

胆碱氨基酸离子液体水润滑添加剂的 原位制备及性能研究

凡明锦, 鲁昱, 马琳, 韩云燕, 靳亚英, 李文倩

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

摘要: **目的** 研究原位制备胆碱氨基酸离子液体水润滑添加剂的摩擦学性能、物理化学性能及其毒性。**方法** 以氨基酸和胆碱为原料, 在去离子水中原位制备 7 种氨基酸离子液体水润滑添加剂 ([Ch][AA] ILs)。以去离子水为对照样, 对其摩擦学性能、物理化学性质进行系统研究。以传统离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 (L-B104) 为对照样, 绿藻和海虾作为实验对象, 对其水生生物毒性进行评价。**结果** 添加不同种胆碱氨基酸离子液体添加剂后, 水溶液的运动黏度明显增加, 并且呈现出递增的趋势。浸泡在含 400 mmol/L 胆碱氨基酸离子液体的水基润滑剂中时, 铸铁棒条的腐蚀极为轻微。作为润滑剂使用时, 测试原位制备的胆碱氨基酸离子液体水基润滑剂的浓度为 400 mmol/L 时的减摩抗磨性能, 其摩擦系数都比水小。毒性试验显示, [Ch][AA] ILs 的半抑制浓度 (EC50) 和半致死浓度 (LC50) 值远远大于 L-B104。**结论** 与去离子水相比, 以胆碱氨基酸离子液作为水润滑添加剂, 在钢/钢摩擦副上表现出优异的润滑性能。其中, 含有芳杂环的[Ch][Trp]具有最优的减摩抗磨性能, 其摩擦学系数和磨损体积最小。这可能归因于芳杂环的引入使得含有该离子液体添加剂的水溶液黏度显著增大, 在摩擦过程中能够形成更牢固的润滑保护膜, 从而使该氨基酸胆碱离子液体具备优越的减摩抗磨性能。在毒性试验中发现, 氨基酸胆碱离子液体水润滑剂的毒性远小于传统离子液体 (L-B104), 对试验生物体基本无毒害作用。

关键词: 氨基酸; 离子液; 水润滑; 添加剂; 摩擦学性能; 生物毒性

中图分类号: TH117.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)06-0194-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.06.023

In-situ Preparation and Properties of Choline Amino Acids Ionic Liquids Water Lubrication Additives

FAN Ming-jin, LU Yu, MA Lin, HAN Yun-yan, JIN Ya-ying, LI Wen-qian

(a.School of Chemistry and Chemical Engineering, b.Key Laboratory of Phytochemistry,
Baoji University of Arts and Sciences, Baoji 721013, China)

ABSTRACT: The work aims to study the tribological properties, physicochemical properties and toxicity of in situ preparation

收稿日期: 2019-06-10; 修订日期: 2019-09-11

Received: 2019-06-10; Revised: 2019-09-11

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51675006); 固体润滑国家重点实验室开放课题项目 (LSL-1812)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51675006); The Open Project of State Key Laboratory of Solid Lubrication (LSL-1812)

作者简介: 凡明锦 (1979—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为新型高性能润滑材料的研究与开发。邮箱: mingjinfan@163.com

Biography: FAN Ming-jin (1979—), Female, Doctor, Professor, Research focus: novel high performance lubricating materials. E-mail: mingjinfan@163.com

引文格式: 凡明锦, 鲁昱, 马琳, 等. 胆碱氨基酸离子液体水润滑添加剂的原位制备及性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(6): 194-201.

FAN Ming-jin, LU Yu, MA Lin, et al. In-situ preparation and properties of choline amino acids ionic liquids water lubrication additives[J]. Surface technology, 2020, 49(6): 194-201.

of choline amino acid ionic liquid water lubricated additives. Seven kinds of amino acid ionic liquid lubricating additives ([Ch][AA] ILs) were prepared in situ from amino acid and choline in deionized water. Firstly, its tribological properties and physicochemical properties were systematically studied with deionized water as a reference sample. Then, the traditional ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (L-B104) was used as control sample, and green algae and sea shrimp were used as experimental objects to evaluate the aquatic toxicity of the additives. The kinematic viscosity of aqueous solution increased significantly and showed an increasing trend after adding different kinds of choline amino acid ionic liquid additives. The corrosion of iron bars immersed in aqueous solution containing 400 mmol/L amino acid choline ionic liquid was very slight. When used as lubricant, water-based lubricants with ionic liquid concentration of 400 mmol/L were selected to test the antifriction and antiwear properties of amino acid ionic liquids prepared in situ, and their friction coefficients were smaller than those of water. Toxicity tests showed that the values of EC50 and LC50 of [Ch][AA] ILs were much higher than those of L-B104. Compared with deionized water, choline amino acid ionic liquid as water lubricating additive exhibits excellent lubrication performance on steel/steel friction pairs. Among them, [Ch][Trp] containing aromatic heterocycles has the best antifriction and antiwear properties, and its tribological coefficient and wear volume are the smallest. This may be attributed to the significant increase in the viscosity of aqueous solution containing the ionic liquid additive due to the introduction of aromatic heterocycles. A strong physical adsorption protective film is formed during the friction process, which makes the amino acid choline ionic liquid possess superior wear resistance. In the toxicity test, the toxicity of amino acid choline ionic liquid lubricant is much less than that of traditional ionic liquid (L-B104). It has no toxic effect on the experimental organisms.

