

摩擦学学报

TRIBOLOGY



N/P无卤素离子液体润滑剂的链长与摩擦学性能的关系

于强亮, 王将兵, 范丰奇, 曲铭海, 张朝阳, 杨志权, 周旭光, 汤仲平, 蔡美荣, 周峰

The Relationship Between the Chain Length and Tribological Properties of N/P Halogen-Free Ionic Liquid Lubricants

YU Qiangliang, WANG Jiangbing, FAN Fengqi, QU Minghai, ZHANG Chaoyang, YANG Zhiquan, ZHOU Xuguang, TANG Zhongping, CAI Meirong, ZHOU Feng

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2020009>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

脲基功能化的咪唑无卤素离子液体对复合锂基润滑脂摩擦学性能的影响

Effect of Urea-Containing Imidazole Halogen-Free Ionic Liquid on Tribological Properties of Composite Lithium Grease
摩擦学学报. 2020, 40(3): 339 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2019174>

六氟乙酰丙酮离子液体的合成及摩擦学性能研究

The Synthesis and Tribological Properties of Hexafluoroacetylacetone Ionic Liquid Lubricants
摩擦学学报. 2019, 39(6): 746 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2019063>

氨基酸离子液体作为不同摩擦副润滑剂的性能研究

Tribological Properties of Amino Acid Ionic Liquids as Lubricants for Different Contacts
摩擦学学报. 2017, 37(2): 167 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2017.02.004>

混合/流体润滑状态下原位离子液体添加剂的摩擦学性能研究

Tribological Properties of In-situ Ionic Liquid Additives for Mixed and Hydrodynamic Lubrication
摩擦学学报. 2018, 38(3): 342 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2018.03.012>

功能化苯并三氮唑离子液体作为润滑油添加剂的摩擦学性能研究

Tribological Properties of Functionalized Benzotriazolium Ionic Liquid as Lubricant Additive
摩擦学学报. 2017, 37(2): 199 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2017.02.008>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16078/j.tribology.2020009

N/P无卤素离子液体润滑剂的链长与摩擦学性能的关系

于强亮^{1,2}, 王将兵¹, 范丰奇¹, 曲铭海^{2,3}, 张朝阳², 杨志权², 周旭光¹, 汤仲平^{1*}, 蔡美荣^{2*}, 周峰²

(1. 中国石油兰州润滑油研究开发中心, 甘肃 兰州 730060;

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. 德州学院 纺织服装学院, 山东 德州 253023)

摘要: 合成了不同链长的N/P无卤素离子液体(NPILs: 缩写为NP-11114, NP-11116, NP-11118)润滑剂, 以聚 α -烯烃(PAO 10)和卤素离子液体1-辛基3-甲基咪唑六氟磷酸盐(L-P 108)作为参照样, 评价NPILs、PAO 10及L-P 108之间黏温性能、热稳定性以及室温和高温条件下的钢/钢摩擦副润滑剂的性能差异, 探索了NPILs阳离子链长变化对其物理化学性质和摩擦学性能的影响规律. 结果表明: NPILs的黏度高于PAO 10和L-P 108, 热分解温度低于PAO 10和L-P 108, NPILs黏度和热分解温度随着链长的增加而增加. 作为钢/钢摩擦副的润滑剂时, NPILs室温状态下减摩性能不及L-P108, 但是NP-11118的抗磨性能优于L-P108; 高温状态下, NPILs的减摩抗磨性能均优于L-P 108. 在常温和高温下NPILs相比PAO 10均具有优异的减摩抗磨性能, 而且摩擦学性能随着烷基链长的增加而提高. 通过对磨斑表面进行扫描电镜分析证明这类离子液体具有优异的抗磨性能, 通过EDS和XPS对磨斑表面的元素进行分析结果表明这类离子液体优异的摩擦学性能归因于离子液体结构中包含的N、P元素与金属基底发生摩擦化学反应所形成的具有优异减摩抗磨特性的摩擦化学反应膜.

关键词: N/P无卤素; 离子液体; 润滑剂; 链长变化; 摩擦学性能

中图分类号: TH117.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2020)05-0673-07

The Relationship Between the Chain Length and Tribological Properties of N/P Halogen-Free Ionic Liquid Lubricants

YU Qiangliang^{1,2}, WANG Jiangbing¹, FAN Fengqi¹, Qu Minghai^{2,3}, ZHANG Chaoyang², YANG Zhiquan², ZHOU Xuguang¹, TANG Zhongping^{1*}, CAI Meirong^{2*}, ZHOU Feng²

(1. PetroChina Lanzhou Lubricating Oil R&D Institute, Gansu Lanzhou 730060, China

2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Gansu Lanzhou 730000, China

3. College of Textile and Clothing Engineering, Dezhou University, Shandong Dezhou 253023, China)

Abstract: N/P halogen-free ionic liquids (NPILs: code as NP-11114, NP-11116, NP-11118) lubricants with different chain lengths were synthesized. The viscosity-temperature properties, thermal stability and lubricating properties of these ionic liquids were evaluated by using poly- α -olefin (PAO 10) and 1-octyl-3-methylimidazole hexafluorophosphate

Received 11 January 2020, revised 15 March 2020, accepted 1 April 2020, available online 28 September 2020.

