

# 芳基取代羧酸离子液体结构与摩擦学性能的构效关系研究

孙文静, 张帅, 董瑞, 文平, 杨得锁, 凡明锦

(宝鸡文理学院 化学化工学院 陕西省植物化学重点实验室, 陕西 宝鸡 721013)

**摘要:** **目的** 研究芳基取代羧酸离子液体的分子结构与其摩擦学性能、物理化学性质之间的构效关系。**方法** 分别以 4-甲基苯乙酸 (4-Me-PA)、4-叔丁基苯乙酸 (4-<sup>t</sup>Bu-PA)、4-苯基丁酸 (PB)、异丁基苯丙酸钠 (布洛芬钠, Ibu) 作为阴离子源, 以四丁基氢氧化铵 (N<sub>4444</sub>OH)、四丁基氯化铵 (N<sub>4444</sub>Cl)、1-丁基-3-甲基咪唑氯盐 (C<sub>4</sub>mim)、1-辛基-3-甲基咪唑氯盐 (C<sub>8</sub>mim) 为阳离子源, 通过酸碱中和反应和离子交换反应合成了七种芳基取代羧酸离子液体。以市售合成润滑油聚  $\alpha$ -烯烃 (PAO10) 和传统离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 (L-B104) 为对照样, 对其分子结构与摩擦学性能、物理化学性质之间的构效关系进行了系统研究。**结果** 芳基取代羧酸离子液体的热分解温度在 161~217 °C 之间, 水解反应的 pH 值保持不变, 具有较高的水解稳定性和热稳定性, 对金属基底材料无腐蚀, 作为润滑剂使用时, 在钢/钢、钢/铜、钢/铝三种摩擦副上的平均摩擦系数  $f$  和平均磨损体积  $V$  分别为  $f_{\text{钢/钢}}=0.081, f_{\text{钢/铜}}=0.067, f_{\text{钢/铝}}=0.080, V_{\text{钢/钢}}=3.24 \times 10^{-3} \text{ mm}^3, V_{\text{钢/铜}}=22.04 \times 10^{-3} \text{ mm}^3, V_{\text{钢/铝}}=22.35 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ , 均具有良好的减摩抗磨性能, 它们的分子结构对其摩擦学性能和物理化学性质均具有较明显的影响。**结论** 芳基取代羧酸离子液体中, 阳离子上取代烷基链越长, 其热分解温度越高, 运动黏度和黏度指数也越大; 阴离子的空间体积越大, 相应离子液体的黏度指数越大; 它们在钢/钢、钢/铜、钢/铝摩擦副上均表现出良好的润滑作用。这主要是因为摩擦过程中离子液体在摩擦副表面形成了稳定的吸附膜, 在这层吸附膜中, 阴阳离子的影响作用不同, 阳离子对其减摩作用的影响较大, 阴离子对其抗磨作用的影响较大; 这层吸附膜的润滑性能还受到黏度的影响, 具有适中运动黏度和较大黏度指数的离子液体作为润滑剂, 摩擦学性能更加优异。

**关键词:** 离子液体; 润滑剂; 芳香酸; 咪唑; 季铵盐; 布洛芬; 摩擦学性能

**中图分类号:** TG356.16 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)03-0212-11

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.11.029

## Relationship between Structure and Tribological Properties of Aryl-substituted Aromatic Acid Ionic Liquid Lubricants

SUN Wen-jing, ZHANG Shuai, DONG Rui, WEN Ping, YANG De-suo, FAN Ming-jin

(Shaanxi Key Laboratory of Phytochemistry, School of Chemistry & Chemical Engineering,  
Baoji University of Arts and Sciences, Baoji 721013, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study structure-function relationship between molecular structure and tribological/physico

收稿日期: 2017-08-04; 修订日期: 2017-09-23

Received: 2017-08-04; Revised: 2017-09-23

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51675006); 陕西省自然科学基金研究计划项目 (2016JZ017); 陕西省教育厅服务地方专项计划项目 (15JF007); 固体润滑国家重点实验室开放课题项目 (LSL-1408)

**Fund:** Supported by the National Natural Science Foundation of China (51675006); the Project Supported by Natural Science Basic Research Plan in Shaanxi Province of China (2016JZ017); the Project Supported by the Education Department of the Local Special Service Plan in Shaanxi Province of China (15JF007); the Open Project of State Key Laboratory of Solid Lubrication (LSL-1408)

作者简介: 孙文静 (1992—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为润滑材料。

**Biography:** SUN Wen-jing (1992—), Female, Master, Research focus: lubricating materials.

通讯作者: 凡明锦 (1979—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为新型高性能润滑材料的研究与开发。

**Corresponding author:** FAN Ming-jin (1979—), Female, Doctor, Professor, Research focus: novel high performance lubricating materials.

chemical properties of aryl-substituted aromatic acid ionic liquids (ILs). With 4-methylphenylacetic acid (4-Me-PA), 4-tert-butylphenylacetic acid (4-tBu-PA), 4-phenylbutyric acid (PB) and ibuprofen sodium salt (Ibu) as anion sources, and tetrabutylammonium hydroxide ( $N_{4444}OH$ ), tetrabutylammonium chloride ( $N_{4444}Cl$ ), 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ( $C_4mim$ ), 1-octyl-3-methylimidazolium chloride ( $C_8mim$ ) as cation sources, seven aryl-substituted aromatic acid ILs were synthesized based upon acid-base neutralization and ion exchange reaction. The structure-activity relationship between molecular structure and tribological/physicochemical properties of ILs was systematically investigated with commercially available synthetic poly- $\alpha$ -olefin (PAO 10) and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (L-B 104) as control samples. These ILs exhibited good hydrolysis stability, high thermal stability, and no corrosion to metallic substrates. Thermal decomposition temperature of the ILs ranged from 161 to 217 °C, and pH value of hydrolysis reaction remained unchanged. Average friction coefficient  $f$  and average wear volume  $V$  of the three pairs was  $f_{steel/steel}=0.081$ ,  $f_{steel/copper}=0.067$ ,  $f_{steel/aluminum}=0.080$ ,  $V_{steel/steel}=3.24\times 10^{-3}$  mm<sup>3</sup>,  $V_{steel/copper}=22.04\times 10^{-3}$  mm<sup>3</sup>,  $V_{steel/aluminum}=22.35\times 10^{-3}$  mm<sup>3</sup>, respectively, when being applied to steel/steel, steel/copper and steel/aluminum friction pairs. These ILs had good anti-friction and anti-wear properties, and their molecular structure had significant effects on tribological/physicochemical properties. In the aryl-substituted aromatic acid ionic liquids, the longer the substituted alkyl chain is, the higher the thermal decomposition temperature is, the higher the kinematic viscosity and viscosity index are. The larger the space volume of anions is, the higher the viscosity index of corresponding ion liquids is. These ILs exhibited good lubrication on steel/steel, steel/copper, and steel/aluminum friction pairs, mainly owing to the formation of a stable adsorption film on the friction pairs. The anions and cations in the film have different effects, cations play a major role in reducing friction, while anions play a major role in resisting wear. The lubricating property is also affected by viscosity, the ILs with appropriate kinematic viscosity and high viscosity index exhibit more excellent tribological properties.