KEY WORDS: amino acids; ionic liquids; water lubricants; additive; tribological properties; biotoxicity

机械运动部件之间的摩擦和磨损是造成机械设备中能量损失和部件失效的重要原因,使用润滑剂可以大幅度减少摩擦和磨损,从而达到节约能源和节省材料的目的^[1]。人类早期使用的润滑剂主要是动植物油脂。直到 20 世纪初期,石油工业的诞生使矿物润滑剂的使用日益广泛。工业的飞速发展,造成了矿物润滑剂的需求量和消费量逐年上升。以矿物油为基础油的润滑油,因生物降解性差和生态毒性高,容易对环境造成危害^[2]。随着人类环保意识的不断增强,发展无毒、可生物降解的绿色润滑剂已成为润滑剂研究领域的一种发展趋势。

离子液体(Ionic liquids, ILs)是指在室温或接近室温条件下,完全由阴阳离子构成的液态盐,又称“低温熔融盐”^[3-4]。离子液体因具有液态温区宽、溶解性强、蒸汽压低、稳定性好、可循环使用等优点,而被广泛应用于合成、催化、分离、材料等领域^[5-6],被认为是“新一代绿色溶剂”^[7-9]。1914 年, Walden 等报道了第一个离子液体硝酸乙基胺([EtNH₃]⁺NO₃⁻),该离子液体在空气中很不稳定,极易发生爆炸,因此并没有引起科学家过多的关注。直到 1992 年, Wilkes 等^[10]成功合成了抗水性好的离子液体([Emim]⁺BF₄⁻),使得离子液体的研究引起科学家的广泛关注。2001 年,刘维民课题组^[11]第一次在国际上报道了离子液体是一类具有良好摩擦学性能的润滑剂。自此,离子液体在润滑剂研究领域的应用研究得到了人们的极大关注^[12-19]。随着对离子液研究的深入,人们逐渐认识

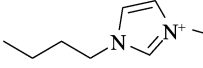

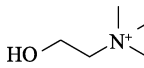
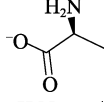
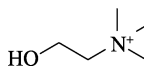
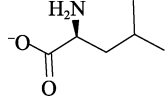
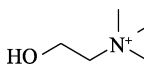
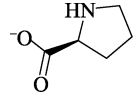
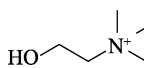
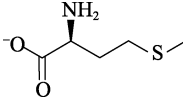
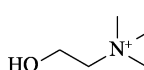
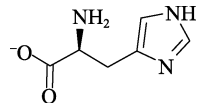
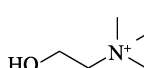
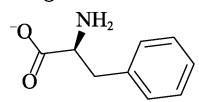
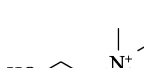
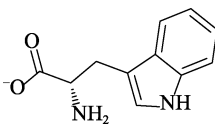
到传统离子液体由于具有腐蚀性强、毒性高的缺陷,它们的大规模使用可能会对环境造成严重污染,给生物体带来极大危害^[20-27]。采用低(无)毒性、环境相容性高和低(无)腐蚀性、性质稳定、易回收的离子液体将成为一种趋势^[28]。

综上所述,可以发现离子液具有较多优异的特性,但是其可以通过废水的排放对水环境和土壤环境造成污染,并且在毒性方面的研究还处于初级阶段。本文以氨基酸为阴离子原料,胆碱为阳离子原料,在水中原位制备了 7 种胆碱氨基酸离子液体水润滑添加剂([Ch][AA] ILs),研究了其摩擦学性能、物理化学性质以及对水生生物的毒性。

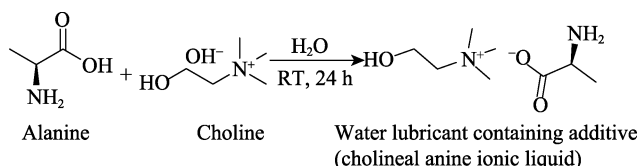
1 材料及制备

胆碱(C₅H₁₅NO₂, J&K, 49%)、丙氨酸(C₃H₇NO₂, J&K, 99%)、亮氨酸(C₆H₁₃NO₂, Aladdin, 99%)、甲硫氨酸(C₅H₁₁NO₂S, Aladdin, 99%)、组氨酸(C₆H₉N₃O₂, J&K, 99%)、脯氨酸(C₅H₉NO₂, J&K, 99%)、苯丙氨酸(C₉H₁₁NO₂, J&K, 99%)、色氨酸(C₁₁H₁₂N₂O₂, J&K, 99%)、碳酸氢钠(NaHCO₃)由天津市致远化学试剂有限公司提供,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,所合成的润滑剂结构见表 1。海虾由美国先进科技公司 A.H.T 提供,绿藻由中国科学院水生生物研究所提供。