*Corresponding author. E-mail: tangzhongping_rhy@petrochina.com.cn, Tel: +86-13993178456; E-mail: caimr@licp.cas.cn, Tel: +86-931-4968079.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51705504, 21972153 and 51675512), China Postdoctoral Science Foundation Funded Project (2019M653798), the Youth Innovation Promotion Association of CAS (2018454), Gansu Province Science and Technology Plan (18ZD2WA011).

国家自然科学基金项目(51705504, 21972153, 51675512), 中国博士后基金面上项目(2019M653798), 中国科学院青年创新促进会(2018454)和甘肃省国际合作项目(18ZD2WA011)资助.

(L-P 108) as a reference. The effects of cation chain length changes of NPILs on their physicochemical properties and tribological properties were studied. The results show that the viscosity of NPILs is higher than PAO 10 and L-P 108, and the thermal decomposition temperature is lower than that of PAO 10 and L-P 108. The viscosity and thermal decomposition temperature of NPILs increase with the increasing chain length. As lubricants for steel/steel friction pairs, NPILs have lower friction reduction performance than L-P108 at room temperature, but the wear resistance of NP-11118 is better than L-P108; at high temperatures, the friction reduction and wear resistance of NPILs are better than L-P 108. NPILs have excellent antifriction and anti-wear properties both at normal temperature and high temperature, and tribological properties increase with increasing alkyl chain length. Scanning electron microscopy (SEM), elemental analysis and XPS results of the wear spot demonstrate that the excellent tribological properties of such ionic liquids are attributed to the tribochemical reaction of metal substrates and N, P in the ionic liquid structure to form tribo-film with excellent antifriction and antiwear properties.

Key words: N/P halogen-free; ionic liquid; lubricant; chain length; tribological properties

20世纪中后期,离子液体因其可设计合成的分子结构和特殊的物理化学性能,逐渐成为化学及材料学科的研究热点^[1]. 2001年,刘维民院士^[2]首次系统研究了传统咪唑型离子液体的摩擦学性能,证实此类材料在作为润滑剂时具有非常优异的减摩及抗磨性能.此后,关于离子液体润滑剂的研究成为摩擦学领域的重要方向^[3-8].

事实上,早期关于离子液体润滑剂的研究,多基于以烷基咪唑为阳离子,以四氟硼酸盐、六氟磷酸盐、双(三氟甲烷磺酰亚胺)盐等含卤素阴离子体系^[9-11],研究结果普遍证明这类离子液体的物理化学性能及润滑性能与离子液体的烷基链长的变化存在明显的相关性,然而,研究也证明咪唑型离子液体的阳离子由于存在霍夫曼消除效应,导致其高温热稳定性差^[11]. 基于此,人们开始关注新型的非咪唑型离子液体体系,Qu等^[12]报道了含四氟硼酸阴离子的离子液体作为钢/钢摩擦副润滑剂,发现其具有优异的摩擦学性能.刘旭庆等^[11]报道了一类季磷盐四氟硼酸离子液体,发现其不仅具有优异的抗氧化性和热稳定性,而且比相同阴离子的咪唑离子液体更优异的抗磨性能.然而,研究也表明,卤素型离子液体的阴离子的水解产生相应的HF会强烈的腐蚀金属基底.上述工作虽然使用了非咪唑型阳离子,但是依然使用传统的卤素阴离子,导致在解决传统咪唑离子液体热稳定性差的同时,并没有完全解决卤素阴离子水解所造成的腐蚀问题.

近期,凡明锦等^[13]以及Khatri等^[14]使用不含卤素的阴离子结合季铵或者季磷阳离子构建的新型离子液体润滑剂,此类离子液体合成简单,原料价格便宜,性质稳定,对金属基底无腐蚀,作为钢/钢摩擦副的润滑剂具有优异的减摩抗磨性能.受此启发,本工作中利用N/P协同设计摩擦改进剂的思想,合成了一类具有不同烷基链长的季铵盐磷酸酯型离子液体润滑剂,

系统研究了这类润滑剂的摩擦学特性与烷基链长之间的关系,通过SEM/EDS,以及XPS对磨斑表面组成分析,进一步阐述了这类离子液体的润滑机理.

1 试验部分

1.1 材料及合成方法

根据文献报道的方法,合成本文研究所需的NPILs^[15-16]. 合成离子液体润滑剂的分子结构如图1所示,合成离子液体所需的十四烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十八烷基三甲基溴化铵购于安耐吉试剂公司、磷酸二异辛酯钠由本实验室自行制备,制备离子液体所用的试剂及溶剂均为分析纯. 作为参比润滑剂的聚 α -烯烃(PAO 10)由中国石油润滑油公司兰州润滑油研究发展中心提供,含卤素离子液体1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(L-P 108)中国科学院兰州化学物理研究所提供.

