

中国矿业大学博士学位论文出版基金资助

有机钼润滑添加剂的 抗氧协同行为 及作用机理



胡建强 著

Youjimu Runhua Tianjiaji De
Kangyang Xietong Xingwei Ji Zuoyong Jili

中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

中国矿业大学博士学位论文出版基金资助

有机钼润滑添加剂的抗氧 协同行为及作用机理

江苏工业学院图书馆

胡建强

藏书章

中国矿业大学出版社

内 容 摘 要

本书在详细介绍国内外有关发动机润滑油使用现状、发展趋势和新型添加剂技术的基础上,通过实验研究了非硫磷有机钼润滑添加剂的合成方法,通过大量薄层油膜氧化试验和厚油氧化试验评价了有机钼润滑添加剂与常用抗氧剂的协同性能,并采用多种现代分析技术研究了添加剂配方的协同作用机理。本书适用于从事油品和添加剂科研、教学、生产、管理、销售及使用等人员参阅。

图书在版编目(CIP)数据

有机钼润滑添加剂的抗氧协同行为及作用机理/胡建强著. —徐州:中国矿业大学出版社,2007.3

ISBN 978-7-81107-609-7

I. 有… II. 胡… III. ①润滑油—石油添加剂—研究
②润滑油—抗氧化剂—研究 IV. TE624.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 040191 号

书 名 有机钼润滑添加剂的抗氧协同行为及作用机理

著 者 胡建强

责任编辑 钟 诚

责任校对 杜锦芝

出版发行 中国矿业大学出版社

(江苏省徐州市中国矿业大学内 邮编 221008)

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail cumtpvip@cumtp.com

排 版 中国矿业大学出版社排版中心

印 刷 中矿大印发科技有限公司

经 销 新华书店

开 本 850×1168 1/32 印张 6 字数 154 千字

版次印次 2007 年 3 月第 1 版 2007 年 3 月第 1 次印刷

定 价 20.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

作为重要的石油产品,润滑油为减少摩擦磨损、节约能源、延长机器设备寿命以及满足苛刻工况条件下的润滑需要发挥了巨大的作用,因而广泛应用于工业、农业、航空和交通运输等各个部门。随着汽车工业和机械工业的发展以及环境保护意识的增强,对润滑油的质量和性能要求越来越高。其中,汽车发动机技术的迅速发展,日益严格的环保法规和燃料经济性的需求,不仅要求发动机润滑油具有良好的高温抗氧、抗磨和沉积物抑制性能,而且对其中的硫、磷含量给出了限制规格。

添加剂作为润滑油的重要组成部分,在提高润滑油的性能和质量方面起着重要的作用。有机钼化合物作为润滑油添加剂,因具有较好的抗磨、抗氧和减摩性能,在国内外高档润滑油中得到了广泛的应用。但由于发动机润滑油对硫和磷的含量要求越来越低,再加上含硫或含磷的有机钼添加剂自身具有较强的腐蚀性和较高的生产成本,使得这些有机钼添加剂的使用范围受到限制。由此可见,非硫磷有机钼添加剂的研制将具有很好的应用前景,它们不仅具有较好的环保性,而且,生产成本也会明显低于含硫和磷的有机钼化合物。但由于分子中不含有硫和磷等活性元素,其自身的抗磨和抗氧化性能会明显下降,所以需要通过与其他添加剂复配来提高它们的抗氧和抗磨性能。目前有研究报道,非硫磷有机钼化合物与多种含硫添加剂都具有较好的抗磨协同效应,但对于它们与常用抗氧剂的协同作用研究却比较少见。因此,研究非硫磷有机钼添加剂与常用抗氧剂的协同行为,对于开发新型润滑油

和复合添加剂配方具有重要的理论意义和实用价值。

本书是在博士论文基础上撰写而成的,研究了有机钼润滑添加剂的抗氧协同行为和作用机理,内容主要包括有机钼润滑添加剂的制备,差示扫描量热法、薄层微氧化试验以及热油和氧化腐蚀试验对添加剂抗氧性能的评价,现代仪器分析对润滑油氧化过程的研究,非硫磷有机钼化合物的抗氧协同机理和抗磨协同行为研究。

在研究过程中,得到了中国矿业大学魏贤勇教授、宗志敏教授,美国范德比尔特公司姚俊兵高工的指导;在实验方案的确定和实验过程中,得到了徐州空军学院航空油料物资系很多教员的帮助;李向东、程利锋2位学生参加了本书有关实验的评定工作,在此对他们的无私帮助表示衷心的感谢。

