

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20161025001

氨基酸离子液体润滑剂的结构与摩擦学行为的关系

凡明锦¹, 张朝阳¹, 文平¹, 杨得锁¹, 周峰², 刘维民²

(1. 宝鸡文理学院 化学化工学院, 陕西 宝鸡 721013; 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, 兰州 730000)

摘要: 利用酸碱中和法合成了一系列季铵盐和季膦盐氨基酸离子液体(AAILs)润滑剂, 以合成润滑油聚 α -烯烃(PAO 10)和传统含氟离子液体1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐(L-F104)作为参照样, 评价了粘温性能、热稳定性以及作为不同摩擦副润滑剂的润滑性能, 探索了阴、阳离子结构对其物理化学性质和摩擦学性能的影响规律。结果表明: 季膦盐氨基酸离子液体的粘温性能和热稳定性明显优于季铵盐氨基酸离子液体; 这些离子液体中, 阴离子上硫元素的引入可显著提高其粘温性能, 而芳环的引入却使其粘温性能明显下降。结构对其摩擦学性能的影响规律与摩擦副种类有关: 当钢/钢、钢/铜摩擦副作为润滑剂时, 在常温或高温条件下, 均具有优异的减摩抗磨性能; 当钢/铝摩擦副作为润滑剂时, 只有含芳基的季铵盐氨基酸离子液体具有优于PAO 10和L-F104减摩抗磨性能。

关键词: 氨基酸; 离子液体; 润滑剂; 结构; 摩擦学行为

中图分类号: TH117.1

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2017)03-0148-11

Relationship Between Molecular Structure and Tribological Performance of Amino Acid Ionic Liquid Lubricant

FAN Ming-jin¹, ZHANG Chao-yang¹, WEN Ping¹, YANG De-suo¹, ZHOU Feng², LIU Wei-min²

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Baoji University of Arts and Sciences, Baoji 721013, Shaanxi; 2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract: A series of quaternary ammonium and phosphonium amino acid ionic liquid (AAILs) lubricants were synthesized through a neutralization reaction. Using synthetic oil poly- α -olefin (PAO 10) and 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide (L-F104) as the reference samples, the viscosity-temperature characteristics, thermal behaviors and tribological properties as lubricants for various friction pairs were investigated. The relationship between their molecular structures and tribological performance was discussed. Results show that the viscosity-temperature characteristics and thermal behaviors of the quaternary phosphonium AAILs are superior to those of quaternary ammonium AAILs. The viscosity-temperature characteristics of the ILs can be obviously improved by the introducing of sulfur element, while it decreases by the introducing of aromatic ring. The tribological performances of the AAILs vary with different friction pairs. Excellent friction-reducing and anti-wear properties are detected both at room and high temperature when the AAILs are used as lubricants for steel/steel and steel/copper friction pairs. However, only quaternary ammonium ILs bearing aromatic rings has better friction-reducing and anti-wear properties compared with PAO 10 and L-F104 when applied on steel/aluminum friction pairs.

Keywords: amino acid; ionic liquid; lubricant; structure; tribological performance

收稿日期: 2016-10-25; 修回日期: 2017-04-05

网络出版日期: 2017-05-05 18:04; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.tg.20170505.1804.012.html>

通讯作者: 凡明锦(1979—), 女(汉), 研究员, 博士; 研究方向: 新型润滑材料的研究与开发; E-mail: mingjinfan@163.com

基金项目: 国家自然科学基金(51675006); 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开放基金(LSL-1408); 陕西省自然科学基金基础研究计划(2016JZ017)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51675006), Open Fund of State Key Laboratory of Solid Lubrication of Lanzhou Institute of Chemical Physics (LSL-1408) and Natural Science Basic Research Program of Shaanxi (2016JZ017)

引文格式: 凡明锦, 张朝阳, 文平, 等. 氨基酸离子液体润滑剂的结构与摩擦学行为的关系[J]. 中国表面工程, 2017, 30(3): 148-158.

FAN M J, ZHANG C Y, WEN P, et al. Relationship between molecular structure and tribological performance of amino acid ionic liquid lubricant[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(3): 148-158.

0 引言

20世纪40年代以来, 离子液体以其自身的优势正成为当代化学科学的前沿和研究热点。离子液体又称室温熔融盐, 是指在室温或接近室温温度下呈液态、完全由阴阳离子构成的盐。它具有很多分子溶剂所不具备的优点, 如: 不易燃、不易爆、熔点低、挥发性小、抗氧化性好和热稳定性高等, 这使得它作为理想的绿色溶剂在有机催化与合成、电化学和分离科学等领域受到了广泛关注^[1-4]。同时, 离子液体所具有的这些性质也与理想润滑剂所期望的性质极为吻合, 使其具备了成为新型高性能润滑剂的潜质, 有望在航空航天、国防、计算机工业等高技术设备润滑中发挥巨大作用。

2001年, 叶承峰^[5]等人首次报道了离子液体作为润滑剂的研究。自此, 离子液体润滑剂引起了国内外众多学者的研究兴趣, 从而使它在摩擦学领域的应用得到了蓬勃发展^[6-9]。叶承峰等^[5, 10-11]系统的研究了烷基咪唑四氟硼酸盐、六氟磷酸盐、双(三氟甲磺酰亚胺)盐等3个系列的离子液体的物理化学性质、摩擦学性能以及其应用, 发现烷基咪唑四氟硼酸盐离子液体对钢/钢、钢/铝、钢/陶瓷等摩擦副具有良好的润滑功能, 不仅摩擦因数极低, 而且具有优异的抗磨性能。刘旭庆等^[12]研究了烷基季磷盐四氟硼酸离子液体离子液体对钢/锡青铜摩擦副的润滑性能, 季磷盐离子液体的抗氧化性和热稳定性较好, 它作为钢/锡青铜摩擦副润滑剂, 抗磨性优于烷基咪唑类离子液体。Qu等^[13]研究了烷基季铵盐四氟硼酸离子液体对钢/钢摩擦副的润滑性能, 季铵盐离子液体无论是直接使用还是作为润滑油添加剂都有较好的减摩抗磨性能。以上研究结果表明, 离子液体种类繁多、性质可调, 作为润滑剂粘温性能较好、热稳定性高, 并且对金属/金属、金属/陶瓷、陶瓷/陶瓷等摩擦副均具有优异的减摩抗磨效果。

由于传统的含氟离子液体(如: 四氟硼酸离子液体、六氟磷酸离子液体等)作为润滑剂存在腐蚀性的问题, 凡明锦以及Khatri等研究小组^[14-15]相继合成了无卤素的季铵盐氨基酸离子液体并研究了摩擦学性能。这些离子液体合成步骤简单、原料价廉易得、性质稳定, 作为钢/钢摩擦副的润滑剂具有优异的减摩抗磨性能, 是一类极具发展前景的新型高性能绿色环保型润滑剂。然而, 关

于这类离子液体润滑剂的摩擦学行为规律至今未见系统性报到, 如: 温度、摩擦副等外加条件以及离子液体自身分子结构对该类离子液体摩擦学行为规律的影响等。文中设计并合成了含季铵盐和季磷盐两种阳离子以及含芳基与不含芳基、含活性元素S与不含活性元素S等3种类型阴离子的离子液体, 系统深入地探索了不同环境条件下不同分子结构的氨基酸离子液体润滑剂的摩擦学行为规律。