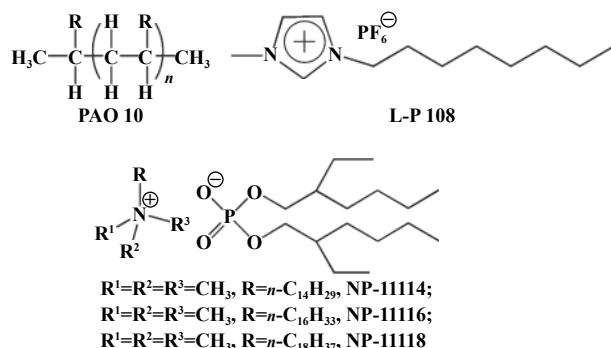


Fig. 1 Molecular structures of the synthesized NPILs (NP-11114, NP-11116, NP-11118), PAO 10 and L-P 108 as reference lubricants

图1 合成NPILs(NP-11114, NP-11116, NP-11118)及作为参比润滑剂的PAO 10和L-P 108的分子结构

1.2 结构及性质表征

文中利用核磁共振波谱(Bruker 400Mz, ¹H NMR:

400 MHz, ^{13}C NMR: 100 MHz, ^{31}P NMR: 162 MHz)和高分辨四级杆飞行时间质谱(micoTOF-Q II)鉴定了NPILs的结构;使用STA 449 F3 TGA(NETZSCH)热分析仪测定PAO 10、L-P 108及NPILs的热稳定性,试验条件如下:氮气氛围,升温速度10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,从室温升到500 $^{\circ}\text{C}$;利用型号为SYP1003-III的运动黏度仪测定了PAO 10、L-P 108和NPILs在40和100 $^{\circ}\text{C}$ 的运动黏度并计算出相应的黏度指数。

1.3 摩擦学试验

使用德国Optimol公司的SRV-IV摩擦试验机,采用球盘接触模式评价NPILs、PAO 10和L-P 108的摩擦学性能。试验上试球和下试盘均为AISI 52100钢,上试样为直径10 mm的球,下试样为直径24 mm,厚度7.9 mm的盘。测试过程中频率设定为25 Hz,振幅为1 mm,时间为30 min。试验完成后,使用BRUKER-NPFLEX三维轮廓仪测量下试样磨斑的磨损体积。使用扫描电子显微镜(SEM, FEI Quanta 250)观察磨斑的表面形貌,使用能量色散X射线光谱仪(EDS)及XPS测试分析磨斑表面的化学成分。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

NPILs的核磁谱图数据如下:

NP-11114: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.81~3.70 (m, 6 H), 3.35 (s, 9 H), 1.58~1.28 (m, 42 H), 0.90~0.87 (m, 15 H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 67.99, 67.94, 66.97, 53.29, 40.49, 40.41, 32.03, 30.20, 29.81, 29.76, 29.71, 29.47, 29.16, 23.43, 23.24, 22.79, 14.23, 11.08. ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ : 31.34 (s). m/z (ESI, positive ion) calc. 256.3001, found 256.2999 $[\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{N}]^+$, m/z (ESI, negative ion) calc. 321.2200 found

321.2193 $[\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{P}]^-$.

NP-11116: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.77~3.68 (m, 6 H), 3.34 (s, 9 H), 1.56~1.23 (m, 46 H), 0.87~0.82 (m, 15 H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 67.99, 67.94, 66.97, 53.29, 40.49, 40.41, 32.03, 30.20, 29.81, 29.76, 29.71, 29.47, 29.16, 23.43, 23.24, 22.79, 14.23, 11.08. ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ : 31.34 (s). m/z (ESI, positive ion) calc. 284.3304, found 284.3312 $[\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N}]^+$, m/z (ESI, negative ion) calc. 321.2200 found 321.2204 $[\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{P}]^-$.

NP-11118: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.75~3.66 (m, 6 H), 3.31 (s, 9 H), 1.51~1.19 (m, 50 H), 0.88~0.84 (m, 15 H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 67.99, 67.94, 66.97, 53.29, 40.49, 40.41, 32.03, 30.20, 29.81, 29.76, 29.71, 29.47, 29.16, 23.43, 23.24, 22.79, 14.23, 11.08. ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ : 31.34 (s). m/z (ESI, positive ion) calc. 312.3613, found 312.3625 $[\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{N}]^+$, m/z (ESI, negative ion) calc. 321.2200, found 321.2191 $[\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{P}]^-$.

核磁数据和高分辨结果表明,所合成的NPILs与图1所示离子液体结构相符。

2.2 物理化学性质

2.2.1 黏度及热稳定性

表1给出了NPILs以及参照样的运动黏度和黏度指数,从该表的数据可以看出NP-11114、NP-11116、NP-11118无论是40 $^{\circ}\text{C}$ 还是100 $^{\circ}\text{C}$ 的黏度均高于合成润滑油PAO 10和卤素离子液体L-P 108,且随着阳离子链长增加,相应的黏度增加且黏度指数降低,原因是随着链长增加,相对分子质量增加,分子间作用力增强,黏度增加^[17-19]。当烷基链长为16时,黏度指数与PAO 10接近,证明这类化合物具有优异的黏温特性。

表1 PAO 10, L-P 108和NPILs的运动黏度、黏度指数和热稳定性

Table 1 Kinematic viscosities, viscosity indexes, and thermal stabilities of the synthesized PAO10, L-P 108 and NPILs

| Lubricants | Kinematic viscosity / (mm^2/s) | | Viscosity index | TG temperature ($^{\circ}\text{C}$) per weight loss | | |
|------------|--|------------------------|-----------------|---|--------|--------|
| | 40 $^{\circ}\text{C}$ | 100 $^{\circ}\text{C}$ | | 10% | 20% | 50% |
| PAO 10 | 65.316 | 9.8567 | 134 | 279.50 | 297.29 | 323.97 |
| L-P 108 | 88.581 | 9.4921 | 80 | 340.13 | 362.23 | 392.23 |
| NP-11114 | 243.86 | 30.498 | 166 | 238.63 | 251.93 | 271.53 |
| NP-11116 | 775.11 | 58.292 | 137 | 243.43 | 255.43 | 276.03 |
| NP-11118 | 967.94 | 64.202 | 129 | 246.73 | 258.63 | 278.43 |

