



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110964587 A

(43)申请公布日 2020.04.07

(21)申请号 201911255431.1

C10N 30/12(2006.01)

(22)申请日 2019.12.10

C08F 220/34(2006.01)

C08F 226/10(2006.01)

(71)申请人 中国科学院兰州化学物理研究所

地址 730000 甘肃省兰州市城关区天水中路18号

申请人 青岛市资源化学与新材料研究中心

(72)发明人 赵改青 柳军明 赵勤 李维民

王晓波

(74)专利代理机构 北京一格知识产权代理事务

所(普通合伙) 11316

代理人 李魏英

(51)Int.Cl.

C10M 149/10(2006.01)

C10M 169/04(2006.01)

C10N 30/06(2006.01)

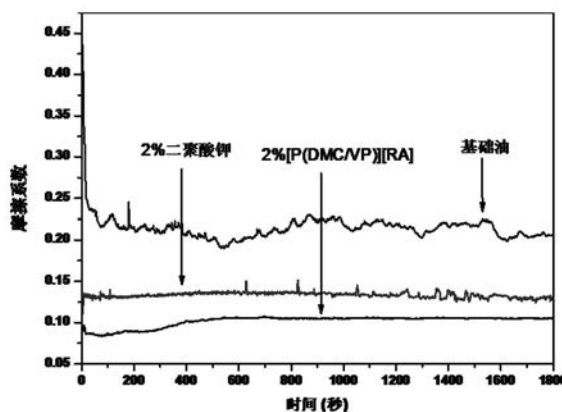
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种水溶性聚离子液体润滑添加剂及应用

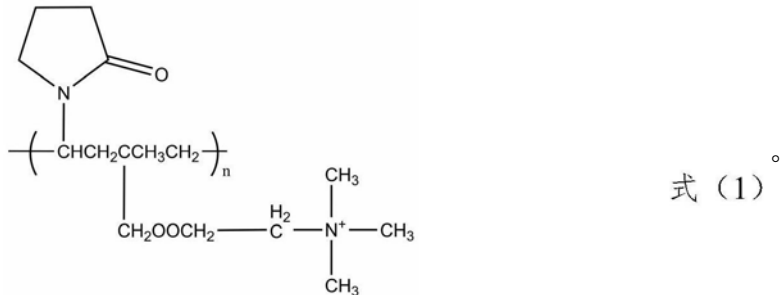
(57)摘要

本发明提供一种水溶性聚离子液体润滑添加剂及应用,涉及离子液体与工业润滑技术领域。该水溶性聚离子液体润滑添加剂以甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)、N-乙烯基吡咯烷酮(VP)为单体,2,2-偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,通过聚合反应制备P(DMC/VP)。然后P(DMC/VP)与和蓖麻油酸(Ricinoleic Acid)通过离子交换反应制备水溶性聚离子液体[P(DMC/VP)][RA]。本发明的离子液体添加到水乙二醇中表现出优异的抗腐蚀性和减摩抗磨性能,是一种性能优异的水溶性聚离子液体润滑添加剂。

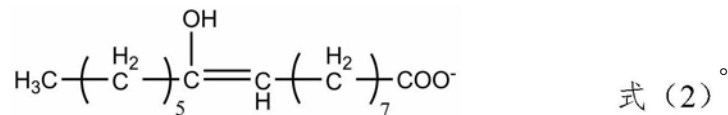


1. 一种水溶性聚离子液体润滑添加剂,其特征在於,该添加剂包括阳离子和阴离子,所述阳离子为甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵与N-乙基吡咯烷酮的聚合物,所述阴离子为蓖麻油酸。

2. 根据权利要求1所述的一种水溶性聚离子液体润滑添加剂,其特征在於,所述甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵与N-乙基吡咯烷酮的聚合物的化学结构式为式(1)。



3. 根据权利要求1所述的一种水溶性聚离子液体润滑添加剂,其特征在於,所述蓖麻油酸的化学结构式为式(2)。



4. 如权利要求1所述的一种水溶性聚离子液体润滑添加剂的应用,其特征在於,该添加剂用作水乙二醇的抗磨剂,其用量是0.25wt%~2wt%。

一种水溶性聚离子液体润滑添加剂及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及离子液体与工业润滑技术领域,具体是一种水溶性聚离子液体润滑添加剂及应用。