**KEY WORDS:** ionic liquid; lubricant; aromatic acid; imidazole; quaternary ammonium salts; ibuprofen; tribological properties

离子液体是指完全由阴阳离子构成的在室温或接近室温条件下呈液态的盐, 又称为“低温熔融盐”<sup>[1-2]</sup>。因其具有不易燃、不易爆、不挥发、低熔点、热稳定性高、溶解性好等独特性质, 已在光化学、电化学、有机合成与分离萃取等多个领域被广泛研究<sup>[3-8]</sup>。自 2001 年刘维民课题组在国际上首次报道离子液体可用作润滑剂且具有优异的减摩抗磨性能之后<sup>[9]</sup>, 离子液体迅速成为高性能、特殊润滑剂研究领域的热点<sup>[10-17]</sup>。

由于离子液体阴、阳离子的可调控性, 通过改变阴阳离子的组合方式, 或在阴阳离子上引入功能基团, 就可设计出性能各异的离子液体润滑剂<sup>[18-20]</sup>。例如: 刘维民等发现的烷基咪唑四氟硼酸盐和六氟磷酸盐离子液体作为钢/钢摩擦副的润滑剂具有优异的摩擦学性能<sup>[21-22]</sup>, Phillips 等合成的双阳离子烷基或多氟烷基离子液体具有优异的润滑性能<sup>[18]</sup>, William C. Barnhill 等制备出的有机磷酸酯类离子液体作为润滑油添加剂具有很好的抗磨性能<sup>[23]</sup>。这些研究表明, 离子液体无论是作为润滑剂还是润滑油添加剂, 都具有优异的减摩抗磨性能, 是一类极具发展前景的高性能润滑剂。然而, 随着人们对离子液体润滑剂研究的深入, 发现它也存在一些不容忽视的问题。例如: 目前在润滑剂领域所使用的离子液体润滑剂绝大部分为含卤素的离子液体, 而含有卤素的离子液体在摩擦过

程中容易水解生成卤化氢, 这对金属基底造成腐蚀<sup>[24]</sup>。因此, 设计并合成摩擦学性能优异、水解稳定性好、对金属基底腐蚀程度小甚至无腐蚀的离子液体润滑剂是一项重要的研究工作<sup>[25]</sup>。宋增红等报道了布洛芬(异丁苯丙酸)咪唑离子液体是一类水解稳定性高且对金属基底无腐蚀的润滑剂<sup>[26]</sup>, 这类离子液体相较于普通的烷基羧酸离子液体, 由于结构中芳环的引入, 使其具有更优异的减摩抗磨性能。

以上研究报道也说明羧酸离子液体的结构对其物理化学性质及摩擦学性能有较大影响。然而, 迄今为止人们对离子液体润滑剂的结构与其物理化学性质和摩擦学性能之间的关系的研究并不多。本文从布洛芬(异丁苯丙酸)的核心结构出发, 选择异丁苯丙酸钠和与其结构类似的三种芳香酸作为阴离子源, 选择不同烷基取代链的季铵盐(碱)和咪唑氯盐为阳离子源, 合成了七种芳基取代羧酸离子液体, 系统研究了这些离子液体的结构与摩擦学性能、物理化学性质之间的构效关系。

## 1 实验

### 1.1 材料及制备

4-甲基苯乙酸(4-Me-PA, J&K, 98%)、4-叔丁基苯乙酸(4-tBu-PA, J&K, 98%)、4-苯丁酸(PB,

J&K, 99%)、布洛芬钠(异丁苯丙酸钠, Ibu, Aladdin, 98%)、四丁基氢氧化铵( $N_{4444}OH$ , J&K, 40%)、四丁基氯化铵( $N_{4444}Cl$ , Energy, 98%)、一甲基三辛基氯化铵( $N_{1888}Cl$ , J&K, 98%)均为购买后直接使用, 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐( $C_4mim$ , 99%)、1-辛基-3-甲基咪唑氯盐( $C_8mim$ , 99%)以及1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(L-B104)由兰州化学物理研究所邓友全研究小组提供, 聚 $\alpha$ 烯烃(PAO10)购于Exxon Mobil公司。

所采用芳基取代羧酸离子液体均按照文献报道方法合成<sup>[15,27]</sup>, 芳基取代羧酸离子液体及对照样(PAO10、L-B104)的分子结构如图1所示。

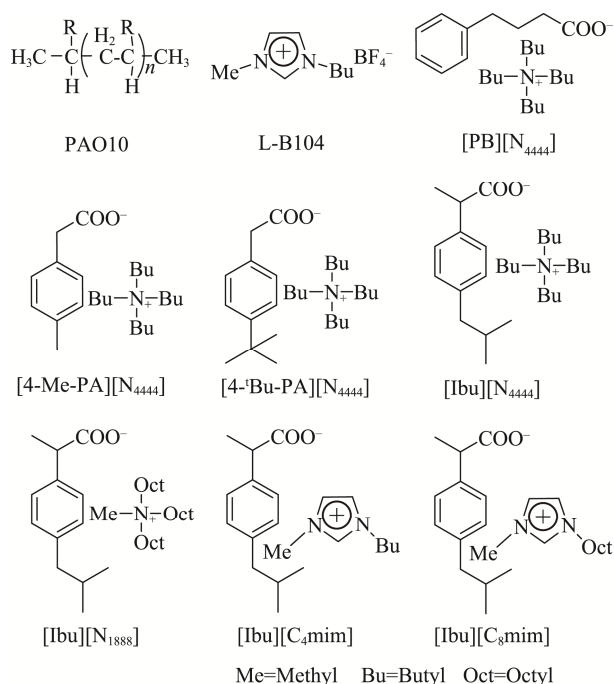


图1 对照样 PAO10、L-B104 和芳基取代羧酸离子液体结构  
Fig.1 Molecular structures of control samples PAO10, L-B104 and aryl-substituted aromatic acid ILs

## 1.2 试验方法

使用核磁共振波谱仪(Agilent 400 MHz;  $^1H$  NMR: 400 MHz;  $^{13}C$  NMR: 100 MHz)对所合成的七种芳基取代羧酸离子液体的结构进行鉴定。使用德国耐驰公司生产的 STA 449 C TGA-DSC 同步热分析仪进行离子液体热稳定性分析。采用 SYP1003-III 石油产品运动黏度仪分别测定离子液体和对照样在 40 °C 和 100 °C 下的运动黏度, 计算出黏度指数, 用以评价离子液体的黏温性能。

利用水解试验测定了所合成离子液体的水解稳定性, 具体操作如下: 分别称取等质量的离子液体和去离子水于反应管中, 常温搅拌, 每隔一定时间, 用 pH 计测定溶液的 pH 值, 测定 48 h, 根据 pH 值大小随时间的变化关系, 评价离子液体的水解稳定性。利用腐蚀试验测定了所合成离子液体的腐蚀性, 具体操

作如下: 将打磨好的铜片(12.5 mm×12.5 mm×3.0 mm)浸没在装有离子液体和对照样的试样瓶内, 于 100 °C 的鼓风干燥箱中放置 24 h, 实验结束后, 将样品冷却至室温, 用乙醇和丙酮清洗铜片表面, 观察铜片表面的颜色变化, 分析不同结构的离子液体对铜片的腐蚀情况。

## 1.3 摩擦磨损试验

采用 Optimol 油脂公司(德国)生产的 SRV-5 微振动摩擦磨损试验机和 BRUKER-NPFLEX 3D 表面轮廓仪对离子液体的摩擦磨损性能进行评价。微振动摩擦磨损试验机采用的接触方式为球-盘点接触, 试验条件为: 振幅 1 mm, 频率 25 Hz, 载荷 100 N, 测试时间 30 min, 测试温度 25 °C, 相对湿度 45%~50%。试验用上试球为  $\phi 10$  mm 的 AISI 52100 钢球, 硬度为 700~800HV; 下试盘为  $\phi 24$  mm×7.9 mm 的 AISI 52100 钢盘、铜盘和铝盘, 硬度分别为 750~850HV、100~150HV、150~180HV。将上下试样固定好后, 在上下试样接触点之间滴加 2 滴离子液体润滑剂, 进行微振动摩擦磨损测试。待试验结束后, 下试样的磨损体积由 BRUKER-NPFLEX 3D 表面轮廓仪测得。

## 1.4 表面分析

采用 FEI Quanta FEG250 扫描电子显微镜(美国 FEI 公司)观察下试样钢、铜、铝盘的磨斑形貌。采用 Thermo Fisher Scientific X 射线光电子能谱仪(XPS)分析下试样钢、铜、铝盘磨斑表面特征元素的化学状态, 激发源为 K-Alpha<sup>+</sup>, X 射线源为 XR6, 束斑直径为 200  $\mu m$ (钢盘磨斑)和 400  $\mu m$ (铜盘、铝盘磨斑)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物理化学性质