图2为NP-11114、NP-11116、NP-11118以及PAO 10和L-P 108的热重曲线图,相应的数据分析结果列于表1中,结合图2和表1的数据可以看出,L-P 108的热分解温度最高,其次是PAO 10,虽然NP-11114、NP-

11116、NP-11118的初始热分解温度整体均低于L-P 108和PAO 10,但是随着NPILs的烷基链增加,初始热分解温度逐渐提高,且NPILs的热分解温度均高于200 $^{\circ}\text{C}$,能够满足其作为合成润滑剂的应用需求。

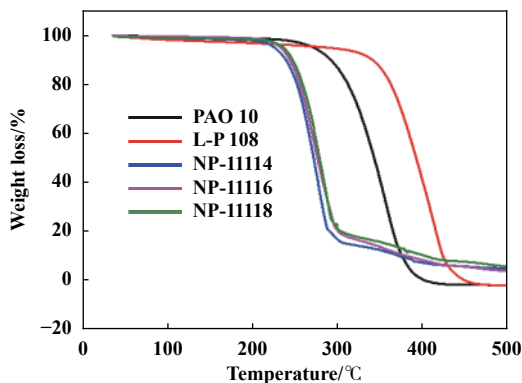


Fig. 2 The TG curves of PAO 10, L-P 108 and NPILs

图2 PAO 10、L-P 108和NPILs的热稳定性

2.3 摩擦磨损性能

2.3.1 作为钢/钢摩擦副的室温润滑剂

图3(a)和3(b)分别为载荷300 N, 室温状态下PAO 10、NP-11114、NP-11116、NP-11118和L-P 108作为钢/钢摩擦副润滑剂的摩擦系数随时间变化曲线和试验结束后各对应下试样钢块的磨损体积. 由图3(a)可知, 相较于PAO 10, L-P 108, NP-11114、NP-11116、NP-11118在摩擦试验中均表现出优异的减摩性能, 且相应摩擦系数始终平稳均在0.1左右, 而且随着阳离子烷基链长的增加其摩擦系数表现出轻微的降低. 由图3(b)可知, 相较于PAO 10、NP-11114、NP-11116、NP-11118均表现出良好的抗磨性能, 磨损体积依次为PAO 10 > NP-11114 > NP-11116 > L-P 108 > NP-11118, 随着阳离子链长的增长, 离子液体的抗磨性能明显提高. 尽管这类离子液体的减摩性能比L-P 108差, 但是NP-11118的抗磨性能与L-P 108基本相同, 暗示这类离子液体虽然不包含卤素, 但是通过合理的增加链长也能够达到与传统咪唑离子液体相近的减摩抗磨性能. 这一规律

一方面归因于随着阳离子链增长, 其在摩擦副界面上定向吸附形成有序的物理吸附保护膜更厚有助于承载^[3,17], 另一方面, 离子液体中的活性元素N、P在摩擦过程中可与钢块表面发生复杂的摩擦化学反应, 形成有效的边界润滑膜, 从而使该NPILs具备优异的抗磨性能^[20].

2.3.2 作为钢/钢摩擦副的高温润滑剂

图4(a)和图4(b)分别为PAO 10、L-P 108和NPILs在载荷为300 N、温度为100 °C下作为钢/钢摩擦副润滑剂的摩擦系数和试验完成后下试样磨斑的磨损体积. 从图4(a)观察到PAO 10在高温状态下的减摩性能明显变差, 但是NPILs在高温依然表现出稳定而优异的减摩性能, 且随着阳离子链长的增长, 摩擦系数依次降低. 值得注意的是, NPILs在高温状态下的减摩性能要优于L-P 108. 从图4(b)观察到, PAO 10高温润滑后相应的磨损体积显著增大, 尽管所有NPILs在100 °C润滑后的磨损体积轻微高于常温下的磨损体积, 但是相比于PAO 10而言依然表现出优异的抗高温磨损性能. 原因在于NPILs高温状态下黏度显著下降, 使其难以在摩擦界面上形成的稳定的吸附, 导致其减摩抗磨性能显著下降. 但无论在室温还是高温, 相较于PAO 10, NPILs均表现出良好的减摩抗磨性能. L-P 108在高温润滑后的磨损体积相较于室温也明显增大, 与NP-11114的高温抗磨性能接近, 远远高于NP-11116和NP-11118高温润滑后的磨损体积. 结果证明, NPILs的高温摩擦学性能随着链长的增加而逐渐提升, 明显优于PAO 10及L-P 108.

