

[美] Leslie R. Rudnick 主编

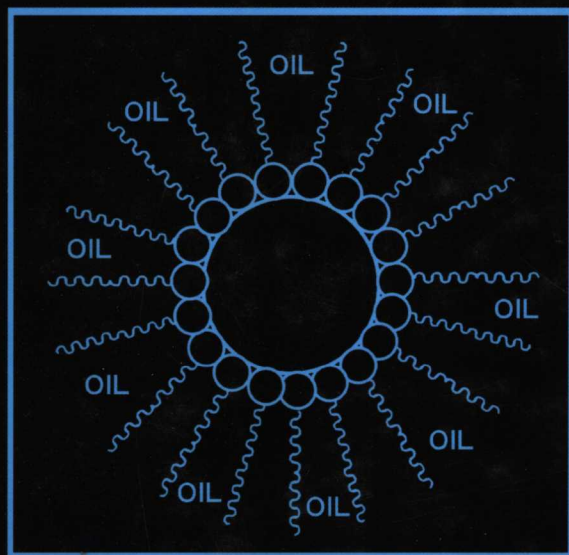
LUBRICANT ADDITIVES
CHEMISTRY
AND APPLICATIONS



润滑剂添加剂

化学与应用

李华峰 李春风 赵立涛 等译
熊云 审校



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

润滑剂添加剂

化学与应用

【美】Leslie R. Rudnick 主编

李华峰 李春风 赵立涛 等译
熊云 审校

中国石化出版社

内 容 提 要

该书系统介绍了润滑剂添加剂的最新发展,特别对常用润滑剂添加剂的作用机理、生产工艺、产品性质及在工业中的应用进行了详细介绍,对润滑剂添加剂的发展趋势和相关的测定方法进行了介绍。该书还特别收集了与润滑剂添加剂相关的众多网络资源。全书共有 25 篇专题论文,分为四个部分,分别是添加剂化学、技术和商业重要性,添加剂的应用,添加剂的发展趋势,添加剂的测定方法和相关资源。因此,该书是一本十分有用的润滑剂添加剂专著,可供从事润滑油脂及添加剂的开发、生产、应用、销售等相关人员及大专院校教师、学生参考。

著作权合同登记 图字:01-2006-1068 号

LUBRICANT ADDITIVES CHEMISTRY AND APPLICATIONS

Leslie R. Rudnick

Copyright © 2003 by Marcel Dekker, Inc. All Rights Reserved.

“Authorized translation from English language edition published by Dekker, part of Taylor & Francis Group LLC.”

Neither this book nor any part may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, microfilming, and recording, or by any information storage and retrieval system, without permission in writing from the publisher.

Marcel Dekker, Inc.

270 Madison Avenue, New York, NY 10016, U.S.A.

中文版权为中国石化出版社所有。版权所有,不得翻印。

图书在版编目(CIP)数据

润滑剂添加剂化学与应用/(美)鲁德尼克(Rudnick, L.R.)主编;李华峰等译.
—北京:中国石化出版社,2006
ISBN 7-80229-006-6

I. 润... II. ①鲁...②李... III. 润滑油-石油添加剂-基本知识 IV. TE624.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 023684 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

北京大地印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 33 印张 807 千字
2006 年 7 月第 1 版 2006 年 7 月第 1 次印刷

定价:108.00 元

译者的话

添加剂是能赋予和提高润滑剂性能的材料。进入 21 世纪，新技术和润滑剂新的应用环境对润滑剂的性质和添加剂的性能提出了更高的要求，加上保护环境的要求，新型润滑剂和添加剂的合成和应用将迅速发展。

本书是 HEINZ HEINEMANN 主编的《化学工业——系列参考书和教科书》之一，由宾夕法尼亚州立大学能源研究所的 Leslie R. Rudnick 编著。该书介绍了润滑剂添加剂的最新发展，特别对常用润滑剂添加剂的作用机理、生产工艺、产品性质及在工业中的应用进行了详细介绍。对润滑剂添加剂的发展趋势和相关的测定方法进行了介绍。该书还特别收集了与润滑剂添加剂相关的众多网络资源。全书共有 25 篇专题论文，分为 4 个部分，分别是添加剂化学、技术和商业重要性，添加剂应用，添加剂的发展趋势和添加剂的测定方法和相关资源。因此，该书是一本十分有用的润滑剂添加剂专著，主要供相关技术人员、大专院校教师、学生参考。