#### 2.1.1 热稳定性

图 2 为芳基取代羧酸离子液体润滑剂的热失重曲线。从图 2 可以看出, 季铵盐芳基取代羧酸离子液体的热稳定性明显低于咪唑芳基取代羧酸离子液体。其中, 阳离子结构相同而阴离子结构不同的季铵盐离子液体[4-Me-PA][ $N_{4444}$ ]、[4-<sup>1</sup>Bu-PA][ $N_{4444}$ ]、[PB][ $N_{4444}$ ]和 [Ibu][ $N_{4444}$ ]的热分解温度比较接近, 分别为 161、164、157、171 °C; 相反, 阳离子结构不同, 但阴离子结构相同的布洛芬离子液体[Ibu][ $N_{4444}$ ]、[Ibu][ $N_{1888}$ ]、[Ibu][ $C_4mim$ ]和[Ibu][ $C_8mim$ ]的热分解温度差别很大, 分别为 171、183、217、214 °C。此实验结果表明, 阳离子结构对芳基取代羧酸离子液体的热稳定性的影响要远远大于阴离子结构。同一系列的季铵盐芳基

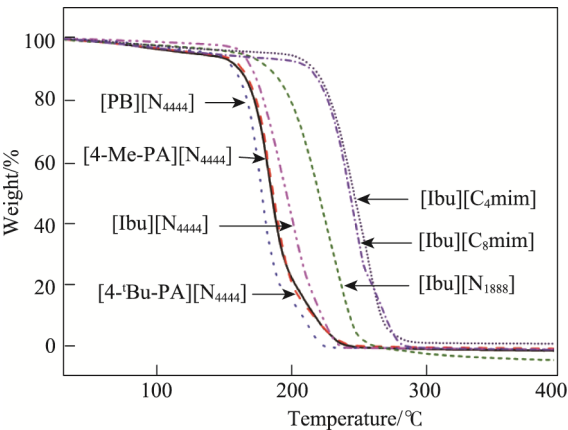


图 2 芳基取代羧酸离子液体的热失重曲线  
Fig.2 TGA curves of aryl-substituted aromatic acid ILs

取代羧酸离子液体，增加季铵盐烷基链长，可显著提高相应离子液体的热稳定性，如： $[\text{Ibu}][\text{N}_{1888}]$ 的热分解温度（183 ℃）明显高于 $[\text{Ibu}][\text{N}_{4444}]$ 的热分解温度（171 ℃）。而对于咪唑芳基取代羧酸离子液体，增加咪唑环上烷基链长，并不能显著提高相应离子液体的热稳定性。从阴离子结构角度考虑，拥有相同阳离子的季铵盐芳基取代羧酸离子液体中，苯环距羧基较远的离子液体 $[\text{PB}][\text{N}_{4444}]$ 的热分解温度（157 ℃）略低于相对分子量相近但苯环距离羧基较近的季铵盐芳基取代羧酸离子液体 $[\text{4-Me-PA}][\text{N}_{4444}]$ 的热分解温度（161 ℃），这可能是由于羧基距离苯环较远，在加热过程中更容易发生碳碳键的断裂而脱羧的缘故。

2.1.2 黏温性能

所合成的芳基取代羧酸离子液体润滑剂的运动黏度和黏度指数如表 1 所示。从表 1 可以看出，芳基取代羧酸离子液体的运动黏度均大于对照样 PAO10 和 L-B104，黏度指数均小于对照样 PAO10 和 L-B104。其中， $[\text{Ibu}][\text{N}_{4444}]$ 的黏度最大， $[\text{4-Me-PA}][\text{N}_{4444}]$ 、 $[\text{4-}^t\text{Bu-PA}][\text{N}_{4444}]$ 、 $[\text{PB}][\text{N}_{4444}]$ 的黏度较小， $[\text{Ibu}][\text{N}_{1888}]$ 、

表 1 对照样 PAO10、L-B104 和芳基取代羧酸离子液体的运动黏度和黏度指数

Tab.1 Kinematic viscosity and viscosity index of control samples PAO10, L-B104 and aryl-substituted aromatic acid ILs			
Lubricant	Kinematic viscosity/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )		Viscosity index
	40 ℃	100 ℃	
PAO10	65.29	9.47	124.84
L-B104	43.15	7.34	134.38
[4-Me-PA][N <sub>4444</sub> ]	261.56	14.84	20.60
[4- <sup>i</sup> Bu-PA][N <sub>4444</sub> ]	214.77	13.13	18.71
[PB][N <sub>4444</sub> ]	344.31	18.41	36.64
[Ibu][N <sub>4444</sub> ]	4398.24	74.77	30.17
[Ibu][N <sub>1888</sub> ]	1436.59	54.57	81.06
[Ibu][C <sub>4</sub> mim]	664.37	28.72	51.09
[Ibu][C <sub>8</sub> mim]	1051.66	40.58	65.31

$[\text{Ibu}][\text{C}_4\text{mim}]$ 、 $[\text{Ibu}][\text{C}_8\text{mim}]$ 的黏度适中。芳基取代羧酸离子液体的阴阳离子对其黏温性能的影响非常明显。阳离子结构相同时，阴离子上直链烷基越长，其黏度指数越大，黏温性能越好；相反，阴离子上支链取代基越多，其黏度指数越小，黏温性能越差。从阳离子结构考虑，拥有相同阴离子（ $\text{Ibu}^-$ ）的芳基取代羧酸离子液体，增加季铵盐和咪唑环上烷基链长，离子液体的黏度指数明显增大，如： $[\text{Ibu}][\text{N}_{4444}]$ 和 $[\text{Ibu}][\text{N}_{1888}]$ 的黏度指数分别为 30.17 和 81.06， $[\text{Ibu}][\text{C}_4\text{mim}]$ 和 $[\text{Ibu}][\text{C}_8\text{mim}]$ 的黏度指数分别为 51.09 和 65.31。

2.1.3 水解稳定性

测定芳基取代羧酸离子液体和对照样 L-B104 与等质量去离子水的混合溶液搅拌 48 h 期间的 pH 值，从而表征其水解稳定性，结果如图 3 所示。试验中发现，七种芳基取代羧酸离子液体溶液的 pH 值不随时间的延长而改变，即此类离子液体不易水解，阴阳离子结构对其水解稳定性没有明显的影响。而对照样 L-B104 与去离子水混和搅拌 30 min 内，pH 值已由 5.01 降至 4.09，说明 L-B104 很容易水解。离子液体的水解不仅会使其润滑性能降低或失效，而且水解产生的氟化氢会对金属基底造成严重的腐蚀<sup>[28]</sup>。因此，芳基取代羧酸离子液体具有很好的水解稳定性，用作润滑剂时不会因水解而腐蚀金属基底。

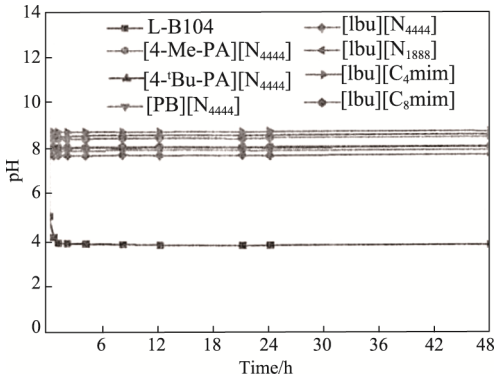


图 3 对照样 L-B104 和芳基取代羧酸离子液体溶液 pH 值随时间的变化曲线

Fig.3 Variation curves for pH value of control sample L-B104 and aryl-substituted aromatic acid ILs as a function of time

2.1.4 腐蚀试验

观察腐蚀试验中铜片的颜色变化，从而判断润滑剂的腐蚀性，结果如图 4 所示。试验中，浸泡在对照样 L-B104 中的铜片颜色变黑，受到较为严重的腐蚀；浸泡在 PAO10 中的铜片颜色略微变黄，表明受到了轻微腐蚀；而浸泡在芳基取代羧酸离子液体中的铜片，在试验前后表面颜色几乎没有改变，其表面与新打磨的铜片表面状态基本一致。由此可知，芳基取代羧酸离子液体对铜片无明显腐蚀，因而不具有腐蚀性，其阴阳离子的结构对腐蚀性也没有明显影响。