1 试验部分

1.1 试验材料及合成方法

所用润滑剂结构及代码如表1所示。所用主要材料包括: 苯丙氨酸(Phe)、亮氨酸(Leu, 98%)、蛋氨酸(Met, 98%)、四丁基氢氧化铵(N₄₄₄₄OH, 40% 水溶液)、四丁基氢氧化磷(P₄₄₄₄OH, 40% 水

表 1 所用润滑剂结构及代码

Table 1 Structure and code of the used lubricants		
Lubricant code	Structure	
	Cation	Anion
PAO 10		
L-F104		
LeuN ₄₄₄₄		
MetN ₄₄₄₄		
PheN ₄₄₄₄		
LeuP ₄₄₄₄		
MetP ₄₄₄₄		
PheP ₄₄₄₄		

*R'=n-Butyl

溶液)。聚 α -烯烃(PAO 10), 1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲烷磺酰亚胺盐(L-F104, 纯度99%), 其它试剂均为分析纯。氨基酸离子液体润滑剂均按文献报到方法合成^[15-17]。

1.2 结构及性质表征

使用核磁共振波谱(Agilent 400 Mz, ^1H NMR: 400 MHz, ^{13}C NMR: 100 MHz)鉴定了所合成离子液体的结构; 使用STA 449 C TGA-DSC (NETZSCH) 同步热分析仪对它们的热稳定性进行了分析, 试验条件为: 氮气气氛, 升温速率10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 升温区间25~500 $^{\circ}\text{C}$; 采用SYP1003-III石油产品运动粘度仪测定了离子液体在40 $^{\circ}\text{C}$ 和100 $^{\circ}\text{C}$ 的运动粘度并计算出粘度指数。

1.3 铜片腐蚀试验

将抛光好的铜片(12.5 mm $\times$ 12.5 mm $\times$ 3 mm)置于小试样瓶中, 取适量样品将铜片完全浸没, 在鼓风干燥箱中100 $^{\circ}\text{C}$ 下放置24 h, 结束后冷却至室温, 将样品取出, 用乙醇和丙酮将铜片洗净, 利用光学三维轮廓仪(BRUKER-NPFLEX 3D)对铜片表面形貌和表面粗糙度进行扫描。

1.4 摩擦磨损试验

采用德国Optimol油脂公司生产的SRV-IV微动振动摩擦磨损试验机评价了氨基酸离子液体润滑剂和参照样的摩擦磨损性能。SRV微动振动摩擦磨损试验机的摩擦副接触方式为球-盘点接触, 试验频率为25 Hz, 振幅为1 mm, 时间为30 min; 上试球为 Φ 10 mm的AISI 52100 钢球, 硬度为59~61 HRC, 下试盘为直径24 mm、厚度7.9 mm的AISI 52100 钢盘、ZQSn663 铜盘及2024铝盘, 其中钢盘硬度为59~61 HRC, 铜盘硬度为130~160 HV, 铝盘硬度为140~170 HV。下试样钢盘的磨损体积由BRUKER-NPFLEX 3D光学表面轮廓仪测得。所有测试均在相对湿度为12%~14%的环境下完成。

采用扫描电子显微镜(SEM)(FEI Quanta 250)分析了磨斑的表面形貌, 能量色散X射线光谱仪(EDX)测定了氨基酸离子液体润滑剂在摩擦副上的磨斑表面的元素的含量。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

氨基酸离子液体润滑剂的核磁谱图数据如下:

LeuN₄₄₄₄: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 3.28 (t, $J=8.4\text{ Hz}$, 8H), 3.14 (m, 1H), 1.82–1.72 (m, 1H), 1.69–1.55 (m, 8H), 1.49–1.33 (m, 8H), 1.31–1.23 (m, 1H), 0.96 (t, $J=7.4\text{ Hz}$, 12H), 0.87 (d, $J=6.4\text{ Hz}$, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 181.16, 58.83, 55.33, 45.77, 25.27, 24.11, 23.88, 21.77, 19.81, 13.74.

MetN₄₄₄₄: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 3.31–3.18 (m, 1H), 3.15–2.96 (m, 8H), 2.63–2.33 (m, 2 H), 1.82 (s, 3H), 1.68–1.07 (m, 18H), 0.83 (m, 12H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 178.79, 58.11, 55.83, 35.45, 31.05, 23.40, 19.14, 14.71, 13.11.

PheN₄₄₄₄: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.43–7.28 (m, 5H), 3.63–3.52 (m, 1H), 3.28–3.13 (m, 8H), 3.03–2.85 (m, 2H), 1.72–1.59 (m, 8H), 1.46–1.28 (m, 8H), 0.97 (t, $J=7.2\text{ Hz}$, 12H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 181.56, 137.97, 129.36, 128.55, 126.64, 58.04, 57.25, 40.34, 23.05, 19.07, 12.75.

LeuP₄₄₄₄: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 3.38–3.26 (m, 1H), 3.24–3.18 (m, 8H), 1.73–1.61 (m, 8H), 1.56–1.43 (m, 2H), 1.41–1.32 (m, 9H), 1.05–0.87 (m, 18 H), ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 183.64, 58.05, 54.46, 43.90, 24.33, 23.06, 21.31, 19.08, 12.79.

MetP₄₄₄₄: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 3.18.–2.83 (m, 1H), 2.59–2.31 (m, 2H), 2.28–2.01 (m, 8H), 1.86 (s, 3H), 1.53–1.01 (m, 18H), 0.68 (t, $J=7.2\text{ Hz}$, 12H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 178.65, 55.92, 35.53, 31.05, 23.20, 18.20, 17.73, 14.65, 12.78.

PheP₄₄₄₄: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.25–7.05 (m, 5H), 3.48–3.35 (m, 1H), 3.27 (m, 1H), 2.63 (m, 1H) 2.43–2.29 (m, 10H), 1.59–1.35 (m, 16H), 0.91 (t, $J=8.0\text{ Hz}$, 12H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 179.26, 141.19, 129.54, 128.08, 125.57, 58.60, 42.86, 23.94, 19.05, 18.58, 13.53.

