

УДК 621.89.099.6

ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ ДЛЯ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ: ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ

© 2024 г. Н. А. Семенов, А. В. Песковец, Н. А. Пугачев,
Л. Н. Багдасаров, Б. П. Тонконогов

Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина,
Москва, 119991 Россия
E-mail: peskovets.a@gubkin.ru

Поступила в редакцию 18 октября 2024 г.
После доработки 12 ноября 2024 г.
Принята к публикации 10 декабря 2024 г.

Статья посвящена возможностям использования ионных жидкостей (ИЖ) различного строения в качестве смазочных материалов или функциональных присадок к ним. ИЖ — расплавы солей, в которых анионы и катионы находятся в равновесном состоянии — благодаря своим свойствам получили широкое распространение в таких областях, как биотехнология, энергетика и “зеленая” химия. В обзоре описаны физико-химические свойства ИЖ, способы и методы их получения и применения, рассмотрен механизм их действия, вопросы взаимодействия с другими присадками к смазочным материалам, стоимость, а также будущие возможности развития. Как результат, показаны варианты применения ионных жидкостей в качестве перспективных противоизносных присадок к смазочным материалам.

Ключевые слова: ионные жидкости, присадки, смазочные материалы

DOI: 10.31857/S0028242124050027, **EDN:** MVHMTM

Начиная с 2001 г. ИЖ вызывают повышенный интерес в качестве антифрикционных и противоизносных присадок [1]. Они представляют собой соли, образованные гетероорганическим катионом и органическим или неорганическим анионом, с температурами плавления ниже 100°C [2]. Большинство ИЖ образованы из фрагментов, представленных на рис. 1 [3].

Общепринятая классификация ИЖ отсутствует, хотя существует несколько различных систем их классификации. Например, возможна классификация в зависимости от структуры ИЖ (протонные, апротонные, ИЖ комнатной температуры), по растворимости в маслах, физическим свойствам, экологической безопасности [4–6].

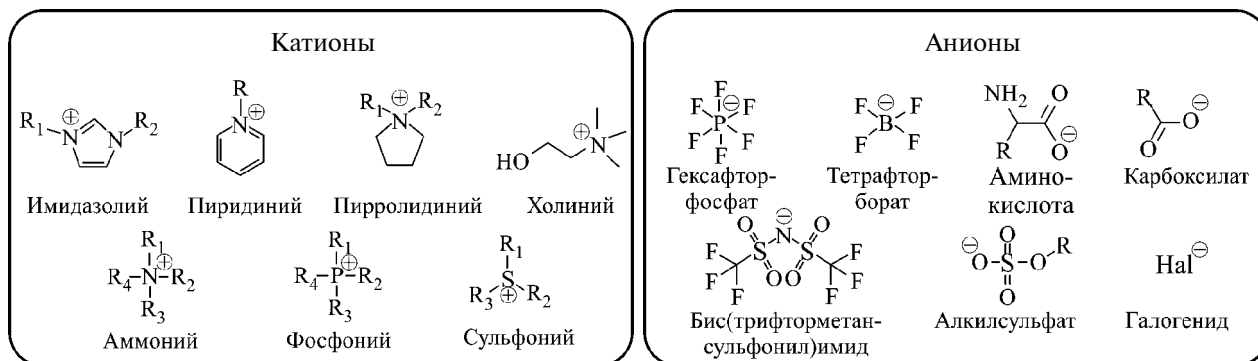


Рис. 1. Структура типичных катионов и анионов (по [3]).

По физико-химическим свойствам и в зависимости от влияния на экологию ИЖ можно разделить на три поколения:

– первое поколение ИЖ представляет собой соединения, чувствительные к воздействию воздуха и воды; как правило, они синтезированы на катионах по реакции соответствующих солей и оснований с галогенидами металлов, например диалкилимидазолий и алкилпиридиний;

– второе поколение ИЖ синтезировано на основе фосфониевых, аммониевых, диалкилимидазолиевых и алкилпиридиниевых катионов с тетрафторборатами и гексафторфосфатами; данные соединения не чувствительны к воздействию воздуха и воды и являются плохо разлагающимися в природе токсичными соединениями;

– третье поколение ИЖ синтезировано на природных катионах, таких как холин и аминокислоты; ИЖ этого поколения нетоксичны и биоразлагаемы.

За рубежом активно ведутся исследования возможных областей применения ИЖ, в частности в качестве смазочных материалов. При этом стоит отметить, что в Российской Федерации подобные исследования практически не ведутся.

Хотя в настоящий момент изучено достаточно большое количество ИЖ, общее количество ИЖ, которые могут быть синтезированы, оценивается более чем в 1 000 000 [7]. С точки зрения применения ИЖ в качестве смазочных материалов или присадок к ним, ранее изучен целый ряд соединений, основные из них будут рассмотрены далее.

