

含膦酸酯官能团离子液体对钢/铝 摩擦副的润滑作用研究

牟宗刚^{1,2}, 梁永民¹, 张书香², 王海忠¹, 刘维民¹

(1 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;

2 济南大学 化学化工学院, 山东 济南 250022)

摘要: 合成了 3 种新型 1-(*O,O*-二乙基膦酰丙基)-3-烷基咪唑六氟磷酸盐离子液体, 采用 SRV 型摩擦磨损试验机评价了所制备的离子液体作为润滑剂对钢/铝摩擦副摩擦学性能的影响, 并探讨了其润滑机理. 结果表明, 所合成的离子液体作为润滑剂对钢/铝摩擦副具有优良的润滑作用, 摩擦系数低, 抗磨性能优良. 表面分析结果表明含膦酸酯官能团的离子液体在摩擦副接触表面形成化学吸附边界润滑膜, 从而有效地起到抗磨和提高承载能力的作用.

关键词: 离子液体; 1-(*O,O*-二乙基膦酰丙基)-3-烷基咪唑六氟磷酸盐; 润滑剂; 摩擦学性能

中图分类号: O 634 51; TH 117. 3

文献标识码: A

文章编号: 1004-0595(2004)04-0294-05

有关铝合金摩擦磨损和润滑的研究引起了人们极大的兴趣. 万勇等^[1~5]曾系统研究了各种添加剂如醇、醚、含卤素化合物、含硫及磷化合物等用作铝合金润滑剂的润滑特性, 发现除含磷化合物加剧铝的腐蚀磨损外, 其它添加剂均能起到一定的润滑效果.

近年来, 对离子液体^[6~9]的研究方兴未艾, 离子液体作为潜在的高性能润滑剂引起了人们的极大关注^[10~13]. 我们曾考察了烷基咪唑四氟硼酸盐离子液体作为润滑剂的摩擦学性能^[10], 发现其对多种摩擦副具有良好的润滑作用, 减摩抗磨性能优于低蒸汽压的含氟润滑剂氟醚(X-1P)和全氟聚醚(PFPE). 遗憾的是, 我们在离子液体作为钢/铝摩擦副润滑剂的研究中发现, 离子液体在较高载荷下导致铝基体的腐蚀磨损. Hotten^[14]发现, α -或 β -二酮(醇)可以和铝形成五元或六元配合物, 从而起到减摩抗磨作用. 受此启发, 我们合成了 3 种含有膦酸酯官能团的新型离子液体, 并选择传统的 1-丙基-3-辛基咪唑六氟磷酸盐离子液体(记为 L P 308)以及 X-1P 作对比, 初步考察了其作为钢/铝摩擦副润滑剂的摩擦学性能.

1 实验部分

1.1 离子液体的合成

图 1 示出了含膦酸酯官能团离子液体的制备反

应方程式及其分子结构通式. 将反应产物分别命名为: 1-(*O,O*-二乙基膦酰丙基)-3-丁基咪唑六氟磷酸盐(简记为 [DPPB M][PF₆]), 1-(*O,O*-二乙基膦酰

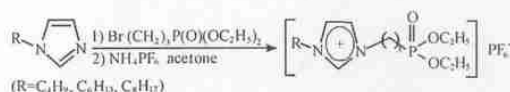


Fig 1 The chemical equation to synthesize 1-(*O,O*-diethyl phosphonyl-n-propyl)-3-alkylimidazolium hexafluorophosphate

图 1 1-(*O,O*-二乙基膦酰丙基)-3-烷基咪唑六氟磷酸盐离子液体的制备反应方程式

丙基)-3-己基咪唑六氟磷酸盐(简记为 [DPPH M][PF₆]), 1-(*O,O*-二乙基膦酰丙基)-3-辛基咪唑六氟磷酸盐(简记为 [DPPOM][PF₆]). 所合成的离子液体的结构经红外光谱、核磁共振氢谱及元素分析得以证实.

1.2 试验及分析仪器

采用 Optimol-SRV 型摩擦磨损试验机评价所合成的离子液体在较高载荷条件下的摩擦学性能. 摩擦副接触形式为球-盘点接触, 选用频率为 25 Hz, 振幅为 1 mm, 试验时间为 30 min, 温度为室温. 上试球为直径 10 mm 的 GCr15(SA E52100) 钢球, 下试盘为铝.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50275142); 科技部“863”资助项目(2002AA 302609).