核磁数据结果表明, 所合成的氨基酸离子液体润滑剂结构正确、纯度合格。

2.2 物化学性质

2.2.1 粘度及热稳定性

表2给出了氨基酸离子液体以及参照样的运动

表 2 氨基酸离子液体的运动粘度、粘度指数和热稳定性

Table 2 Kinematic viscosity, viscosity index, and thermal stability of the amino acid ionic liquids

Lubricants	Kinematic viscosity / (mm ² ·s ⁻¹)		Viscosity index	TG temperature of per weight loss / °C		
	40 °C	100 °C		10%	20%	50%
PAO 10	65.316	9.8567	134	279.50	297.29	323.97
L-F104	88.58	9.49	80	381.32	404.93	437.44
LeuN ₄₄₄₄	935.15	30.88	22	160.28	170.64	183.52
MetN ₄₄₄₄	1 529.99	47.78	56	170.64	183.35	316.94
PheN ₄₄₄₄	910.61	30.14	20	193.64	227.98	354.02
LeuP ₄₄₄₄	438.49	26.67	82	265.72	292.32	328.27
MetP ₄₄₄₄	553.16	34.47	96	223.08	254.66	325.81
PheP ₄₄₄₄	832.16	35.59	66	246.69	281.96	324.59

粘度和粘度指数, 从表2 数据可以看出两个系列的氨基酸离子液体无论是在40 °C还是在100 °C的粘度均高于传统含氟离子液体L-F104和合成润滑油PAO 10, 它们的粘度指数低于PAO 10^[18]。其中, 季膦盐氨基酸离子液体的粘度低于相应的季铵盐离子液体, 但其粘度指数却明显高于相应季铵盐离子液体, 这说明在氨基酸离子液体中, 磷元素的引入可以显著降低其粘度, 而增加其粘度指数, 即提高其粘温性能。对于阳离子相同、阴离子不同的氨基酸离子液体来说, 阴离子中硫元素的引入可显著提高其粘温性能, 而芳环的引入却使其粘温性能明显下降。季铵盐氨基酸离子液体粘度指数大小为PheN₄₄₄₄ (20)<LeuN₄₄₄₄ (22) < MetN₄₄₄₄ (56); 季膦盐氨基酸离子液体粘度指数大小为PheP₄₄₄₄ (66) <LeuP₄₄₄₄ (82) <MetP₄₄₄₄ (96)。

表2还给出了氨基酸离子液体的热失重数据, 从表中数据可以看出, 无论是季铵盐氨基酸离子液体还是季膦盐氨基酸离子液体, 其热稳定性都低于含氟离子液体L-F104, 而与合成润滑油PAO 10相近。含有相同阴离子的季膦盐氨基酸离子液体的热分解温度远远高于季铵盐氨基酸离子液体, 说明氨基酸离子液体, 阳离子中磷元素的引入可以显著提高其热稳定性^[19]。阴离子结构对季铵盐和季膦盐氨基酸离子液体的热稳定性影响规律与粘温性能不同, 季铵盐氨基酸离子液体, 阴离子中硫元素和芳环的引入均可显著提高其热稳定性, 例如: 所合成季铵盐氨基酸离子液体热分解温度大小PheN₄₄₄₄ (193.64 °C) > MetN₄₄₄₄ (170.64 °C) > LeuN₄₄₄₄ (160.28 °C) (10% weight loss), PheN₄₄₄₄ (227.98 °C) > MetN₄₄₄₄ (183.35 °C) >LeuN₄₄₄₄

(170.64 °C) (20% weight loss); 而季膦盐氨基酸离子液体来说, 阴离子中硫元素和芳环的引入却使其热稳定性明显下降, 例如: 所合成季膦盐氨基酸离子液体热分解温度大小MetP₄₄₄₄ (223.08 °C) < PheP₄₄₄₄ (246.69 °C) <LeuP₄₄₄₄ (265.72 °C) (10% weight loss), MetP₄₄₄₄ (254.66 °C) <PheP₄₄₄₄ (281.96 °C) < LeuP₄₄₄₄ (292.32 °C) (20% weight loss)。

2.2.2 铜片腐蚀试验

采用铜片腐蚀试验测试了氨基酸离子液体润滑剂对金属的腐蚀性, 通过铜片腐蚀前后表面粗糙度(表3)以及颜色(图1)的变化, 可以判断所合成离子液体润滑剂的腐蚀性。从该试验结果可以看出, 传统含氟离子液体L-F104对铜片表面有明显的腐蚀性, 试验前后无论是铜片表面粗糙度还是颜色都有明显的变化, 例如: 试验中, 浸没在L-F104中的铜片表面粗糙度从试验前的325.06 nm上升到了1 101.07 nm; 而浸没在氨基酸离子液体和PAO 10中的铜片无论是颜色还是表面粗糙度的

表 3 腐蚀试验前后铜片的平均表面粗糙度

Table 3 Average surface roughness of the copper surface before and after the corrosion tests

Lubricants	Average surface roughness / (Ra/nm)	
	Before test	After test
PAO 10	310.93	401.96
L-F104	335.65	1101.07
LeuN ₄₄₄₄	335.65	394.41
MetN ₄₄₄₄	313.21	361.02
PheN ₄₄₄₄	305.41	349.85
LeuP ₄₄₄₄	365.97	454.98
MetP ₄₄₄₄	328.37	477.06
PheP ₄₄₄₄	348.75	446.23