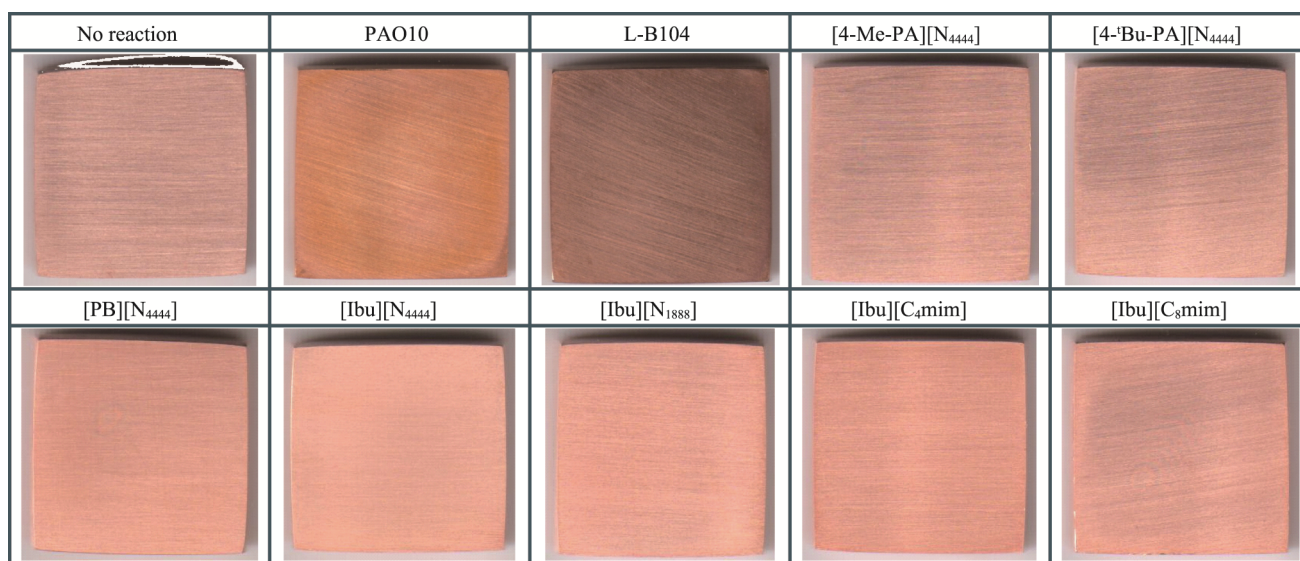


图4 对照样和芳基取代羧酸离子液体的铜片腐蚀试验结果

Fig.4 Corrosion test results of copper sheets for control samples and aryl-substituted aromatic acid ILs

## 2.2 摩擦学性能

### 2.2.1 作为钢/钢摩擦副的润滑剂

图5和图6显示的是对照样PAO10、L-B104与芳基取代羧酸离子液体作为润滑剂在钢/钢摩擦副上的摩擦学性能,试验参数为:载荷100 N,温度25 ℃,振幅1 mm,频率25 Hz,时间30 min。图5给出了阳离子结构相同( $N_{4444}^+$ )、阴离子结构不同的四种芳基取代羧酸离子液体润滑剂的摩擦系数随时间的变化曲线(图5a),以及下试样钢块的磨损体积图(图5b)。图6给出了阴离子结构相同( $Ibu^-$ )、阳离子结构不同的四种芳基取代羧酸离子液体润滑剂的摩擦系数随时间的变化曲线(图6a),以及下试样钢块的磨损体积图(图6b)。七种芳基取代羧酸离子液体中,[ $Ibu$ ][ $N_{1888}$ ]的摩擦系数和磨损体积均较小,在下试样磨斑形貌图中也观察不到明显的摩擦划痕,表明较大的阳离子结构有利于提高这类离子液体的减摩抗磨性能。而[ $Ibu$ ][ $N_{4444}$ ]的摩擦系数和磨损体积比其余六个离子液体的大,其下试样磨斑形貌图中的摩擦划痕较明显,可能与其黏度过大,难以在摩擦副上形成均匀有效的保护膜有关。其余离子液体由于具有相近的结构,在摩擦过程中形成相似的润滑保护膜,因而在钢/钢摩擦副上的摩擦学性能基本一致,摩擦系数均小于PAO10、大于L-B104,磨损体积均小于L-B104。

众所周知,离子液体由于自身极性,在摩擦过程中会通过物理吸附作用在金属摩擦表面形成物理吸附膜,从而起到良好的润滑作用<sup>[29-31]</sup>。通过进一步对芳基取代羧酸离子液体润滑后的钢盘磨斑表面XPS元素分析发现,7个样品磨斑中的Fe、O、N元素的峰位和化学态形式基本一致(图7)。Fe2p能谱的结合能

峰值为706.7、709.6、710.8、724.9 eV,Fe元素主要表现为金属Fe、FeO、 $Fe_2O_3$ 和FeOOH的化学态

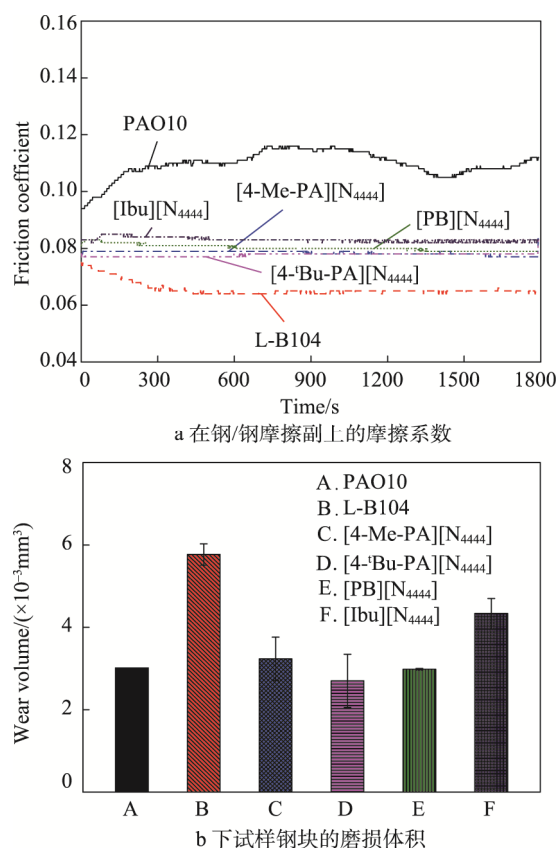
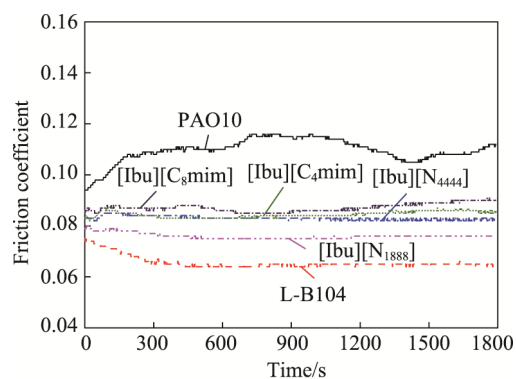
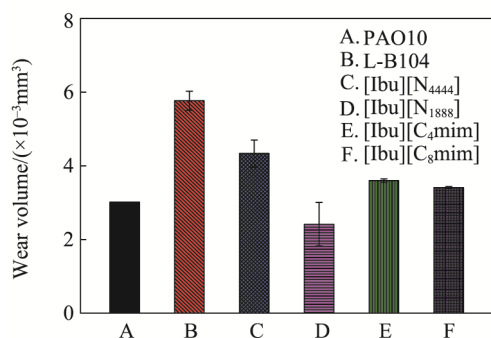