НОМЕНКЛАТУРА ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Номенклатура ИЖ подчиняется общим правилам номенклатуры ИЮПАК, но для сокращения записи используют также следующую форму записи: [катион (краткое название)][анион (краткое название)].

Так, например, для обозначения заместителей в имидазолиевом кольце обычно сначала указывают заместитель в первом положении в виде Sn , где n — число атомов углерода алкильной цепи, затем заместитель во втором положении в таком же виде (если он отсутствует, то ничего не указывают), а затем заместитель в третьем положении в виде буквы английского алфавита, например, метил — m, этил — e, пропил — p и т.д.

Тогда, например, тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия будет обозначаться как [C4mim][BF4] [8].

Краткие названия ионов с расшифровкой приведены в табл. 1.

Таблица 1. Краткие названия ионов в молекулах ионных жидкостей

Названия ионов	Аббревиатура
1-Бутил-3-метилимидазолий	BMIM
Метилтриоктиламмоний	N ₁₈₈₈
Тетраоктиламмоний	N ₈₈₈₈
Тетраоктилфосфоний	P ₈₈₈₈
1,1,3,3-Тетраметилгуанидин	TMG
1,3-Бис(2-метокси-2-оксоэтил)-1H-имидазол-3-ум	MABIM
Дицианоамид	DCN
1-Бутил-3-метилпиридиний	C ₄ mpy
1-Октил-3-метилпирролидиний	C ₈ mpyr
1-Октил-3-метилимидазолий	C ₈ mim
1,2-Бис(N,N-диметил)-N-тетрадециламмоний	N14-2-14
Холин	Choline
Бис(трифторметилсульфонил)амид	NTF ₂
Ди-2-этилгексилфосфат	DEHP
Сульфосукцинат	DOSS
Триэтилсульфоний	[S222]

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

ИЖ с точки зрения их физико-химических свойств представляют собой достаточно неоднородный класс соединений, среди которых можно, однако, выделить следующие общие закономерности:

- низкое давление насыщенных паров;
- высокая химическая и термоокислительная стабильность;
- негорючесть;
- хорошая растворяющая способность.

Американский институт стандартов и технологии обладает наиболее полной базой ссылок на свойства ИЖ [9, 10]; большое количество их свойств собрано также в обзорных статьях [11–13]. Плотность большинства ИЖ находится в диапазоне от 0.8 г/см³ до 1.2 г/см³. Кинематическая

Таблица 2. Физико-химические свойства ионных жидкостей

Наименование	Плотность, г/см ³	Кинематическая вязкость, мм ² /с		Индекс вязкости	Базовое масло	Растворимость в базовом масле, %
		40°C	100°C			
[P ₈₈₈][DEHP]	0.860	611.8	68.2	188	VHVI*	> 50
[P ₆₆₆₁₄][DEHP]	0.910	390.4	45.0	173	VHVI*	> 50
[N _{888H}][DEHP]	—	178.0	13.7	62	VHVI*	> 10
N ₁₆₋₂₋₁₆ P ₄	0.825	—	—	—	85 W/90**	> 1
N ₁₆₋₂₋₁₆ P ₈	0.837	—	—	—	85 W/90**	> 1
[C ₁₂ C ₁ IM][TFSI]	1.240	—	—	—	Вода	< 1

* — базовое масло гидрокрекинга.

** — трансмиссионное масло.

вязкость ИЖ при температуре 40°C меняется в очень широких пределах (20–3500 мм²/с), индекс вязкости — от 90 до 130; Температуры застывания и стеклования ИЖ находятся в диапазоне от –100 до +100°C. В табл. 2 представлены некоторые физико-химические свойства ИЖ, применяемых в качестве смазочных материалов.

Физико-химические свойства ИЖ могут регулироваться типом ионов и их модификацией. Обычно все ИЖ одного типа обладают одинаковыми свойствами, например ИЖ на основе имидазолия имеют низкую температуру плавления и высокую химическую и электрохимическую стабильность, а ИЖ на основе анионов жирных кислот имеют высокую термоокислительную стабильность. Вязкость — одно из наиболее важных физических свойств смазочного материала. При определенных условиях эксплуатации вязкость смазочного материала определяет толщину смазочной пленки. Вязкость ИЖ может определяться взаимодействием пары катион–анион. Так, длина алкильных цепей, количество ответвлений в них и степень насыщения напрямую влияют на вязкость ИЖ. Например, по некоторым данным, четвертичная структура катионов аммония и фосфония и изоструктура 2-этилгексила приводят к пространственным затруднениям и уменьшают ван-дер-ваальсовы взаимодействия, что сказывается на значительном понижении вязкости конечного продукта. Изучение зависимости вязкости ИЖ от длины алкильной цепи на примере анионов жирных кислот показало, что их вязкость растет с увеличением длины цепи анионов жирных кислот. Индекс вязкости, как правило, зависит от структуры ИЖ, но не зависит от катиона и его симметрии [14].