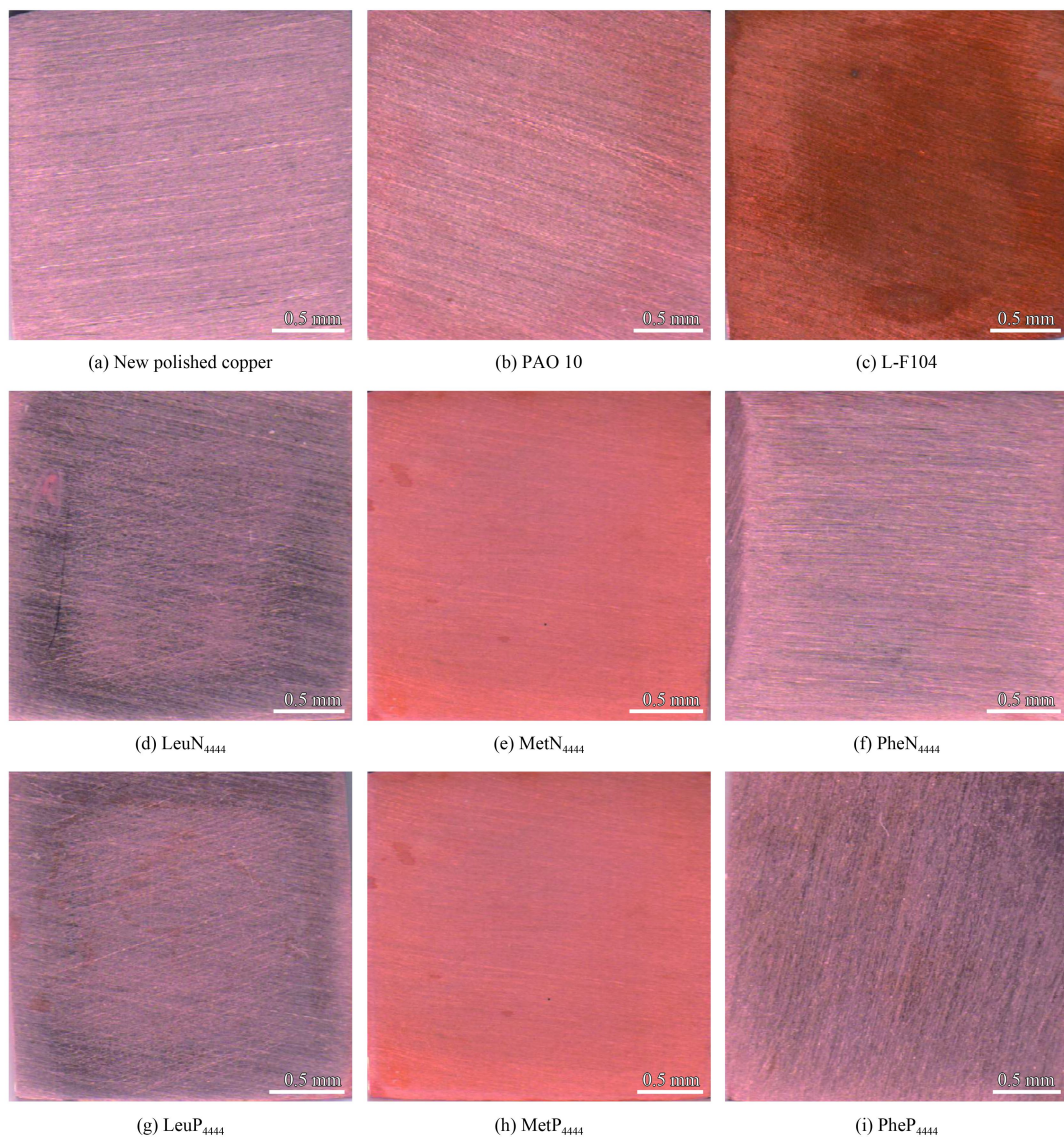


图1 浸没在氨基酸离子液、PAO 10及L-F104中的铜片腐蚀试验照片

Fig.1 Corrosion test photos of the copper immersed in amino acid ionic liquids, PAO 10, and L-F104

变化都相对较小,表明其腐蚀性较低。试验发现,氨基酸离子液体阴、阳离子结构对其腐蚀性的影响规律不明显,无论是硫元素还是芳环的引入对其腐蚀性影响并不大。

2.3 摩擦磨损性能

2.3.1 作为钢/钢摩擦副的润滑剂

首先在室温、载荷200 N条件下评价了氨基酸离子液体作为应用范围最为广泛的钢/钢摩擦副的润滑剂的摩擦学性能。图2(a)给出了室温条件下氨基酸离子液体、传统含氟离子液体L-F104以及合成润滑油PAO 10的摩擦因数随时间的变化。由摩擦因数可知:氨基酸离子液体和L-F104在室温条件下作为钢/钢摩擦副的润滑剂,与合成润滑油

PAO 10相比,摩擦因数很小并且始终保持平稳的趋势,特别是氨基酸离子液体,摩擦因数极为平稳。由图中数据可以看出,无论是阳离子结构还是阴离子结构,对氨基酸离子液体的减摩性能影响并不大。图2(b)给出了试验结束后下试样的磨损体积数据,由图可知,无论是传统离子液体润滑剂L-F104,还是氨基酸离子液体润滑剂,与合成润滑油PAO 10相比,均使下试样钢块磨损体积减少了近80%。

由图2(b)也可看出,含有苯环和硫元素的氨基酸离子比不含这些基团的氨基酸离子液体的抗磨性能更好,即氨基酸离子液体中阴离子上苯环和硫元素的引入可提高其抗磨性能。一方面,S元素

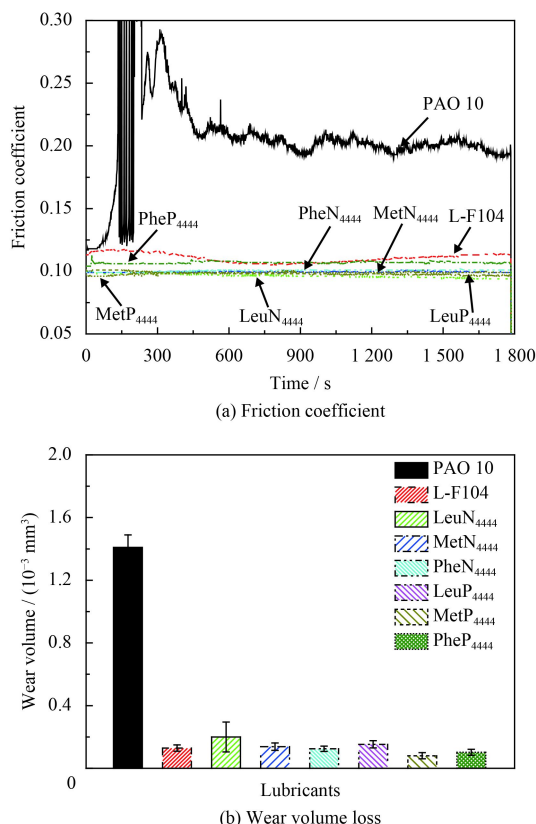


图2 25 ℃时氨基酸离子液体润滑剂作为钢/钢摩擦副润滑剂的摩擦因数和下试样的磨损体积

Fig.2 Friction coefficient of the amino acid ionic liquid lubricants applied on the steel/steel friction pairs and wear volume of the lower discs at 25 ℃

的引入可使氨基酸离子液体的抗磨性能提高,与活性元素S在摩擦过程中可与钢块表面发生摩擦化学反应生成化学反应保护膜有关^[20-21];另一方面,离子液体润滑剂主要通过金属摩擦副表面形成稳定的物理吸附和化学反应保护膜而起到显著的减摩抗磨作用,而物理吸附保护膜的形与离子液体的粘度关系密切,粘度适当增大,有利于提高润滑剂在摩擦过程中形成保护膜的牢固性。在所合成的氨基酸离子液体中,S元素和苯环的引入使得离子液体的粘度显著增大,因此在摩擦过程中形成的物理吸附保护膜更牢固,从而使该氨基酸离子液体具备更优越的抗磨性能^[22]。

图3(室温下,载荷200 N)中下试样磨斑SEM形貌也进一步证实,含有S元素和苯环的氨基酸离子液体的磨损体积明显小于不含这些元素的离子液体,而且在阴离子相同的情况下,季磷盐明显小于季铵盐,进一步说明苯环以及活性元素S,P的引入能够显著提高氨基酸离子液体的抗磨性能。

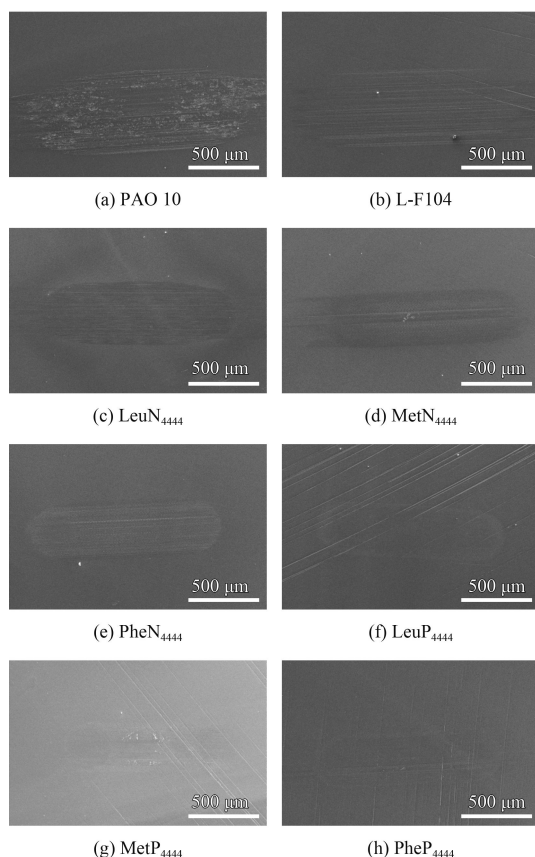


图3 25 ℃时经氨基酸离子液体、PAO 10及L-F104润滑后下试样磨斑的SEM照片(钢/钢摩擦副)

