摩擦学学报
TRIBOLOGY

抗氧剂协同作用机理的加速反应分子动力学研究

周锐，鲍路瑶，卜伟锋，周峰

Accelerated Reaction Molecular Dynamics Study of the Synergistic Mechanism of Antioxidants

ZHOU Rui, BAO Luyao, BU Weifeng, ZHOU Feng

在线阅读 View online: https://doi.org/10.16078/j.tribology.2023263

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

两类润滑剂物性参数和摩擦系数的高通量分子动力学计算
The Highthroughput Molecular Dynamics Computation of Physical Properties and Friction Coefficient about Two Kinds of Lubricants
摩擦学学报. 2021, 41(3): 404 https://doi.org/10.16078/j.tribology.2021091

石墨烯负载铜纳米粒子微观摩擦行为的分子动力学模拟
Molecular Dynamics Simulation of Micro Friction Behavior of Graphene Loading Copper Nanoparticles
摩擦学学报. 2023, 43(4): 410 https://doi.org/10.16078/j.tribology.2021147

聚四氟乙烯真空摩擦学性能的分子动力学模拟
Molecular Dynamics Simulation on the Vacuum Tribological Properties of Polytetrafluoroethylene
摩擦学学报. 2023, 43(6): 627 https://doi.org/10.16078/j.tribology.2022054

珠光体纳米摩擦学行为的分子动力学模拟研究
Molecular Dynamics Simulation of Nanotribological Behavior of Pearlite
摩擦学学报. 2024, 44(6): 800 https://doi.org/10.16078/j.tribology.2023106

巯基苯并噻唑类离子液体在酯类润滑油中的抗氧化性能及摩擦学性能研究
Antioxidation and Tribological Properties of 2-Mercaptobenzothiazolate Based Ionic Liquids in Ester Oil
摩擦学学报. 2023, 43(3): 256 https://doi.org/10.16078/j.tribology.2021292

关注微信公众号，获得更多资讯信息

周锐, 鲍路瑶, 卜伟锋, 周峰. 抗氧剂协同作用机理的加速反应分子动力学研究[J]. 摩擦学学报(中英文), 2025, 45(2): 325−336. ZHOU Rui, BAO Luyao, BU Weifeng, ZHOU Feng. Accelerated Reaction Molecular Dynamics Study of the Synergistic Mechanism of Antioxidants[J]. Tribology, 2025, 45(2): 325−336. DOI: 10.16078/j.tribology.2023263

抗氧剂协同作用机理的加速反应分子动力学研究

周 锐[1,2,3], 鲍路瑶[2,4], 卜伟锋[1,2,3*], 周 峰[2,3*]

(1. 兰州大学 化学化工学院 甘肃省有色金属化学与资源利用重点实验室 功能有机分子化学国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;
2. 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;
3. 中国科学院大学, 北京 100049;
4. 烟台先进材料与绿色制造山东省实验室, 山东 烟台 264006)

摘 要: 受阻酚类抗氧剂与二苯胺类抗氧剂复配使用往往表现出优异的协同抗氧化作用, 但其详细的化学反应路线尚不明确. 本文中利用1种结合元动力学(Metadynamics)与反应力场(ReaxFF)的加速反应分子动力学方法, 模拟了季戊四醇酯基础油添加2种典型抗氧剂[2, 6-二叔丁基对甲酚(2, 6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, BHT)、4, 4'-二辛基二苯胺(4, 4'-Di-iso-octyldiphenylamin, ODA)]在不同温度工况下(350和500 K)的热氧化分解过程. 结果表明: 酯基数量的增多、烷烃链长度的增加以及仲氢和叔氢数量的增大会导致多元醇酯基础油氧化安定性减弱; 烷基过氧自由基以及烷氧自由基是加速基础油烷烃链链式反应的关键; BHT和ODA通过有效捕捉这2种自由基进而提高体系氧化安定性. 2种抗氧剂优异的协同作用来源于低温下BHT苯酚脱出的氢原子有效提高了ODA以及N-羟基二苯胺的再生效率. 详细反应路径表明, ODA存在多个反应活性位点是其抗氧性能优于BHT的重要原因之一.

关键词: 加速反应分子动力学; 反应力场; 合成酯润滑油; 抗氧化剂; 反应机理
中图分类号: TH117.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-0595(2025)02–0325–12

Accelerated Reaction Molecular Dynamics Study of the Synergistic Mechanism of Antioxidants

ZHOU Rui[1,2,3], BAO Luyao[2,4], BU Weifeng[1,2,3*], ZHOU Feng[2,3*]

(*1. State Key Laboratory of Applied Organic Chemistry, Key Laboratory of Nonferrous Metals Chemistry and Resources Utilization of Gansu Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Gansu Lanzhou 730000, China;*
2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Gansu Lanzhou 730000, China;
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
4. Shandong Laboratory of Advanced Materials and Green Manufacturing at Yantai, Shandong Yantai 264006, China)

Abstract: The combined use of diphenylamine antioxidants and hindered phenol antioxidants often exhibits excellent synergistic effects. However, current studies on the relevant mechanisms are primarily focused on non-in situ

Received 4 December 2023, revised 9 January 2024, accepted 9 January 2024, available online 3 June 2024.
*Corresponding author. E-mail: buwf@lzu.edu.cn, Tel: +86-13919872081; E-mail: zhouf@licp.cas.cn, Tel: +86-931-4968466.
This project was supported by the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (XDB047020104).
中国科学院战略性先导科技专项(XDB047020104)资助.

experimental tests. Therefore, the detailed reaction network and reaction mechanism remain unclear. Chemical reaction molecular dynamics (Reactive force field, ReaxFF) has gained widespread application for its advantage of unbiasedly revealing complex reaction processes at the atomic scale without requiring any prior knowledge. However, due to the typical industrial application temperature range of diphenylamine antioxidants and hindered phenol antioxidants, which is approximately 233 K to 493 K, the ReaxFF method, limited to high-temperature chemical simulations (>2 000 K), is not applicable. Collective variable-driven hyperdynamics (CVHD) is an accelerated reaction molecular dynamics method combining metadynamics and ReaxFF. It increases the probability of chemical reactions by introducing bias potentials in the non-transition state region. Thus, the simulation of chemical reactions at lower temperatures can be realized effectively.

Under industrial operating temperatures, a study was conducted using CVHD to explore the quantitative structure-property relationship between the molecular structure and oxidation stability of neopentyl polyol ester lubricants. Additionally, the synergistic antioxidative mechanisms of hindered phenolic antioxidants and diphenylamine antioxidants in pentaerythritol ester-based oils were analyzed. The results indicated that the oxidation stability of neopentyl polyol ester lubricants decreased with an increase in the number of ester groups and the length of the alkane chain. However, a higher degree of alkane branching contributes to the addition of more active secondary and tertiary hydrogens, thereby reducing the oxidative stability of synthetic ester lubricants. And under practical operating temperatures (350 and 500 K), the CVHD method reproduced the oxidation process of pentaerythritol ester lubricating oil and the antioxidative mechanisms of different antioxidants. The results indicated that the effective capture of alkyl peroxyl radicals and alkoxyl radicals was crucial for the antioxidative mechanism. Moreover, the key products and reaction pathways aligned well with experimental conclusions. From an atomic perspective, the synergistic mechanism between two types of antioxidants was revealed: benefiting from intermolecular hydrogen transfer, the active hydrogen atom released from the phenol group of 2, 6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT) at low temperatures promoted the regeneration of diphenylamine (R15) and N-hydroxydiphenylamine (R16), thereby enhancing the antioxidative performance. Notably, the reaction pathway of R16 had not been reported previously. Compared to the easily decomposable BHT at 500 K, 4, 4'-Di-iso-octyldiphenylamin (ODA) still exhibited good antioxidative performance. Moreover, the identification of a new potential reaction pathway (R13) suggested that ODA's superior antioxidative capability over BHT was attributed, in part, to the presence of multiple active reaction sites for capturing peroxyl radicals.

The above study on the synergistic antioxidative mechanisms of the two main antioxidants effectively demonstrated the accuracy and universality of the CVHD method. This method was applicable to various areas such as thermal decomposition, thermal oxidation, and tribological chemical reactions, especially for chemical reaction simulations at lower temperatures. The research provided a clear chemical reaction network and mechanism at the atomic scale for the antioxidation of synthetic ester-based lubricants, offering crucial guidance for formulating synthetic ester lubricants with excellent oxidation stability.