图5 对照样和含不同阴离子的芳基取代羧酸离子液体在钢/钢摩擦副上的摩擦系数及下试样钢块的磨损体积

Fig.5 Friction coefficients of control samples and aryl-substituted aromatic acid ILs with different anion contents on steel/steel friction pairs (a) and wear volume of lower sample steel block (b) (load 100 N, temperature 25 ℃, stroke 1 mm, frequency 25 Hz, duration 30 min)



a 在钢/钢摩擦副上的摩擦系数



b 下试样钢块的磨损体积

图 6 对照样和含不同阳离子的芳基取代羧酸离子液体在钢/钢摩擦副上的摩擦系数及下试样钢块的磨损体积

Fig.6 Friction coefficients of control samples and aryl-substituted aromatic acid ILs with different cation contents on steel/steel friction pairs (a) and wear volume of lower sample steel block (b) (load 100 N, temperature 25 °C, stroke 1 mm, frequency 25 Hz, duration 30 min)

形式; O1s 能谱的结合能峰值为 529~530、533、531.5~532 eV, O 元素主要以金属氧化物、C—O 和 C=O 的化学态形式存在; N1s 能谱的结合能峰值为 397~402.5 eV, N 元素主要以 C—NH<sub>2</sub>、N 的氧化物、金属氮化物的化学态形式存在。结合 Fe、O、N 元素能谱的结合能峰值,可推测在摩擦过程中润滑剂与钢摩擦副表面发生了摩擦化学反应,形成了一层含有 Fe、O、N 等元素的化学反应保护膜。综合以上分析,芳基取代羧酸离子液体作为钢/钢摩擦副的润滑剂,通过形成的物理吸附膜和化学反应膜的共同作用,在钢/钢摩擦表面可以起到较好的润滑效果,表现出良好的减摩抗磨作用。

## 2.2.2 作为钢/铜摩擦副的润滑剂

图 8 和图 9 给出了芳基取代羧酸离子液体和对照样在钢/铜摩擦副上的摩擦系数及磨损体积,试验参数为:载荷 100 N,温度 25 °C,振幅 1 mm,频率 25 Hz,时间 30 min。实验发现芳基取代羧酸离子液体润滑剂在铜块上的磨损体积均略大于 PAO10 和 L-B104,除 [Ibu][N<sub>4444</sub>] 外,其余六个离子液体的摩擦系数均小于 PAO10 和 L-B104。

从图 8a 和图 9a 可以看出,季铵盐芳基取代羧酸离子液体与咪唑芳基取代羧酸离子液体作为在钢/铜摩擦副上的润滑剂,摩擦系数曲线的区别较大。季铵盐类离子液体的摩擦系数曲线都较平稳,而咪唑类离子液体的摩擦系数曲线则呈现出较大的下降趋势。阳离子结构相同、阴离子结构不同的季铵盐离子液体中, [4-Me-PA][N<sub>4444</sub>]、[4-<sup>t</sup>Bu-PA][N<sub>4444</sub>] 和 [PB][N<sub>4444</sub>] 的摩擦系数接近,而 [Ibu][N<sub>4444</sub>] 的摩擦系数较大,这

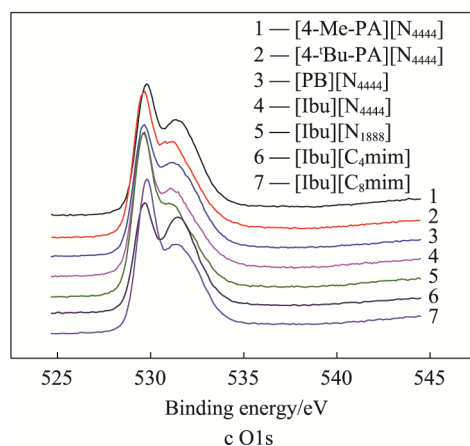
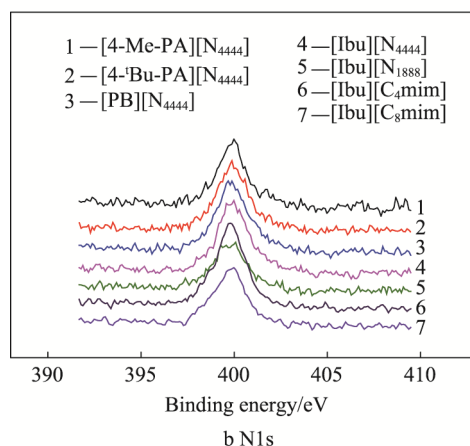
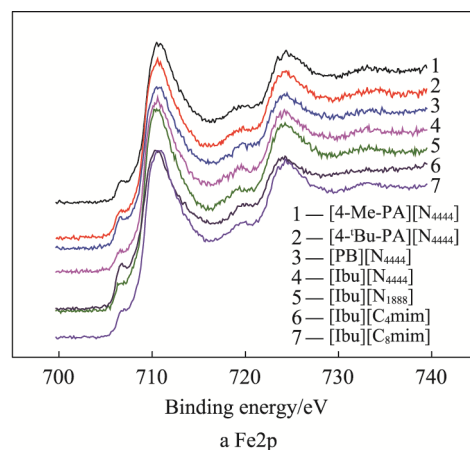


图 7 下试样钢盘在芳基取代羧酸离子液体润滑下的磨痕表面 XPS 能谱图

Fig.7 XPS spectra of grinding cracks on lower sample steel disc lubricated by aryl-substituted aromatic acid ILs

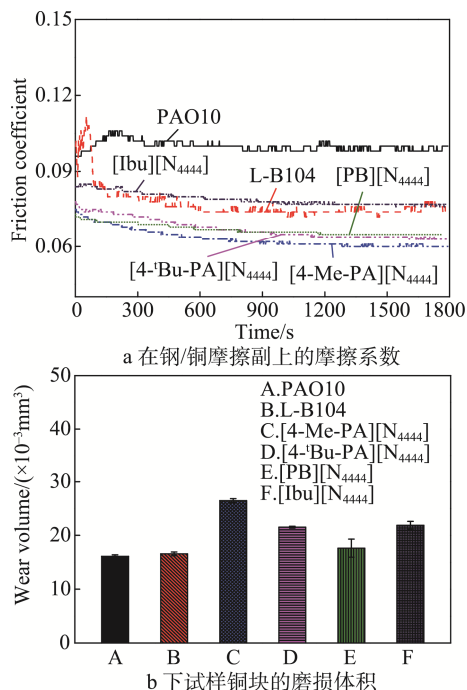


图 8 对照样和含不同阴离子的芳基取代羧酸离子液体在钢/铜摩擦副上的摩擦系数及下试样铜块的磨损体积

Fig. 8 Friction coefficients of control samples and aryl-substituted aromatic acid ILs with different anion contents on steel/copper friction pairs (a) and wear volume of lower sample copper block (b) (load 100 N, temperature 25 °C, stroke 1 mm, frequency 25 Hz, duration 30 min)

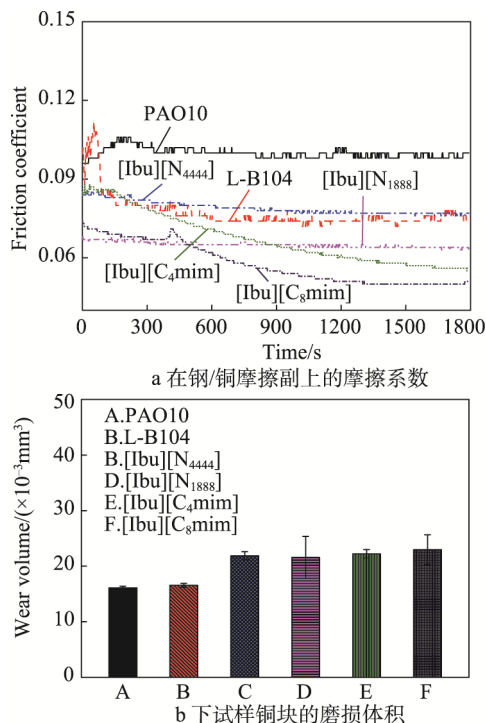


图 9 对照样和含不同阳离子的芳基取代羧酸离子液体在钢/铜摩擦副上的摩擦系数及下试样铜块的磨损体积

Fig. 9 Friction coefficients of control samples and aryl-substituted aromatic acid ILs with different cation contents on steel/copper friction pairs (a) and wear volume of lower sample copper block (b) (load 100 N, temperature 25 °C, stroke 1 mm, frequency 25 Hz, duration 30 min)