本书由李华峰、李春风、赵立涛、秦敏、王琪、李政锴等翻译，全书由熊云审校。

前 言

我在上世纪末构想编撰此书，并在新千年使其成为现实，而我们也在这新的历史时期经历了诸多变化。润滑剂和添加剂的发展可能是同步的。在添加剂发展初期，其主要作用是维持润滑油的寿命和保护机械部件。这些特性在21世纪依然很重要，但是除此之外，基于对环境、毒性和燃料经济性等方面的关注，润滑剂和添加剂组分的长期影响将成为设计和营销的重点问题。直接由天然和再生材料制造的润滑剂和润滑剂添加剂的发展，其作用远远超过上个世纪。最终，由天然或生物工厂产生的可再生资源直接衍生的物质将成为理想的润滑材料(基础油和添加剂)。如果能发展此类润滑剂并用作全寿命的主要成分，它将被循环使用且很少或没有环境影响。这看起来似乎是个梦，但1960年前已使用了合成润滑剂，这种轿车传动油能持续200000km，而重型卡车中使用的轮轴或传递装置润滑剂则可持续800000km。今天合成润滑剂已广泛使用。

添加剂是能赋予和提高润滑剂性能的材料。当我们从20世纪末迈入21世纪时，新技术对润滑剂的性质和性能也提出了更高的要求。当前新润滑剂发展的动力之一是保护环境。这些努力主要是受政府法规所驱动的，而不是公司认为这些是未来的主要材料。价格和性能将决定石油衍生的润滑油和添加剂的工业发展方向。这些要求将导致新润滑剂和添加剂的合成和应用，生产更稳定和性能更好的润滑剂。

可以预见，添加剂的发展将从基于石油衍生物合成复杂的混合物，转变到使用具有抗氧和抗腐蚀性能的天然产物或生物衍生成分。许多有效的天然抗氧化剂可用于润滑剂，以减少对环境的影响，特别是在低温工业的应用。润滑剂、润滑添加剂和润滑技术的生命周期分析将成为将来全面发展和评价程序的一部分。在寻求天然物方面，极压添加剂将面临挑战，但是我相信在可生物降解添加剂的合成方面将取得进展，如果这些进展不是来自于美国的公司，那么将来来自于法规更严格的其他国家。

商业化润滑剂的性质和性能是受许多非化学因素控制的，包括车辆制造商、标准制定者和客户，这些群体都对润滑剂的性能提出要求。未来的发展将要求装备制造商、管理机构、有机和无机化学家、生物化学家和化学工程师等多学科的努力，而且有必要更大程度地依靠使用这些新材料的客户和最终用户提供

的要求。

曲轴箱润滑油和添加剂将要求具有足够的热和氧化安定性的分子结构，以满足低热损失、高性能柴油发动机的苛刻要求，而且润滑油和添加剂将必须满足在制造和废油处理方面对环境影响小的化学性质。

新世纪新型润滑剂也将得到应用，包括用于空间探测和用于深海技术开发的新添加剂化合物(可能包括农业和生活环境)。这些遥远的场所和极端的环境将对润滑剂的性质和性能提出新的要求，而且需要少的维护。

我感谢我的同事，是他们鼓励我完成了此书。我也要感谢所有的撰稿者尽职尽责、按期完成了写作计划。在工作职责和出版计划之间总存在一个平衡。我再一次衷心感谢每一位作者为我们的行业创作了这一资源。本书基本上对当前使用的润滑添加剂的所有主要类型进行了描述。

我特别要感谢 Marcel Dekker, Inc. 的 Rita Lazzazaro，之前我和他合著了《合成润滑剂和高性能功能液》一书；还有 Erin Nihill，他提供了许多必要信息，和他一起工作很愉快。在全部写作计划中 Regina Walker 也提出了良好的建议。对 Russell Dekker 的有益的讨论及同意支持此书的出版表示感谢。

感谢你们，我忠实的同事 Paula，还有 Eric 和 Rachel，感谢你们在写作计划期间的全部兴趣和支持。我欣慰地了解到你们中的每一位将继续以自己的方式在各自选择的奋斗领域内去创造。