Key words: accelerated reactive molecular dynamics; reactive force field; synthetic ester based oil; antioxidant; reaction mechanism

与广泛应用的矿物基础油以及合成聚α油相比，含有极性酯基官能团的合成酯类油除了具备优异的润滑性、高低温性能和黏温性等优点，同时还具有性能可调控、原料来源可再生、可生物降解和添加剂互溶性良好等优势[1-2]. 不但能够保证良好的润滑性能，也更符合工业发展面向绿色可持续化的需求.

然而，现代工业的快速发展对润滑油应用工况提出了更为苛刻的要求，例如航空发动机中轴承温度可达约600 K，润滑油总体温度可达约530 K[3]. 为了进一步满足对合成酯润滑油氧化安定性日益增长的需求，围绕胺类和酚类抗氧剂协同抗氧化效应，开发相关新型分子以及复配方案得到了广泛研究[4-6]. 这种协同作用包括2类：(1)芳香胺和苯酚分子间协同作用；(2)同时包含芳香胺和苯酚的分子内协同作用. 通过光谱、质谱、差示扫描量热法和热重分析等试验测试手段，Miao等[5-7]相关工作通过试验测试推测出胺类和酚类抗氧剂分子间协同作用关键环节为脱去氢的亚氨基会夺取苯酚羟基的氢，产生苯氧基自由基并实现芳香胺的再生，进而增强对过氧自由基的捕捉. 但值得注意的是，这里的苯酚将不能再生.

基于这一优异的分子间协同抗氧机制，设计合成的同时包含苯酚和芳香胺的多功能抗氧剂分子成为

了1个重要的研究方向. 这是由于与接触概率为主导的分子间协同机制相比，分子内协同机制的氢转移更为高效. Feng等[7-11]认为这得益于分子内的氢键极易形成，分子内的氢可通过苯酚羟基邻位上的Mannich linkage (Ar-CH_2-NH)桥接过程在苯酚的O和芳香胺的N之间的高效转移，实现2种抗氧基团的循环再生，进而极大的增强润滑油的氧化安定性. 然而，以上关于胺类和酚类抗氧剂协同效应机制的研究均基于试验测试结果的推测，非原位的试验测试对于揭示协同效应中所涉及的复杂化学反应路径和众多稳定以及短寿命中间产物是难以实现的，因此这种协同效应的机理解释仍有待进一步探究和完善.

与广泛应用的微观尺度第一性原理方法和宏观尺度有限元方法相比，分子动力学既保留了原子级分辨率，又具有较大的计算尺度(可达百万原子，微秒时间尺度)[12]. 凭借以上优势，分子动力学在摩擦润滑领域微观尺度机理解释方面得到了广泛应用，其中包括界面相互作用、润滑剂物性和微观摩擦磨损等[13-14]. 其中基于量子力学参数拟合而来的反应力场方法(ReaxFF)的提出[15]，在保证与量子力学计算精度相近的同时，实现了百万原子和纳秒时间尺度的化学反应模拟. 且该方法无需任何反应机制以及中间产物的先验知识，可无偏差的追踪复杂体系动态反应过程. 反应力场方法凭借以上优势在近年来得到了广泛的研究应用，如图1所示。然而，在化学反应分子动力学模拟中化学反应的发生为罕见事件，且随温度的降低反应发生的概率也逐渐降低[16]. 因此，当前ReaxFF普遍应用于大于2 000 K的高温范围模拟，这是由于在纳秒时间尺度下常温或较低温度下几乎无成/断键的发生[17]. 为克服ReaxFF只适用于高温条件的局限性，Cheng等[18]于2014年首次提出了加速反应化学分子动力学概念，将强化采样中的bond-boost方法[19]与ReaxFF实现了深度结合. 但模型中最大偏置势这一经验性参数的选取是1个繁琐且不精确的过程. 近期，Bal等[20-21]提出了1种名为CVHD (collective variable-driven hyperdynamics)加速反应分子动力学方法. 利用集体变量(collective variable, CV)驱动高斯势自适应动态添加，该方法结合ReaxFF实现了较低温度下(700 K)近试验时间尺度(39 s)的十二烷氧化分解过程模拟，这里的时间是通过偏置势加速后体系模拟时间的等效时间[22]. 该方法无论从适用温度范围还是时间尺度都展现了良好的应用前景.

本文中利用CVHD[20]这一结合元动力学与ReaxFF的加速反应分子动力学方法，针对合成酯基础油与位阻酚类和二苯胺类抗氧剂的混合有机体系，实现了工业温度下2类抗氧剂在合成脂油中发挥协同作用的化学反应过程模拟. 该研究从原子尺度对合成酯类润滑油抗氧化过程提供了清晰的化学反应网络和机理，对改进合成酯类润滑油优异氧化安定性配方具有重要的指导意义.

1　理论方法

这里只对ReaxFF和CVHD方法模型进行简述，完整模型及参数可参考相关文献[15, 20]. 不同于传统分子动力学力场，反应力场基于动力学过程中动态原子距离对键级进行判定进而确定原子之间的键结性，因此是经典分子动力学中唯一能实现复杂体系化学反应模拟的力场. 其中能量函数表达式如下：

$$E_{\text{system}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} + E_{\text{pen}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{conj}} + E_{\text{vdWaals}} + E_{\text{Coulomb}} \quad (1)$$

主要包含键能(E_{bond})，以及过配位(E_{over})和欠配位(E_{under})

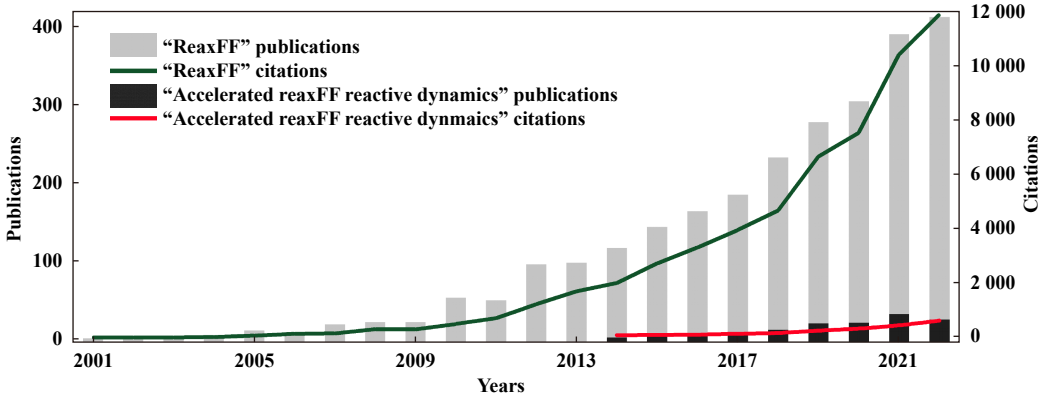

Fig. 1　Changes in the number of publications and citations of reaxFF and accelerated reaxFF reaction molecular dynamics over the years

图 1　ReaxFF和加速反应分子动力学的文献出版数量以及引用量随年份的变化

修正项. 此外E_{val}、E_{pen}、E_{tors}和E_{conj}分别表示键角能、键角能修正项、扭转能和分子的共轭效应. 还包含对非键结相互作用能量贡献的描述，包括范德华相互作用($E_{vdWaals}$)和库仑相互作用($E_{Coulomb}$).

由于纳秒级时间尺度的限制，ReaxFF方法的应用均集中于高温(>2 000 K)场景. 通过对元动力学与ReaxFF的结合，CVHD可实现近常温复杂反应体系的反应分子动力学模拟. 该方法本质上是1种修正化学反应动力学，如图2(a)所示. 通过人为向势能面非过渡态区域自适应沉积偏置势，进而将体系构型推向近过渡态构型，最终提高翻越能垒(化学反应发生)的概率. 与ReaxFF相比，该方法可极大的拓展化学反应分子动力学的模拟温度范围以及时间尺度.

与ReaxFF通过原子距离判断键结相互作用保持一致. 在CVHD中，元动力学的集体变量(CV)同样选用原子距离来考察动力学过程中的键扰动情况. 键扰动表示如下：

$$\chi_i = s_n - \frac{1-s_x^n}{1-s_x^{2n}} \tag{2}$$

其中，$s_n = r_i/r_{min}$，$s_x = r_i/r_{max}$，$r_{min} < r_i < r_{max}$，r_i为序列编号为i的原子对的距离，r_{min}和r_{max}分别是进行偏置势施加的原子对距离的起点和终点. 当$r_i < r_{min}$时认为列表更新时间范围内难以发生断键行为，而当$r_i > r_{max}$时则有可能出现由于人为偏置势的添加导致非自然过渡态的发生.