由于作者水平有限,本书研究的内容又涉及众多学科,理论和实践性都比较强,所以难免存在疏漏、缺陷和错误,殷切希望同行、专家和读者提出批评意见,也希望本书的出版能对相关领域的研究工作者起到抛砖引玉的作用。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 本书研究的背景	1
1.2 有机钼化合物在润滑油中的应用	4
1.3 本书研究主题的确定	11
1.4 本书主要研究内容	13
第 2 章 非硫磷有机钼化合物的制备及其油溶性	14
2.1 非硫磷有机钼化合物的合成	14
2.2 非硫磷有机钼化合物的结构鉴定	18
2.3 非硫磷有机钼化合物的油溶性	23
2.4 小结	24
第 3 章 差示扫描量热法研究有机钼化合物的抗氧协同性	25
3.1 基本原理	25
3.2 试验材料及方法	28
3.3 动态氧化试验	29
3.4 静态氧化试验	32
3.5 活化能的测定	34
3.6 小结	36
第 4 章 薄层微氧化试验研究	37
4.1 前言	37
4.2 试验材料及油样	45
4.3 试验方法	46
4.4 试验结果与讨论	49

4.5 小结	106
第5章 润滑油氧化过程的研究	109
5.1 试验油样	109
5.2 GC/MS 分析	110
5.3 ESR 测定氧化油品的自由基	130
5.4 小结	136
第6章 氧化和腐蚀试验评价有机钼化合物的抗氧协同性能	137
6.1 试验油样	137
6.2 试验方法	138
6.3 试验结果与讨论	139
6.4 小结	148
第7章 非硫磷有机钼化合物的抗氧协同机理	149
7.1 非硫磷有机钼化合物与芳胺类抗氧剂的协同作用机理	149
7.2 非硫磷有机钼化合物与氨基甲酸酯的抗氧协同机理	154
7.3 小结	156
第8章 非硫磷有机钼化合物的抗磨协同性能	158
8.1 试验材料	158
8.2 摩擦磨损试验	158
8.3 试验结果与讨论	159
8.4 小结	162
第9章 结论	164
参考文献	168

第1章 绪论

1.1 本书研究的背景

1.1.1 满足汽车工业快速发展对高档润滑油日益增长的需求

作为重要的石油产品,润滑油为减少摩擦磨损、节约能源、延长机器设备寿命以及满足苛刻工况条件下的润滑需要发挥了巨大的作用,因而广泛应用于工业、农业和交通运输等各个部门。据统计,1998、2001、2003 和 2004 年中国消耗润滑油分别为 310 万 t、360 万 t、411 万 t 和 450 万 t,增长非常迅速^[1~3],其中车用润滑油占中国润滑油消费总量的 54%,是润滑油中升级换代最快的品种,代表着润滑油的发展水平,也是润滑油利润的主要来源。再加上近几年中国汽车保有量特别是轿车数量的迅速增长,推动了高档润滑油需求的增加。

随着中国汽车工业和机械工业的发展以及环境保护要求的提高,润滑油的需求量将会越来越大,润滑油的 L 级换代也会越来越快,对添加剂的品种和质量要求将越来越高。其中,汽油机油复合剂的发展趋势是低硫含量、低磷含量、低灰分和低氯含量;柴油机油复合剂的发展趋势是要具备更好的抗氧化性、清净性、抗磨性和分散能力;齿轮油复合剂应能赋予油品更好的抗氧化性、抗腐蚀性、抗沉积物生成能力、剪切稳定性和密封件配伍性。因此,研究新型润滑油复合添加剂具有很大的应用前景。

但是,我国润滑油工业在整体技术方面,特别是在基础油生产结构、添加剂生产技术和产品配方开发等诸多方面存在不足。美国汽油机油的最高质量级别为 SL/GF—3 级,近期准备认证 GF—4 和 SM 级别的汽油机油;柴油机油的最高质量等级为 CI—4,齿轮油的最高质量等级为 GF—5。中国汽油机油的最高质量级别为 SJ,与美国差一个质量等级。柴油机油的最高质量等级为 CF—4,与美国差三个质量等级;齿轮油的最高质量等级为 GF—5,与美国的质量等级相当^[4,5]。有关差距具体体现在:

(1) 基础油生产结构不能满足市场需求。中国目前基础油加工工艺主要还是以传统工艺为主,加氢基础油还面临较大的缺口。从近年来海关统计数据看,进口基础油数量呈逐年上升趋势,且主要是高品质的 API(美国石油协会) II、III 类基础油和光亮油。

(2) 中国润滑油添加剂的生产主要以单剂为主,技术含量较低,复合添加剂生产刚刚起步,而且由于生产添加剂的化工原料纯度不高,质量不稳定,导致添加剂产品的质量与国外先进水平相比有一定差距。

(3) 高档内燃机油产品配方技术相对落后。中国自主开发的高档润滑油产品配方工业转化困难。一方面,由于中国在添加剂单剂生产技术、添加剂品种和质量稳定性方面的不足导致自主开发的产品配方不能得到有效应用;另一方面,对于最新 API 规格的高档内燃机油,由于不能做到与标准同步开发,往往是标准出台 2~3 年后我们才能开发出配方,使得开发的高档内燃机油配方在经济性方面总是落后于国外添加剂公司。

高档内燃机油注重考察润滑油的高温抗氧化、抗磨、油泥和漆膜等性能,从而对润滑油的热氧化安定性提出了更高的要求。因此,研究新型、高效抗氧复合添加剂以及各添加剂之间的协同作用对于开发高档润滑油产品具有重要的实际意义。

1.1.2 满足日益严格的环境保护法规的要求

新的排放控制法规对今天的润滑油基础油与添加剂技术产生了巨大的影响。汽车生产制造商(OEM)追求更好的燃油经济性,欧洲汽车制造商协会(CAEA)要求使用粘度更低和质量更好的基础油。API II类、III类基础油和合成基础油在发动机油和传动液中的应用将日益广泛。

最新的发动机设计趋向于满足政府颁布的日益严格的排放法规。为了减少排放以保护环境,在发动机中广泛采用了尾气催化转化器。但是,由于发动机油中的硫和磷元素可与汽车尾气催化转化器中的催化剂反应,生成硫酸铝和磷酸铝等化合物;锌可与汽车尾气催化转化器中的催化剂铂反应,形成合金;灰分可以堵塞汽车尾气催化转化器中催化剂的孔道,覆盖催化剂表面;氯的腐蚀性较强,还导致二恶英等有毒成分的排放,因而,严格控制内燃机油中的硫、磷、锌、氯和金属添加剂势在必行。

目前及今后,北美、欧洲和亚洲的发动机油规格中,将要求限制发动机油中的硫酸盐灰分与硫和磷的含量,需要研制新的添加剂以满足发动机油的使用要求^[6~8]。其中,国际润滑剂标准化和认证委员会(International Lubricants Standardization and Approval Committee, ILSAC)于2002年提出ILSAC GF—4规格,在2003年7月30日批准了ILSAC GF—4规格的草案,在征求各方面意见后,该草案于2003年9月4日获得正式批准,并于2004年7月开始实施。据报道,理想的GF—4规格机油应具有如下特点:更高的燃料经济性、与汽车排放系统有更好的相容性(磷含量不超过0.08%,不少于0.06%,硫含量不超过0.5%)和延长的换油期(降低高温油泥生成、提高氧化安定性、抑制铜腐蚀、提高油品使用后的泵送性能、改进抗磨性能、提高低温清净分散性)。

目前普遍以二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)作为内燃机润滑油

主要的抗氧、抗磨和抗腐添加剂。内燃机油的发展趋势是低磷和低硫化,同时还要求有更好的抗磨和抗氧性能。虽然可以开发新型添加剂替代 ZDDP,但是 ZDDP 的性价比又是其他替代品无法比拟的^[9,10]。因此,在满足发动机油使用要求的基础上,可以使用不含硫、磷的添加剂来减少 ZDDP 的用量。油品中 ZDDP 含量的减少又会降低它的抗氧和抗磨性能,这就要求加入的非硫磷添加剂与其他添加剂能产生良好的协同作用,从而有效提高油品的高温抗氧和抗磨性能。

1.1.3 提高燃料利用效率的要求

润滑油工业在不断创新,市场也在环境保护、政策法规以及顾客需求的不断变化中发展,因此,润滑技术的发展不仅要满足机械设备的有效运作,更要兼顾设备的使用寿命和减少维护费用,同时提高燃料的经济性,延长油品的换油期。其中,减摩抗磨性能自然成为燃料经济性的重要指标之一,而有机钼化合物作为润滑油添加剂,普遍具有良好的减摩和抗磨作用,它作为良好的节能添加剂必定会越来越受到重视^[11,12]。