РАСТВОРИМОСТЬ

Растворимость ИЖ в маслах различных видов — важнейший фактор их применения. В большинстве исследований зарубежных авторов [5, 14, 15] обсуждаются различные аспекты растворимости ИЖ в маслах различной природы.

Поскольку ИЖ представляют собой соли, состоящие из катионов и анионов, они являются полярными соединениями. Базовые же масла, в зависимости от их полярности, можно условно разделить на неполярные (поли- α -олефиновые, масла гидрокрекинга типа VHVI), среднеполярные (сложные эфиры) и полярные (полиалкиленгликоли). Можно предположить, что подавляющая часть ИЖ будет плохо растворяться в неполярных маслах.

Исходя из представленных результатов, можно сделать предположение, что растворимость ионных жидкостей зависит как от строения и типа катиона, так и от аниона, но влияние катиона выше. Чем длиннее и разветвленное алкильная цепь заместителей у катиона и чем больше суммарное количество атомов углерода, тем выше растворимость ИЖ в неполярных маслах, для аниона данная зависимость выражена слабее. Согласно некоторым исследованиям для каждого типа ИЖ существует критически минимальная длина алкильного радикала, необходимая для растворения ИЖ в неполярных маслах, например, для фосфониевых — 30 атомов углерода [16].

В качестве метода определения растворимости ИЖ можно использовать методику, изложенную в работе [16]. Смешивают ИЖ и исследуемое масло в требуемой пропорции (в работе 1 : 1), после перемешивания проводят центрифугиро-

вание в течение 3 мин при 13000 об/мин. После оценивают помутнение раствора и выпадение осадка сразу и через 24 ч после центрифугирования. В случае полной растворимости осадка и помутнения не наблюдается.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Наиболее полный обзор термической стабильности и испаряемости ИЖ представлен в статье [17]. Большинство ИЖ имеют высокую термическую стабильность и низкое давление насыщенных паров. Тип катиона оказывает существенное влияние на термическую стабильность ИЖ; дикатионные ИЖ, как правило, более стабильны, чем монокатионные ИЖ. Это обусловлено, в первую очередь, химической структурой молекулы. Большое влияние на термическую стабильность ИЖ оказывает анион. Было замечено, что самой низкой термической стабильностью обладают ИЖ, содержащие в анионе галогены ($T_{0,01/10ч} \leq 160^\circ\text{C}$); это связано с координирующей природой анионного фрагмента. Наибольшей термической стабильностью обладают неорганические анионы тетрафторборат и гексафторфосфат, и органические катионы содержащие сульфонильную группу ($T_{0,01/10ч} > 200^\circ\text{C}$), к примеру бис(трифторметилсульфонил)имид.

Следующий фактор, влияющий на термическую стабильность ИЖ, — длина алкильной цепи. Предполагается, что ИЖ с более короткой алкильной цепью более термически стабильны; это может быть связано с сильным взаимодействием водородных связей в ИЖ, замещенных только в положении 1. В этом случае замещения более длинная алкильная цепь снижает термостабильность, в отличие от короткой цепи в положениях 1 и 3 [18–20].

Для оценки термической стабильности ИЖ применяют методы термогравиметрического анализа. Условия проведения анализа следующие: температура до 600°C , скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, под вакуумом, в среде N_2 , O_2 , инертных газов, воздуха [21–25]. Для большинства ИЖ характерны высокие температуры разложения, лежащие в диапазоне от 200 до 430°C . На основании работ, изложенных в обзоре [26], можно предположить, что термическую стабильность ИЖ также ухудшает наличие азотзамещенных вторичных групп, наличие в составе аниона га-

логена, и наличие разветвленных алкильных радикалов, по сравнению с радикалами нормального строения.

Следует упомянуть, что результаты ТГА под вакуумом не показывают реальные температуры разложения ИЖ; по факту они будут на $200\text{—}300^\circ\text{C}$ ниже. При сравнительных исследованиях базовых масел и ИЖ методами ТГА было выяснено, что температуры разложения ИЖ на $100\text{—}200^\circ\text{C}$ выше, чем базовых масел. Также для оценки долговременной термической стабильности было предложено использовать значение $T_{0,01/10ч}$, т.е. температуру потери массы ИЖ на 1% при испытании в течение 10 ч [25, 26].