为应对非强耦合体系(例如液相/气相反应、软物质等)势阱深度差异显著的问题，对不同类型的原子对(不同的键)进行参数定制. 包含多种类型原子对的全局键扰动表示如下：

$$\chi = \left(\sum_{CO_i=1}^{N} x_{CO_i}^p + \sum_{CC_i=1}^{N} x_{CC_i}^p + \sum_{CH_i=1}^{N} x_{CH_i}^p + \cdots \right)^{1/p} \tag{3}$$

其中，N为系统中同类型原子对的总数目，常数p为8. 该函数形式可保证较大的局部键扰动对全局键扰动的贡献更大.

计算CV (即η)的狄拉克函数$\delta(r)$的具体形式如下：

$$\eta = \begin{cases} \frac{1}{2}\left(1-\cos\pi\left(\frac{\chi}{\chi_{cut}}\right)^2\right) & \chi \leqslant \chi_{cut} \\ 1 & \chi > \chi_{cut} \end{cases} \tag{4}$$

其中，x_{cut}为保证无偏置过渡态的全局键扰动截断值，一般取0.3~0.6范围之间[20]. x_{cut}过小将导致短时间内无断键事件发生，过大将导致错误的过渡态过程，r为体系中原子坐标位置.

在偏置势的沉积过程，采用1种改进形式的元动力学方法[23]：

$$\Delta V(\eta,t) = \sum_{k\tau<t} w_0 e^{-\Delta V(\eta(k\tau),k\tau)/(k_B\Delta T)} \exp\left[-\frac{(\eta(t)-\eta(k\tau))^2}{2\delta^2}\right] \tag{5}$$

其中，$\Delta V(\eta,t)$为沉积的总偏置势，与CV(η)和动力学时间t相关. 高斯势的宽为δ、高为w_0. k为偏置势添加时间间隔，τ为时间步长. 通过偏置因子γ可对ΔT进行调节($\gamma = (T+\Delta T)/T$)，T为温度. 偏置势沉积过程通过键扰动以及CV对高斯势的高度做出自适应性调整.

CVHD通过在非过渡态区域添加偏置势提高了较

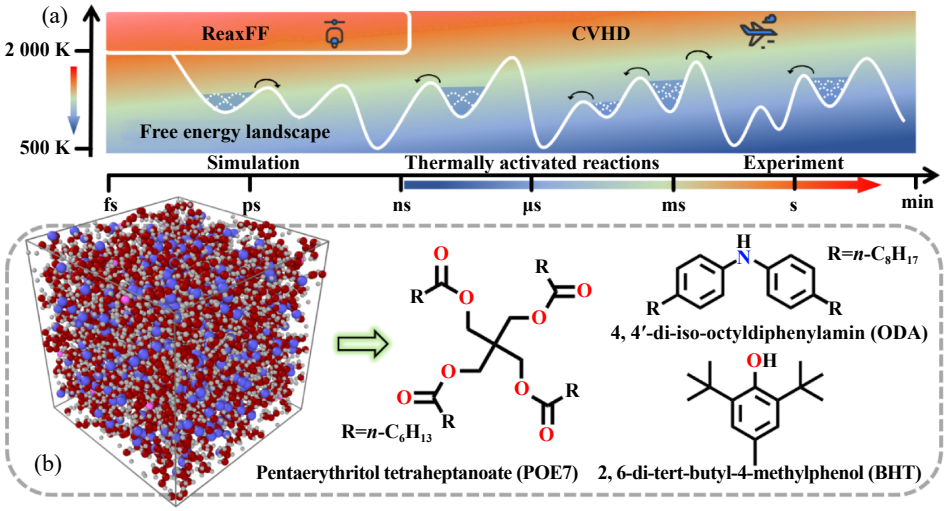

Fig. 2 (a) Schematic comparison of CVHD[20] accelerated reaction molecular dynamics and ReaxFF; (b) demonstration of different molecular structures in the simulation system

图 2 (a) CVHD[20]加速反应分子动力学和ReaxFF方法对比示意图; (b)模拟体系中的不同分子结构式

低温度下化学反应发生的概率，从而有效减少了动力学过程中用于无规热运动的计算成本. 使得相同分子动力学模拟时长下，对应的真实物理时间得到了显著延长，这一等效时间[24]为

$$t_{\mathrm{hyper}}=\sum_{i=1}^{N_{\mathrm{tot}}}\tau\exp\left[\frac{\Delta(\eta_i)}{k_{\mathrm{B}}T}\right] \tag{6}$$

其中，N_{tot}为MD迭代步数，τ为时间步长，k_{B}为玻尔兹曼常数.

本文中加速反应分子动力学方法是利用LAMMPS[12]的ReaxFF模块和增强采样PLUMED[25]软件的修改版实现的. 建模以及后续反应路径分析分别利用了Moltemplate[26]、RDkit[27]以及ReacNetGenerator[28]软件. 模拟中力场选用Zhang等[29]提出只包含C、H、O和N元素的反应力场(具体见2.1节讨论)，时间步长为0.1 fs. 模拟中采用周期性边界条件，利用Nose-Hoover方法[30]进行控温. 在目标温度下，系统先在NPT系综下弛豫到目标压力. 再在NVT系综下保持目标温度和目标压力进行弛豫，这两部分分别迭代10万步. 最后引入CVHD方法(基于元动力学)进行加速反应分子动力学过程模拟. 其中偏置因子γ为20，高斯核宽为0.025，初始高度为0.1 kJ/mol. 为防止过高的高斯核添加频率导致对加速因子的高估，2.2节和2.3节中高斯核每5 000时间步添加1次，模拟时长为1 ns. 2.4节和2.5节中为提高计算效率高斯核为每2 500时间步添加1次(未进行加速因子以及等效物理时间讨论)，模拟时长为50 ps. 鉴于位阻酚类以及二苯胺类抗氧剂的应用温度范围分别约为233~373 K和423~493 K，因此模拟工况温度分别选取350、500和1 000 K，压力为1 atm. 不同模拟方案中包含的分子数量列于表1中，其中对应分子的结构式如图2(b)所示.

表 1　不同模拟方案分子数量设置

Table 1　Molecular quantity settings for different simulation schemes

Schemes	Quantity			
	POE7	O_2	BHT	ODA
POE7+O_2	50	12	0	0
POE7+O_2+BHT	50	12	10	0
POE7+O_2+ ODA	50	12	0	10
POE7+O_2+BHT+ ODA (1)	50	12	2	8
POE7+O_2+BHT+ ODA (2)	50	12	5	5
POE7+O_2+BHT+ ODA (3)	50	12	8	2

2　结果与讨论

2.1　反应力场的筛选与验证

由于反应力场开发过程中面临着极大的化学探索空间，因此通常在特定应用场景下对典型结构进行采样，这就导致反应力场的通用性较差. 因此特定反应力场应用于所研究体系时进行预先验证是十分必要的. 由于现有反应力场对包含C、H和O元素的分子结构已经实现较为准确的描述[31]，因此这里只对二苯胺类抗氧剂中N元素相关结构进行验证. 其中候选力场分别为Zhang等[29]和Rahaman等[32]提出的只包含C、H、O和N元素的反应力场，DFT计算选用b3lyp/6-31g(d)基组.

通过改变不同键长、键角和二面角扫描体系能量变化，不同种反应力场与DFT所得体系能量变化趋势基本一致，且稳态位置(能量最低点)吻合良好，如图3所示，其中Zhang等[29]提出的力场表现较优. 此外，在远离稳态位置存在一定的差异，这是可接受的[33]，在这种极端情况下DFT方法的准确性也会有所下降.