背景技术

[0002] 近年几十来,水基润滑剂获得了不断的发展和研究者的持续关注。水基润滑产品在切削、轧制等金属加工过程和液压传动系统中有着广泛的应用。当前,水基润滑添加剂有羧酸及其盐类、水溶性聚合物、含硫磷活性元素类。羧酸盐类是目前在工业生产中应用比较广泛的一种;水溶性聚合物如SBS接枝丙烯酸共聚物和聚苯乙烯乳液虽然摩擦学性能较好,但是摩擦学性能优秀的水溶性聚合物的合成及应用报道仍然少见;含硫磷活性元素类水溶性添加剂存在水解稳定性差的问题,对环境有一定程度的污染。现阶段水基润滑添加剂的关注重点不仅要考虑水溶性问题还要考虑水解稳定性问题。另外,水基润滑剂的废液要易于处理,不对环境造成污染或造成较少的污染。因此,开发润滑性能优异、水解稳定性好、绿色环保的润滑添加剂是当前水溶性润滑添加剂的发展方向。

[0003] 离子液体是一种由阳离子和阴离子组成的室温下的熔融盐,其熔点一般低于100℃。离子液体在催化合成、材料制备、萃取分离、摩擦学等领域应用广泛。很多研究者制备了一系列的聚离子液体,分别应用于抗静电剂、电解质材料、功能高分子材料、石油采收等领域。聚离子液体的性能是由阳离子和阴离子共同决定的,但阴离子为 $[AlCl_4]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[BF_4]^-$ 、 $[CF_3SO_3]^-$ 或 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 的聚离子液体一方面产生的HF、HCl会对摩擦副造成腐蚀性,另一方面对环境存在一定的污染,因而存在一定的局限性。因此,制备不含卤素的离子液体是离子液体发展的重要方向。李云鹏在专利CN101173197A中将蓖麻油酸与二乙醇胺或三乙醇胺反应生成油性剂作为润滑组分应用于水-乙二醇难燃液压液浓缩物和液压液组合物的制备。作为一种重要的化工原材料蓖麻油酸不仅可以用于水-乙二醇,也可以作为阴离子应用于离子液体的制备。王同俊等人在专利CN102627725A中使用丙烯酰胺、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵及N-乙基吡咯烷酮等原材料合成了阳离子聚丙烯酰胺乳液,该乳液是一个含有叔丁醇的混合物。

[0004] 在工业生产中许多设备的液压系统使用的液压油是水乙二醇液压液,其优异的润滑性能可以为设备的正常运转提供有力的保障。然而,当前抗磨性能优异且环境友好的水溶性添加剂非常少见。

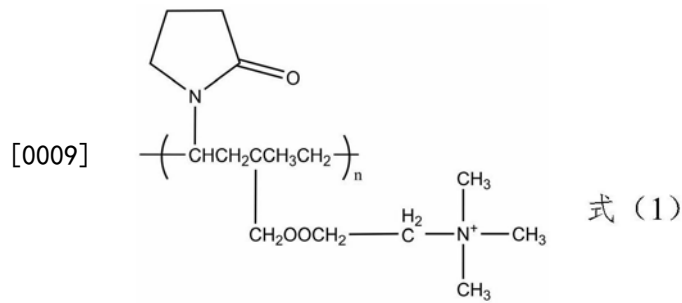
发明内容

[0005] 本发明提供一种水溶性聚离子液体润滑添加剂及其应用,解决了现有技术中水乙二醇液压液缺少抗磨性优良且环境友好的水溶性添加剂。

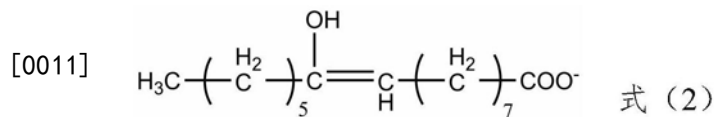
[0006] 本发明是这样实现的:

[0007] 该添加剂包括阳离子和阴离子,所述阳离子为甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵与N-乙基吡咯烷酮的聚合物,所述阴离子为蓖麻油酸。

[0008] 作为一种优选的实施方案,所述甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵与N-乙烯基吡咯烷酮的聚合物的化学结构式为式(1)。



[0010] 作为一种优选的实施方案,所述蓖麻油酸的化学结构式为式(2)。



[0012] 水溶性聚离子液体润滑添加剂的应用,该添加剂用作水乙二醇的抗磨剂,其用量是0.25wt.%~2wt.%。

[0013] 本发明的有益效果:提供了一种水溶性聚离子液体,阳离子为甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵与N-乙烯基吡咯烷酮的聚合物,阴离子为蓖麻油酸,作为润滑添加剂在基础油水乙二醇,具有优异的抗腐蚀性,摩擦系数小的有益效果,表现出优异的减摩性能与抗磨损性能。

附图说明

[0014] 图1是水乙二醇基础油和分别添加0.25%、1%、2% [P(DMC/VP)] [RA] 的液压液的摩擦系数曲线图;

[0015] 图2是水乙二醇基础油和分别添加0.25%、1%、2% [P(DMC/VP)] [RA] 的液压液的磨损体积示意图表;

[0016] 图3是水乙二醇基础油、分布添加2%二聚酸钾和2% [P(DMC/VP)] [RA] 的液压液的摩擦系数曲线图;

[0017] 图4是水乙二醇基础油、分别添加2%二聚酸钾和2% [P(DMC/VP)] [RA] 的液压液的磨损体积示意图表;

[0018] 图5是铸铁屑防腐性能测试后滤纸表面锈点数量示意图,图中共有四张滤纸,左上方的滤纸为对照溶液A的测试结果,右上方的滤纸为实验溶液A的测试结果,左下方的滤纸为实验溶液B的测试结果,右下方的滤纸为实验溶液C的测试结果。

具体实施方式

[0019] 下面结合附图以及具体的实施例对本发明做进一步的阐述和说明。

[0020] 实施例1

[0021] 水溶性聚离子液体润滑添加剂的制备方法,包括如下步骤:

[0022] (1) 称取20.771g (0.1mol) 的甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC) 与11.114g (0.1mol) 的N-乙烯基吡咯烷酮(VP) 直接混合,在室温、氮气氛围条件下,持续搅拌0.5h。

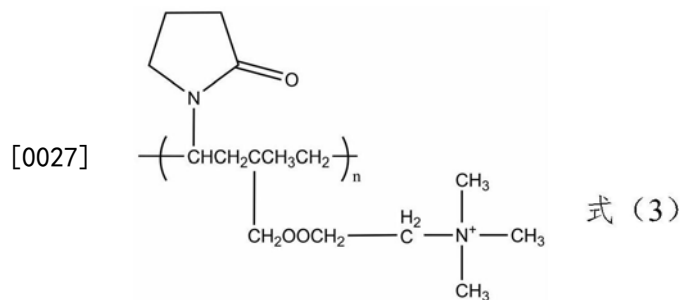
[0023] (2) 将步骤(1)得到的体系加热至70℃,并加入引发剂1.038g的2,2-偶氮二异丁腈

(AIBN), 氮气氛围下保温反应12h, 反应结束后, 得到琥珀色膏状聚合物P (DMC/VP) 的粗品。

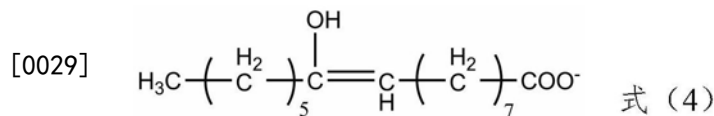
[0024] (3) 将步骤(2)得到粗品用无水乙醇溶解, 然后静置1h, 用无水乙醇与丙酮混合液进行索式抽提12h, 烘干后得到提纯的琥珀色膏状聚合物P (DMC/VP) 22.474g, 即0.0705mol, 产率为79.6%。其中无水乙醇与丙酮的体积比为50:50。