表 1 所合成的润滑剂结构
Tab.1 Chemical structure of synthetic lubricant

Lubricant (abbreviation)	Chemical structure	
	Cation	Anion
1-butyl-3-methylimidazole tetrafluoroborate (L-B104)		
Choline alanine ([Ch][Ala])		
Choline leucine ([Ch][Leu])		
Choline proline ([Ch][Pro])		
Choline methionine ([Ch][Met])		
Choline histidine ([Ch][His])		
Choline phenylalanine ([Ch][Phe])		
Choline tryptophan ([Ch][Trp])		

含有[Ch][AA]离子液体添加剂的水基润滑剂的制备:



含有胆碱丙氨酸离子液体添加剂的水基润滑剂的制备: 称取丙氨酸 1.8002 g (20 mmol) 和胆碱 4.9461 g (20 mmol) 置入 100 mL 的圆底烧瓶中, 加入一定量的去离子水 (50 mL), 在室温下搅拌反应 24 h。待反应结束后, 得到 400 mmol/L 的含有胆碱丙氨酸离子液体添加剂的水基润滑剂。其他水基润滑剂的制备方法与此相同。

2 [Ch][AA]的物理化学性质及其毒性表征

2.1 摩擦磨损试验

采用 SRV-V 微振动摩擦磨损试验机 and BRUKER-NPFLEX3D 表面轮廓仪, 对含有胆碱丙氨酸离子液

体添加剂的水基润滑剂的摩擦磨损性能进行了评价。SRV-V 微振动摩擦磨损试验机以球-盘点接触的方式进行试验, 试验条件: 振幅为 1 mm, 频率为 25 Hz, 载荷为 100 N, 测试时间为 30 min, 测试温度为 25 °C, 相对湿度为 45%~50%。试验用上试球为 $\phi 10$ mm 的 AISI 52100 钢球, 硬度为 59~61HRC。下试盘为 AISI 52100 钢盘, 直径为 24 mm, 厚度为 7.9 mm, 硬度为 59~61HRC。将上试球和下试样固定好后, 在球-盘接触点之间滴加润滑剂, 进行摩擦磨损性能测试。

2.2 室温下的黏度

采用 SYP1003-III 石油产品运动黏度仪测试了含有胆碱丙氨酸离子液体添加剂的水基润滑剂的黏度。实验前, 将黏度仪设置在 25 °C 条件下, 待温度恒定, 将装有约 5 mL 样品的黏度管垂直悬挂于恒温体系中, 再次待温度恒定后开始测试。测试过程中, 用洗耳球吸取黏度管中的样品, 当离子液体液面达到黏度管上球中部时, 停止吸取。此时黏度管中的液面会自然下降, 当凹液面下降并且与上刻度线一致时开始计时, 与下刻度线一致时停止计时, 重复测试 3 次。利用所记录的时间和黏度管上对应的黏度系数, 计算在 25 °C 下的样品黏度数值。

2.3 腐蚀试验

依据 GB/T 6144—2010 对含有胆碱丙氨酸离子液体添加剂的水基润滑剂的腐蚀性进行了测定。试验过程中，将样品分别倾倒入装有铸铁条的玻璃瓶（100 mL）中，加入大约 20 mL 样品，将钢块浸没。然后将玻璃瓶放置在 55 ℃ 的恒温鼓风干燥箱中 24 h。试验结束后，取出铸铁条，用丙酮清洗，并自然风干，采用 FEI Quanta 250 扫描电子显微镜对其表面进行扫描分析。

2.4 对海虾的毒性

称取 10 克海盐溶于 1000 mL 的去离子水中，并用碳酸氢钠将其 pH 值调至 7.0~8.0 之间。将配制好的人工海水分成两部分：一部分（A）用来培养海虾；另一部分（B）用来配制不同浓度梯度的离子液体溶液。在海虾的培养过程中，取适量虾卵放入人工海水中，插入鱼泵，气流量控制在使虾卵上下浮动即可，在 28 ℃ 下孵化 48 h 即可用于毒性测试。实验中，将包含有 15~20 只海虾的 100 μL 人工海水 A 加入 96 孔板中，再向该孔中加入 100 μL 配好的离子液体溶液，放置 24 h。以海盐水和含有 L-B104 添加剂的水溶液为对照样（每个浓度进行 3 组平行对照），在显微镜下观察并记录含有不同浓度胆碱丙氨酸离子液体添加剂的水溶液中海虾的死亡数目，计算出其半致死浓度（LC50），用以评价该离子液体的毒性。

2.5 对绿藻的毒性

用培养基将试验样品分别配制成不同浓度梯度的溶液于试管中，再加入等体积的处于对数生长期的藻液，混合均匀后，测定其绿藻在波长为 650 nm 时的吸光度值（OD₆₅₀）。绿藻的数目与 OD₆₅₀ 值具有一定的关系，可以反映绿藻的生长情况，所以确定 OD₆₅₀ 值也就确定了绿藻数目。将胆碱氨基酸离子液体根据具体情况配制成不同浓度梯度的溶液于试管中，再向试管中加入等体积处于对数期的藻液。每隔 24 h，用酶标仪测定不同藻液的 OD₆₅₀ 值，持续 96 h 后，实验结束。根据离子液体对绿藻生长情况的影响，筛选合适的浓度梯度，进一步进行实验。在实验中，同样测出所配浓度梯度溶液在 0、24、48、72、96 h 的 OD₆₅₀ 值，并进行比较，观察其对绿藻生长情况的影响，直到筛选出最终浓度。根据最终浓度所对应的 OD₆₅₀ 值，计算出相应的半抑制浓度（EC₅₀），以评价离子液体对绿藻的毒性大小。