2.2　方法与关键参数讨论

以包含元素种类较多(C、H、O和N)的二苯胺类抗氧剂OAD为例，为了适应非强耦合的复杂有机体系，模型中对不同的键扰动进行了参数定制. 根据不同的键长特征被分为3类键扰动(见式2，ReaxFF中是否成键由原子对距离进行判定)，分别为(1) C-C、O-O、C-O键；(2) C-H、O-H键；(3) N-H键. 由于初始分子结构中不存在C-N、O-N、N-N和H-H键，因此未考虑相关键扰动的影响. 图4(a)所示为随着模拟的进行(模拟时间的增大)，这3类键扰动进行并行计算，并实时的反馈给集体变量CV(η) (式3和式4). 值得注意的是，CV总是小于等于1 (式4). 这是保证非人为干预过渡态的关键，其中集体变量等于1时体系转变为无偏置动力学过程. 相对于分子动力学模拟时间，偏置势的添加有效增大了真实物理时间(式6). 图4(b)所示为在0.91 μs时OAD的N-H键断裂，亚氨基脱氢的同时快速实现了过氧自由基的捕获，并分别在4.24和39.28 s生成含氮氧自由基以及二苯基羟胺. 以上产物与试验中OAD清除自由基过程中[34]典型产物一致的同时，提供了试验时间尺度(秒级)，且保持了亚飞秒级时间分辨率(步长为0.1 fs). 对比图4(c)和图4(d)可知，模型中采用改进形式的元动力学[23]可实现在高斯核沉积过程中高斯核高度与沉积势之间自适应调节. 高斯核初始高度为0.1 kJ/mol，随着偏置势增大而逐渐减小. 在偏置势发生明显波动时，体系中存在成/断键事件(即能垒的翻越)发生，高斯核高度也会对应做出调整.

2.3　多元醇酯氧化安定性影响分析

合成酯类基础油的氧化安定性和抗氧剂性能共同决定了润滑油的抗氧化能力. 图5所示为确定合成

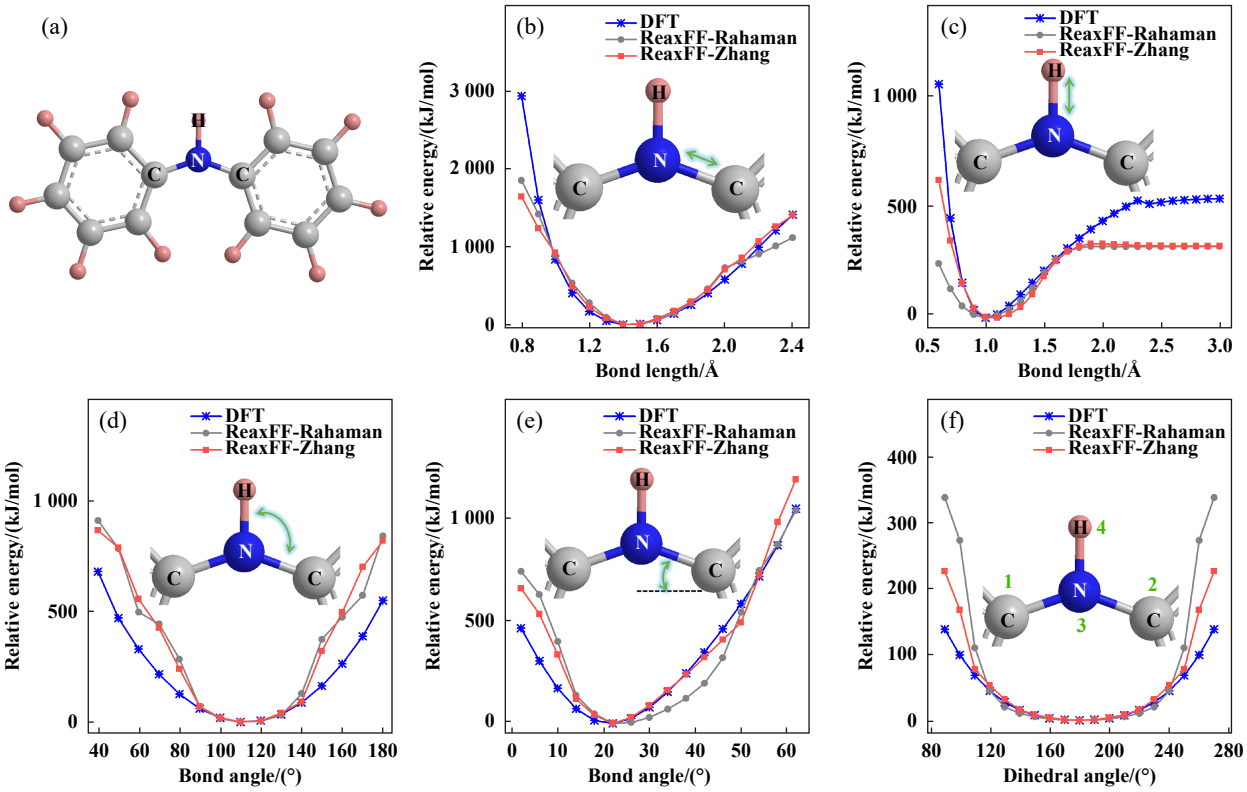

Fig. 3 The validation of a ReaxFF containing C, H, O, and N through a comparison of energy changes with DFT across different configurations. The ReaxFF was evaluated based on (a) the molecular structure of a nitrogen-containing diphenylamine antioxidant; (b~c) bond lengths; (d~e) bond angles; (f) dihedral angles

图 3 不同构型情况下，通过对比DFT与反应力场(ReaxFF)能量变化，对包含C、H、O和N的ReaxFF进行筛选验证，其中(a)含N的二苯胺类抗氧剂分子结构式；(b~c)键长；(d~e)键角度；(f)二面角

酯基础油分子抗氧化性能的影响因素，在500 K温度下分别研究了基础油分子中包含酯基数量[图5(a)]、烷烃链长度[图5(b)]以及烷烃链分支数量[图5(c)]对多元醇酯类基础油氧化分解速率的影响. 此处分解速率k是通过$N = N_0 - e^{-kt_{hyper}}$函数形式对由基础油分子数量与时间变化曲线拟合而来，其中N为化学反应动力学过程分子数量，N_0为初始分子数量，t_{hyper}为等效时间. 合成酯润滑油均为多元醇酯，由于β碳原子无可被氧气诱导分离的氢质子，因而具有更高的热稳定性. 如图5(a)所示，酯基与邻位α-亚甲基之间的C-O键在羰基拉电子效应的作用下优先发生断裂，因此呈现随着酯基数量越多，多元醇酯分解越快. 多元醇酯分子氧化分解可分为酯基较为优先分解以及烷烃链的链式分解. 其中已有试验研究[35-36]表明氧气以及过氧自由基会优先诱导烷烃链仲碳位置脱氢，因此体系中氧气比例的增加通过加速烷烃链氧化分解进程进而加速新戊二醇酯、三羟甲基丙烷酯、季戊四醇酯以及双季戊四醇酯的分解. 如图5(b)所示，季戊四醇酯的氧化分解速率随着烷烃链长度的增加而逐渐增加，尤其是烷烃链碳原子数目超过14的情况. 这是由于链长的增加导致仲碳反应活性位点越多，进而加速合成酯基础油氧化分解. 在实际应用中烷烃链碳原子数目约为6~12，由图5(b)可知，在该范围内季戊四醇酯的分解速率差异不大. 烷烃链主要发挥增强基础油与添加剂互溶性的作用，但过长则可能在常温下呈现固态进而导致润滑性能下降. 氧气以及过氧自由基诱导烷烃链脱氢是加速合成酯润滑油氧化分解的重要环节. 如图5(c)所示，不同支链烷烃结构导致不同反应活性的氢原子的数量存在差异，随着反应活性较高(键解离能较小)的仲氢和叔氢数量的逐渐增加，POE7氧化分解速率整体呈现增大的趋势.