Leslie R. Rudnick

撰 稿 人

- Ewa A. Bardasz** The Lubrizol Corporation, Wickliffe, Ohio, U. S. A.
- Thomas F. Buenemann** Department of Research and Development, Uniqema, Gouda, The Netherlands
- Michael J. Covitch, Ph. D.** Division of Research, Development, and Testing, The Lubrizol Corporation, Wickliffe, Ohio, U. S. A.
- Liehpao Oscar Farng, Ph. D.** Corporate Strategic Research, ExxonMobil Research and Engineering Company, Annandale, New Jersey, U. S. A.
- Achim Fessenbecker, Ph. D.** Business Unit Lubricant Oil Additives, Rhein Chemie Rheinau GmbH, Mannheim, Germany
- Lois J. Gschwender, B. S.** Nonstructural Materials Branch, United States Air Force Research Laboratory, Materials and Manufacturing Directorate, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, U. S. A.
- Sibtain Hamid** ANDEROL Company, East Hanover, New Jersey, U. S. A.
- John W. Harris, Ph. D.** Lubricants Department, Shell Global Solutions US, Houston, Texas, U. S. A.
- Thomas E. Karis, Ph. D.** Department of Storage Systems and Technology, IBM Research Division, Almaden Research Center, San Jose, California, U. S. A.
- Dick Kenbeek, ING.** Department of Research and Development, Uniqema, Gouda, the Netherlands
- Bernard G. Kinker** RohMax USA, Inc., Horsham, Pennsylvania, U. S. A.
- Gordon D. Lamb** BP Castrol, Pangbourne, England
- Fay Linn Lee, Ph. D.** Lubricants Department, Shell Global Solutions US, Houston, Texas, U. S. A.
- Frederic A. Litt, Ph. D.** Functional Products Inc., Macedonia, Ohio, U. S. A.
- Gino Mariani** Acheson Colloids Company, Port Huron, Michigan, U. S. A.
- Randolph A. McDonald** Functional Products, Inc., Macedonia, Ohio, U. S. A.
- Cyril A. Migdal, Ph. D.** Department of Petroleum Additives, Crompton Corporation, Middlebury, Connecticut, U. S. A.
- H. S. Nagaraj, Ph. D.** IBM Storage Systems Division, San Jose, California, U. S. A.
- Stella Papasavva, Ph. D.** Research and Development and Planning Center, General Motors, Warren, Michigan, U. S. A.
- Joseph M. Perez, Ph. D.** Department of Chemical Engineering, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, U. S. A.
- W. David Phillips, B. Sc., F. Inst. Pet.** Department of Performance Additives and Fluids, Performance Additives and Fluids Business, Great Lakes Chemical Corp., Manchester, England
- Michael John Raab, B. S., M. B. A.** ANDEROL Company, East Hanover, New Jersey, U. S. A.
- Syed Q. A. Rizvi, Ph. D.** King Industries, Inc., Norwalk, Connecticut, U. S. A.
- Thomas Rosrucker** Business Unit Lubricant Oil Industry, Rhein Chemie Rheinau GmbH, Mannheim, Germany

Leslie R. Rudnick, Ph. D. The Energy Institute, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, U. S. A.

Shirley E. Schwartz, Ph. D. General Motors Powertrain, Warren, Michigan, U. S. A.

William R. Schwingel The Dow Chemical Company, Buffalo Grove, Illinois, U. S. A.

Shashi Kant Sharma, Ph. D. United States Air Force Research Laboratory, Materials and Manufacturing Directorate, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, U. S. A.

Jerry K. Sieron, B. S. Department of Engineering, Universal Technology Corporation, Dayton, Ohio, U. S. A.

Robert Silverstein The Grubbe Corporation, Plainville, New York, U. S. A.

Carl E. Snyder, Jr., M. Sc. Nonmetallic Materials Division, United States Air Force Research Laboratory, Materials and Manufacturing Directorate, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, U. S. A.

Ronald E. Zielinski, Ph. D. PolyMod Technologies Inc., Fort Wayne, Indiana, U. S. A.

目 录

第一部分 添加剂化学、技术和商业重要性	(1)
1 抗氧化剂	(1)
2 二硫代磷酸锌	(23)
3 无灰含磷润滑油添加剂	(34)
4 清净剂	(78)
5 分散剂	(94)
6 固体润滑剂作为摩擦改进剂的选择和应用	(119)
7 有机摩擦改进剂	(137)
8 无灰抗磨和极压添加剂	(150)
9 硫载体添加剂	(175)
10 烯烃共聚物粘度改进剂	(199)
11 聚甲基丙烯酸酯粘度改进剂	(224)
12 增粘和抗雾添加剂	(241)
13 密封膨胀添加剂	(246)
14 杀菌剂	(251)
第二部分 添加剂的应用	(263)
15 添加剂在曲轴箱润滑油中的应用	(265)
16 工业润滑剂添加剂的应用	(297)
17 食品级润滑剂添加剂的应用	(315)
18 磁盘驱动用润滑剂添加剂	(325)
19 润滑脂添加剂	(357)
第三部分 添加剂的发展趋势	(377)
20 曲轴箱添加剂的长期发展方向:润滑油的前景	(379)
21 工业润滑剂添加剂的长期趋势	(389)
22 添加剂在航天应用中的长期趋势	(410)
第四部分 添加剂的测定方法和相关资源	(419)
23 润滑剂标准测试方法和一些产品规范概述	(421)
24 润滑剂工业相关术语及缩写词	(435)
25 润滑剂工业网络资源	(453)

第一部分
添加剂化学、技术和
商业重要性

1 抗 氧 剂

CYRIL A. MIGDAL

Crompton Corporation, Middlebury, Connecticut, U.S.A.