[0025] (4) 将步骤(3)得到的提纯后的P (DMC/VP) 溶于水-乙醇溶液中, 水与乙醇体积比为50:50, 然后加入0.0705mol的蓖麻油酸进行离子交换反应得混合体系, 使用二氯甲烷对混合体系进行3次萃取, 收集下层液体, 旋转闪蒸得到浅棕色膏状物即为目标产物水溶性聚离子液体[P (DMC/VP)] [RA], 测试其熔点为48.2℃, 最终目标产物质量为40.763g, 最终水溶性聚离子液体产率为70.18%。水溶性聚离子液体包括阳离子和阴离子, 所述阳离子为甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵与N-乙烯基吡咯烷酮的聚合物, 所述阴离子为蓖麻油酸。

[0026] 所述甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵与N-乙烯基吡咯烷酮的聚合物的化学结构式为式(3)。



[0028] 所述蓖麻油酸的化学结构式为式(4)。



[0030] 将实施例1制备所得水溶性聚离子液体润滑添加剂按照0.25wt.%、1wt.%、2wt.%的比例分别加入基础油水乙二醇中得到的三种添加剂含量不同的实验组, 分别作为实验溶液A、实验溶液B、实验溶液C, 水乙二醇溶液作为对照组, 为对照溶液A, 实验组与对照组进行腐蚀性能测试、摩擦学性能测试。

[0031] 腐蚀性能测试

[0032] 测试方法: 根据改进的JB/T 9189-2016方法, 通过铸铁屑试验评估防腐性能。所用铸铁屑材料符合GB/T9439-2010的HT250要求, 每个铸铁芯片的表面积为3mm²至6mm²。将2g干燥的铸铁屑均匀地撒在圆形滤纸上, 并一起放入培养皿, 然后分别用实验溶液A、实验溶液B、实验溶液C和对照溶液A润湿铸铁屑。室温下静置12h后, 从滤纸上取下铸铁屑。目测滤纸上锈点的数量和面积大小。

[0033] 参阅附图5可知, 经过铸铁屑试验评估后, 随着水溶性聚离子液体含量的增加, 目测滤纸上的锈点和锈点面积, 对照溶液A的抗腐蚀性最差, 实验溶液C即水溶性聚离子液体的含量为2wt.%时表现出最优的抗腐蚀性, 锈蚀等级为1级。

[0034] 摩擦学性能测试

[0035] 对实验溶液A、实验溶液B、实验溶液C和对照溶液A进行摩擦系数表征与磨损表征。将传统水溶性抗磨剂二聚酸钾按照2wt.%的比例添加到基础油水乙二醇中作为对照溶液B, 并对对照溶液B进行摩擦系数表征与磨损表征, 同时与对照溶液A、实验溶液C的结果进行

对比。

[0036] 测试方法:使用德国Optimol油脂公司的SRV-IV微动摩擦磨损试验机,在温度为30℃,频率为25Hz,振幅为1mm,载荷为100N,时间为30min的条件下对实验溶液A、实验溶液B、实验溶液C和对照溶液A进行摩擦系数评价。试验所用钢球为直径10mm的GCr15轴承钢,下试样所用块体为直径24mm、高 7.9 ± 0.1 mm的GCr15钢块。摩擦系数结果参见表1。

[0037] 表1实验组与对照组的摩擦系数分析

[0038]

溶液类型	900秒摩擦系数	1800秒摩擦系数	平均摩擦系数
对照溶液A	0.221	0.207	0.215
实验溶液A	0.115	0.109	0.114
实验溶液B	0.111	0.111	0.108
实验溶液C	0.105	0.105	0.101

[0039] 参阅附图1及表1中摩擦系数可知,与对照溶液A基础油相比,随着实施例1制备的离子液体添加量的逐渐增加,溶液的900秒摩擦系数、1800秒摩擦系数及平均摩擦系数均有不同程度减小。实验溶液C即实施例1制备的离子液体添加量为2wt.%时摩擦系数降低最明显。