2.4 温度影响

体系温度的增大将有效增大原子的动能，提高体系中翻越能垒(化学反应)事件发生的概率，如图6所示. 温度的增大有效加速了POE7的氧化分解，如图6(a)所示，其中低能垒反应优先发生，例如酯基C-O键断裂、氧气诱导仲氢脱离烷烃链等. 对比这2类抗氧剂的添加能够有效减缓合成酯基础油POE7的分解，尤其是在较低温度(350 K)情况下，如图6(g~i)所示. 图6(b)所

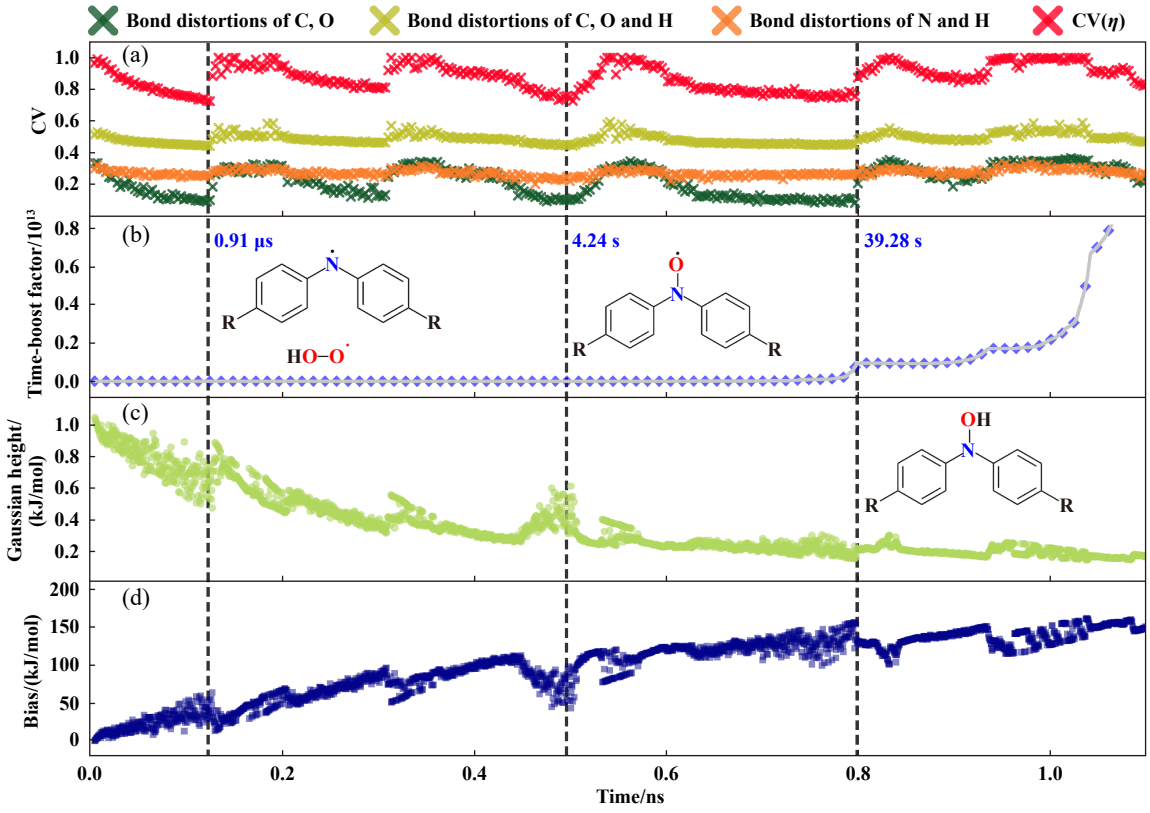

Fig. 4　(a) Dynamic changes in bond distortions generated by different bond types and the global collective variables (CV); (b) time acceleration factor; (c) variation of Gaussian kernel height; (d) changes in bias potential over simulation time

图 4　(a)不同键类型产生的键扰动以及CV的动态变化过程; (b)时间加速因子; (c)高斯核高度; (d)偏置势随模拟时间的变化

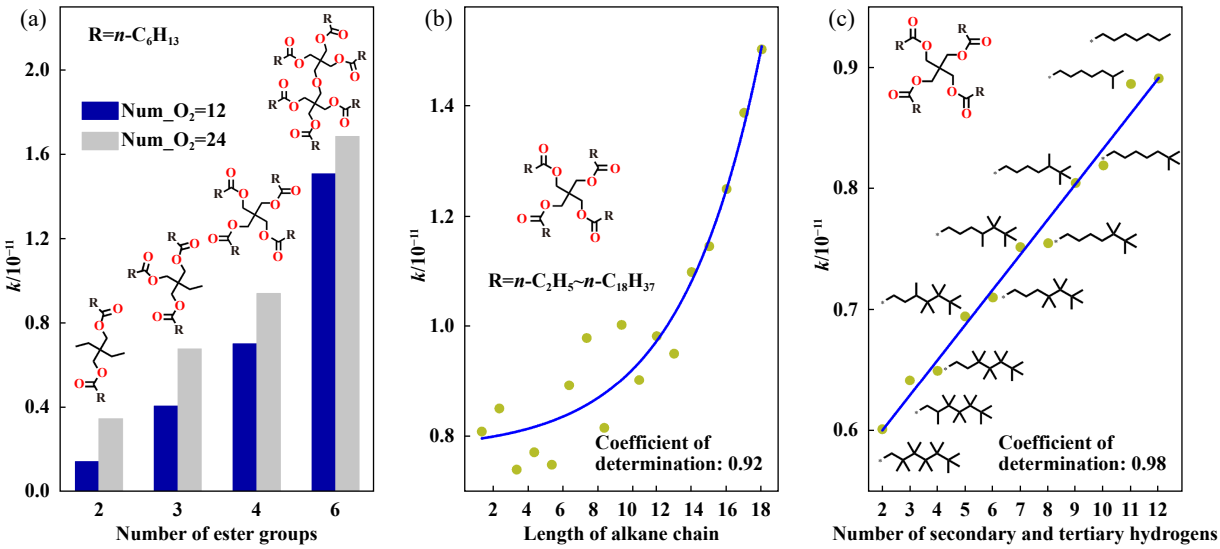

Fig. 5　(a) Number of ester groups; (b) length of alkane chains; (c) impact of the number of secondary and tertiary hydrogens in the alkane chain on the oxidative stability of synthetic ester base oil (the temperature was set at 500 K, with the Y-axis representing the decomposition rate of base oil molecules)

图 5　(a)酯基数量; (b)饱和烷烃链长度; (c)烷烃链中仲氢和叔氢的总数量对合成酯基础油氧化安定性的影响 (温度均为500 K, 其中纵坐标为基础油分子分解的分解速率)

示分别为只添加BHT和ODA抗氧剂工况, 其中在350 K温度下2种抗氧剂均表现出良好的抗氧化性能, POE7的氧化分解曲线与未添加抗氧剂的体系相比较为平缓. 随着温度的升高, ODA在500 K温度下仍保持着较为良好的抗氧化能力, 在1 000 K时抗氧性能显著下降(体系剩余POE7数量明显减少). BHT在500 K以及1 000 K