3 结果与讨论

3.1 物理化学性质

3.1.1 室温下的黏度

黏度是评价润滑剂性能的重要参数之一，黏度适

中的润滑剂在使用过程中可以起到更好的润滑效果。含有胆碱氨基酸离子液体润滑添加剂的水溶液在 25 ℃ 时的运动黏度见表 2。可以看出，添加不同种胆碱氨基酸离子液体添加剂后，水溶液的运动黏度明显增加，其黏度顺序为：[Ch][Ala]c[Ch][Pro] < [Ch][Met] < [Ch][His] < [Ch][Phe] < [Ch][Leu] < [Ch][Trp]。由此可以看出，在所合成的离子液体中，苯环和芳杂环的引入使得水溶液的运动黏度增加较为明显，因而也有利于在摩擦副表面形成更稳定的物理吸附保护膜，可使含有该氨基酸胆碱离子液体添加剂的水溶液具备更优异的减摩抗磨性能。

表 2 不同胆碱氨基酸离子液和去离子水的黏度
Tab.2 Viscosities of different amino acid choline ionic liquids and deionized water

Lubricant	Kinematic viscosity (25 ℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	Standard error
H ₂ O	1.027	0.019
[Ch][Ala] 400 mmol/L	1.203	0.014
[Ch][Leu] 400 mmol/L	1.304	0.014
[Ch][Pro] 400 mmol/L	1.240	0.006
[Ch][Met] 400 mmol/L	1.244	0.007
[Ch][His] 400 mmol/L	1.277	0.008
[Ch][Phe] 400 mmol/L	1.299	0.001
[Ch][Trp] 400 mmol/L	1.325	0.011

3.1.2 腐蚀试验

采用 GB/T 6144—2010 方法研究了 7 种氨基酸离子液体水润滑添加剂（[Ch][AA]ILs）的耐腐蚀性能。浸入水及含 400 mmol/L 氨基酸离子液体添加剂水溶液中的铸铁棒的表面照片如图 1a 所示，相应表面的扫描电镜图像（放大 1500 倍）如图 1b 所示。根据 GB/T 6144—2010，铸铁条的腐蚀程度可分为 A—D 四个等级：不生锈，光泽好如新（A）；没有生锈，只是光损耗（B）；轻微腐蚀、失光（C）；腐蚀或严重失光（D）。从图 1a 可以看出，浸没在 400 mmol/L 的 7 种氨基酸离子液体水溶液中的铸铁棒均未发现腐蚀现象，而浸泡在纯水水中的铸铁条表面腐蚀严重，表明该类离子液体可显著降低水的腐蚀性。其中，浸没在含 S 元素和咪唑环离子液体水溶液中的铸铁条，表面有较轻微的腐蚀斑点，表明 S 元素和咪唑环的引入降低了该类离子液体添加剂的抗腐蚀性。

3.2 摩擦学性能

对照样去离子水和含不同浓度胆碱亮氨酸离子液体的水基润滑剂在钢/钢摩擦副上的摩擦系数随时间的变化曲线如图 2a 所示，下试样钢块的磨损体积如图 2b 所示。可以看出，在去离子水中添加一定浓度的胆碱亮氨酸离子液体后，其减摩抗磨性能得到显著改善。添加浓度达到 400 mmol/L 时的摩擦系数最