2.3.3 极压性能测试

图5比较了PAO 10、L-P 108及NPILs作为钢/钢摩擦副的润滑剂在连续变载荷条件下的摩擦学性能, 试

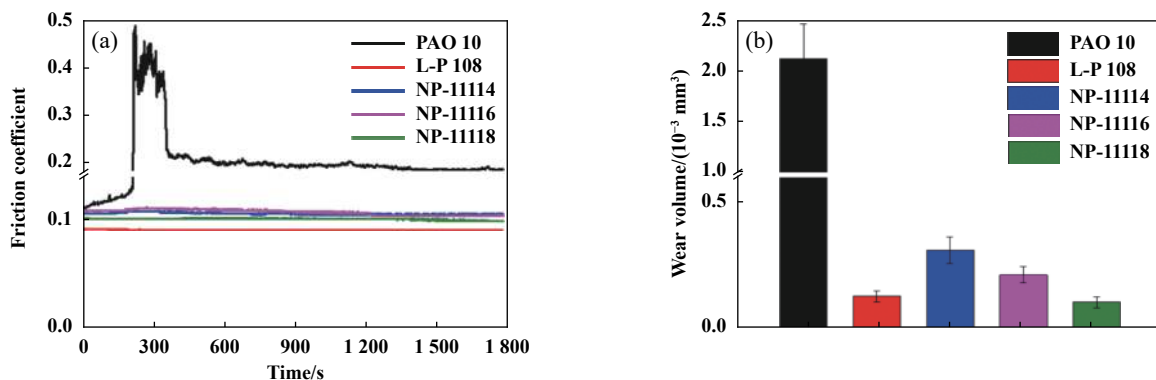


Fig. 3 Evolution of the (a) friction coefficient and (b) wear volume losses of the steel disks lubricated by NPILs as lubricant at RT, PAO 10 and L-P 108 as reference lubricants (RT, load = 300 N)

图3 (a) NPILs, PAO 10和L-P 108作为钢/钢摩擦副的润滑剂的摩擦系数, (b)试验完成后下试样磨斑的磨损体积 (实验条件: 室温, 载荷=300 N)

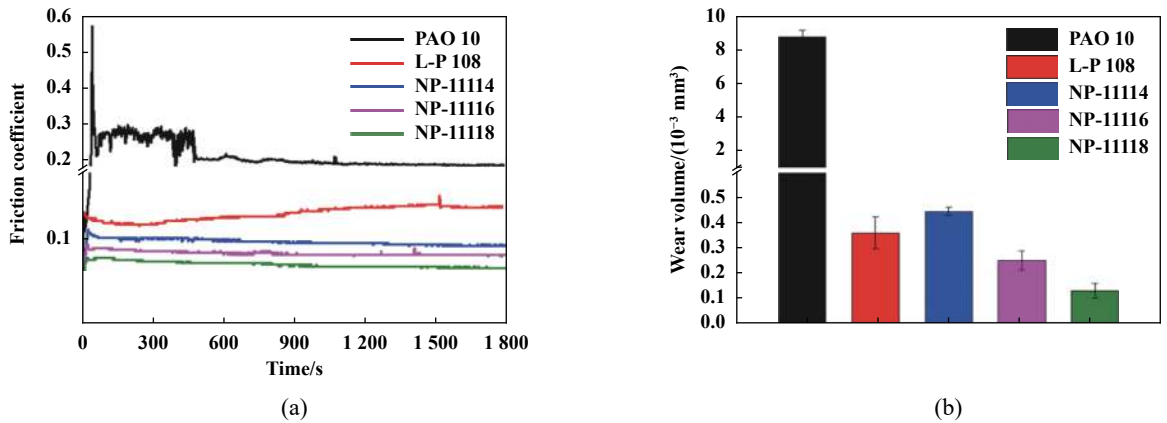


Fig. 4 Evolution of the friction coefficient (a) and wear volume losses (b) of the steel disks lubricated by NPILs, PAO 10 and L-P 108 as lubricant at 100 °C (100 °C, load = 300 N)

图4 (a) NPILs, PAO 10和L-P 108作为钢/钢摩擦副的润滑剂的摩擦系数, (b)试验完成后下试样磨斑的磨损体积 (实验条件: 100 °C, 载荷=300 N)

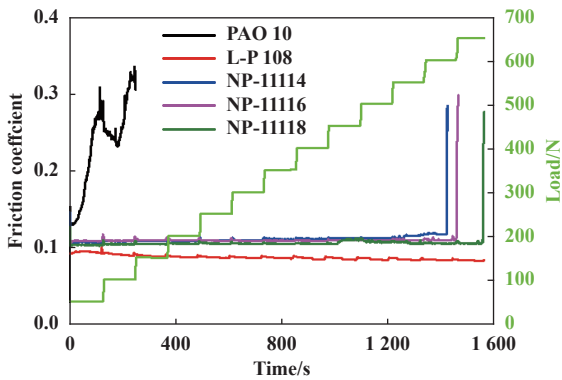


Fig. 5 Evolution of the friction coefficient with time and load of the steel disks lubricated by NPILs, PAO 10 and L-P108 as reference lubricant

图5 NPILs及参比润滑剂PAO 10和L-P108作为钢/钢摩擦副的室温润滑剂的摩擦系数随时间和载荷的变化曲线

验温度为25 °C, 载荷梯度为50 N/2 min, 频率为25 Hz. 从图5中可以看出: PAO 10在加载150 N时润滑失效, 而NPILs在载荷600~650 N之间润滑失效, 而且随着阳离子烷基链长的增加, 润滑失效载荷呈增大趋势, 这表明此类离子液体具有优异的承载能力且随着阳离子链长的增加呈载性能提升. 可能的原因在于随着烷基链长增加离子液体本身的黏度增加, 有助于其在界面的稳定吸附从而提高了承载特性. L-P 108的承载性能最佳, 在测试的载荷范围内均未发生润滑失效, 因为L-P 108包含高质量分数的F元素, 在极压条件下更易于发生摩擦化学反应, 生成承载性能更为优异的摩擦化学反应膜.