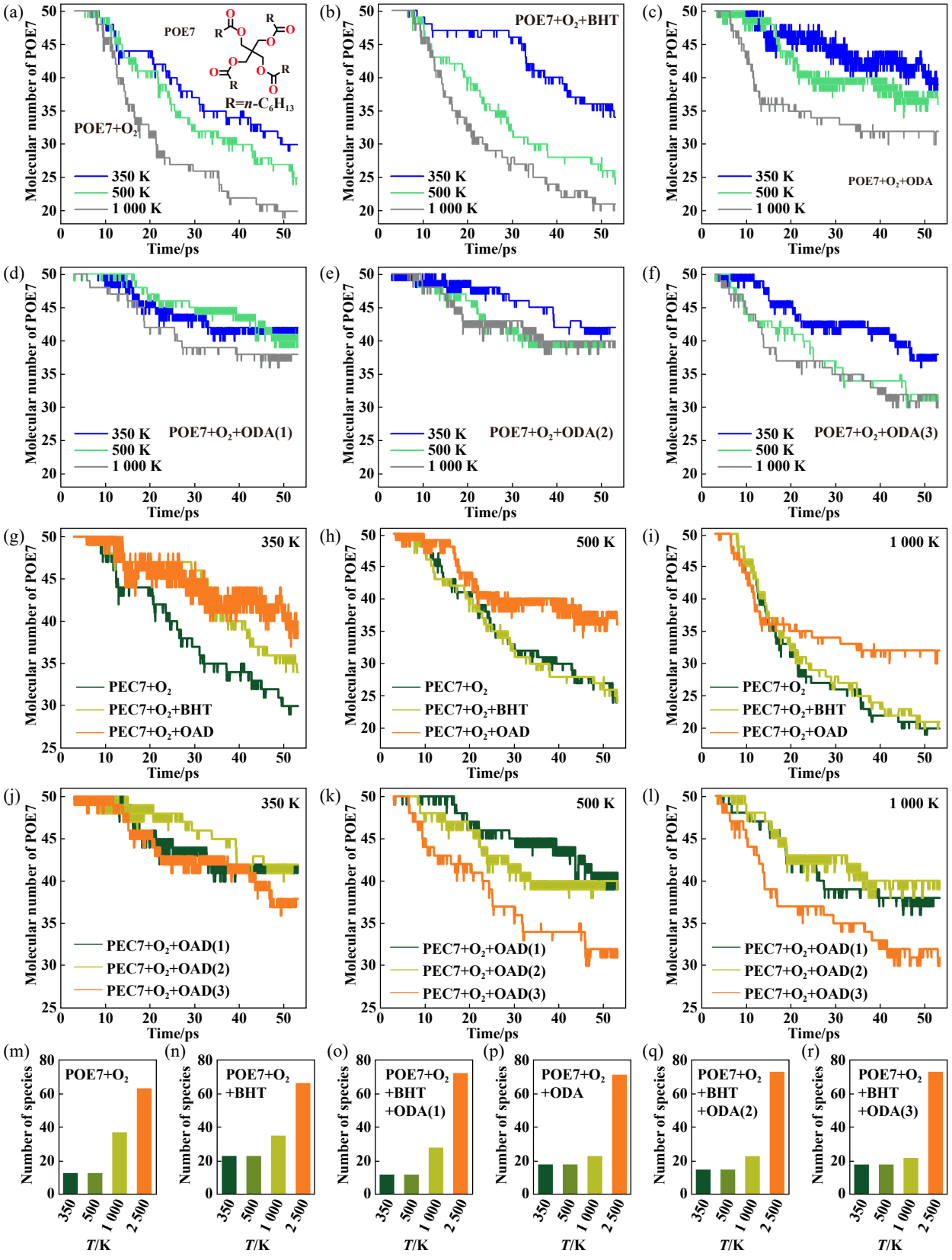

Fig. 6 The variation of the number of POE7 over simulation time at different temperatures (350, 500 and 1 000 K) for corresponding systems (details in Table 1), the evolution of (a-l) POE7 molecular number over simulation time and (m~r) the final count of molecular species

图 6 在不同温度(350、500和1 000 K)下，对应不同体系(具体见表1)中，(a~l) POE7分子数量随模拟时间的变化，以及(m~r)最终体系中分子种类数量

时与未添加抗氧剂体系的POE7的分解曲线相近，即高温下几乎无抗氧化性能. 作为得到一定市场应用的2种抗氧剂，ODA作为二苯胺类抗氧剂应用温度约为423~473 K，而BHT作为位阻酚类抗氧剂应用范围约为233~373 K. 以上模拟所得出结论与该实际应用温度工况得到了定性的验证，即与BHT相比，ODA作为1种高温抗氧剂在500 K时仍保持了良好的抗氧化性能.

当2种抗氧剂与POE7混合在同一体系时，分别对比相同温度下图6(g~i)和图5(j~l)可知，与单独使用BHT或ODA任意1种抗氧剂相比，当同时使用2种抗氧剂时POE7基础油的氧化分解曲线减缓，因此存在增强抗氧性能的协同作用. 随着温度的升高，这一协同作用带来的抗氧化增益逐渐减弱，如图6(j~l)所示. 且随着混合体系中ODA比例的减少以及BHT比例的增多，这一协同抗氧化性能也在逐渐减弱. 与ODA相比，尽管BHT的复杂分支结构一定程度上阻碍了过氧自由基的攻击(空间位阻效应)，但该结构在高温下易发生分解，ODA在350 K情况下未观察到自身烷烃链发生分解现象. 且试验测试中得出二苯胺类抗氧剂在捕捉过氧基团过程中存在再生现象[37]. 因此，ODA比BHT适用于较高温度且抗氧性能更为优异.

图6(m~r)所示为不同温度和体系情况(表1)下54 ps时产物种类数量. 其中2 500 K工况采用ReaxFF方法，其余温度工况采用CVHD方法. 350和500 K温度下产物种类的数量差异较小，而当温度升高到1 000 K时明显增加. 归功于高温条件下亚氨基优异的捕捉自由基能力，在1 000 K时含有ODA的体系产物种类均较少. 由于ReaxFF方法只适用于高温情况(小于2 000 K时在纳秒时间尺度内几乎无反应发生)，这里采用2 500 K温度下的ReaxFF工况作为对比，该温度下产物种类急剧增大，且无论哪种混合体系产物种类都较为接近，且主要产物均为CO_2、C_2H_4和CH_2O等小分子. 这是由于这一超高温度驱动体系足以克服大多数较小能垒，不同体系最终都趋向于势能面的局部最小值(局部最深势阱底部)，因而产物分布较为相似. 高温掩盖了不同能垒差异带来的不同反应路径以及产物分布差异，因此利用高温情况下的ReaxFF结果不可用来揭示低温(<2 000 K)反应机理. 以上利用PCVR这一加速反应分子动力学方法良好的再现了较低温度下(350 K)位阻酚和二苯胺2类典型抗氧剂增强了体系抗氧化能力.

2.5　协同抗氧化机理分析

针对应用工况温度下合成脂润滑油和抗氧剂的复杂反应机制，结合元动力学的ReaxFF方法在原子尺度和秒级时间尺度提供了深刻的物理化学见解. 在350 K下与不含抗氧剂的体系相比，抗氧剂BHT和OAD的添加延缓了氧气的分解速率，尤其是包含OAD的体系，如图7(a)所示. 其中同时包含BHT和OAD的体系在50 ps时仍有残余氧气存在. 且随着BHT和OAD的添加导致POE7氧化分解的ROO·和RO·这2种关键自由基也逐渐减少，在同时包含BHT和OAD的体系该现象更为显著，如图7(b)所示. 因此ROO·和RO·自由基减少是导致BHT和OAD具有协同效应的重要原因. 与只包含BHT或OAD抗氧剂的体系相比，同时包含BHT和OAD的体系中观察到反应R15和R16，即ODA捕捉过氧自由基生成亚胺自由基以及氮氧自由基后，BHT羟基产生的氢原子提高了ODA以及N-羟基二苯胺的再生效率，进而实现了该抗氧化协同作用. 图7(c)所示为不同反应发生的频次，其中酯基与邻位α-亚甲基之间的C-O键在羰基拉电子效应的作用发生断裂反应(R2)以及氧气攻击烷基自由基生成过氧自由基(R4)反应发生频次较高. 体系中包含ODA和BHT分子数量相同的情况下，ODA亚氨基脱氢反应(R10)比BHT苯酚脱氢反应(R7)反应频次更高，因此ODA具备较好的反应活性.

合成酯基础油(POE7)的典型分解过程包括酯基分解，以及在氧气、过氧基诱导下烷烃链的链式分解两部分[35, 38]，如图7(d)所示. 其中ROO·和RO·自由基循环诱导烷烃脱氢，进而在β-scission反应的作用下快速分解为C_2H_2、CO_2和CH_2O等易挥发小分子产物，并生成含较短烷烃链的羧酸、醇和酮类产物，最终醛和酮发生聚合产生油泥和漆膜等. 通过分析原子坐标轨迹总结BHT和OAD反应路径如图7(e)和(f)所示，这2种抗氧剂具备良好抗氧性能的关键在于对ROO·和RO·自由基的有效捕捉. BHT和OAD初始均为脱去活性氢原子，苯酚的O以及芳香胺中的N均与苯环形成共轭π电子轨道具有较强的电子转移能力. 因此，BHT的羟基脱氢后发生电子转移，在对位能够有效地捕捉烷基过氧自由基. 在ODA相关反应路径中，亚氨基的氢原子优先发生脱离，与烷基过氧自由基、烷氧自由基生成氮氧自由基以及N-羟基自由基，并进一步与烷基过氧自由基结合.