总之,开发环境友好添加剂的合成工艺和产品,特别是开发能够适应汽车排放要求和汽车经济性要求的传统添加剂的替代产品,对于提高我国润滑油的质量具有非常重要的意义。其中,开发非硫磷有机钼化合物作为润滑油的抗氧、抗磨和减摩添加剂,以替代或者减少 ZDDP 添加剂的使用,具有很大的应用前景。

1.2 有机钼化合物在润滑油中的应用

1.2.1 主要的有机钼化合物及其使用现状

有机钼化合物作为润滑油添加剂具有较好的抗磨、抗氧和减

摩性能,在润滑油中得到了广泛的应用。目前有机钼添加剂主要分为三大类:二烷基二硫代磷酸钼(MoDDP)、二烷基二硫代氨基甲酸钼(MoDTC)和非硫磷有机钼添加剂^[13]。

目前,国外在高档润滑油中对有机钼添加剂的应用较为广泛,其中 MoDDP 和 MoDTC 添加剂在高档润滑油的使用较为多见,并且有关 MoDDP 和 MoDTC 的抗磨减摩性能以及它们与清净分散剂、ZDDP 的抗磨协同作用的文献报道也比较多见^[14~22],但对于非硫磷有机钼添加剂的抗磨、抗氧化性能以及与其他添加剂协同作用的研究鲜有报道。

在国产润滑油中,有机钼添加剂的应用还比较少,一方面由于 MoDDP 的生产工艺不够成熟,成本较高,另一方面由于国内缺乏 MoDTC 的合成原料二烷基胺(基本上依靠国外进口),使得该添加剂的应用基本处于理论研究阶段^[23~27],且对于有机钼添加剂的抗氧化性能及其与其他添加剂的抗氧化协同作用还未见到报道。

虽然 MoDDP 添加剂具有突出的抗磨和减摩性能及较好的抗氧化性能。但该添加剂中含有磷元素,会使汽车尾气转化器催化剂中毒,同时其生产成本也比较高,限制了它在汽车发动机油中的使用范围。

MoDTC 添加剂由于本身具有较好的减摩和抗氧化性能,并且与其他传统添加剂都具有较好的抗磨、减摩和抗氧化协同性能,再加上添加剂分子中不含磷元素,所以 MoDTC 在润滑油中的应用范围要明显优于 MoDDP。但是,这些添加剂也有不足之处。一方面,由于分子中含有硫元素,对金属都有较强的腐蚀性^[14,15];另一方面,含 MoDTC 油品的抗磨和减摩性能会随着氧化的增加而降低^[19~22]。而使用非硫磷有机钼添加剂可能克服以上缺点。

对于非硫磷有机钼添加剂而言,由于分子中不含有硫和磷等活性元素,自身的抗氧化、抗磨等性能明显要比 MoDDP 和 MoDTC 差。目前只有部分专利文献^[28~34]报道了非硫磷有机钼化合物与

胺类抗氧剂和含硫化合物都有较好的抗氧和抗磨协同性能。下面简单介绍几种不含硫、磷的有机钼化合物在矿物油和合成油中的抗氧、抗磨、减摩和腐蚀抑制性能。

1.2.2 非硫磷有机钼化合物在润滑油中的应用

1. 有机钼胺化合物

表 1-1 为钼胺化合物在齿轮油中的抗氧和腐蚀抑制性能测定结果^[30]。实验条件:采用发动机油氧化安定性实验(Turbine oil Oxidation Stability Test, TOST),温度 90 ℃,时间 480 h,催化剂为钢线和铜线,基础油为市售齿轮油,硫含量 1.31%(质量百分数,以后元素含量和添加剂含量均为质量百分数),添加剂中钼的含量 0.2%。从表中结果可以看出,含钼胺化合物氧化油样的酸值最小,而且对钢和铜无腐蚀,说明不含硫磷的钼胺化合物具有较好的抗氧和腐蚀抑制性能。