2.4 磨斑表面分析

2.4.1 磨斑表面的三维轮廓形貌、SEM、EDS分析

图6给出了PAO 10、L-P 108及NP-11114、NP-11116

和NP-11118离子液体高温润滑后, 下试样表面的三维轮廓[见图6(a), 6(b), 6(c), 6(d), 6(e)]、扫描电镜[见图6(a1), 6(b1), 6(c1), 6(d1), 6(e1)]和磨斑表面相应的EDS分析[见图6(a2), 6(b2), 6(c2), 6(d2), 6(e2)]. 其中PAO 10的磨损情况最为严重[见图6(a), (a1)], 出现了深而宽的犁沟. L-P 108和NPILs润滑后的磨斑明显减小[见图6(b), (b1); 6(c), 6(c1); 6(d), (d1); 6(e), (e1)]. 对于NPILs而言, 随着阳离子链长的增长, 这一变化规律愈加明显. 从EDS分析结果看出L-P108润滑后, 磨斑表面出现了大量的F、P元素, NPILs润滑后的磨斑表面出现了相应的N、P元素峰, 结果证明L-P 108和NPILs在润滑过程中与摩擦副表面发生了复杂的摩擦化学反应, 形成了相应的摩擦化学反应膜.

2.4.2 磨斑表面的XPS分析

XPS通常被用来进一步揭示离子液体润滑剂的减摩抗磨机制. 大量研究表明离子液体在摩擦过程首先会利用自身的极性基团通过物理吸附作用在金属表面形成物理吸附润滑膜, 而后通过进一步的摩擦化学反应形成稳定的边界润滑膜, 起到减摩及抗磨的特性. 本文作者分别对离子液体NP-11116室温(RT)和100 °C高温(HT)润滑后的钢块磨斑进行了XPS元素分析, 结果如图7所示. 从图7可以观察到, NP-11116在室温或者高温润滑后, N1s、O1s、P2p和Fe2p元素的结合能几乎一致, 表明NP-11116离子液体在室温和高温时经历了相同的摩擦化学反应过程. Fe2p的结合能峰值为711.2和724.4 eV, 证明磨斑表面金属Fe元素的主要的存在形式为FeO、Fe₂O₃和FeOOH; O1s的结合能峰值为532.1 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^[16, 20]; N1s的结合能峰值为