在350 K温度下的化学反应分子动力学过程中，ODA以及N-羟基二苯胺的再生主要由BHT提供的氢原子发生再生现象(R15和R16). Jensen等[37]通过stirred-flow reactor试验结果也佐证了这一点，即只有在高温情况下(>393 K)才会得出二苯胺通过氮氧自由基结合仲烷基，生成酮类产物并重新产生二苯胺这一路径. 此外，反应R15与Miao等[5, 7]相关试验研究推测出的2类抗氧剂协同抗氧化机理路径一致. 但与反应R15反应频次相近的反应R16并未有相关报道[图7(c)]. 在图7(c)

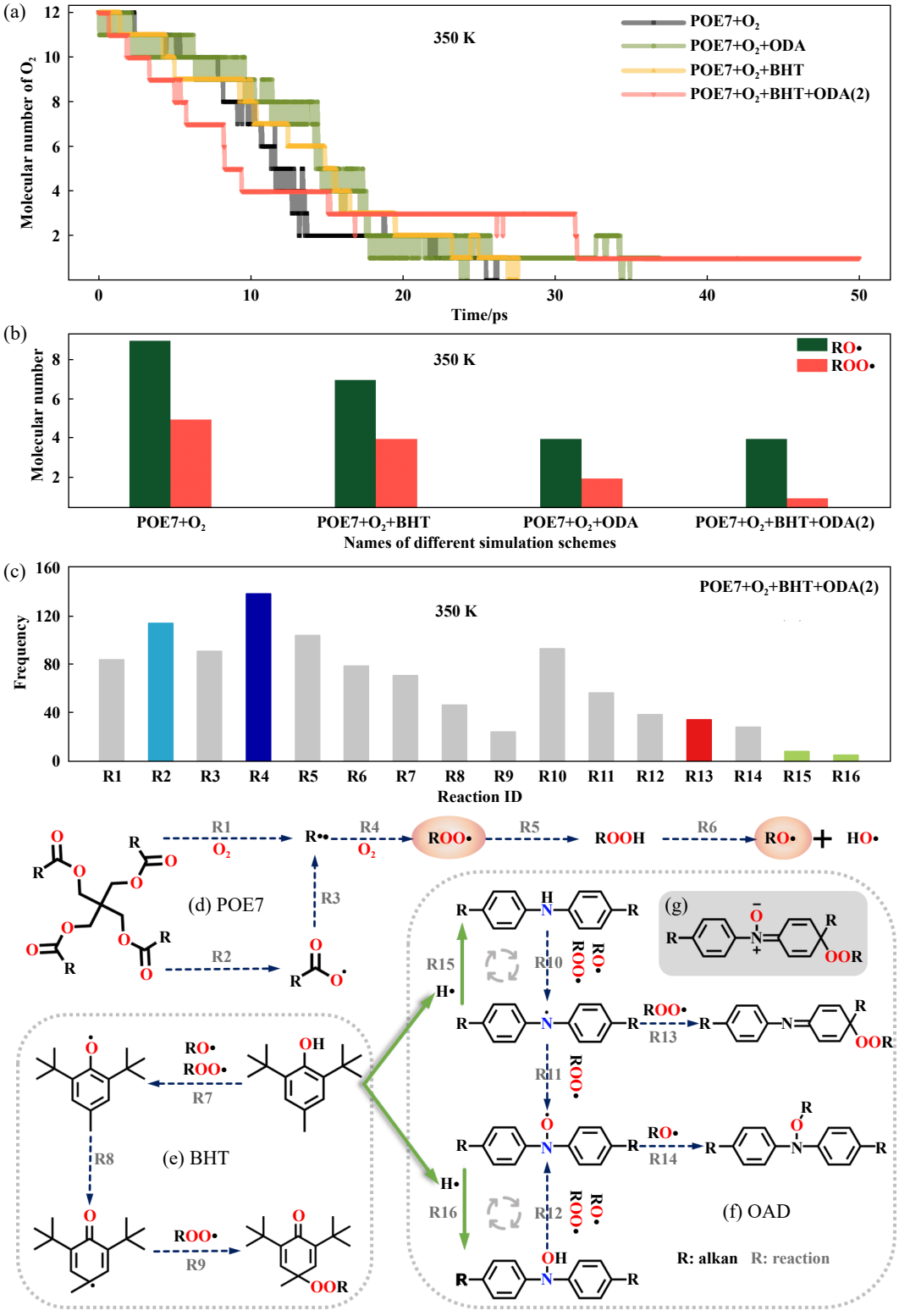

Fig. 7 At 350 K, in different systems (Table 1), (a) the number of residual oxygen molecules changes with simulation time; (b) the final quantities of residual ROO·and RO· free radicals; and (c) the frequencies of different reactions (including statistics on the configurations of reaction transition states, so the reaction frequency statistics here were much larger than the corresponding molecular quantities in the system); (d~f) schematic diagrams of the reaction mechanisms for POE7, BHT, and OAD; (g) an intermediate product of diphenylamine antioxidants reported by Rasberger et al[39]

图 7 350 K温度下，对应不同体系(表1)中，(a)残余氧气分子数量随模拟时间的变化；(b)最终残余ROO·、RO·自由基数量；以及(c)不同反应发生的频次(包含了对反应过渡态构型的统计，因此此处反应频次统计数量远大于体系中包含的对应分子数量)；(d~f)分别为POE7、BHT和OAD反应机理示意图；(g) Rasberger等[39]报道二苯胺抗氧剂的1种中间产物

中，反应R13这一新的反应路径与反应R14发生频次相近，具体为亚氨自由基在苯环对位发生了对烷基过氧自由基的捕获. 值得一提的是，Rasberger等[39]在关于二苯胺抗氧剂低温(<393 K)抗氧机理试验研究中，观测到类似的在苯环位置捕获烷基过氧自由基的现象，产物如图7(g)所示. 因此在等摩尔的前提下，OAD由于存在多个捕获过氧自由基活性位点，因此同温度下比BHT表现出更为优异的抗氧化性能[图6(g~k)].

综上所述，在低温情况下(350 K)，二苯胺类抗氧剂与位阻酚类抗氧剂的协同抗氧作用来源于苯酚脱出的氢原子提高了二苯胺以及N-羟基二苯胺的再生效率(R15和R16)，进而又提高了体系对过氧自由基的捕获能力. 鉴于这种分子间氢转移对抗氧性能的显著提升，开发更为高效的分子内氢转移的新型抗氧剂分子(分子内同时包含苯酚和芳香胺结构)成为了1个重要的研究方向[7, 9]. 此外，反应频次较高的R13、R16反应从未被报道，因此有望成为新的有效反应路径.

3　结论

本文中利用结合元动力学(metadynamics)和反应力场(ReaxFF)实现的CVHD (collective variable-driven hyperdynamics)这一加速反应分子动力学方法，研究了应用温度下受阻酚类抗氧剂和二苯胺类抗氧剂在季戊四醇酯基础油中的协同抗氧化机理. 主要结论如下：

a. 在实际应用温度(350和500 K)工况下，CVHD方法再现了季戊四醇酯润滑油氧化过程以及不同抗氧剂的抗氧化作用机制，结果表明对烷基过氧自由基以及烷氧自由基的有效捕捉是发挥抗氧机制的关键，其中关键产物、反应路径与试验结论较为吻合；

b. 新戊基多元醇酯润滑油氧化安定性随着酯基数量的增多、烷烃链的增长呈现下降趋势. 此外，支化烷烃链对氧化安定性的影响取决于反应活性较高的仲氢和叔氢的数量，仲氢和叔氢的数量越多，合成酯润滑油的氧化安定性越差；

c. 从原子/分子的角度揭示了2类抗氧剂的协同作用机理：得益于分子间的氢转移，低温下BHT的苯酚脱下的活性氢原子促进了二苯胺(R15)以及N-羟基二苯胺(R16)的再生过程，进而提高了抗氧化性能，其中R16反应路径未被报道；

d. 与高温易分解的BHT相比，500 K情况下ODA仍具有较好的抗氧化性能. 且新的潜在反应路径(R13)表明，ODA存在多个过氧自由基捕捉活性反应位点是其抗氧性能优于BHT的重要原因之一.

参 考 文 献

[1] Shah R, Woydt M, Zhang S. The economic and environmental significance of sustainable lubricants[J]. Lubricants, 2021, 9(2): 21. doi: 10.3390/lubricants9020021.

[2] Pettersson A. Tribological characterization of environmentally adapted ester based fluids[J]. Tribology International, 2003, 36(11): 815–820. doi: 10.1016/s0301-679x(03)00098-7.

[3] Kauffman R E, Feng A S, Karasek K R. Coke formation from aircraft engine oils: part II—effects of oil formulation and surface composition[J]. Tribology Transactions, 2000, 43(4): 677–680. doi: 10.1080/10402000008982395.

[4] Chao Mianran, Li Weimin, Wang Xiaobo. Influence of antioxidant on the thermal–oxidative degradation behavior and oxidation stability of synthetic ester[J]. Thermochimica Acta, 2014, 591: 16–21. doi: 10.1016/j.tca.2014.07.011.

[5] Miao Changqing, Zhang Yujuan, Yang Guangbin, et al. Enzymatic oligomerization of *p*-methoxyphenol and phenylamine providing poly(*p*-methoxyphenol-phenylamine) with improved antioxidant performance in ester oils[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(50): 12703–12709. doi: 10.1021/acs.iecr.6b03903.

[6] Duangkaewmanee S, Petsom A. Synergistic and antagonistic effects on oxidation stability of antioxidants in a synthetic ester based oil[J]. Tribology International, 2011, 44(3): 266–271. doi: 10.1016/j.triboint.2010.10.028.