Fig.3 SEM images of the wear tracks of the lower discs lubricated by amino acid ionic liquid, PAO 10 and L-F104 at 25 ℃ (steel/steel friction pairs)

图4给出了所合成离子液体在100 ℃、载荷100 N条件下的摩擦磨损数据。由图4摩擦因数和磨损体积数据可知:所有离子液体在100 ℃时的摩擦因数和磨损体积显著高于常温下的摩擦因数和磨损体积。这是由于温度上升时,离子液体的粘度显著下降,使得其在摩擦过程中形成的润滑保护膜牢固性大幅度降低,因而使该离子液体的减摩抗磨性能显著下降。所合成氨基酸离子液体和对照样L-F104在100 ℃条件下的摩擦因数和磨损体积明显小于PAO 10,显示出良好的减摩抗磨性能,并且氨基酸离子液体润滑剂的摩擦因数整体低于L-F104(图4(a))。对于季磷盐氨基酸离子液体润滑剂来说,阴离子上硫元素和芳基的引入,会使其摩擦因数升高,而磨损体积下降(图4(b)),原因可能是因为硫元素和芳基的引入使季磷盐氨基酸离子液体的粘度的增加,在一定程度上使得润滑剂内摩擦力增大,导致其摩擦因数略有升高,而粘

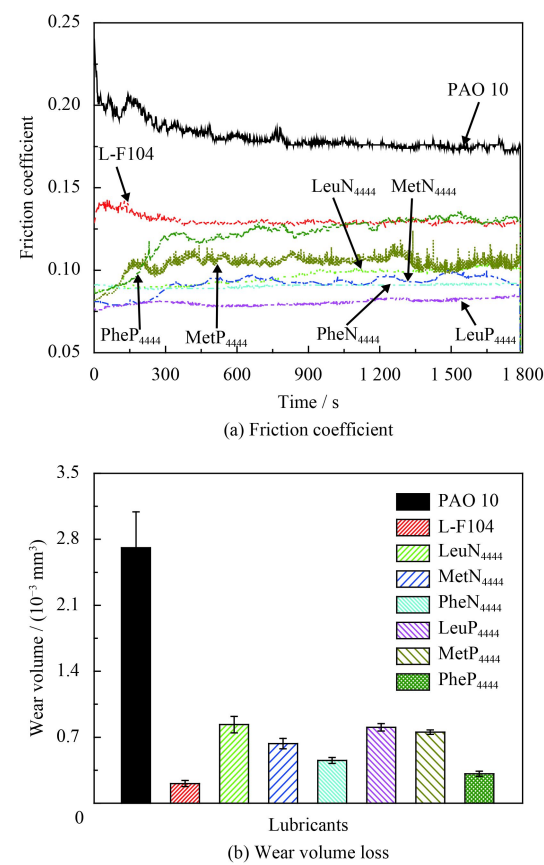


图4 100 ℃时氨基酸离子液体润滑剂作为钢/钢摩擦副润滑剂的摩擦因数和下试样磨损体积

Fig.4 Friction coefficient of the amino acid ionic liquid lubricants applied on steel/steel friction pairs and wear volume of the lower discs at 100 ℃

度的增大在高温条件下有利于提高润滑油保护膜牢固性，因而使该离子液体的抗磨性能增强；而对于季铵盐氨基酸离子液体来说，其摩擦因数变化规律并不明显，但其抗磨性能变化规律与季膦盐氨基酸离子液体相同，随着硫元素和芳基的引入其抗磨性能增强。

图5中下试样磨斑形貌SEM图也进一步证实，在阳离子相同的情况下，氨基酸离子液体磨损体积大小关系为LeuN₄₄₄₄>MetN₄₄₄₄>PheN₄₄₄₄，LeuP₄₄₄₄>MetP₄₄₄₄>PheP₄₄₄₄，说明硫元素和芳基的引入使其抗磨性能增强。

表4为100 ℃氨基酸离子液体润滑剂在钢/钢摩擦副上的磨斑表面的元素的含量数据。从表中可以看出：与空白对照点，经氨基酸离子液体润滑剂润滑后的磨斑上的氧元素的含量都有一定程度的提高，这主要是因为离子液体中的羧基和金属表面发生摩擦化学反应生成了金属氧化物膜，

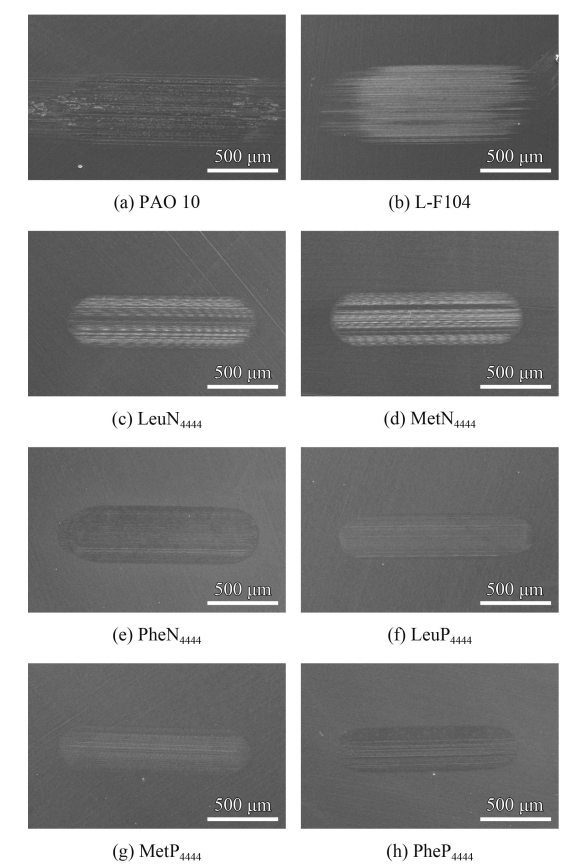


图5 100 ℃时经氨基酸离子液体、PAO 10及L-F104润滑后下试样磨斑的SEM照片（钢/钢摩擦副）

Fig.5 SEM images of wear tracks of the laver discs lubricated by amino acid ionic liquid, PAO 10 and L-F104 at 100 ℃(steel/steel friction pairs)

表4 经氨基酸离子液体润滑后的钢/钢摩擦副上磨斑的表面元素含量

Table 4 Surface element content of abrasive spot on the steel/steel friction plate lubricated by amino acid ionic liquid lubricants (w/%)