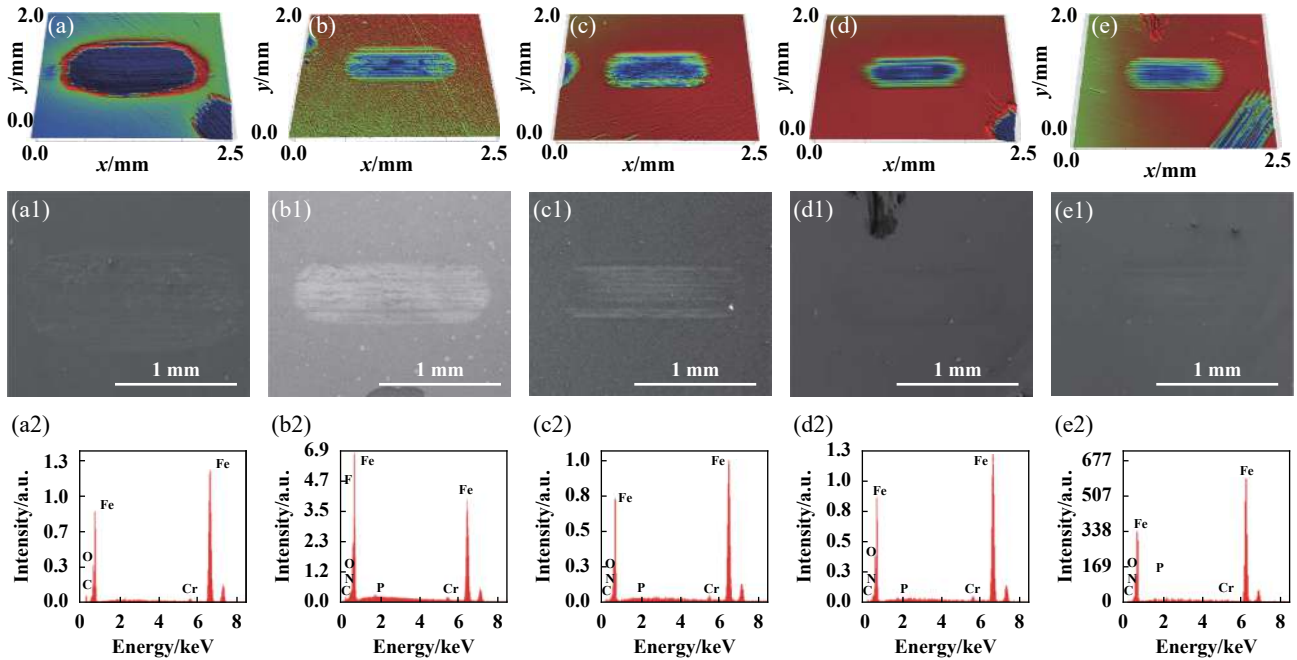


Fig. 6 Three dimensional profile(a, b, c, d, e), SEM image (a1, b1, c1, d1, e1) and element analysis (a2, b2, c2, d2, e2) of the worn spot surface after high temperature lubrication by PAO 10 (a, a1, a2), L-P 108 (b, b1, b2), NP-11114 (c, c1, c2), NP-11116 (d, d1, d2), and NP-11118(e, e1, e2) at 300 N, 100 °C

图6 PAO 10(a, a1, a2), L-P 108 (b, b1, b2), NP-11114 (c, c1, c2), NP-11116 (d, d1, d2)和NP-11118(e, e1, e2)高温润滑后下试样磨斑表面的三维轮廓和扫描电镜图片及元素分析(300 N, 100 °C)

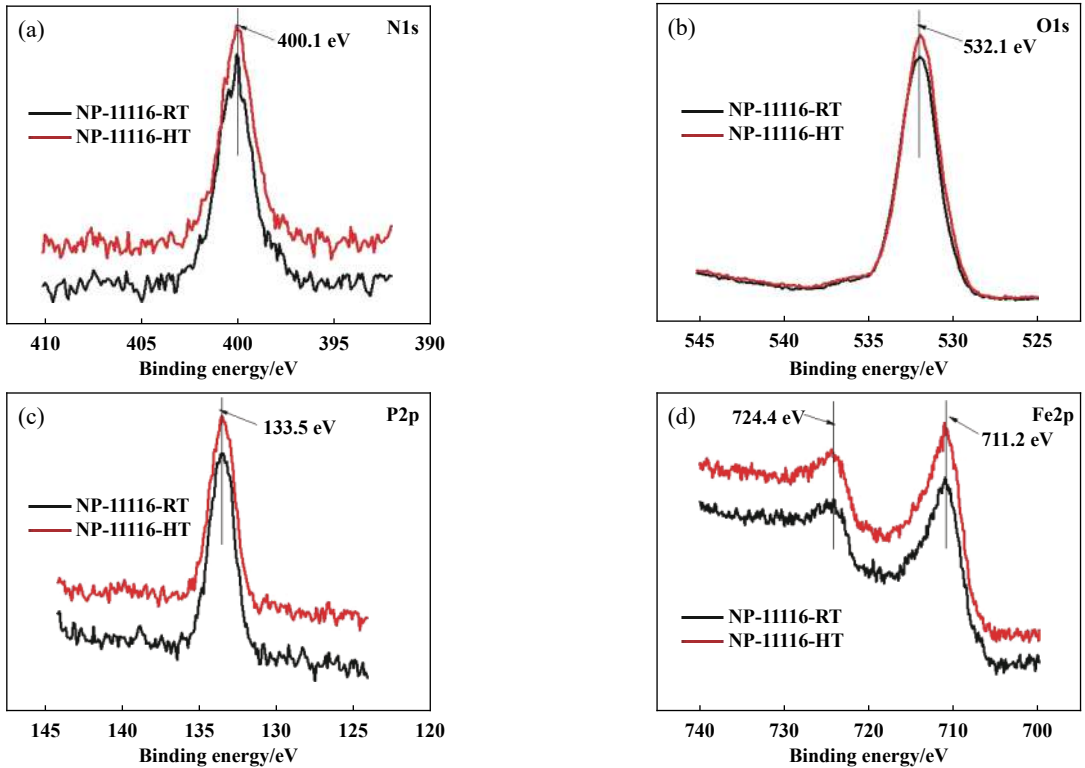


Fig. 7 XPS spectra of N1s, O1s, P2p and Fe2p pf the worn surface lubricated by NP-11116

图7 NP-11116润滑后磨斑表面XPS能谱图

400.1 eV, N元素主要以C—NH₂、金属氮化物的化学态形式存在^[21-22]. P2p的结合能峰值为133.5 eV, P元素

主要以磷酸铁的化学态形式存在^[16,20]. 通过对图7的分析, 结合上面的EDS研究, 认为N/P-协同离子液体在摩

擦过程中与钢块表面发生复杂的摩擦化学反应,形成了含有N、O、P和Fe等元素的化学反应保护膜表现出优良的摩擦学性能。

3 结论

a. NPILs的黏温性能明显高于合成润滑油PAO 10和卤素离子液体L-P 108,热稳定性低于PAO 10和L-P 108, NPILs阳离子链长的增加可提高其热稳定性。

b. NPILs作为钢/钢摩擦的润滑剂,室温和高温下的摩擦学性能均优于合成润滑油PAO 10,减摩性能在室温下与L-P 108相近,但是在高温下优于L-P 108。

c. 随着NPILs阳离子链长增加,其减摩抗磨性能逐渐增加,此变化规律在高温状态时尤为明显。

d. NPILs的极压承载性能优于PAO 10,承载性能劣于L-P 108, NPILs阳离子链长的增加可显著提高其极压承载能力。

参考文献

[1] Hallett J P, Welton T. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(5): 3508–3576. doi: [10.1021/cr1003248](https://doi.org/10.1021/cr1003248).