收稿日期: 2003-12-09; 修回日期: 2004-03-20/联系人刘维民, e-mail: wmliu@ns.lzb.ac.cn

作者简介: 刘维民, 男, 1962 年生, 博士, 研究员, 博士生导师, 目前主要从事材料摩擦磨损性能及摩擦化学研究.

合金(A 12024) 盘 每次试验前用刮尺在球 盘接触部位滴加润滑剂 2 滴(约 0.2 mL). 采用表面轮廓仪测定试盘磨损量 在 PHI-5702 型多功能 X 射线光电子能谱仪上进行磨斑表面典型元素化学状态的 XPS 分析, 选用 MgK α 线作为激发源, 通过能量为 29.4 eV, 结合能测量精度 ± 0.3 eV; 以 C $_{1s}$ 结合能 284.6 eV 作为内标 采用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 分析磨斑表面形貌及其元素面分布 分别按国标 GB/T 265-88 和 GB/T 2541-81(88) 测量离子液体的运动粘度和密度 采用 Netzsch-200-DSC-PC 型热

重分析仪测定离子液体的玻璃化转变温度 T_g (先降温后升温, 升温速率均为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 样品盘材料为铝). 采用 PE-7 型热分析仪对离子液进行热分析 (TGA、DSC), 气氛均为 N $_2$, 升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 样品盘材料为铂

2 结果与讨论

2.1 离子液体的物理性能

表 1 列出了离子液体的物理性能 可以看出, 新型离子液体的粘度比 L P308 的高, 密度相当, 玻璃化

表 1 新型官能团化离子液体的物理性能

Table 1 The physical properties of the new functional ionic liquids

Ionic liquid	Kinetic viscosity/ $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (40 $^{\circ}\text{C}$)	Density/ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$T_g/$	$\Delta C_p/\text{J} \cdot (\text{g} \cdot \text{K})^{-1}$
[DPPBM][PF $_6$]	700.7	1307.0	-58.7	0.536
[DPPHM][PF $_6$]	759.7	1265.0	-67.3	0.612
[DPPOM][PF $_6$]	690.9	1227.7	-96.1	0.410
LP308	258.0	1118.0	< -50*	-

Note: “*” refers to pour point

注: “*” 指倾点

转变温度较低 TGA 分析结果表明新型离子液体的热分解温度约为 300 $^{\circ}\text{C}$, 具有较高的热稳定性^[6].

2.2 离子液体润滑剂的摩擦学性能

图 2 和图 3 分别示出了离子液体及磷嗪作为润滑剂对钢/铝摩擦副摩擦学性能的影响 可以看出, 几种离子液体都能显著降低钢/铝摩擦副的摩擦系数 在相同的试验条件下, 3 种官能团化的离子液体润

滑作用 (见图 3), 相应的铝合金试盘的磨损体积损失

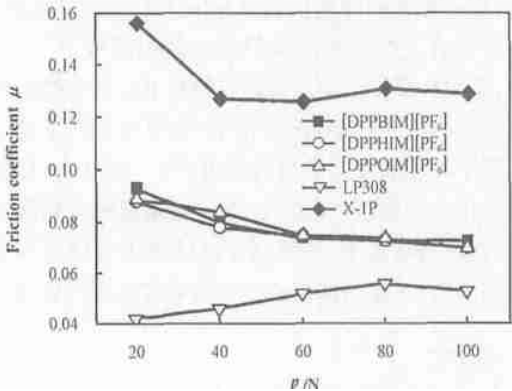


Fig 2 Variation of friction coefficient with load under the lubrication of ionic liquids and X-1P at 20 $^{\circ}\text{C}$

图 2 载荷对不同离子液体润滑下钢/铝摩擦副摩擦系数的影响 (20 $^{\circ}\text{C}$)

剂的摩擦系数随载荷增大而减小, 且三者相差不大, 均比 LP308 的略高, 而比 X-1P 的摩擦系数小得多. 与此同时, 离子液体对钢/铝摩擦副表现出优良的抗