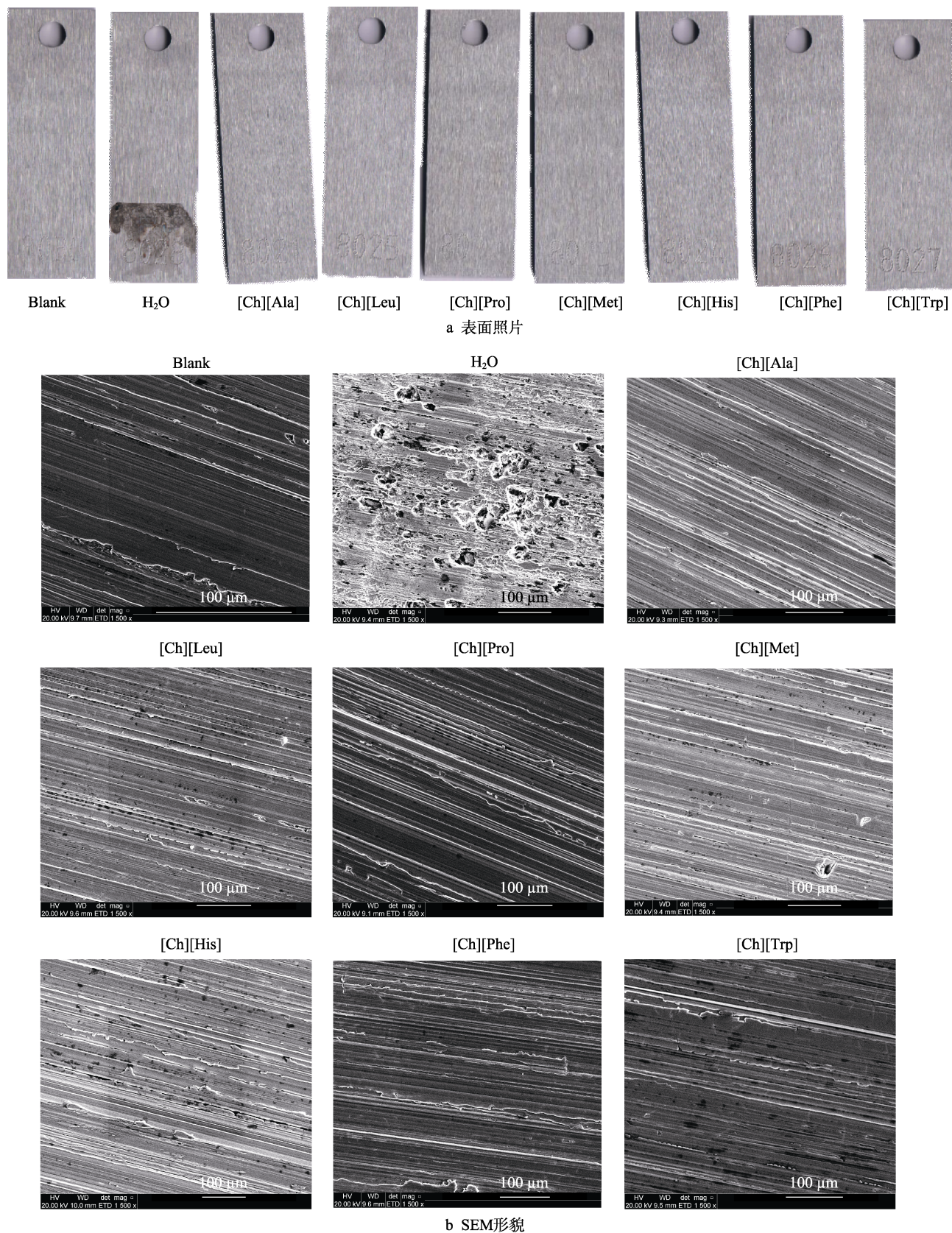


图1 浸泡在对照样水和含 400 mmol/L 氨基酸胆碱离子液体水溶液中的铸铁条照片及 SEM 形貌

Fig.1 Photographs and scanning electron microscopy of cast iron bars immersed in control water and aqueous solution containing 400 mmol/L amino acid choline ionic liquids: a) surface photo; b) SEM morphology

小、最稳定,继续增加浓度,摩擦系数变化不大。因此,从性能和使用成本角度考虑,在接下来的实验中,

选择离子液体添加浓度为 400 mmol/L 的水基润滑剂测试原位制备的氨基酸离子液体的减摩抗磨性能。

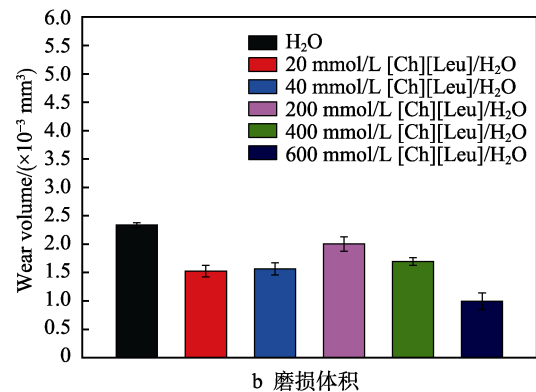
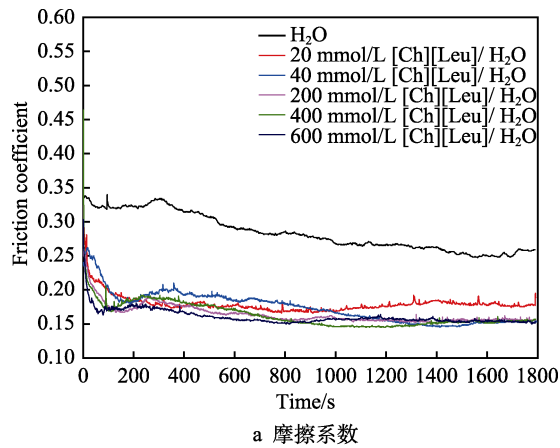


图 2 不同浓度水基润滑剂在钢/钢摩擦副上的摩擦系数及其下钢块的磨损体积
Fig.2 Friction coefficient of water-based lubricants with different concentrations on steel/steel friction pairs and the wear volume of steel blocks under them