[2] Ye C F, Liu W M, Chen Y, et al. Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant[J]. *Chemical Communications*, 2001, (21): 2244–2245. doi: [10.1039/B106935G](https://doi.org/10.1039/B106935G).

[3] Fan M J, Ma L, Zhang C Y, et al. Biobased green lubricants: physicochemical, tribological and toxicological properties of fatty acid ionic liquids[J]. *Tribology Transactions*, 2018, 61(2): 195–206. doi: [10.1080/10402004.2017.1290856](https://doi.org/10.1080/10402004.2017.1290856).

[4] 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. doi: [10.1007/s11249-015-0611-5](https://doi.org/10.1007/s11249-015-0611-5).

[5] 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. doi: [10.1007/s11249-016-0698-3](https://doi.org/10.1007/s11249-016-0698-3).

[6] Zhou F, Liang Y M, Liu W M. Ionic liquid lubricants: designed chemistry for engineering applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(9): 2590–2599. doi: [10.1039/B817899M](https://doi.org/10.1039/B817899M).

[7] Minami I. Ionic liquids in tribology[J]. *Molecules*, 2009, 14(6): 2286–2305. doi: [10.3390/molecules14062286](https://doi.org/10.3390/molecules14062286).

[8] Jiménez A E, Bermúdez M D, Iglesias P, et al. 1-N-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids as neat lubricants and lubricant additives in steel–aluminium contacts[J]. *Wear*, 2006, 260(7-8): 766–782. doi: [10.1016/j.wear.2005.04.016](https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.04.016).

[9] 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: 38–41 (in Chinese) [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: 38–41]. doi: [10.3321/j.issn:1004-0595.2003.01.009](https://doi.org/10.3321/j.issn:1004-0595.2003.01.009).

[10] 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 (in Chinese) [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]. doi: [10.3321/j.issn:1004-0595.2001.06.019](https://doi.org/10.3321/j.issn:1004-0595.2001.06.019).

[11] 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) [刘旭庆, 周峰, 梁永民. 季膦盐离子液体对钢/锡青铜的摩擦磨损性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2006, 26(1): 36–40]. doi: [10.3321/j.issn:1004-0595.2006.01.008](https://doi.org/10.3321/j.issn:1004-0595.2006.01.008).

[12] 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. doi: [10.1007/s11249-009-9447-1](https://doi.org/10.1007/s11249-009-9447-1).

[13] 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 (in Chinese) [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]. doi: [10.11933/j.issn.1007-9289.20161025001](https://doi.org/10.11933/j.issn.1007-9289.20161025001).

[14] Fukumoto K, Kohon Y, Ohno H. Chiral stability of phosphonium-type amino acid ionic liquids[J]. *Chemistry Letters*, 2006, 35: 1252–1253. doi: [10.1246/cl.2006.1252](https://doi.org/10.1246/cl.2006.1252).

[15] Jiang D, Hu L T, Feng D P. Crown-Type Ionic Liquids as Lubricants for Steel-on-Steel System[J]. *Tribology Letters*, 2011, 41(2): 417–424. doi: [10.1007/s11249-010-9726-x](https://doi.org/10.1007/s11249-010-9726-x).

[16] Yu Q L, Zhang C Y, Dong R, et al. Novel N, P-containing oil-soluble ionic liquids with excellent tribological and anti-corrosion performance[J]. *Tribology International*, 2019, 132: 118–129. doi: [10.1016/j.triboint.2018.12.002](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.12.002).

[17] Fan M J, Wang X L, Yang D S, et al. New ionic liquid lubricants derived from nonnutritive sweeteners[J]. *Tribology International*, 2015, 92: 344–352. doi: [10.1016/j.triboint.2015.07.020](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.07.020).

[18] Xu W, Cooper EI, Austen Angell C. Ionic liquids: ion mobilities, glass temperatures, and fragilities[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, ; 107: 6170–6178.

[19] 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: 17952–17960.

[20] Huang G W, Fan S K, Ba Z W, et al. Insight into the lubricating mechanism for alkylimidazolium phosphate ionic liquids with different alkyl chain length[J]. *Tribology International*, 2019, 140: 105886. doi: [10.1016/j.triboint.2019.105886](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.105886).

[21] Yao M H, Fan M J, Liang Y M, et al. Imidazolium hexafluorophosphate ionic liquids as high temperature lubricants for steel-steel contacts[J]. *Wear*, 2010, 268: 67–71. doi: [10.1016/j.wear.2009.06.028](https://doi.org/10.1016/j.wear.2009.06.028).

[22] Han Y Y, Zhang L, Feng D P. Tribological behaviors of zinc dialkyl phosphate as a lubricant additive[J]. *Tribology*, 2013, 33(2): 118–122 (in Chinese) [韩云燕, 张霖, 冯大鹏. 二烷基磷酸锌作为润滑油添加剂的摩擦学行为研究[J]. *摩擦学学报*, 2013, 33(2): 118–122]. doi: [10.16078/j.tribology.2013.02.005](https://doi.org/10.16078/j.tribology.2013.02.005).