且,此时油样中抗氧化剂峰要比其他油样中抗氧化剂峰“矮”许多。通过对油样总离子流色谱图进行积分,抗氧化剂T531(峰63)在170℃、200℃、230℃、270℃和300℃高温反应油样中的相对含量依次为2.019%、0.734%、1.282%、1.729%、1.587%。油样在170℃下基本没有其他化合物的生成,谱图上生成化合物的峰很少,油样基本没发生变化;在200℃时,抗氧化剂T531的谱图峰急剧“变矮”,抗氧化剂大量地牺牲了自己,延缓了油样的热衰变;当温度高于230℃时,抗氧化剂T531的谱图峰与170℃时的油样相比并没有多少变化,油样却发生了热裂解反应,油样中生成的小分子化合物种类增多,但相对含量与未添加T531的相比,仍维持在较低水平。这也说明T531是一种高温抗氧化剂,即使是在230℃甚至300℃高温条件下,仍然能够保持自身的稳定结构。

通过对未添加和已添加T531的PAO润滑基础油及其在不同温度下反应产物的GC/MS分析可知:在高温的环境中,润滑油分子主要发生热裂解反应,分子链断裂,造成润滑油黏度的下降;抗氧化剂T531的加入能够有效抑制油品分子的裂解衰变,特别是在低于200℃的温度条件下,T531发挥了显著的抗氧化效果,延缓了润滑油的分子结构与性能衰变。但是当温度超过270℃时,T531的抗氧化能力急剧下降,润滑油分子热裂解加速,生成大量短链的正构烷烃、异构烷烃和烯烃,严重缩短航空发动机润滑油的使用寿命。同时,在高温有氧存在的条件下,润滑油也会发生氧化反应,产生酮等含氧生色化合物,导致润滑油颜色变化。PAO在高温作用下,其可能的热裂解与热氧化可能的反应机理如图4和图5所示。

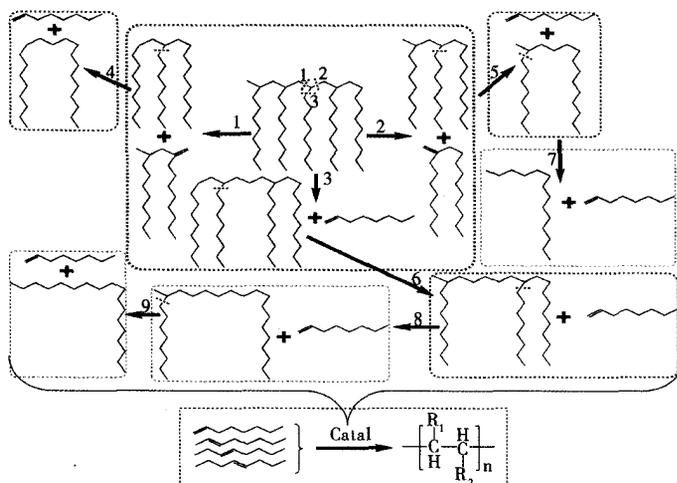


图4 高温下润滑油裂解反应机理图

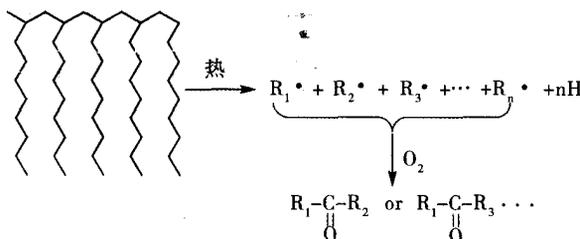


图5 高温下润滑油氧化反应机理图

3 结论

借助 FTIR 和 GC/MS 等现代分析方法检测了在添加有抗氧化剂 T531 的条件下,PAO 航空润滑基础油高温产物结构组成. 高温环境中,润滑油 PAO 分子主要发生了以链断裂为特征的自由基链反应,生成了链长较短的化合物,其中包括烷烃类化合物、烯烃类化合物和环烷烃类化合物等. 同时,与未添加 T531 的油样比较,探讨了 T531 在 PAO 航空润滑基础油中的抗氧化作用. 结果可知:

(1)未添加 T531 时,PAO 在高温作用下发生深度裂解,尤其在温度达到 200 °C,PAO 裂解已相当严重,这也是润滑油长期在高温环境中黏度变稀的主要原因;添加 T531 后,PAO 能够在一定温度范围内保持其分子结构,在 200 °C 时,烷烃和烯烃的相对含量仅为 0.237%、0.111%,裂解峰种类和峰面积远低于未添加 T531 的. 然而,温度超过 270 °C,PAO 分子链断裂加速,T531 对油品分子的抗氧化保护作用降低.

(2)在一定温度范围内,T531 的存在能够极大地延缓油品氧化裂解,特别是在低于 200 °C 时,对润滑基础油分子的抗氧化保护作用十分显著. 在 200 °C 高温反应油样中的 T531 相对含量仅为 0.734%,远低于 170 °C 和 300 °C 反应后的 2.019%、1.587%,可见,T531 在 200 °C 环境中消耗剧烈,抗氧化作用最为明显.

参 考 文 献

- [1] Sylvain Didier Kouame, Eric Liu. Characterization of fully and partially additized lubricant deposits by Temperature Programmed Oxidation[J]. Tribology International, 2014, 72: 58-64.
- [2] 张永国,校云鹏,赵媛莉,等. 航空发动机润滑油高温氧化 GC/MS 试验研究[J]. 润滑与密封, 2014, 39(7): 77-82.
- [3] 费逸伟,彭兴隆,姚 婷,等. 聚 α -烯烃航空润滑基础油超高温产物结构组分分析[J]. 河南师范大学学报:自然科学版, 2014, 42(5): 92-98.
- [4] 张占纲,陈立波,宋兰琪,等. 某航空润滑油中抗氧化剂的衰减研究[J]. 润滑与密封, 2014, 39(8): 112-114, 118.
- [5] Hengameh O, Alexander E, Bruce P, et al. Assessment of the oxidative stability of lubricant oil using fiber-coupled fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy[J]. Analytica Chimica Acta, 2014, 811: 1-12.
- [6] 马玉红,杨宏伟,杨士亮,等. 润滑油的金属腐蚀与防护研究[J]. 化工时刊, 2013, 27(11): 24-26.
- [7] Joseph M. Oxidative properties of lubricants using thermal analysis[J]. Thermochemica Acta, 2000, 357-358: 47-56.

Analyzing Compounds in a Type of Aviation Lubricating Oils under Thermal Conditions

FEI Yiwei, GUO Feng, YAO Ting, PENG Xinglong

(Department of Aviation Oil and Material, Air Force Logistics College, Xuzhou 221000, China)

Abstract: Poly- α -olefins (PAO) aviation lubricating base fluids with N-phenyl-alpha-naphthylamine (T531) were carried in high temperature autoclave to simulate the conditions of aero-engine, and the differences in products' components at the molecular level were analyzed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) to investigate anti-oxidant influence on the thermal stability of PAO. The results revealed that T531 is helpful to exhibit better oxidation resistant effect in PAO below 200 °C. However, oil samples above 270 °C were pyrolysed drastically. And 63 kinds of compounds were detected by GC/MS in 300 °C oil samples, including 36 kinds of alkanes, 25 kinds of alkenes, one kind of ketones and T531. The relative content of short-chain alkanes and alkenes increased to 5.835% and 2.32% respectively, 20 times higher than that of 200 °C, which led to the decrease of viscosity. In addition, the relative content of T531 dropt to 0.734%, lower than 2.019% in 170 °C and 1.587% in 300 °C. It was evident that T531 depleted dramatically and played an important role in preventing the lubricant from degradation.

Keywords: PAO; aviation lubricating base fluids; N-phenyl-alpha-naphthylamine; thermal degradation; composition analysis