对照样去离子水和含有不同胆碱氨基酸离子液体的水基润滑剂在钢/钢摩擦副上的摩擦系数随时间的变化曲线如图 3a 所示。可以看出，含有胆碱氨基酸离子液体添加剂的水溶液润滑的摩擦系数均小于去离子水润滑。通过计算得出，7 种胆碱氨基酸离子液的平均摩擦系数为：[Ch][Ala](0.19)≈[Ch][Pro](0.19)>[Ch][Met](0.18)>[Ch][His](0.17)>[Ch][Leu](0.16)>[Ch][Phe](0.15)>[Ch][Trp](0.14)。下试样钢块的磨损体积如图 3b 所示，可以看出，所制备的胆碱氨基酸离子液体添加剂中除[Ch][Ala]外，其他的对水基润滑剂的抗磨性能均有不同程度的提高。其中，对含有芳环和芳杂环的胆碱氨基酸离子液体水基润滑剂的抗磨性能的提高程度较为明显。在所合成的离子液体中，含有芳杂环的[Ch][Trp]水基润滑剂具有较为优异的减摩抗磨性能，其摩擦学系数和磨损体积最小，这一结果也与黏度数据分析结果基本一致。

3.3 毒性结果讨论

测定离子液体添加剂对水生生物的生态毒性对于判断其环境友好性非常重要^[29-36]。海虾^[37]被世界经济合作与发展组织（OECD）认为是检测化学品毒性影响的生物指标，藻类对多种污染物非常敏感，已被

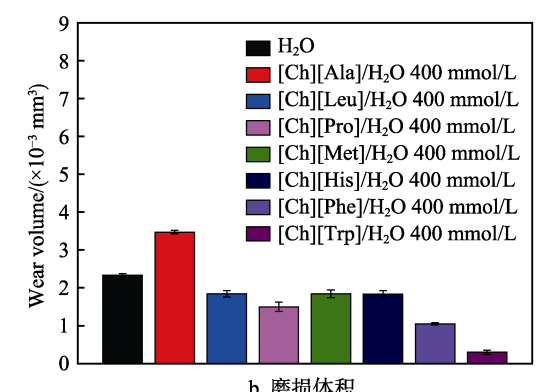
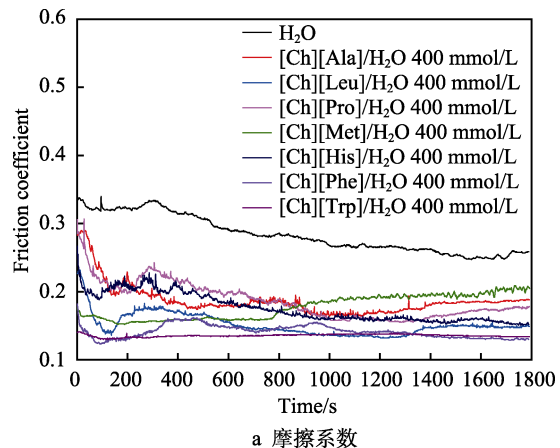


图 3 不同的水润滑剂在钢/钢摩擦副上的摩擦系数及其下钢块的磨损体积
Fig.3 Friction coefficient of different water lubricants on steel/steel friction pair and wear volume of steel block

推荐用于监管测试。本文采用上述两种水生生物对 [Ch][AA] 的毒性进行了评价，毒性测试结果见表 3。
表 3 数据表明，无论是以绿藻还是以海虾为研究

表 3 [Ch][AA]和 L-B104 对两种水生生物的 LC50 值和 EC50

Tab.3 LC50 and EC50 of [Ch][AA] and L-B104 for two aquatic organisms

Lubricant	Green algae		Brine shrimp	
	EC50/(mg·L ⁻¹)	HR	LC50/(mg·L ⁻¹)	HR
L-B104	49.26	+++	90.56	+++
[Ch][Ala]	9977.44	+	18807.78	+
[Ch][Leu]	10007.62	+	22182.93	+
[Ch][Pro]	5061.98	+	9297.16	+
[Ch][Met]	13547.36	+	17991.61	+
[Ch][His]	7016.95	+	21325.79	+
[Ch][Phe]	15505.33	+	11202.98	+
[Ch][Trp]	8023.05	+	8852.16	+

Note: Hazard ranking (HR) was used to evaluate the toxicity of the ILs: 0.1~1 mg/L, highly toxic (+++++); 1~10 mg/L, moderately toxic (++++); 10~100 mg/L, slightly toxic (+++); 100~1000 mg/L, practically harmless (++) ; greater than 1000 mg/L, relatively harmless (+).

对象,实验测得[Ch][AA] ILs 的半抑制浓度 (EC50) 和半致死浓度 (LC50) 值远远大于 L-B104, 前者的 EC50 值要比后者大 2 个数量级,该结果表明[Ch][AA] ILs 对绿藻和海虾的毒性显著小于 L-B104。对比 [Ch][Leu]和[Ch][Pro]的 EC50、LC50 数据可以看出:侧链基团中碳原子数相近时,含有环烷烃的氨基酸离子液体比含直链烷烃离子液体的 EC50 和 LC50 值明显减小,说明含有环烷烃的氨基酸离子液体对绿藻和海虾的毒性远大于含直链烷烃的离子液体。对比 [Ch][Phe]和[Ch][Trp]的 EC50、LC50 数据可知,吡咯氮杂环的引入使得氨基酸离子液体对绿藻和海虾的毒性显著增大。此外,表 3 中的数据还表明,对于不同的实验对象(绿藻或海虾),离子液体结构对其毒性的影响是不同的。对比 [Ch][His]和[Ch][Phe]的 EC50、LC50 数据可知,苯环的引入使得氨基酸离子液体对绿藻的毒性显著减小,对海虾的毒性却显著增大。总的来说,本实验中所合成的氨基酸胆碱离子液体水润滑剂的毒性远小于传统离子液体(L-B104),对试验生物体基本无毒害作用^[38]。