表 1-1 钼胺化合物的 TOST 结果

试验油样	酸值/ $\text{mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$	对钢线的腐蚀	对铜线的腐蚀
基础油	0.29	腐蚀性很强	腐蚀性很强
钼胺化合物	0.09	无腐蚀	无腐蚀
市售 MoDDP	0.20	有腐蚀	有腐蚀
市售 MoDTC	0.18	有腐蚀	有腐蚀

表 1-2 给出了钼胺化合物和多种含硫化合物在 150 SN 基础油中抗磨和减摩测定结果^[30]。该方法采用四球试验机测定摩擦因素和钢球的磨斑直径来评价添加剂的减摩和抗磨性能。试验条件:油温 80 ℃,时间 30 min,负荷 40 kg。添加剂中钼的含量为 0.06%,含硫化合物中硫的含量为 0.06%,其中 ZDDP、MoDDP、MoDTC 所含烷基均为 2-乙基己基,二烷基二硫代氨基甲酸锌

(ZDTC)所含烷基为辛基。从中可看出,钼胺化合物单独存在时,其抗磨和减摩性能与 ZDDP 和 MoDTC 相当,但比 MoDDP 差,当与表中所列五种含硫化合物复合后,抗磨和减摩性能明显优于单剂,从而与含硫化合物体现出了较好的抗磨协同作用。

表 1-2 钼胺化合物和含硫化合物的减摩抗磨试验结果

含钼化合物	含硫化合物	磨斑直径/mm	摩擦因素
ZDDP	—	0.78	0.130
MoDDP	—	0.54	0.122
MoDTC	—	0.72	0.192
钼胺化合物	—	0.65	0.162
钼胺化合物	ZDDP	0.32	0.071
钼胺化合物	MoDDP	0.32	0.065
钼胺化合物	MoDTC	0.32	0.088
钼胺化合物	ZnDTC	0.33	0.086
钼胺化合物	二苯基二硫化物	0.42	0.101

2. 羧酸钼盐化合物

表 1-3 为环烷酸钼(MoNAP)与烷基化二苯胺(ADPA)的抗氧协同结果^[31]。基础油为 SAE 5W—30 发动机油。试验油样的热稳定性采用加压差热扫描量热实验(Pressurized Differential Scanning Calorimetry, PDSC)测定。试验条件:油样 2 g,其中有 $\times 10^{-4}\%$ 乙酰丙酮铁催化剂,空气压力 3447.8 kPa,将 175 ℃ 恒温条件下出现放热时的诱导时间作为热稳定性指标,诱导时间越长,热稳定性越好。采用热油氧化实验(Hot Oil Oxidation Test, HOOT)测定抗氧化性能。试验条件:油样 25 g,其中 0.8 g 环烷酸铁催化剂,空气流量 10 L/h,油温 160 ℃,时间 72 h。将新油与氧化后的油样在 40 ℃ 下的粘度变化作为抗氧评价指标,粘度增加

值越小,其抗氧性能越好。从表中结果看出,单独加入 MoNAP 并没有抗氧作用;当它与 ADPA 复合后,诱导时间远大于单剂存在的时间和预期时间,粘度增加明显小于单剂,从而体现出了较好的协同抗氧效果。

表 1-3 环烷酸钼与烷基化二苯胺的 PDSC 和 HOOT 试验结果

油样编号	MoNAP 浓度 / $\times 10^{-4}\%$ Mo	ADPA/ $\%$	诱导时间 /min	预期时间 /min	粘度增加 / $\%$
1	0	0	28.4	28.4	303.18
2	250	0	33.0	33.0	362.22
3	0	0.075	44.9	44.9	44.64
4	0	0.150	62.5	62.5	31.61
5	250	0.075	73.0	49.5	66.10
6	250	0.150	108.7	67.1	10.02

表 1-4 为异辛酸钼(MoOCT)与 ADPA 的抗氧试验结果^[31]。基础油为 SAE 5W—30 发动机油,抗氧化性能采用 HOOT 方法测定,实验条件同上,其中 ADPA 的含量为 0.15%。从表中结果可以看出,MoOCT 的钼含量在 $104 \times 10^{-4}\%$ 时,粘度变化很小,当钼含量达到 $156 \times 10^{-4}\%$ 时,粘度增加量大幅度减小,并且随着钼含量的增加,粘度增加量不断减小,抗氧性能也不断提高。另外,专利^[31]还提到,若油样中钼含量过高,反而会降低油品的抗氧化性能,这说明油样中的钼含量对其抗氧性能有较大的影响,应根据使用场合决定有机钼化合物的用量。