1 绪论

早在透彻了解碳氢化合物(烃)的氧化机理之前, 研究者们就已逐渐认识到有些油具有更好的抗氧化性, 这种差异最终被证实是由于存在天然抗氧化剂, 与原料或炼制技术有关。人们发现一些天然的抗氧化剂中含有硫或氮官能团, 因此, 某些使油品具有特殊性质的添加剂, 如含硫化学物质能够提供额外的抗氧化稳定性并不令人感到惊奇。继含硫添加剂能提供氧化稳定性这一发现之后, 人们发现苯酚也具有同样的性质, 这就导致硫酚的发展。有些胺和金属磷化物或硫化物也被证实能提供氧化稳定性, 目前已有关于润滑油抗氧化剂方面的大量专利和文献。润滑油的一个最重要的方面就是要求具有良好的氧化安定性。暴露在氧气和受热条件下的碳氢化合物将加速氧化过程, 内燃机是一个极好的促进氧化过程的化学反应器。发动机的金属部件, 如铜和铁, 也是有效的氧化催化剂, 因此发动机油可能比其他润滑油更容易氧化。然而任何暴露在空气和热中的润滑油最后都要被氧化。抗氧化剂是保护润滑油免受氧化变质的关键添加剂, 它能满足润滑油在发动机和工业应用中的苛刻要求。近年来研究人员已开发了几类有效的抗氧化剂, 并且在机械油、自动传送液、齿轮油、汽轮机油、压缩机油、润滑脂、液压液和金属加工液中使用。油溶性有机抗氧化剂和有机金属抗氧化剂的主要种类如下:

- (1) 硫化合物
- (2) 磷化合物
- (3) 硫磷化合物
- (4) 芳胺化合物
- (5) 屏蔽(受阻)酚化合物
- (6) 有机碱性稀土盐化合物
- (7) 有机锌化合物
- (8) 有机铜化合物
- (9) 有机钼化合物

2 硫化物

使用抗氧化剂来抑制油的氧化要追述到 1800 年。文献中所记述的最早发明之一是将矿物油和元素硫一起加热, 产生一种无氧化的油^[1], 然而这种方法的主要缺点是硫化油对铜的高腐蚀性。硫化鲸油即是抗氧化剂又是腐蚀抑制剂^[2], 同样地, 硫化萘烯类和聚丁烯也被用来制备硫化物^[3a-c], 石蜡也被用来制备硫化物^[4a-d]。图 1 是几种硫化物的典型结构。它们的化学结构可能很复杂, 但出于简化的目的, 只画出了它们理论上的结构。