[0040] 使用MicroXAM 3D非接触式三维表面轮廓仪对经过SRV摩擦系数评价后的实验溶液A、实验溶液B、实验溶液C和对照溶液A的下试样钢块的磨痕进行磨损表征。参阅图2,试验结果表明,与基础油水乙二醇相比,随着实施例1制备的离子液体添加量的增加,磨损体积均有明显的减小,实验溶液B即离子液体添加量为1wt.%时磨损体积最小。

[0041] 使用德国Optimol油脂公司的SRV-IV微动摩擦磨损试验机,在温度为30℃,频率为25Hz,振幅为1mm,载荷为100N,时间为30min的条件下对对照溶液B进行摩擦系数评价。试验所用钢球为直径10mm的GCr15轴承钢,下试样所用块体为直径24mm、高 7.9 ± 0.1 mm的GCr15钢块。摩擦系数结果参见表2。

[0042] 表2对照溶液A、对照溶液B和实验溶液C的摩擦系数分析

[0043]

溶液类别	900秒摩擦系	1800秒摩擦系数	平均摩擦系数
对照溶液A	0.221	0.207	0.215
对照溶液B	0.135	0.129	0.133
实验溶液C	0.105	0.105	0.101

[0044] 参阅图3及表2中摩擦系数结果,可知实验溶液C在900秒摩擦系数、1800秒摩擦系数及平均摩擦系数均明显小于对照溶液B,表现出优异的减摩性能。

[0045] 使用MicroXAM 3D非接触式三维表面轮廓仪对经过SRV摩擦系数评价后的对照溶液B的下试样钢块的磨痕进行磨损表征。参阅图4,试验结果表明实验溶液A的磨损体积为 $2.36 \times 10^5 \mu\text{m}^3$,明显小于对照溶液B的磨损体积 $6.12 \times 10^5 \mu\text{m}^3$,表现出优异的抗磨损性能。

[0046] 本发明的有益效果:提供了一种水溶性聚离子液体,阳离子为甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵与N-乙烯基吡咯烷酮的聚合物,阴离子为蓖麻油酸,作为润滑添加剂在基础油水乙二醇,具有优异的抗腐蚀性,摩擦系数小的有益效果,表现出优异的减摩性能与抗磨损性能。