3. 钼酸酯化合物

表 1-5 为非硫磷有机钼化合物 Molyvan® 855(MV 855)与二苯胺的沉积物抑制的实验数据^[32]。采用 Caterpillar 微氧化实验(Caterpillar Micro Oxidation Test, CMOT)来评价油品的沉积物

表 1-4 异辛酸铜与烷基化二苯胺的 HOOT 试验结果

油样编号	MoOCT 浓度 / $\times 10^{-4}$ % Mo	ADPA/%	粘度增加 /%	粘度增加的变化量
0	0	0.15	70	0
1	52	0.15	69	-1
2	104	0.15	68	-2
3	156	0.15	49	-21
4	260	0.15	46	-24
5	364	0.15	32	-38

表 1-5 MV 855 与二苯胺协同的 CMOT 试验结果

油样 编号	添加剂含量/%				CMOT 沉积物/mg		
	磺酸钙	二苯胺	苯酚钙	MV 855	120 min	150 min	180 min
1	2.1	0	1.0	0.125	11.7	13.8	16.8
2	1.5	0	0.5	0.25	15.7	18.1	17.0
3	2.0	0.3	1.0	0	4.3	8.9	11.8
4	2.1	0.3	0.5	0.125	0.6	1.1	2.0
5	1.5	0.3	1.0	0.25	0.9	1.0	3.9

抑制性能,试验条件:温度 220 ℃,空气流量 20 mL/min,油样加热时间分别为 120 min、150 min 和 180 min。从表中结果可以看出,油样中不含二苯胺抗氧剂时,MV 855 在不同氧化时间下形成的沉积物量明显多于二苯胺和与二苯胺协同时的沉积物量,这说明 MV 855 单独存在时沉积物抑制能力较差。但与二苯胺协同后,沉积物的生成量急剧下降,有效地抑制了氧化沉积物的形成,体现出了突出的抗氧协同效果。

另外,笔者又采用差示扫描量热实验(Differential Scanning

Caloritry, DSC)评价了 MV 855 与胺类抗氧剂 p,p' -二辛基二苯胺, (DODPA) 的抗氧协同作用。试验条件:基础油为聚-烯烃 (PAO), 油样 1.0 L, 氧气流量 60 mL/min。将 200 °C 恒温条件下出现放热的诱导时间作为衡量油品氧化安定性的指标。试验结果见图 1-1。从图中可以看出, 在 PAO 中加入 0.25% MV 855 时, 诱导时间很小, 大约 1 min 左右; 加入 1.0% DODPA 时, 其诱导时间为 9.5 min; 当加入 1.0% DODPA 和 0.25% MV 855 时, 其诱导时间已提高到 55.2 min, 提高幅度达到 6 倍。这说明 MV 855 与 DODPA 具有突出的抗氧协同作用。

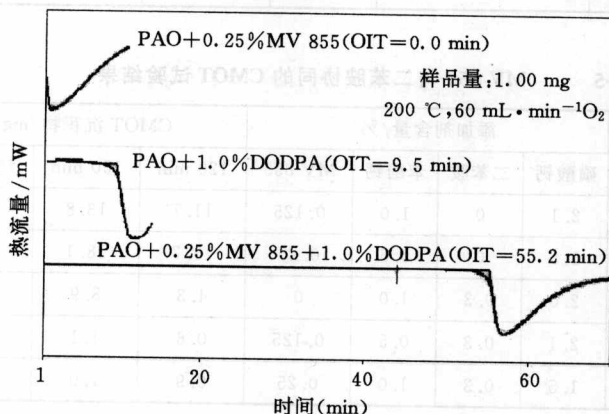


图 1-1 含 MV855 与 DODPA 的聚 α -烯烃油在 200 °C 下的 DSC 氧化试验谱图

MV 855 添加剂除了具有较好的抗氧协同作用外, 还具有突出的抗磨协同性能。表 1-6 为 MV 855 分别与二丁辛基二硫代磷酸锌 (ZDDP) 和二戊基二硫代氨基甲酸锌 (ZDTC) 抗磨协同的实验数据^[32,33]。四球长磨实验的条件为: 转速 1 450 n/min, 时间 30 min, 室温, 钢球为美国公司生产, 载荷分别为 392 N、588 N、686 N 和 784 N, 采用 150 SN 基础油。从表中结果看出, 不同比例的