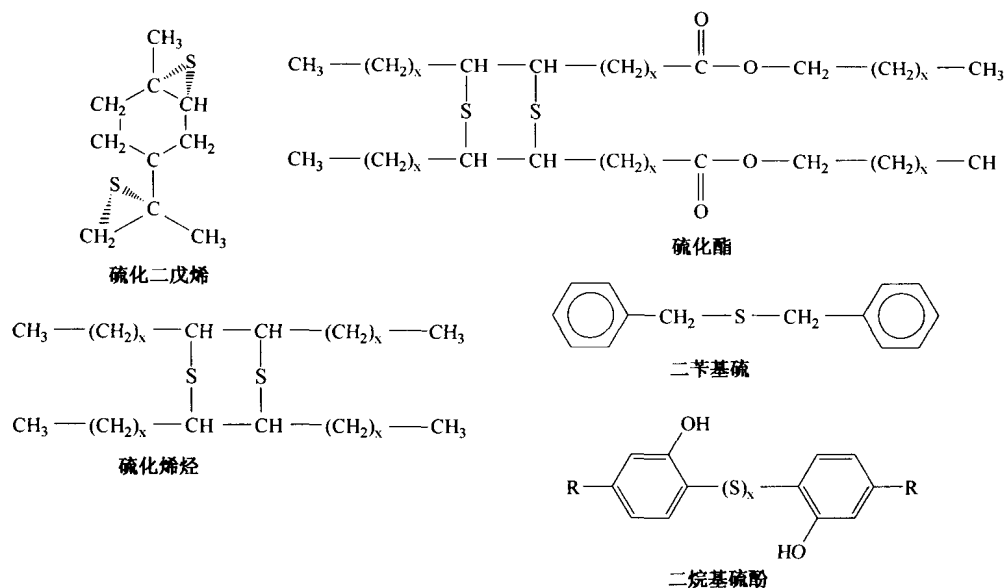


图 1 含硫抗氧化剂

芳香族和脂肪族硫化物是另一类被用于抑制氧化和腐蚀的添加剂。一些简单的含硫芳香族化合物包括联苄基硫化物、二甲苄基二硫化物或十六烷硫化物；更复杂的一些类似化合物是烷基酚硫化物^[5a-e]。烷基酚，如单或二丁基、戊基或辛基酚与氯化硫或二氯化硫反应，生成单硫或二硫化物。如图 1 所示，芳香族硫化物，如苄基硫化物的硫是与烷基的碳原子相连接，而烷基酚硫化物的硫是与苯环上的碳原子相连接。总之，在许多类型的润滑剂中，烷基酚硫化物型的结构有更好的抗氧化性能。也可用金属对烷基酚硫化物中的羟基进行处理，形成油溶性的金属酚盐，这些金属酚盐起到了清净剂和抗氧化剂的双重作用。

一种多功能的抗氧化极压添加剂是通过硫化降冰片烯、5-乙烯基降冰片烯二聚环戊二烯，或甲基环戊二烯二聚体制备的^[6]。杂环化合物，如正烷基 2-噻唑啉二硫化物与二烷基二硫代磷酸锌一起使用，在实验室发动机试验中具有优异的抗氧化性^[7]。 β -硫代二烷醇衍生的含硫化合物和含氧化合物是自动传动液极好的抗氧化剂^[8]，已经发现提取的含硫和氧的成分在发动机传送液中是极好的抗氧化剂。新型的二氢苯并噻吩是通过廉价的芳硫基化合物和羰基化合物的一步缩合反应制备的，此反应产率高，而且已经证明二氢苯并噻吩是有效的抗氧化剂和抗磨剂^[9]。

3 磷化合物

在润滑科学研究中，磷化合物作为润滑油抗氧化剂的优良性能很早就被证实了。已有文献报道在润滑油中使用磷元素以减少油泥的形成^[10]。然而，元素磷和元素硫一样可能对许多非铁金属和合金具有腐蚀的副作用，因此很少以这种形式加在润滑油中，而油溶性的有机磷化合物是首选添加剂。烷基亚磷酸盐和芳基亚磷酸盐，例如亚磷酸三丁酯和亚磷酸三苯酯，是许多石油基润滑油的有效率抗氧化剂，而且已公布了许多这些化合物的专利^[11a,b]。天然含磷的化合物，例如卵磷脂，已被用作抗氧化剂，许多专利已公布了关于这些单一的或

是与其他添加剂结合的物质^[12a-d]。卵磷脂是一种商业生产的磷脂，是天然大豆油加工中的副产物。铝、钙或钡的烷基磷酸盐是另一类具有抗氧化性能的磷化合物^[13a,b]。

4 硫 - 磷化合物

在证实了各种各样的硫化物和磷化物能对烃类提供抗氧化保护之后，抗氧化剂开发的下一步工作是利用含硫和含磷的油溶性有机化合物。这类化合物的大量专利被公布，许多已被商用^[14a-h]。事实上，在各种各样的油中，即含硫又含磷的抗氧化剂比只含磷或硫的抗氧化剂更有效，而且许多商品油已使用了含硫 - 磷型的添加剂。

二烷基二硫代磷酸盐是一类被广泛使用的硫 - 磷添加剂，它们是通过五硫化二磷与高分子量的醇反应制得。反应式见图 2。

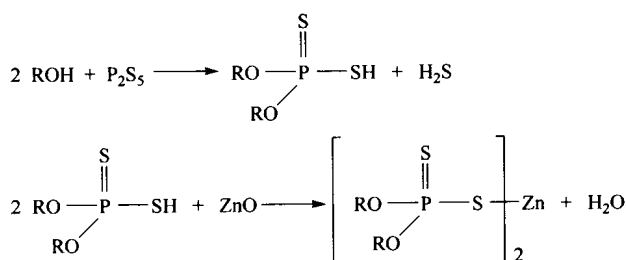


图 2 二烷基二硫代磷酸锌的合成

因为反应产生二硫代磷酸，因此金属盐，如锌、钡或钙是首选的添加剂。许多类型的醇，例如脂肪族的、环状的^[14c]和苯酚的衍生物已用于此反应。为了产生在油中具有良好溶解性的二烷基二硫代磷酸盐，首选的是那些具有相当高分子量的醇(例如十二醇、辛醇、环己醇、甲基环己醇或戊基苯酚^[14f]、丁基苯酚)。