与其黏度较大有关。阳离子结构不同、阴离子结构相同的布洛芬类离子液体中,对于同一系列的季铵盐芳基取代羧酸离子液体和同一系列的咪唑芳基取代羧酸离子液体,增加季铵盐烷基链长和咪唑环上烷基链长,能够显著降低摩擦系数,例如:[Ibu][N<sub>1888</sub>]比[Ibu][N<sub>4444</sub>]的摩擦系数小,[Ibu][C<sub>8</sub>mim]的摩擦系数明显小于[Ibu][C<sub>4</sub>mim]的摩擦系数。这表明,芳基取代羧酸离子液体的阳离子结构对钢/铜摩擦副的减摩性能的影响大于阴离子结构的影响。当离子液体阳离子结构拥有较长烷基取代链时,其作为钢/铜摩擦副润滑剂的减摩性能会更好。

从图 8b 和图 9b 可以看出,阳离子结构相同、阴离子结构不同的芳基取代羧酸离子液体作为润滑剂,在钢/铜摩擦副上的磨损体积有明显差异。其中,[4-Me-PA][N<sub>4444</sub>]、[4-<sup>t</sup>Bu-PA][N<sub>4444</sub>]和[Pb][N<sub>4444</sub>]的磨损体积依次减小,[4-<sup>t</sup>Bu-PA][N<sub>4444</sub>]和[Ibu][N<sub>4444</sub>]的磨损体积大小接近。阴离子结构相同、阳离子结构不同的芳基取代羧酸离子液体润滑剂 [Ibu][N<sub>4444</sub>]、[Ibu][N<sub>1888</sub>]、[Ibu][C<sub>4</sub>mim]和[Ibu][C<sub>8</sub>mim],在钢/铜摩擦副上的磨损体积大小非常接近。此结果表明,芳基取代羧酸离子液体的阴离子结构,对钢/铜摩擦副的抗磨性能的影响大于阳离子。当芳基取代羧酸离子液体的阴离子结构中的羧基链较长时,其作为钢/铜摩擦副润滑剂的抗磨性能会更好。从磨斑的电镜照片可以看出,芳基取代羧酸离子液体润滑下铜盘的磨斑大小相近,磨斑表面都较光滑,犁沟较浅,存在较小的浊点。通过对芳基取代羧酸离子液体润滑后的铜盘磨斑表面 XPS 元素分析发现,7 个磨斑中的 Cu、O、N 元素的峰位和化学态形式基本一致(图 10)。Cu2p 能谱的结合能峰值为 932.6、933.1、953.1 eV, Cu 元素主要表现出金属 Cu、CuO 和 Cu 络合物的化学态形式。O1s 能谱的结合能峰值为 529~532 eV, O 元素主要以金属氧化物、C—O 和 C=O 的化学态形式存在。N1s 能谱的结合能峰值为 397~402.5 eV, N 元素主要以 C—NH<sub>2</sub>、N 的氧化物、金属氮化物的化学态形式存在,结合 Cu2p 能谱的变化,说明在摩擦过程中生成了含氮的铜络合物<sup>[32]</sup>。分析认为,在摩擦过程中润滑剂和铜摩擦副表面发生了摩擦化学反应,形成了含氮铜络合物的化学反应保护膜。因此,芳基取代羧酸离子液体作为钢/铜摩擦副的润滑剂,通过形成的物理吸附膜和化学反应膜的共同作用,在钢/铜摩擦表面可以起到较好的润滑效果,表现出良好的减摩抗磨作用。

## 2.2.3 作为钢/铝摩擦副的润滑剂

图 11 和图 12 显示的是对照样和芳基取代羧酸离子液体在钢/铝摩擦副上的摩擦系数和磨损体积,试验参数为:载荷 100 N,温度 25 °C,振幅 1 mm,频



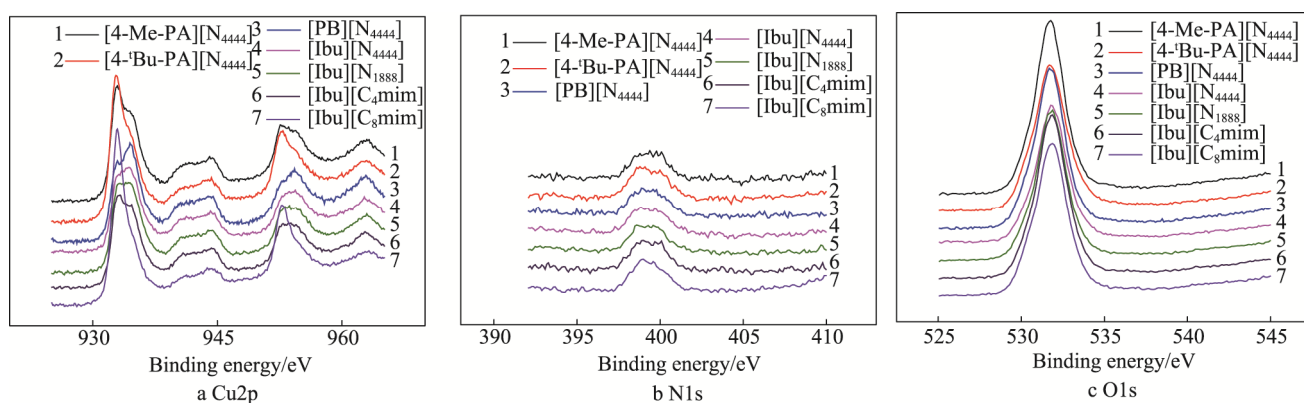
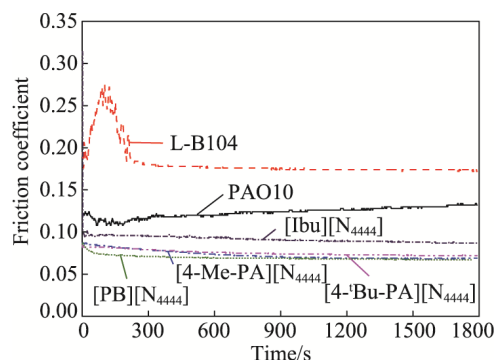
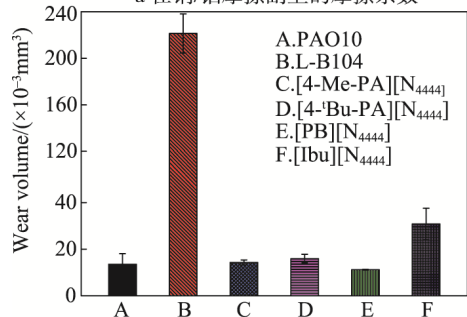


图 10 下试样铜盘在芳基取代羧酸离子液体润滑下的磨痕表面 XPS 能谱图

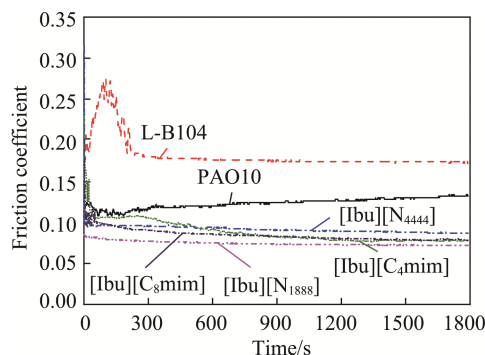
Fig.10 XPS spectra of grinding cracks on lower sample copper disc lubricated by aryl-substituted aromatic acids ILs