4 结论

通过原位合成的方法成功制备了含不同胆碱氨基酸离子液体添加剂的水基润滑剂,并测试了它们的物理化学性能和摩擦学性能,得出以下结论:

1) 所合成的胆碱氨基酸离子液在水溶液中的浓度为 400 mmol/L 时,在钢/钢摩擦副上具有良好的减摩抗磨性能。

2) 在所合成的离子液体中,含有芳杂环的 [Ch][Trp]具有最优异的减摩抗磨性能,其摩擦系数和下试样钢块磨损体积最小。这可能归因于芳杂环的引入使得含有该离子液体添加剂水溶液的黏度显著增大,在摩擦过程中能够形成更牢固的润滑保护膜,从而使该氨基酸胆碱离子液体具备优越的抗磨性能。

3) 胆碱氨基酸离子液体润滑剂的摩擦学性能和室温黏度都随着阴离子结构中烷基链长的增加而变得更优异。

4) 胆碱氨基酸离子液体添加剂的毒性远小于传统离子液体添加剂 L-B104 的毒性。

综上所述,所合成的胆碱氨基酸离子液体添加剂拥有水溶性好、无污染、无毒等优异性能,在摩擦学领域具有很大的发展空间和应用前景。本文对今后筛选和制备性能优异的绿色环保型水润滑添加剂有一定的理论指导意义和实践借鉴价值。

参考文献:

[1] 翁立军,刘维民,孙嘉奕,等. 空间摩擦学的机遇和挑战[J]. 摩擦学学报, 2005, 25(1): 92-95.