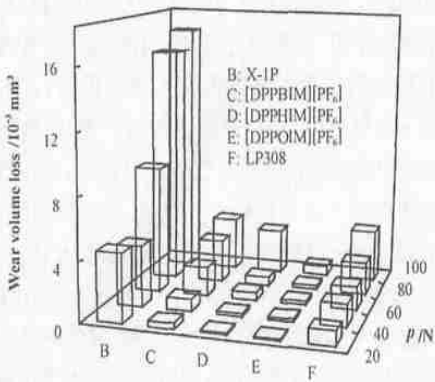


Fig 3 Wear volume loss as a function of load for A 12024/steel system at 20 $^{\circ}\text{C}$

图 3 载荷对钢/铝摩擦副中磨损体积损失的影响 (20 $^{\circ}\text{C}$)

很小; 其中尤以官能团化的离子液体的抗磨作用最佳, 离子液体 [DPPO M][PF $_6$] 润滑下的磨损体积损失最小 而 X-1P 润滑下的磨损体积损失随载荷增加显著增大, 这表明 X-1P 不适合用作钢/铝摩擦副的润滑剂

为了对比分析离子液体分子中不同官能团对其摩擦学特性的影响, 我们选择 2 种含相同烷基的离子液体 [DPPO M][PF $_6$] 和 LP308 作为研究对象, 考察了它们作为钢/铝摩擦副润滑剂的润滑性能 二者分子结构上的差别在于, 前者的丙基末端连接膦酸酯基

官能团 相应的试验结果表明, 官能团化离子液体润滑下的摩擦系数较高, 这可能是由于其粘度较高所致; 但官能团化的离子液体润滑下的铝合金试盘的磨损体积损失较小(见图 3 中试样 E 和 F). 这说明在离子液体分子中选择引入合适的官能团可以提高其抗磨性能; 而取代基对离子液体的摩擦学特性具有一定影响, 取代基越长, 则其抗磨性能越好. 3 种官能团化

离子液体的抗磨性能排序为 $[DPPBM][PF_6] < [DPPHM][PF_6] < [DPPOM][PF_6]$. 总体而言, 离子液体作为润滑剂对钢/铝摩擦副具有良好的润滑作用, 而对其分子结构进行合理的修饰可以有针对性地改善其摩擦学特性

2.3 磨斑表面分析

图 4 示出了室温及 60 N 载荷下铝合金试盘磨损

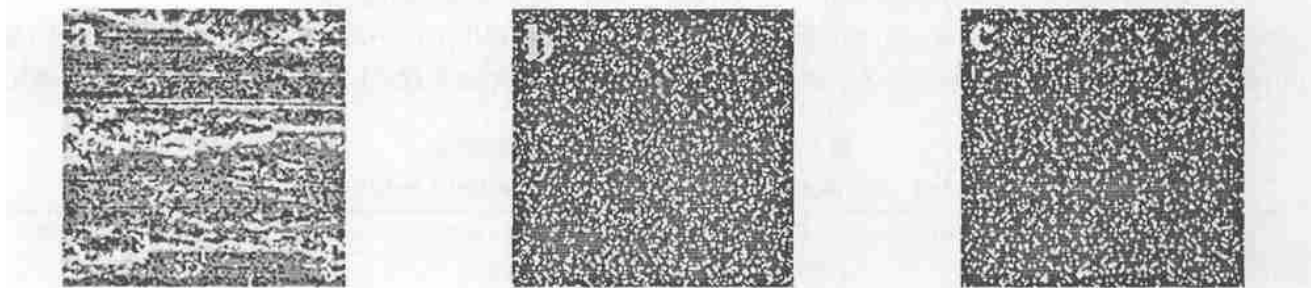


Fig 4 SEM morphologies (a) and distribution of phosphorus (b) and iron (c) on worn aluminum surface (20 $\times$, 60 N) lubricated with $[DPPOM][PF_6]$