Lubricants	C	N	O	P	S	Fe
Blank	2.27	1.05	1.87	0.06	0.07	92.36
LeuN ₄₄₄₄	1.99	1.09	1.83			92.71
MetN ₄₄₄₄	4.44	1.02	2.16		0.21	90.04
PheN ₄₄₄₄	2.27	1.16	3.42			91.08
LeuP ₄₄₄₄	1.93	0.97	3.89	0.22		90.76
MetP ₄₄₄₄	2.20	1.05	1.92	0.17	1.04	91.50
PheP ₄₄₄₄	3.19	1.26	3.36	0.57		89.58

这也是其具有较好减摩抗磨性能的原因之一。经季膦盐离子液体润滑剂润滑后的磨斑表面，P元素的含量都有了一定程度的增加。而经MetP₄₄₄₄润滑后的磨斑表面检测到了S和P两种活性元素，这也是MetP₄₄₄₄在变载条件下具有优异的摩擦学性能的主要原因。

图6为所合成氨基酸离子液体作为钢/钢摩擦副的润滑剂,在不同载荷条件下摩擦学性能数据,试验温度为25℃,载荷增加梯度为50 N/2 min,频率为25 Hz。从图中可以看出合成油PAO 10和传统离子液体L-F104的极压载荷分别为300 N和1 000 N。季铵盐氨基酸离子液体的极压载荷在400~600 N之间,而季磷盐氨基酸离子液体的极压载荷在600~1 250 N之间,充分显示阴离子相同的情况下,季磷盐氨基酸离子液体的极压抗磨性能显著优于季铵盐离子液体,说明P元素的引入对于提高氨基酸离子液体的极压承载能力有着重要的作用^[23]。特别是含硫元素的季磷盐氨基酸离子液体MetP₄₄₄₄的极压载荷高达1 250 N,表现出优异的极压承载能力,这可能与该离子液体中P、S两种活性元素存在抗磨协同作用有关^[23]。

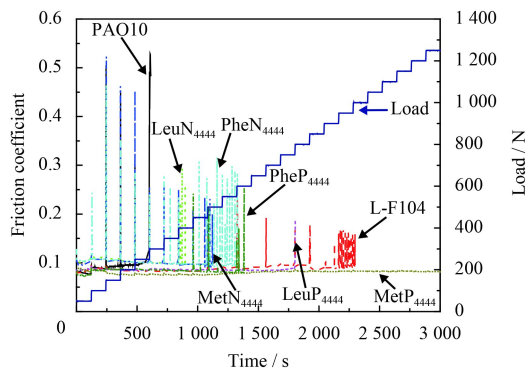
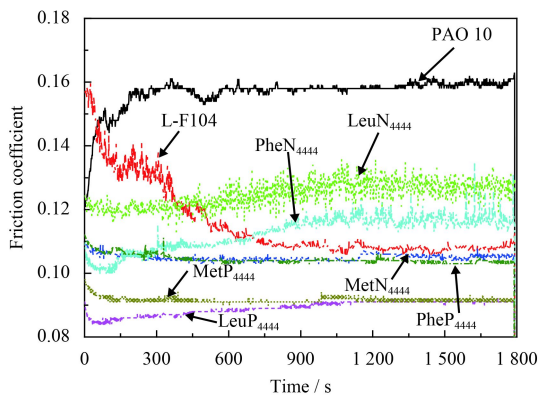


图6 氨基酸离子液体作为钢/钢摩擦副润滑剂的摩擦因数随载荷的变化曲线(50~1 250 N)

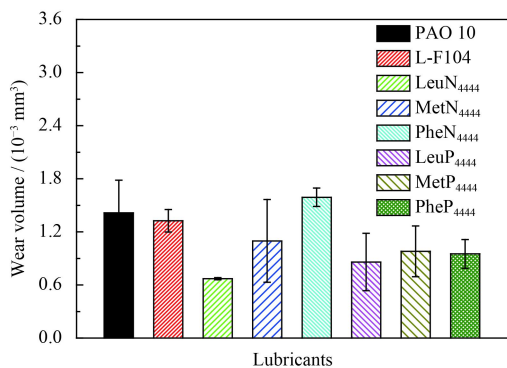
Fig.6 Friction coefficient varied with load of amino acid ionic liquid applied on the steel/steel friction pairs (50~1 250 N)

2.3.2 作为钢/铜摩擦副的润滑剂

图7给出了室温、载荷为100 N条件下氨基酸离子液体和参照样作为钢/铜摩擦副的润滑剂的摩擦因数随时间的变化曲线以及下试样磨损体积数据。由摩擦因数曲线和磨损体积数据可知:氨基酸离子液体和传统含氟离子液体在室温条件下作为钢/铜摩擦副的润滑剂,与PAO 10相比,均具有较低的摩擦因数和较小的磨损体积,表明它们的减摩抗磨性能要优于PAO 10。其中,季磷氨基酸离子液的摩擦因数整体小于季铵盐氨基酸离子液体,摩擦过程也更为平稳,原因可能与它们较小的粘度有关。同样,粘度较小的季磷盐氨基酸离子液体LeuP₄₄₄₄和MetP₄₄₄₄的摩擦因数要低于粘度较高的PheP₄₄₄₄。而对于季铵盐氨基酸离子液体来说,分子结构和粘度对其减摩抗磨性能的影响规



(a) Friction coefficient



(b) Wear volume loss

图7 25℃时氨基酸离子液体润滑剂作为钢/铜摩擦副润滑剂的摩擦因数和下试样磨损体积

Fig.7 Friction coefficient of amino acid ionic liquid lubricants applied on the steel/copper friction pairs and wear volume of the lower discs at 25 °C

律并不是十分明显。

图8给出了100℃、载荷100 N条件下氨基酸离子液体和参照样作为钢/铜摩擦副的润滑剂的摩擦因数随时间的变化以及磨损体积数据。由图可知:氨基酸离子液体在高温条件下作为钢/铜摩擦副的润滑剂,其减摩抗磨性能远远优于含氟离子液体L-F104和PAO 10。其中,季铵盐氨基酸离子液在摩擦过程中摩擦因数相对平稳,而季磷盐氨基酸离子液体的摩擦因数出现较大的波动,原因可能是在高温条件下,季磷盐氨基酸离子液体的粘度变得过低导致所形成的润滑油保护膜容易破裂,从而引起摩擦因数出现较大的波动。特别是对于粘度最小的LeuP₄₄₄₄,其摩擦因数的变化幅度最大。虽然季磷盐氨基酸离子液在摩擦过程中摩擦因数相对于季铵盐氨基酸离子液表现的更不平稳,但是它们的摩擦因数始终维持在一个相对较低的水平,并且,随着摩擦过程的进行,摩擦因数呈下降和趋于平稳的趋势。因此,无论是季铵

盐氨基酸离子液体还是季磷盐氨基酸离子液体,对于钢/铜摩擦副来说,都是十分优异的润滑剂,尤其是使用氨基酸离子液体作为高温条件下钢/铜摩擦副的润滑剂时,相对于PAO 10和L-F104,可使铜块磨损量减小80%以上。试验中还发现,无论是氨基酸离子液体的阳离子结构还是阴离子结构,对其抗磨损性能影响并不大,主要原因为:来源于摩擦化学反应产生的化学反应保护膜是这些离子液体在高温条件下具有优异抗磨性能的主要原因,而高温条件下这些离子液体中的羧基都可与摩擦副表面发生摩擦化学反应从而形成化学反应保护膜,因此,它们的抗磨性能差别并不大。