大量专利描述了五硫化二磷与不饱和有机化合物的反应，例如萘烯、聚异丁烯、石蜡烯炔、脂肪酸、鲸油等^[15a-v]。在反应中有硫化氢释放，因此反应产物呈酸性，而在这些情况中五硫化二磷与烯炔的反应可能是一种取代(活性氢原子的取代)和加成。在添加剂的制备中，用碱土氢氧化物中和酸性的反应混合物得到金属盐，而钙盐、钡盐或钾盐是首选的，此类型中的一些添加剂也表现出了清净性。在此领域的大量专利表明，可以利用五硫化二磷与不饱和有机成分反应生成的多种产物制备润滑油的抗氧化剂成分。其中的几种产物，尤其是萘烯和聚异丁烯的反应产物已被广泛地应用，但萘烯加成物准确的化学结构是多样化的。

目前发动机油和传动液的抗氧化剂的关键成分是硫代磷酸金属盐，在过去的 60 多年它们是最划算的抗氧化剂之一。另外，二烷基二硫代磷酸锌盐(ZDDP)显示出了良好的抗磨性，特别是在气阀机构区。 C_4/C_5 二烷基二硫代磷酸盐是最普遍的，但是已开发的多种其他烷基和芳基衍生物主要是为了满足特殊的需要，如高温保护。这些材料形成的硫化膜或磷化膜，既具有抗磨性，也能对氧化中产生的有机酸的腐蚀提供防护。

文献报道了 ZDDP 造成的腐蚀和对金属的锈蚀可通过在合成中加入烷基或芳基磷酸盐来减小^[16]。例如，将苯基磷酸盐加到二烷基磷酸盐中，并在 110℃ 下加热 1 小时，然后加入氧化锌。另一专利叙述了一种新型的可提高氧化安定性的二硫代磷酸盐^[17]：酸与醇的反应得到具有一个羟基的单酯，然后与五氧化二磷反应得到二烷基二硫代磷酸，二烷基二硫代磷酸

再与氧化锌反应得到新型的二硫代磷酸盐。为了提高溶解性,可在反应过程中使用伯醇和仲醇得到更低分子量的二烷基二硫代磷酸盐^[18],其目的是增加盐中锌对磷的比例。另外,加入少量的丁醇可提高产物的溶解性。此外,有专利报道二烷基二硫代磷酸和羧酸的混合金属盐具有更高的热安定性^[19]。

最近发表的许多关于有机钼化合物的文献,认为它们能赋予润滑油优异的氧化安定性。文献描述了 ZDDP 与含钼加成物的复合物,其制备是通过硫磷化的聚异丁烯或 α 烯烃与钼盐的反应^[20]。在氧化试验中,单独的钼化合物性能差,但其与 ZDDP 的混合物具有良好的氧化安定性。有些钼添加剂显示出良好的抗氧化性和可接受的腐蚀性,它们是通过水、酸性钼化合物、碱性氮化合物和硫等原料制备出的^[21a,b]。当含钼添加剂与芳胺结合时,在氧化试验中可提高抗氧化性^[22]。二烷基二硫代氨基甲酸钼(C_7-24)和烷基化二苯胺广泛用于润滑油^[23],润滑油对二烷基二硫代氨基甲酸钼和烷基化二苯胺有更多限制,要求芳香族化合物的含量小于 3%、硫和氮的含量小于 $50\mu\text{g/g}$ ^[24]。二烷基二硫代氨基甲酸钼和受阻酚型抗氧化剂应用于润滑油^[25],其中含 45% 或更多的单环或双环环烷烃,硫和氮的含量小于 $50\mu\text{g/g}$ 。烷基化二苯胺、硫化烯烃或受阻酚和油溶性钼化合物的复合物是高效抗氧化剂,特别是对于高度饱和、低硫的基础油^[26]。不含硫的钼化合物,例如羧酸钼,在润滑油中已被证实是烷基化二苯胺的抗氧化增效剂^[27a,b]。用植物油制备的新型有机钼化合物已被证实在润滑油中与烷基化二苯胺和 ZDDP 有协同作用^[28]。