图 4 $[DPPOM][PF_6]$ 离子液体润滑下铝试盘磨损表面形貌(a)及元素面分布(b)和(c)SEM 照片

表面形貌及元素面分布 SEM 照片. 可以看出, 磨斑表面存在大量膜状物, EDS 分析显示表面磷、氮及氧等元素分布均匀. 据此可以推测, 新型离子液体在铝合金磨斑表面形成了较为致密的化学吸附膜, 从而起减摩抗磨作用. 在油润滑下, 钢/铝摩擦副通常因较软的铝易向钢球表面转移而发生磨损失效; 以 L P308 润滑下为例, 这种转移十分明显和严重, 摩擦磨损试验后的润滑油变稠变黑且含有大量磨屑; 而在新型离子液体润滑下这种转移十分轻微. 应该指出的是, 在新型离子液体润滑下的铝合金磨斑表面检测到了 Fe 元素. 我们推测其原因在于, 官能团化离子液体润滑剂在空气中水分的作用下发生水解, 取代咪唑阳离子在铝表面形成化学吸附膜; 同时在外溅电子作用下离子液体的阳离子牢固吸附于铝盘磨斑表面, 阴离子在膜表面富集, 并在苛刻条件下发生部分分解, 分解产物同铁发生反应, 并形成具有良好抗磨作用的边界润滑膜.

图 5 示出了离子液体 $[DPPBM][PF_6]$ 润滑下铝盘磨斑表面及纯离子液体各主要元素化学状态的 XPS 分析结果. 可以看出, 纯离子液体的 P_{2p} 双峰分别位于 136.1 eV 和 133.1 eV 处, 分别对应于 PF_6^- 和 $-PO(OEt)_2$; 磨损表面仍然存在对应于 $-PO(OEt)_2$ 的 P_{2p} 谱峰, 对应于 PF_6^- 的 P_{2p} 谱峰消失, 而在 133.2 eV 处出现对应于 $FePO_4$ 的 P_{2p} 谱峰[相应的 Fe_{2p} 谱峰位于 712.7 eV, 见图 5(e)]. 与此同时, 在 711.8 eV 处出现 Fe_{2p} 谱峰, 结合位于 685.6 eV 的 F_{1s} 谱峰可以推

测铝合金磨斑表面生成了 FeF_2 . 这是离子液体中的阴离子在吸附膜表面同钢球接触并在剪切力作用下分解而与铁发生摩擦反应的结果. 此外, 从图 5 还可以看出, 磨斑表面的 N 主要以氮的氧化物形式存在, Al 的结合能峰经拟合分别对应于 Al_2O_3 (75.7 eV)、 $Al(OH)$ (74.4 eV) 及 $Al(OH)_3$ (73.2 eV). 值得注意的是, 铝磨斑表面未检测到 AlF_3 , 结合图 5(a) 可以推测离子液体中的 $O-C$ (O_{1s} : 530.8 eV) 键在摩擦过程中发生了断裂. 可以认为, 在载荷和剪切力作用下, 离子液体润滑剂同空气中的水发生水解反应, 继而与铝合金磨损表面新鲜露出的铝形成 $P-O-Al$ 键, 从而在磨损表面形成具有稳定五元环结构的化学吸附膜, 并起到减摩抗磨作用. 这明显有别于有关传统离子液体润滑剂的研究报道^[15]. 一般认为, 传统离子液体在摩擦副表面主要通过物理吸附而起润滑作用; 在较高载荷下, 传统离子液体发生分解而形成边界润滑膜, 从而起到提高抗磨和承载能力的作用.

3 结论

作为钢/铝摩擦副润滑剂, 1-(O,O-二乙基磷酰丙基)-3-烷基咪唑六氟磷酸盐离子液体具有较为优良的润滑性能, 其减摩抗磨性能优于 X-1P; 同传统离子液体相比, 所合成的新型离子液体抗磨效果更好; 这是因新型离子液体在摩擦过程中同铝和铁发生摩擦化学作用, 形成具有抗磨和承载能力的化学吸附和摩擦化学反应边界润滑膜, 从而起到减摩抗磨作用.