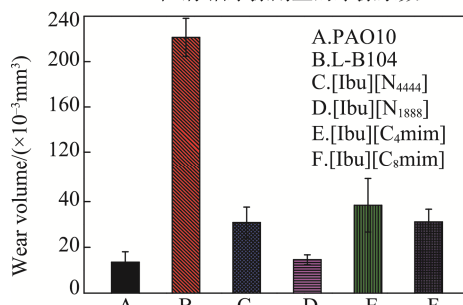
a 在钢/铝摩擦副上的摩擦系数



b 下试样铝块的磨损体积



a 在钢/铝摩擦副上的摩擦系数



b 下试样铝块的磨损体积

图 11 对照样和含不同阴离子的芳基取代羧酸离子液体在钢/铝摩擦副上的摩擦系数及下试样铝块的磨损体积

Fig.11 Friction coefficients of control samples and aryl-substituted aromatic acid ILs with different anion contents on steel/aluminum friction pairs (a) and wear volume of lower sample aluminum block (b) (load 100 N, temperature 25 °C, stroke 1 mm, frequency 25 Hz, duration 30 min)

率 25 Hz, 时间 30 min。实验发现芳基取代羧酸离子液体的摩擦系数均小于对照样 PAO10 和 L-B104, 摩擦系数曲线的趋势也很平稳, 磨损体积均远小于 L-B104 在钢/铝摩擦副上的磨损体积。

从图 11 和图 12 可知, 在阳离子结构相同、阴离子结构不同的季铵盐离子液体中, [4-Me-PA][N<sub>4444</sub>]、[4-Bu-PA][N<sub>4444</sub>] 和 [PB][N<sub>4444</sub>] 的摩擦系数和磨损体积都比较接近, 由于 [Ibu][N<sub>4444</sub>] 的黏度较大, 在摩擦

图 12 对照样和含不同阳离子的芳基取代羧酸离子液体在钢/铝摩擦副上的摩擦系数及下试样铝块的磨损体积

Fig.12 Friction coefficients of control samples and aryl-substituted aromatic acid ILs with different cation contents on steel/aluminum friction pairs (a) and wear volume of lower sample aluminum block (b) (load 100 N, temperature 25 °C, stroke 1 mm, frequency 25 Hz, duration 30 min)

过程中会对摩擦副产生较大的阻力, 从而导致其摩擦系数增加, 磨损体积增大; 在阳离子结构不同、阴离子结构相同的布洛芬类离子液体中, 增加季铵盐烷基链长和咪唑环上烷基链长, 能显著降低摩擦系数, 减小磨损体积, 如 [Ibu][N<sub>1888</sub>] 比 [Ibu][N<sub>4444</sub>] 的摩擦系数和磨损体积小, [Ibu][C<sub>8</sub>mim] 的摩擦系数和磨损体积也明显小于 [Ibu][C<sub>4</sub>mim]。以上结果表明, 芳基取代羧酸离子液体作为钢/铝摩擦副的润滑剂, 阴离子结



构对其摩擦学性能的影响较小,而阳离子结构的影响较大,当阳离子上拥有较长烷基取代链时,更有利于降低摩擦系数和减小磨损体积,使其作为钢/铝摩擦副的润滑剂可以起到更好的减摩抗磨效果。

从磨斑的电镜照片可以看出,芳基取代羧酸离子液体润滑下铝盘的磨斑大小均小于 L-B104 润滑下铝盘的磨斑大小。其中,磨损体积最小的[Pb][N<sub>4444</sub>]润滑下的磨斑最小,磨痕最浅;磨损体积较大的[Ibu][N<sub>4444</sub>]、[Ibu][C<sub>4</sub>mim]和[Ibu][C<sub>8</sub>mim]润滑下的磨斑则较易观察,磨痕较深。通过对芳基取代羧酸离子液体润滑后的铝盘磨斑表面 XPS 元素分析发现,7个磨斑中的 Al、O、N 元素的峰位和化学态形式基本一致(图 13)。Al2p 能谱的结合能峰值为 72.6、74.6

eV, Al 元素主要表现出金属 Al 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的化学态形式。O1s 能谱的结合能峰值为 529~532 eV, O 元素主要以金属氧化物、C—O 和 C=O 的化学态形式存在。N1s 能谱的结合能峰值为 397~402.5 eV, N 元素主要以 C—NH<sub>2</sub>、N 的氧化物、金属氮化物的化学态形式存在。结合 Al、O、N 元素能谱的结合能峰值,可推测,在摩擦过程中,润滑剂与铝摩擦副表面发生了摩擦化学反应,形成了一层含有 Al、O、N 等元素的化学反应膜。因此,芳基取代羧酸离子液体作为钢/铝摩擦副的润滑剂,通过形成的物理吸附膜和化学反应膜的共同作用,在钢/铝摩擦表面可以起到较好的润滑效果,表现出良好的减摩抗磨作用。

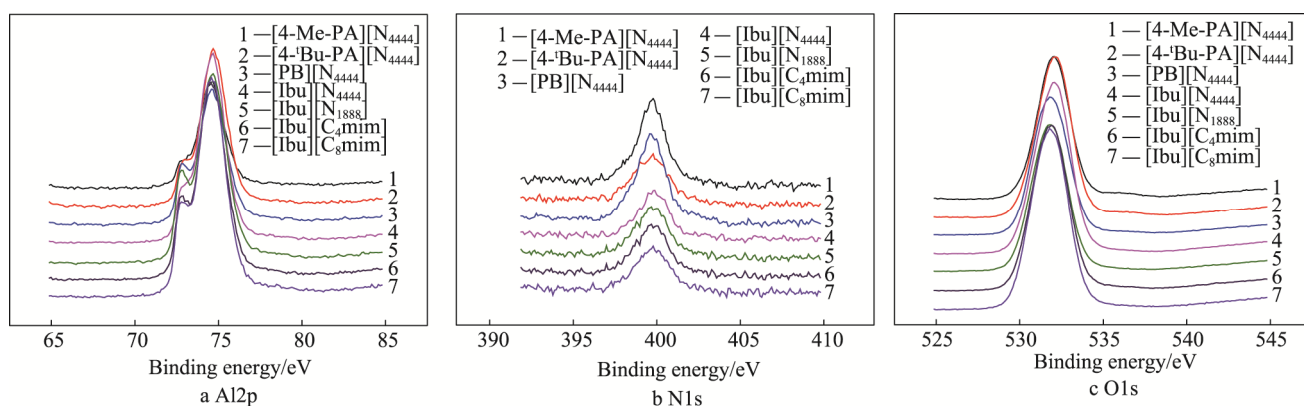


图 13 下试样铝盘在芳基取代羧酸离子液体润滑下的磨痕表面 XPS 能谱图

Fig.13 XPS spectra of grinding cracks on lower sample aluminum disc lubricated by aryl-substituted aromatic acid ILs

由于铝材质的硬度较小,在摩擦过程中会产生较多铝屑,对润滑膜造成影响和破坏,含有咪唑阳离子的离子液体相比于其他五种阳离子为季铵根的离子液体,其形成的润滑膜的支撑作用较弱,减摩抗磨性能也较差。因此,在钢/铝摩擦副上,以芳基取代羧酸离子液体作为润滑剂,拥有季铵盐阳离子结构的离子液体起到了更优异的减摩效果,含有较长季铵盐烷基链和咪唑环烷基链的布洛芬离子液体可以起到更好的抗磨作用。

从以上的研究发现, [Ibu][N<sub>1888</sub>]与合成的其他芳基取代羧酸离子液体润滑剂相比,在钢/钢、钢/铜、钢/铝三种摩擦副上的摩擦系数都最小,且摩擦系数曲线平稳,磨损体积也比较小。这是因为在摩擦过程中会形成起到减摩抗磨作用的物理吸附膜,而离子液体润滑剂的运动黏度大小则会影响这层吸附膜的稳定性。当黏度较小时,离子液体更易于流动和铺展,不利于润滑膜有效长时地吸附在摩擦副表面;当黏度较大时,则会因为离子液体不易于铺展导致膜厚不均匀。因此,适中的运动黏度对离子液体的润滑作用至关重要。在七种芳基取代羧酸离子液体润滑剂中,离子液体[Ibu][N<sub>1888</sub>]的黏度适中,作为润滑剂在摩擦过程中形成的物理吸附膜更稳定,能够更好地起到减摩