5 胺和苯酚衍生物

油溶性的有机胺和苯酚衍生物,例如焦酚(联苯三酚)、五倍子酸(没食子酸)、二丁基间苯二酚、对苯二酚、二苯胺、苯基- α -萘胺和 β -萘酚,是早期用于汽轮机油和润滑脂的抗氧化剂的实例^[29a,b],但这些类型的化合物用于发动机油的效力是有限的。其他胺和苯酚的衍生物,例如四甲基氨基二苯甲烷和茜素($C_{14}H_6O_2(OH)_2$)有时也被用作一些等级发动机油的抗氧化剂。然而,这些化合物很少单独使用,而是与其他类型的抗氧化剂一起使用。例如,有文献报道了合成胺和五硫化二磷聚异丁烯反应产物的混合物^[30],另一被报道的混合物是合成苯酚衍生物,例如茜素与烷基硫酚和清净剂的结合^[31]。

苯二胺,例如 3,5-二乙基甲苯二胺,它的氨基除氢以外没有被取代,据称这是有益的。实验室氧化测试表明,此抗氧化剂的使用浓度在 1% 之内时,粘度增加小,轴承失重低^[32]。取代的苯胺或取代的 1-胺-1,2,3,4-四氢萘用于诸如聚 α -烯烃或多元醇酯的润滑剂特别有效,它们更适宜与金属盐和金属减活剂一起使用。实验数据显示金属的腐蚀很小,粘度增加很小,形成的油泥很少^[33]。 N',N' -二苯基对苯二胺,它的苯基可被甲基、乙基或甲氧基取代,据称是有效的抗氧化剂^[34]。1,8-二氨基萘与酮或醛的缩合反应生成的 2,3-二氢萘嵌间二氮杂苯(2,3-二氢吡啶)在旋转氧弹氧化试验(RBOT; ASTM D-2272)中具有良好的抗氧化性。酚型和胺型抑制剂具有协同效应^[35],模拟试验表明 N,N' -双取代-2,4-二氨基二苯酯和 N,N' -双取代-2,4-二亚氨基二苯酯能减小对金属的腐蚀,而且润滑剂粘度和酸值的增加也很小^[36a,b]。烃基琥珀酸酐和 5-氨基三唑的反应产物是铁路柴油机油的有效抗氧化剂^[37]。

烷基二苯胺作为主要的发动机油的抗氧化剂已使用二十多年。烷基二苯胺的典型合成方法是首先将苯转变为苯胺,接着在高温条件下转变为二苯胺。接下来,在酸性和加热条件下二

苯胺与不同的烯烃反应。最常用的烯烃是异丁烯、二异丁烯、壬烯、苯乙烯或四聚丙烯。单烷基化合物和双烷基化合物，烷基化反应的程度和位置不同，这取决于酸性催化剂、烯烃和其他反应条件。

有文献报道了低聚型的二苯胺用于酯类润滑剂，据称在极高温条件下它们的抗氧化性能比单独使用二苯胺更理想^[38]。烷基二苯胺的制备研究还在继续，利用新型粘土催化剂，将低级的二烷基二苯胺和不良的未取代的二苯胺制备高级的单烷基化的二苯胺^[39]。

已有几个关于苯并三唑的专利发布，如 *N*-叔烷基苯并三唑、苯并三唑和烷基乙烯基酯或羧酸乙烯酯(如乙烯基乙酸酯)的加成物^[40a,b]。磷酸胺的三唑加成物或有机二硫代磷酸盐和三唑的加成物也有报道^[41a,b]。烷基芳胺和醛的反应产物的旋转氧弹氧化试验(RBOT, ASTM D-2272)和透平油氧化稳定性试验(TOST, ASTM D-943-2)数据表明，烷基萘胺的抗氧化性能优于二苯胺^[42]。

许多合成的酚型化合物已被报道，如羟基芳香族化合物的氧化偶合产物^[43]。也有大量关于酚与硫化化合物的报道，如屏蔽酚与精选的硫烯的反应产物在氧化试验中显示出酸中和值增加小，粘度增加低，对金属铅无腐蚀^[44]。另一专利描述了在苯氧基铝催化下，取代酚和烃基二硫化物反应制备含硫和酚的烃基硫取代酚的方法^[45]。氧化试验表明，与4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基酚)相比，烃基硫取代酚粘度增加更低、轴承失重更少。无氯添加剂的重要性已导致了油溶性、无氯的、腐蚀性小的硫化屏蔽酚的研制^[46]。