- WENG Li-jun, LIU Wei-min, SUN Jia-yi, et al. Opportunities and challenges to space tribology[J]. Tribology, 2005, 25(1): 92-95.
- [2] 王大璞,乌学东,张信刚,等. 绿色润滑油的发展概况[J]. 摩擦学学报, 1999, 19(2): 181-186.
- WANG Da-pu, WU Xue-dong, ZHANG Xin-gang, et al. Developing status of green lubricating oils[J]. Tribology, 1999, 19(2): 181-186.
- [3] HALLETT J P, WELTON T. Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis. 2[J]. Cheminform, 2011, 111(5): 2071-2084.
- [4] FAN M J, LIANG Y M, ZHOU F, et al. Dramatically improved friction reduction and wear resistance by insitu formed ionic liquids[J]. RSC advances, 2012, 17(2): 6824-6830.
- [5] 杨正文,蒋丽红,王亚明. 离子液体的合成及其应用研究进展[J]. 化工科技, 2015, 23(4): 64-67.
- YANG Zheng-wen, JIANG Li-hong, WANG Ya-ming. Progress in synthesis and application of ionic liquids[J]. Science & technology in chemical industry, 2015, 23(4): 64-67.
- [6] 李萌,刘宇,王强,等. 离子液体合成研究进展[J]. 化工时刊, 2011, 25(5): 44-49.
- LI Meng, LIU Yu, WANG Qiang, et al. Progress in synthesis of ionic liquids[J]. Chemical industry times, 2011, 25(5): 44-49.
- [7] COULING D J, BERNOT R J, DOCHERTY K M, et al. Assessing the factors responsible for ionic liquid toxicity to aquatic organisms via quantitative structure-property relationship modeling[J]. Green chemistry, 2006, 8(1): 82-90.
- [8] FATEMI M H, IZADIYAN P. Cytotoxicity estimation of ionic liquids based on their effective structural features[J]. Chemosphere, 2011, 84(5): 553-563.
- [9] ELHARBAWI M. Development of a novel mathematical model using a group contribution method for prediction of ionic liquid toxicities[J]. Chemosphere, 2011, 85(6): 990-994.
- [10] MASATO T, KENTO H, TAKERU I. Synthesis of organic-inorganic polymer hybrids from acrylate polymer having a triphenylimidazole moiety via π - π interactions[J]. Polymer bulletin, 2015, 72(3): 645-651.
- [11] YE C, LIU W, CHEN Y, et al. Room-temperature ionic liquids: A novel versatile lubricant[J]. Chemical communications, 2001, 21(21): 2244.
- [12] QU J, BLAU P J, SHENG D, et al. Ionic liquids as novel lubricants and additives for diesel engine applications[J]. Tribology letters, 2009, 35(3): 181-189.
- [13] SPIKES H. The history and mechanisms of ZDDP[J]. Tribology letters, 2004, 17(3): 469-489.
- [14] SHAH F. Halogen-free chelated orthoborate ionic liquids and organic ionic plastic crystals[J]. Journal of materials chemistry, 2012, 22(14): 6928-6938.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] SONG Z, LIANG Y, FAN M, et al. Ionic liquids from amino acids: fully green fluid lubricants for various surface contacts[J]. *RSC advances*, 2014, 37(4): 19396-19402.
- [18] 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) diphosphonate as a lubricant[J]. *Tribology*, 2010, 30(1): 15-18.
- [19] JIANG D, LI-TIAN H U, FENG D P. The tribological properties of phosphate ionic liquid as lubricant for steel/Al tribo-couple[J]. *Tribology*, 2011, 31(6): 599-603.
- [20] TRAN C D, DURİ S, DELNERI A, et al. Transient thermal response in ultrasonic additive manufacturing of aluminum 3003[J]. *Rapid prototyping journal*, 2011, 17(5): 369-379.
- [21] PRETTI C, CHIAPPE C, BALDETTI I, et al. Acute toxicity of ionic liquids for three freshwater organisms: *Pseudokirchneriella subcapitata*, *daphnia magna* and *danio rerio*[J]. *Ecotoxicology & environmental safety*, 2009, 72(4): 1170-1176.
- [22] BERNOT R J, BRUESEKE M A, EVANSWHITE M A, et al. Acute and chronic toxicity of imidazolium-based ionic liquids on *daphnia magna*[J]. *Environmental toxicology & chemistry*, 2010, 24(1): 87-92.
- [23] KULACKI K J, LAMBERTI G A. ChemInform abstract: Toxicity of imidazolium ionic liquids to freshwater algae [J]. *Cheminform*, 2008, 10(1): 104-110.
- [24] CHO C W, JEON Y C, PHAM T P T, et al. The ecotoxicity of ionic liquids and traditional organic solvents on microalga *selenastrum cap-ricornutum*[J]. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2008, 71(1): 166-171.
- [25] ANDREW S W, VYVYAN T C. On the freshwater ecotoxicity and biodegradation properties of some common ionic liquids[J]. *Organic process research & development*, 2006, 10(10): 794-798.
- [26] PHAM T P, CHO C W, MIN J, et al. Alkyl-chain length effects of imidazolium and pyridinium ionic liquids on photosynthetic response of *pseudokirchneriella subcapitata*[J]. *Journal of bioscience & bioengineering*, 2008, 105(4): 425-428.
- [27] 柯明, 周爱国, 宋昭峥, 等. 离子液体的毒性[J]. *化学进展*, 2007, 19(5): 671-679.
- KE Ming, ZHOU Ai-guo, SONG Zhao-zheng, et al. Toxicity of ionic liquids[J]. *Progress in chemistry*, 2007, 19(5): 671-679.
- [28] GATHERGOOD N, SCAMMELLS P J, GARCIA M T. Biodegradable ionic liquids[J]. *Green chemistry*, 2006, 8(2): 156-160.
- [29] HOU X D, LIU Q P, SMITH T J, et al. Evaluation of toxicity and biodegradability of cholinium amino acids ionic liquids[J]. *PLOS one*, 2013, 8(3): e59145.
- [30] GOUVEIA W, JORGE T F, MARTINS S, et al. Toxicity of ionic liquids prepared from biomaterials[J]. *Chemosphere*, 2014, 104(3): 51-56.
- [31] VENTURA S P, SILVA F A, GONÇALVES A M, et al. Ecotoxicity analysis of cholinium-based ionic liquids to *Vibrio fischeri* marine bacteria[J]. *Ecotoxicology & environmental safety*, 2014, 102(1): 48-54.
- [32] FA E S, SIOPA F, FIGUEIREDO B F, et al. Sustainable design for environment-friendly mono and dicationic cholinium-based ionic liquids[J]. *Ecotoxicology & environmental safety*, 2014, 108: 302-310.
- [33] SANTOS J I, GONCALVES A M M, PEREIRA J L, et al. Environmental safety of cholinium-based ionic liquids: assessing structure-ecotoxicity relationships[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(9): 4657-4668.
- [34] GHANEM O B, PAPAICONOMOU N, MUTALIB M I A, et al. Thermophysical properties and acute toxicity towards green algae and *Vibrio fischeri*, of amino acid-based ionic liquids[J]. *Journal of molecular liquids*, 2015, 212: 352-359.
- [35] GHANEM O B, MUTALIB M I, ELHARBAWI M, et al. Effect of imidazolium-based ionic liquids on bacterial growth inhibition investigated via experimental and QSAR modelling studies[J]. *Journal of hazardous materials*, 2015, 297: 198-206.
- [36] LIU HENG-jun, LU Yin, XU Dong-mei, et al. Research on the acute toxicity of imidazolium ionic liquids on the brine shrimp[J]. *China environmental science*, 2011, 31(3): 454-460.
- [37] MAURERJONES M A, LOVE S A, MEIERHOFER S, et al. Toxicity of nanoparticles to brine shrimp: An introduction to nanotoxicity and interdisciplinary science[J]. *Journal of chemical education*, 2013, 90(4): 475-478.
- [38] HOU X D, LIU Q P, SMITH T J, et al. Evaluation of toxicity and biodegradability of cholinium amino acids ionic liquids[J]. *PLOS one*, 2013, 8(3): e59145.