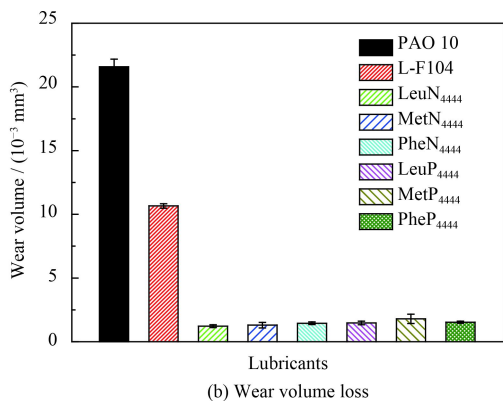
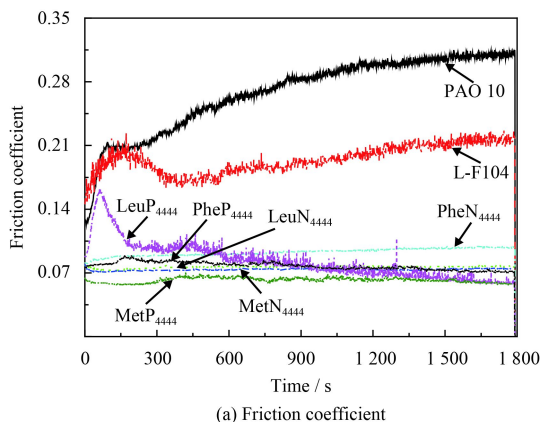


图8 100 °C时氨基酸离子液体润滑剂作为钢/铜摩擦副润滑剂的摩擦因数和下试样磨损体积

Fig.8 Friction coefficient of amino acid ionic liquid lubricants applied on the steel/copper friction pairs and wear volume of the lower discs at 100 °C

2.3.3 作为钢/铝摩擦副的润滑剂

图9给出了室温、载荷为100 N条件下氨基酸离子液体和参照样作为钢/铝摩擦副的润滑剂的摩擦因数随时间的变化以及下试样磨损体积数据。由图可知:传统含氟离子液体L-F104不适合作为钢/铝摩擦副的润滑剂使用,由于腐蚀磨损现象的

存在,它的摩擦因数和磨损体积都很大^[15, 19];而所合成的氨基酸离子液体由于不含卤素,它们对摩擦副的腐蚀性显著降低。在室温条件下它们作为钢/铝摩擦副的润滑剂,与L-F104和合成润滑油PAO 10相比,摩擦因数显著降低,磨损体积也明显减小。其中,季铵氨基酸离子液体同季磷盐氨基酸离子液体相比,前者的摩擦因数明显低于后者,其磨损体积也要略小一些。这说明季铵氨基酸离子液体比季磷盐氨基酸离子液体更适于用作钢/铝摩擦副的润滑剂。同时,对于季铵盐和季磷盐两个系列的氨基酸离子液体来说,阴离子中芳环的引入均可它们的摩擦因数降低,磨损体积减小,即提高了它们的减摩抗磨性能。尤其是引入苯环的季铵盐离子液相比较其它离子液减摩抗磨作用显著提高。这一现象也之前凡明锦研究小组的报道相吻合,即离子液体作为钢/铝摩擦副的润滑剂,可通过阴离子中芳环的引入提高其减摩抗磨性能^[8]。

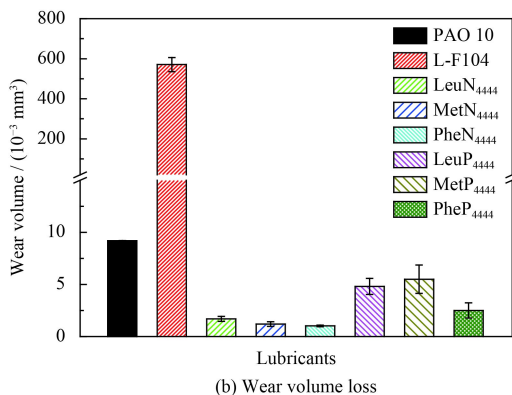
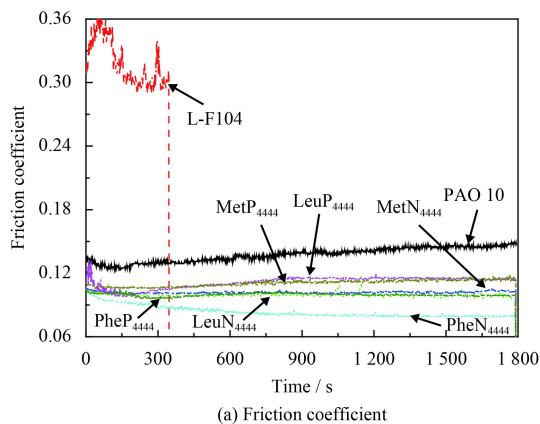


图9 25 °C时氨基酸离子液体润滑剂作为钢/铝摩擦副润滑剂的摩擦因数和下试样磨损体积

Fig.9 Friction coefficient of amino acid ionic liquid lubricants applied on the steel/aluminum friction pairs and wear volume of the lower discs at 25 °C

图10为100℃、载荷100 N条件下氨基酸离子液体和参照样作为钢/铝摩擦副的润滑剂的摩擦因数随时间的变化以及下试样磨损体积数据。与常温下减摩抗磨作用规律相似,传统含氟离子液体L-F104的摩擦因数和磨损体积都很大,而氨基酸离子液体的摩擦因数和磨损体积相对较小。与合成润滑油PAO 10相比,季磷盐氨基酸离子液体的减摩抗磨作用较差,季铵盐氨基酸离子液体中也只有含有芳基的PheN₄₄₄₄表现出了优于PAO 10的减摩抗磨性能,原因可能是活性元素F、S、P等在高温条件下极易与铝发生摩擦腐蚀反应,导致含有这些元素的离子液体减摩抗磨性能变差。因此,氨基酸离子液体作为钢/铝摩擦副的润滑剂,阴阳离子结构对其性能影响显著,结构中不含F、S、P等元素以及芳基的引入,有利于提高减摩抗磨性能。

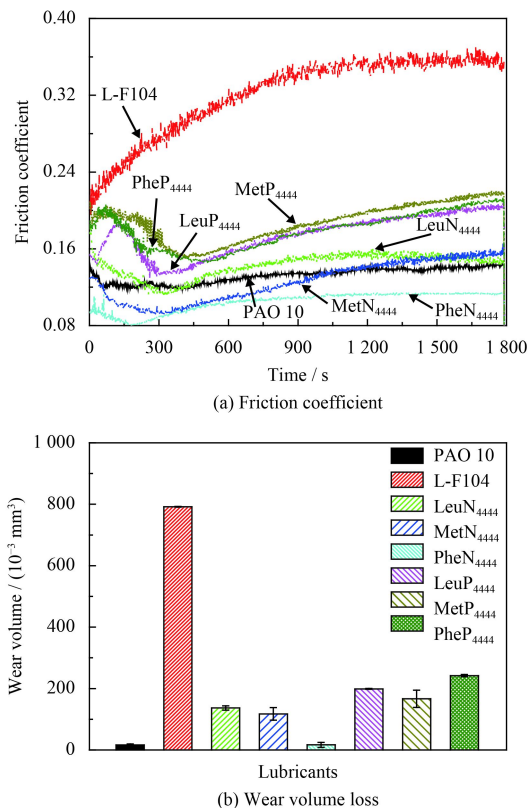


图10 100℃时氨基酸离子液体润滑剂作为钢/铝摩擦副润滑剂的摩擦因数和下试样磨损体积

Fig.10 Friction coefficient of amino acid ionic liquid lubricants applied on the steel/aluminum friction pairs and the wear volume of the lower discs at 100℃