文献报道了在一个分子中同时有胺基和屏蔽酚基化合物的合成方法。此化合物有良好的热安定性、油溶性和低挥发性^[47]。咪唑啉酚由酚胺和羰基化合物的反应制备。除了具有抗氧化性以外，由于存在环状的咪唑啉基团，此化合物还可用作腐蚀抑制剂和金属减活剂^[48]。同样，在一个分子中同时含有硫和氮的化合物也被认为是有效的抗氧化剂。酚噻嗪是众所周知的此类抗氧化剂，被用于航空油液。近来的进展已导致油溶性的 *N*-取代的硫代烷基噻嗪^[49]和 *N*-氨基噻嗪的改进，它们是 *N*-氨基基团进一步的衍生反应的产物^[50]。例如，把新型的噻嗪衍生物连接到烯烃共聚物上，可作为润滑剂的多功能粘度指数改进剂^[51]。另一例多功能添加剂是在一个分子上同时含有硫、氮和酚基。在这种情况下，巯基苯并三唑或巯噻嗪与屏蔽酚抗氧化剂的曼尼希反应，生成油溶性的抗氧化剂和抗磨剂^[52]。

6 铜抗氧化剂

上述的硫抑制剂的一种变化是在铜存在时，通过硫化一定类型的不饱和有机化合物形成一组铜-硫化合物^[53a-c]。生成的含有硫和铜的复杂油溶性化合物，是有些类型基础油的有效抑制剂。我们对此类抑制剂感兴趣，是因为它们通常是作为过氧化催化剂^[70]。

几个专利也描述了铜作为一些实验室氧化试验的过氧化剂和催化剂。有文献报道了一种含有0.01%~5.0%烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)和60~200 $\mu\text{g/g}$ (ppm)铜的润滑油混合物^[54]。含有ZDDP和不同抗氧化剂(包括胺、酚、仲烷基二硫代磷酸锌和不同的铜盐)全配方油的氧化试验数据表明，只有ZDDP与铜盐混合时通过了氧化试验，而与其他添加剂混合时粘度增加很多。此外，发动机试验结果表明，只有当铜的浓度低于60 $\mu\text{g/g}$ 时，粘度才有很大的增加，而凸轮和挺杆的磨损比铜的浓度为200 $\mu\text{g/g}$ 时大。在另一专利中，铜与单唑啉、双唑啉或唑啉内酯复合，可提高氧化安定性。取代的琥珀酸酐衍生的铜盐至少含一个自由羧酸基团，加入发动机油中通过了发动机的锈蚀、氧化和腐蚀试验。

7 抗氧化剂的作用机理

润滑油易受氧气的影响而降解^[57]。氧化作用是润滑油变稠的主要原因，表现为油泥的形成和在发动机部件上生成漆膜，导致发动机磨损增大、润滑性变差、燃料经济性降低。抗氧化剂是润滑油配方中的主要添加剂，它可以减小和延缓润滑油氧化降解的开始。接下来，我们讨论润滑油降解的机理和抗氧化剂对其稳定作用机理。

8 润滑油的自氧化

许多文献证实自氧化机理就是自由基的链反应^[57,58,72]。它包括四个不同的反应阶段：链引发、链增长、链支化和链终止。

8.1 链引发



链引发阶段的发生是由于能量以热、紫外线或机械剪切应力的形式转移到烃分子^[62]，金属离子的存在会对这一过程产生催化作用。一个 R—H 键均裂形成两个自由基的容易程度，是由 C—H 键的强度和所得到的自由基的稳定性决定的。叔氢或碳—碳双键、芳环 α 位上的氢易发生均裂。

8.2 链增长



链增长的第一阶段是烷基自由基与氧形成烷基过氧自由基的不可逆反应。烷基自由基与氧的反应速度极快，其具体速度取决于自由基的取代基^[57]。第二阶段是烷基过氧自由基从烃分子上夺取氢生成过氧化氢和另一个烷基自由基的反应。通常烷基过氧自由基比烷基自由基的浓度高，这是由于氧的浓度高，而且氧与烷基自由基的反应速度比烷基过氧自由基与烃的反应速度更快。

8.3 链支化

8.3.1 自由基的形成



8.3.2 醛和酮的生成



链的支化阶段开始于过氧化氢物裂解成烷氧基自由基和羟基自由基。此反应的发生需要大量的活化能量，只有当温度高于 150℃ 时才有明显反应。然后烷氧基自由基和羟基自由基与烃反应，形成更多的烃自由基、醇和水。仲烷氧基自由基和叔烷氧基自由基分别容易生成