[7] Feng Jianxiang, Zhao Hongran, Yue Sen, et al. One-pot synthesis of cardanol-derived high-efficiency antioxidants based on intramolecular synergism[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(4): 3399–3408. doi: 10.1021/acssuschemeng.7b00048.

[8] Yu Shasha, Liu Shenggao. Multifunctional antioxidants with high activity at elevated temperatures based on intramolecular synergism[J]. European Journal of Organic Chemistry, 2018, 2018(3): 381–385. doi: 10.1002/ejoc.201701577.

[9] Yu Shasha, Feng Jianxiang, Cai Tao, et al. Schiff base bridged phenolic diphenylamines for highly efficient and superior thermostable lubricant antioxidants[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(14): 4196–4204. doi: 10.1021/acs.iecr.7b00313.

[10] He Junbo, Shi Hao, Wang Yue, et al. Synthesis, characterization, and performance evaluation of sulfur-containing diphenylamines based on intramolecular synergism[J]. Molecules, 2018, 23(2): 401. doi: 10.3390/molecules23020401.

[11] Zhao Hongran, Feng Jianxiang, Zhu Jin, et al. Synthesis and application of highly efficient multifunctional vegetable oil additives derived from biophenols[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 242: 118274. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.118274.

[12] Thompson A P, Aktulga H M, Berger R, et al. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales[J]. Computer Physics Communications, 2022, 271: 108171. doi: 10.1016/j.cpc.2021.108171.

[13] Wang Quan, Zhuang Suguo, Liu Xiubo, et al. Molecular dynamics

simulation of sliding tribological behavior of Cu-Ni alloy[J]. Tribology, 2023, 43(9): 1046–1054 (in Chinese) [王权, 庄宿国, 刘秀波, 等. 铜镍合金滑动摩擦学行为的分子动力学模拟[J]. 摩擦学学报, 2023, 43(9): 1046–1054]. doi: 10.16078/j.tribology.2022227.

[14] Zhou Feng, Bao Luyao, Cai Meirong, et al. The highthroughput molecular dynamics computation of physical properties and friction coefficient about two kinds of lubricants[J]. Tribology, 2021, 41(3): 404–413 (in Chinese) [周峰, 鲍路瑶, 蔡美荣, 等. 两类润滑剂物性参数和摩擦系数的高通量分子动力学计算[J]. 摩擦学学报, 2021, 41(3): 404–413]. doi: 10.16078/j.tribology.2021091.

[15] van Duin A C T, Dasgupta S, Lorant F, et al. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105(41): 9396–9409. doi: 10.1021/jp004368u.

[16] Voter A F, Montalenti F, Germann T C. Extending the time scale in atomistic simulation of materials[J]. Annual Review of Materials Research, 2002, 32: 321–346. doi: 10.1146/annurev.matsci.32.112601.141541.

[17] Senftle T P, Hong S, Islam M M, et al. The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions[J]. NPJ Computational Materials, 2016, 2: 15011. doi: 10.1038/npjcompumats.2015.11.

[18] Cheng Tao, Jaramillo-Botero A, Goddard W A, et al. Adaptive accelerated ReaxFF reactive dynamics with validation from simulating hydrogen combustion[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(36): 9434–9442. doi: 10.1021/ja5037258.

[19] Miron R A, Fichthorn K A. Accelerated molecular dynamics with the bond-boost method[J]. The Journal of Chemical Physics, 2003, 119(12): 6210–6216. doi: 10.1063/1.1603722.

[20] Bal K M, Neyts E C. Merging metadynamics into hyperdynamics: accelerated molecular simulations reaching time scales from microseconds to seconds[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2015, 11(10): 4545–4554. doi: 10.1021/acs.jctc.5b00597.

[21] Bal K M, Neyts E C. Direct observation of realistic-temperature fuel combustion mechanisms in atomistic simulations[J]. Chemical Science, 2016, 7(8): 5280–5286. doi: 10.1039/C6SC00498A.

[22] Voter A F. A method for accelerating the molecular dynamics simulation of infrequent events[J]. The Journal of Chemical Physics, 1997, 106(11): 4665–4677. doi: 10.1063/1.473503.

[23] Barducci A, Bussi G, Parrinello M. Well-tempered metadynamics: a smoothly converging and tunable free-energy method[J]. Physical Review Letters, 2008, 100(2): 020603. doi: 10.1103/PhysRevLett.100.020603.

[24] Voter A F. Hyperdynamics: accelerated molecular dynamics of infrequent events[J]. Physical Review Letters, 1997, 78(20): 3908–3911. doi: 10.1103/PhysRevLett.78.3908.

[25] Tribello G A, Bonomi M, Branduardi D, et al. PLUMED 2: new feathers for an old bird[J]. Computer Physics Communications, 2014, 185(2): 604–613. doi: 10.1016/j.cpc.2013.09.018.

[26] Jewett A I, Stelter D, Lambert J, et al. Moltemplate: a tool for coarse-grained modeling of complex biological matter and soft condensed matter physics[J]. Journal of Molecular Biology, 2021, 433(11): 166841. doi: 10.1016/j.jmb.2021.166841.

[27] https://www.rdkit.org/RDKit_Overview.pdf.

[28] Zeng Jinzhe, Cao Liqun, Chin C H, et al. ReacNetGenerator: an automatic reaction network generator for reactive molecular dynamics simulations[J]. Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP, 2020, 22(2): 683–691. doi: 10.1039/c9cp05091d.

[29] Zhang Luzheng, Zybin S V, van Duin A C T, et al. Carbon cluster formation during thermal decomposition of octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine and 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene high explosives from ReaxFF reactive molecular dynamics simulations[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2009, 113(40): 10619–10640. doi: 10.1021/jp901353a.

[30] Martyna G J, Klein M L, Tuckerman M. Nosé–Hoover chains: the canonical ensemble via continuous dynamics[J]. The Journal of Chemical Physics, 1992, 97(4): 2635–2643. doi: 10.1063/1.463940.

[31] Chenoweth K, van Duin A C T, Goddard W A. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2008, 112(5): 1040–1053. doi: 10.1021/jp709896w.

[32] Rahaman O, van Duin A C T, Goddard W A, et al. Development of a ReaxFF reactive force field for glycine and application to solvent effect and tautomerization[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2011, 115(2): 249–261. doi: 10.1021/jp108642r.

[33] Kowalik M, Ashraf C, Damirchi B, et al. Atomistic scale analysis of the carbonization process for C/H/O/N-based polymers with the ReaxFF reactive force field[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2019, 123(25): 5357–5367. doi: 10.1021/acs.jpcb.9b04298.

[34] Jensen R K, Korcek S, Zinbo M, et al. Regeneration of amine in catalytic inhibition of oxidation[J]. The Journal of Organic Chemistry, 1995, 60(17): 5396–5400. doi: 10.1021/jo00122a014.

[35] Jensen R K, Korcek S, Mahoney L R, et al. Liquid-phase autoxidation of organic compounds at elevated temperatures. 2. Kinetics and mechanisms of the formation of cleavage products in n-hexadecane autoxidation[J]. Journal of the American Chemical Society, 1981, 103(7): 1742–1749. doi: 10.1021/ja00397a026.

[36] Hamilton E J, Korcek S, Mahoney L R, et al. Kinetics and mechanism of the autoxidation of pentaerythrityl tetraheptanoate at 180–220℃[J]. International Journal of Chemical Kinetics, 1980, 12(9): 577–603. doi: 10.1002/kin.550120902.

[37] Jensen R K, Korcek S, Mahoney L R, et al. Liquid-phase autoxidation of organic compounds at elevated temperatures. 1. The stirred flow reactor technique and analysis of primary products from n-hexadecane autoxidation at 120-180. degree. C[J]. Journal of the American Chemical Society, 1979, 101(25): 7574–7584. doi: 10.1021/ja00519a018.

[38] Bakunin V N, Parenago O P. A mechanism of thermo-oxidative degradation of polyol ester lubricants[J]. Journal of Synthetic Lubrication, 1992, 9(2): 127–143. doi: 10.1002/jsl.3000090204.

[39] Rasberger M. Oxidative degradation and stabilisation of mineral oil based lubricants[M]//Mortier RM, Orszulik ST. Chemistry and Technology of Lubricants. Dordrecht: Springer, 1997: 98-143. doi: 10. 1007/978-94-017-1021-3_4.