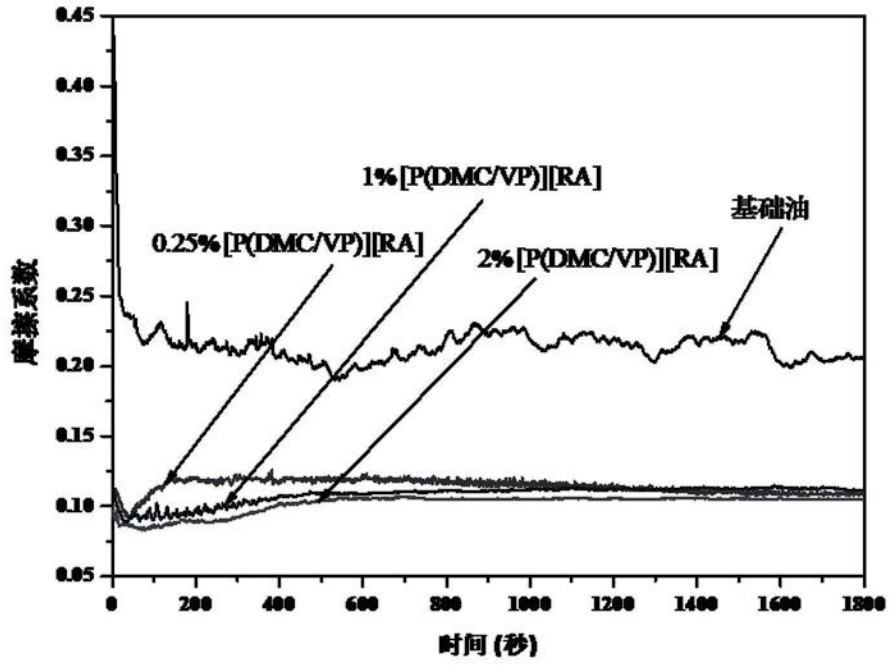


图1

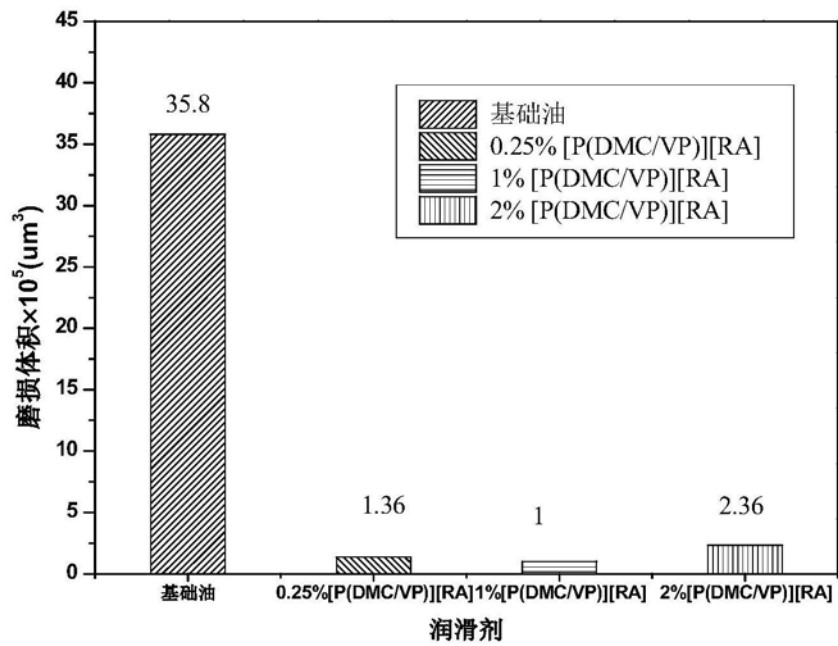


图2

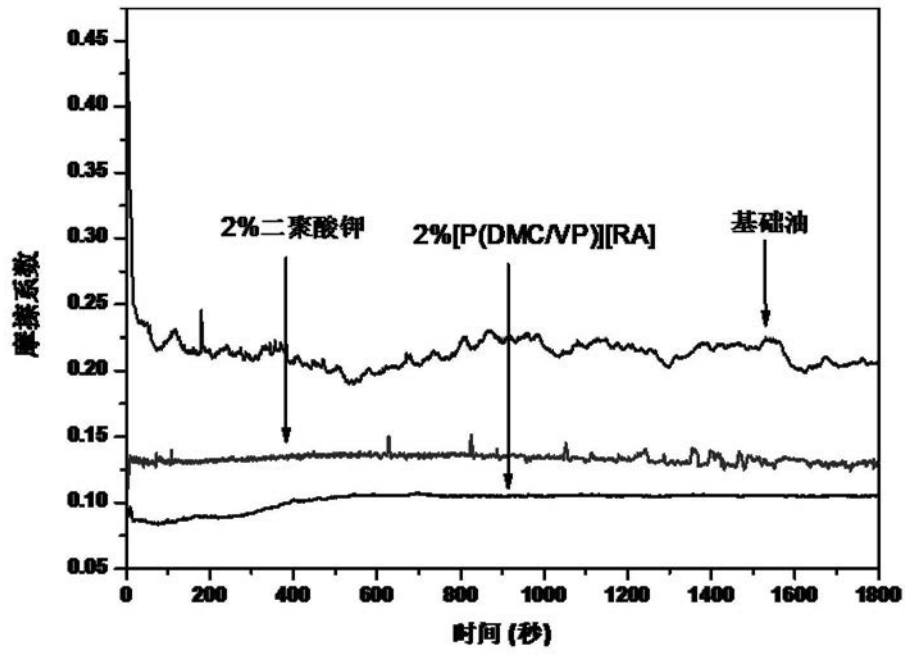