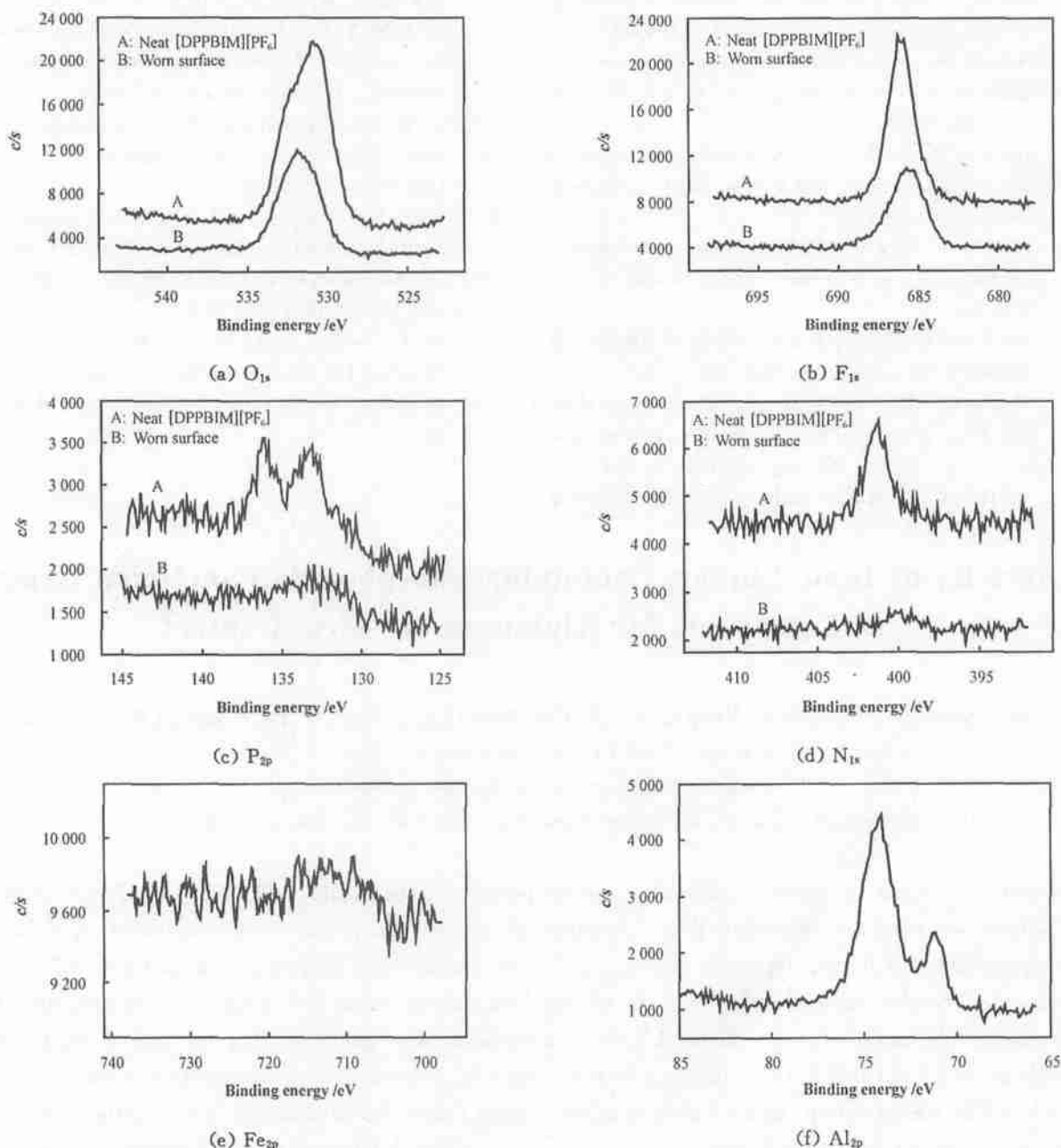


Fig 5 XPS spectra of P, F, O, N, Fe, and Al of worn Al surface (B) lubricated by [DPPBM][PF₆] at 20 °C and in neat [DPPBM][PF₆] (A)

图 5 离子液体[DPPBM][PF₆]润滑下铝合金磨斑表面(B)及纯[DPPBM][PF₆](A)主要元素的XPS图谱(20 °C)

所致

参考文献:

- [1] Wan Y, Liu W, Xue Q. Effects of diol compounds on the friction and wear of aluminum alloy in a lubricated aluminum-on-steel contact[J]. Wear, 1996, 193: 99-104
- [2] Wan Y, Xue Q. Effects of phosphorus-containing additives on the wear of aluminum in the lubricated aluminum-on-steel contact[J]. Tribology Lett, 1996, 2: 37-45
- [3] Wan Y, Xue Q, Cao L. Boundary lubrication of aluminum alloy with Cl-containing antiwear and extreme pressure additives[J]. Wear, 1997, 208: 57-60
- [4] Hu Y, Liu W. Effect of chemical structure of organo-chlorine compounds on the lubricity of A1204 against steel[J]. Wear, 1998, 218: 78-83
- [5] Hu Y, Liu W. Tribological properties of alcohols as lubricating additives for aluminum-on-steel contact[J]. Wear, 1998, 218: 244-249
- [6] Welton T. Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis[J]. Chem Rev, 1999, 99: 2 071-2 083
- [7] Earle M J, Seddon K R. Ionic liquids: Green solvents for the future[J]. Pure & Appl Chem, 2000, 72: 1 391-1 398

- [8] Olivier H. Recent developments in the use of non-aqueous ionic liquids for two-phase catalysis[J]. *J Mol Catal A: Chemical*, 1999, 146: 285-289
- [9] Hagiwara R, Ito Y. Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions[J]. *J Fluorine Chem*, 2000, 105: 221-227.
- [10] Ye C, Liu W, Chen Y, *et al* Room temperature ionic liquids: a kind of novel versatile lubricant[J]. *Chem Commun*, 2001, 2: 244-245
- [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-butylimidazolium hexafluorophosphate as lubricant[J]. *Tribology*, 2003, 23 (1): 38-41
- [12] 刘维民, 叶承峰, 王海忠, 等. 烷基咪唑四氟硼酸盐离子液的摩擦学性能[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
- [13] Liu W, Ye C, Gong Q, *et al* Tribological performance of the room-temperature ionic liquids as lubricant[J]. *Tribology Lett*, 2002, 13 (2): 81-85
- [14] Hotten B W. Bidentate organic compounds as boundary lubricants for aluminum[J]. *Lubr Eng*, 1974, 30, 398-403
- [15] 叶承峰. 含氟杂环润滑剂的设计制备与性能[D]. 兰州: 中国科学院兰州化学物理研究所, 2002
- Ye C. Design, Preparation and Properties of Fluorine Containing Heterocyclic Lubricants[D]. Lanzhou: Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, 2002

Lubricity of Ionic Liquids Containing Phosphonate Functional Groups as Lubricants for Aluminum-on-Steel Contact

MU Zong-gang^{1,2}, LIANG Yong-min¹, ZHANG Shu-xiang², WANG Hai-zhong¹, LIU Weimin¹

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics,

Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. School of Chemical and Chemical Engineering, Jinan University, Jinan 250022, China)

Abstract: A series of novel functional room-temperature ionic liquids (RTILs) of 1-(O,O-diethyl phosphonyl-n-propyl)-3-alkylimidazolium hexafluorophosphate was prepared and evaluated as a kind of promising lubricant for aluminum-on-steel contact. The viscosity and density of the synthetic RTILs were measured. The glass transition temperature and the heat capacity jump associated with the transition from the non-equilibrium glass to the metastable supercooled liquid were analyzed. The lubricity of the synthetic RTILs as the lubricants for a aluminum-on-steel contact was comparatively investigated on an SRV test rig in a ball-on-disc configuration, using conventional ionic liquid 1-propyl-3-octylimidazolium hexafluorophosphate (coded as LP308) as a comparison. The worn Al alloy surfaces lubricated with different mediums were observed on a scanning electron microscope, while the chemical states of some typical elements in the neat synthetic ionic liquids and on the worn Al surface lubricated therewith were analyzed by means of X-ray photoelectron spectroscopy. It was found that the new ionic liquids showed higher viscosity than LP308. The synthetic ionic liquids had excellent friction-reducing and antiwear ability to the aluminum-on-steel contact and were superior to phosphazene (X-1P) in terms of the friction-reduction ability and load-carrying capacity, which was attributed to the formation of chemical adsorption and tribo-chemical reaction boundary film on the worn surface during sliding process. Of the three synthetic ionic liquids, [DPPO M][PF₆] showed the best lubricity and antiwear ability for the aluminum-on-steel system.

Key words: ionic liquid; 1-(O,O-diethyl phosphonyl-n-propyl)-3-alkylimidazolium hexafluorophosphate; lubricant; tribological behavior

Author: LIU Weimin, male, born in 1962, Ph.D., Research Professor, e-mail: wmlu@ns.lzb.ac.cn