3 结论

利用酸碱中和法合成了一系列季铵盐和季磷盐氨基酸离子液体润滑剂,并研究了阴阳离子结

构对其物理化学性质和摩擦学行为的影响规律。

(1) 季磷盐氨基酸离子液体的粘温性能和热稳定性明显优于季铵盐氨基酸离子液体。

(2) 氨基酸离子液体中,阴离子上硫元素的引入可显著提高其粘温性能,而芳环的引入却使其粘温性能明显下降。

(3) 季铵盐氨基酸离子液体阴离子中硫元素和芳环的引入均可显著提高其热稳定性,季磷盐氨基酸离子液体,阴离子中硫元素和芳环的引入使其热稳定性明显下降。

(4) 氨基酸离子液体的结构对其摩擦学性能的影响规律会因所采用摩擦副的不同而不同:对于钢/钢和钢/铜摩擦副来说,无论是在常温还是在高温条件下,它们均具有优异的减摩抗磨性能,而对于钢/铝摩擦副来说,只有含芳基的季铵盐氨基酸离子液体无论是在常温还是在高温条件下都具有优于合成润滑油PAO 10和含氟离子液体L-F104减摩抗磨性能。

参考文献

- [1] HALLETT J P, WELTON T. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis[J]. Chemical Review, 2011, 111(5): 3508-3576.
- [2] PLECHKOVA N V, SEDDON K R. Applications of ionic liquids in the chemical industry[J]. Chemical Society Review, 2008, 37(1): 123-150.
- [3] PENG J J, DENG Y Q. Catalytic beckmann rearrangement of ketoximes in ionic liquids[J]. Tetrahedron Letters, 2001, 42(3): 403-405.
- [4] TAO G H, HE L, LIU W S, et al. Preparation, characterization and application of amino acid-based green ionic liquids[J]. Green Chemistry, 2006, 8(7): 639-646.
- [5] YE C F, LIU W M, CHEN Y X, et al. Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant[J]. Chemical Communication, 2001(21): 2244-2245.
- [6] ZHOU F, LIANG Y M, LIU W M. Ionic liquid lubricants: designed chemistry for engineering applications[J]. Chemical Society Review, 2009, 38(9): 2590-2599.
- [7] SOMERS A E, HOWLETT P C, MACFARLANE D R, et al. A review of ionic liquid lubricants[J]. Lubricants, 2013, 1(1): 3-21.
- [8] SONG Z H, YU Q L, CAI M R, et al. Green ionic liquid lubricants prepared from anti-inflammatory drug[J]. Tribology Letters, 2015, 60(3): 1-11.
- [9] FAN M J, WANG X L, YANG D S, et al. New ionic liquid lubricants derived from nonnutritive sweeteners[J]. Tri-

- bology International, 2015, 92: 344-352.
- [10] 刘维民, 叶承峰, 王海忠, 等. 烷基咪唑四氟硼酸盐离子液作为润滑剂的摩擦学性能[J]. 摩擦学学报, 2001, 21(6): 482-484.
- LIU W M, YE C F, WANG H Z, et al. Tribological behavior of the ionic liquid of alkylimidazolium tetrafluoroborate as an additive[J]. Tribology, 2001, 21(6): 482-484 (in Chinese).
- [11] 王海忠, 叶承峰, 刘维民. 1-甲基-3-丁基咪唑六氟磷酸盐离子液的摩擦学性能[J]. 摩擦学学报, 2003, 23(1): 38-41.
- WANG H Z, YE C F, LIU W M. Tribological behavior of the ionic liquid of 1-methyl-3-butyl imidazolium hexafluorophosphate as a lubricant[J]. Tribology, 2003, 23(1): 38-41 (in Chinese).
- [12] 刘旭庆, 周峰, 梁永民. 季磷盐离子液体对钢/锡青铜的摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2006, 26(1): 36-40.
- LIU X Q, ZHOU F, LIANG Y M. Tribological properties of Cu-Sn alloy against steel under lubrication of phosphonium ionic liquids[J]. Tribology, 2006, 26(1): 36-40 (in Chinese).
- [13] QU J, TRUHAN J J, DAI S, et al. Ionic liquids with ammonium cations as lubricants or additives[J]. Tribology Letters, 2006, 22(3): 207-214.
- [14] KHATRI P K, THAKRE G D, JAIN S L. Tribological performance evaluation of task-specific ionic liquids derived from amino acids[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(45): 15829-15837.
- [15] SONG Z H, LIANG Y M, FAN M J, et al. Ionic liquids from amino acids: fully green fluid lubricants for various surface contacts[J]. RSC Advances, 2014, 4(37): 19396-19402.
- [16] KAGIMOTO J, FUKUMOTO K, OHNO H. Effect of tetrabutyl phosphonium cation on the physico-chemical properties of amino-acid ionic liquids[J]. Chemical Communication, 2006(21): 2254-2256.
- [17] FUKUMOTO K, KOHNO Y, OHNO H. Chiral stability of phosphonium-type amino acid ionic liquids[J]. Chemistry Letters, 2006, 35(11): 1252-1253.
- [18] FAN M J, YANG D S, WANG X L, et al. DOSS-based QAILs: as both neat lubricants and lubricant additives with excellent tribological properties and good detergency[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(46): 17952-17960.
- [19] FAN M J, ZHANG C Y, GUO Y N, et al. An investigation on the friction and wear properties of perfluorooctane sulfonate ionic liquids[J]. Tribology Letters, 2016, 63(1): 1-11.
- [20] WENG L J, LIU X Q, LIANG Y M, et al. Effect of tetraalkylphosphonium based ionic liquids as lubricants on the tribological performance of a steel-on-steel system[J]. Tribology Letters, 2007, 26(1): 11-17.
- [21] FLORINDO C, ARAUJO J M M, ALVES F, et al. Evaluation of solubility and partition properties of ampicillin-based ionic liquids[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2013, 456(2): 553-559.
- [22] 赵大川. 离子液体的粘度数据库研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2011.
- ZHAO D C. Study on viscosity database of ionic liquid[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2011 (in Chinese).
- [23] 孙志强. 硫、磷复合极压抗磨添加剂在绿色润滑剂基础油中的摩擦学性能研究[D]. 西安: 长安大学, 2006.
- SUN Z Q. Tribological properties of sulfur and phosphorus composite extreme pressure antiwear additives in green lubricant base oil[D]. Xi'an: Chang'an University, 2006 (in Chinese).

(责任编辑: 王鑫)