图3

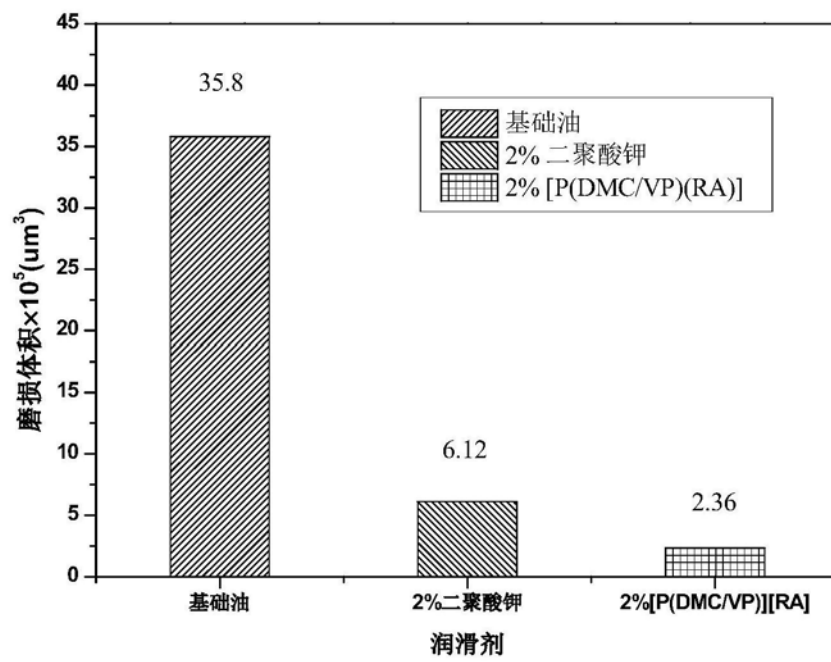


图4

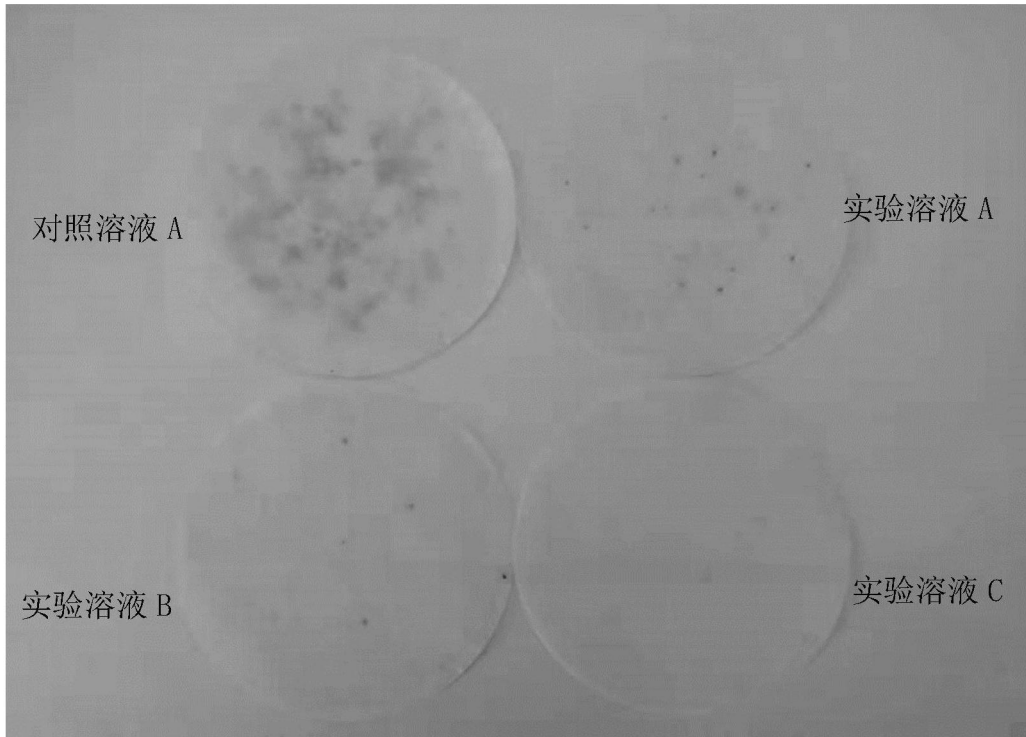


图5