抗磨作用,因此在三种摩擦副上均展现出非常优异平稳的摩擦学性能。

### 3 结论

1) 芳基取代羧酸离子液体具有较好的热稳定性和水解稳定性,并且对铜片无腐蚀性,阴阳离子的结构对其水解稳定性和腐蚀性没有明显的影响。这类离子液体的黏温性能和热稳定性受结构的影响较大,阴离子的空间体积越大,相应离子液体的黏度指数就越大;阳离子上的取代烷基链越长,其热分解温度越高,运动黏度和黏度指数越大。

2) 芳基取代羧酸离子液体作为润滑剂,在钢/钢、钢/铜、钢/铝摩擦副上均具有优良的减摩抗磨性能。其良好的润滑性能主要是在摩擦过程中,离子液体在摩擦副表面发生了物理吸附和摩擦化学反应,生成了稳定的物理吸附保护膜和化学反应保护膜,从而起到了良好的减摩抗磨作用。

3) 物理吸附膜的润滑性能还受到黏度的影响,当离子液体的黏度适中、黏度指数较大时(例如[Ibu][N<sub>1888</sub>]),可以形成更稳定的吸附膜,使其减摩抗磨性能更加优异。

## 参考文献:

- [1] WELTON T. Room-temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis[J]. Chemical Reviews, 1999, 99: 2071-2083.
- [2] FAN M J, LIANG Y M, ZHOU F, et al. Dramatically Improved Friction Reduction and Wear Resistance by in Situ Formed Ionic Liquids[J]. RSC Advances, 2012, 2(17): 6824-6830.
- [3] HAGIWARA R, ITO Y. Room Temperature Ionic Liquids of Alkylimidazolium Cations and Fluoroanions[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2000, 105(2): 221-227.
- [4] TORIMOTO T, TSUDA T, OKAZAKI K, et al. New Frontiers in Materials Science Opened by Ionic Liquids[J]. Advanced Materials, 2010, 22(11): 1196-1221.
- [5] GORDON C M. New Developments in Catalysis Using Ionic Liquids[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 222(1): 101-117.
- [6] RAO C J, VENKATESAN K A, NAGARAJAN K, et al. Dissolution of Uranium Oxides and Electrochemical Behavior of U(VI) in Task Specific Ionic Liquid[J]. Radiochimica Acta, 2008, 96(7): 403-409.
- [7] SHAH S N, MUTALIB M I A, PILUS R B M, et al. Extraction of Naphthenic Acid from Highly Acidic Oil Using Hydroxide Based Ionic Liquids[J]. Energy Fuels, 2014, 29(4): 106-111.
- [8] SWATLOSKI R P, SPEAR A K, HOLBREY J D, et al. Dissolution of Ellose with Ionic Liquids[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(18): 4974-4975.
- [9] YE C F, LIU W M, CHEN Y X, et al. Room-temperature Ionic Liquids: A Novel Versatile Lubricant[J]. Chemical Communications, 2001, 21(21): 2244-2245.
- [10] QU J, BLAU P J, DAI S, et al. Ionic Liquids as Novel Lubricants and Additives for Diesel Engine Applications[J]. Tribology Letters, 2009, 35(3): 181-189.
- [11] SPIKES H. The History and Mechanisms of ZDDP[J]. Tribology Letters, 2004, 17(3): 469-489.
- [12] SHAH F U, GLAVATSKI H S, MACFARLANE D R, et al. Novel Halogen-free Chelated Orthoborate Phosphonium Ionic Liquids: Synthesis and Tribophysical Properties[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(28): 12865-12873.
- [13] TOTOLIN V, MINAMI I, GABLER C, et al. Halogen-free Borate Ionic Liquids as Novel Lubricants for Tribological Applications[J]. Tribology International, 2013, 67(4): 191-198.
- [14] KONDO Y, KOYAMA T, TSUBOI R, et al. Tribological Performance of Halogen-free Ionic Liquids as Lubricants of Hard Coatings and Ceramics[J]. Tribology Letters, 2013, 51(2): 243-249.
- [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] 郭灵燕, 姜栋, 王海忠, 等. 磷酸酯类双离子液体的合成及摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2010, 30(1): 15-18.
- GUO Ling-yan, JIANG Dong, WANG Hai-zhong, et al. Tribological Behavior of the Ionic Liquid of 1,1'-(hexane-1,6-diyl) bis (3-ethyl-1H-imidazolium-1-yl) Diphosphate as a Lubricant[J]. Tribology, 2010, 30(1): 15-18.
- [17] 姜栋, 胡丽天, 冯大鹏. 磷酸酯离子液体对钢/铝摩擦副的摩擦性能研究[J]. 摩擦学学报, 2011, 31(6): 599-603.
- JIANG D, HU L T, FENG D P. The Tribological Properties of Phosphate Ionic Liquid as Lubricant for Steel/Al Tribo-coupl[J]. Tribology, 2011, 31(6): 599-603.
- [18] JIN C M, YE C F, PHILLIPS B S, et al. Polyethylene Glycol Functionalized Dicationic Ionic Liquids with Alkyl or Polyfluoroalkyl Substituents as High Temperature Lubricants[J]. Journal of Materials Chemistry, 2006, 16(16): 1529-1535.
- [19] FAN M J, SONG Z H, LIANG Y M, et al. In Situ Formed Ionic Liquids in Synthetic Esters for Significantly Improved Lubrication[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(12): 6683-6689.
- [20] 朱立业, 陈立功, 陈国需, 等. 酯基功能化离子液体作为钢/钢摩擦副润滑剂的摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2012, 32(2): 189-194.
- ZHU L Y, CHEN L G, CHEN G X, et al. Tribological Properties of Ionic Liquid as Additives in Polyethylene Glycol[J]. Tribology, 2012, 32(2): 189-194.
- [21] 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.
- [22] 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 Alkylimidazoliumtetrafluoroborate as an Additive[J]. Tribology, 2001, 21(6): 482-484.
- [23] BARNHILL W C, QU J, LUO H, et al. Phosphonium-Organophosphate Ionic Liquids as Lubricant Additives: Effects of Cation Structure on Physicochemical and Tribological Characteristics[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(24): 22585-22593.
- [24] MORRISSEY S, PEGOT B, COLEMAN D, et al. Biodegradable, Non-bactericidal Oxygen-Functionalised Imidazolium Esters: A Step Towards 'Greener' Ionic Liquids[J]. Green Chemistry, 2009, 11(4): 475-483.
- [25] MINAMI I, INADA T, OKADA Y. Tribological Properties of Halogen-free Ionic Liquids[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J[J]. Journal of Engineering Tribology, 2012, 226(11): 891-902.
- [26] 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): 38.
- [27] TOUME-PRTRILH C, DEVOISSELLE J M, VIOUX A, et al. Surfactant Properties of Ionic Liquids Containing Short Alkyl Chain Imidazolium Cations and Ibuprofenate Anions[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(34): 15523-15529.
- [28] WASSERSCHIED P, HAL R, BOSMANN A. 1-n-Butyl-3-Methylimidazolium ([bmim]) Octylsulfate— An Even ‘Greener’ Ionic Liquid[J]. Green Chemistry, 2002, 4(4): 400-404.
- [29] 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): 11.
- [30] ZHANG S, MA L, DONG R, et al. Study on the Synthesis and Tribological Properties of Anti-corrosion Benzotriazole Ionic Liquid[J]. RSC Advances, 2017, 7(18): 11030-11040.
- [31] 宋增红, 梁永民, 凡明锦, 等. 锂离子液体作为聚乙二醇添加剂的摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2013, 33(3): 282-288.
- SONG Z H, LIANG Y M, FAN M J, et al. Tribological Performance of Lithium Ionic Liquids as Lubricant Additives in Poly(Ethylene Glycol)[J]. Tribology, 2013, 33(3): 282-288.
- [32] 韩云燕, 乔旦, 张霖, 等. 磷酸酯类离子液体作为钢/铜锡合金润滑剂的摩擦学性能及其机理研究[J]. 摩擦学学报, 2015, 35(2): 160-166.
- HAN Y Y, QIAO D, ZHANG L, et al. Tribological Performance and Mechanism of Phosphonate Ionic Liquids as Lubricants for Steel/Tin Bronze Contact[J]. Tribology, 2015, 35(2): 160-166.