Выпарка ИЖ под глубоким вакуумом показала, что испаряются только нейтральные пары ионов, причем теплота испарения зависит главным образом от кулоновских взаимодействий в паре ионов жидкой и газовой фаз, свободные ионы и кластеры ионов в паровой фазе обнаружены не были [27].

МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Основные методы синтеза ИЖ — реакции алкилирования (реакция кватернизации) и протонирования [28].

Главное преимущество реакций алкилирования — доступность дешевых галогеналканов и относительно умеренные температуры, при которых проходят реакции. Недостаток данной реакции — получение ИЖ с высокой коррозионной агрессивностью. ИЖ, получаемые в реакциях алкилирования (галоген-анионные ИЖ), могут быть использованы в дальнейшем в реакциях метатезиса для получения ИЖ, пригодных к использованию в качестве смазочных материалов и присадок к ним.

Основным методом получения ИЖ, пригодных для использования в качестве смазочных материалов и присадок к ним, служат реакции метатезиса (реакции обмена ионов), т.к. данный метод отличается простотой аппаратного оформления; при этом процедура синтеза различных ИЖ различается незначительно. В общем случае реакции обмена могут быть разделены на две группы: обменная реакция через кислоты, соли металлов I группы или аммониевые соли; обменная реакция через соли серебра.

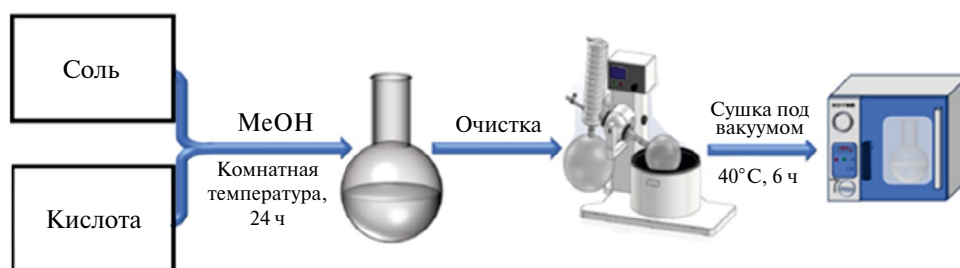


Рис. 2. Общая блок-схема производства ИЖ (по [29]).

Основные проблемы, возникающие при синтезе ИЖ данным методом, — отделение побочного продукта (соли) от ИЖ и дальнейшая их очистка. На рис. 2 показана общая схема производства ИЖ [29].

Важно понимать, что различия в свойствах и агрегатном состоянии конечных продуктов накладывают ряд ограничений на возможности очистки ИЖ от побочных продуктов и примесей. Для минимизации содержания примесей в ИЖ следует соблюдать следующие рекомендации: очистка исходных веществ от примесей непосредственно перед проведением реакции; минимизация контакта реакционной среды с кислородом воздуха; снижение температуры реакции кватернизации для уменьшения количества побочных продуктов; очистки ИЖ от воды и непрореагировавших исходных веществ сушкой под вакуумом при температурах 40–80°C; в отдельных случаях очистка от солей галогенов и щелочных металлов и прочих примесей промывкой водой (гидрофобные ИЖ), с помощью сорбентов, с использованием методов зонной плавки, а также методов экстракции и дистилляции [30].

Так, например, методы дистилляции, несмотря на всю простоту операций, являются довольно энергозатратными и не всегда выгодны; однако именно они позволяют получить ИЖ высокой чистоты. Для некоторых продуктов, например 1,3-замещенных имидазолия, дистилляция может проводиться в процессе синтеза, однако это усложняет аппаратное оформление процесса.

Процесс экстракции получил широкое распространение для продуктов, содержащих нелетучие и термочувствительные вещества. Экстракция водой может использоваться исключительно для водорастворимых ИЖ (например, [C2mim][Ac]), в то время как органические растворители

позволяют извлечь гидрофобные ИЖ (например, [C4mim][PF6]).

Еще один из наиболее перспективных способов очистки ИЖ от примесей — комбинированный процесс адсорбции и десорбции, поскольку он является и малозатратным методом, и подходит для растворов ИЖ низкой концентрации. Так, известно использование активированного угля для адсорбции ИЖ с различными анионами ([Tf2N]–, [PF6]–, [TfO]–, [BF4]–, [TFA]–, [Cl]– и [Br]– и т.д.) и катионами (аммоний, фосфоний, пиридиний, имидазолий и пирролидиний и т.д.).

Очистка ИЖ при помощи мембран, хотя и показывает свою эффективность с точки зрения селективности процесса, но приводит к довольно быстрому загрязнению мембран.

И наконец, процесс кристаллизации и перекристаллизации, также может считаться довольно эффективным, но для получения ИЖ высокой чистоты он очень энергозатратен. Кристаллы некоторых ИЖ (например, [C2mim][NO2], [C2mim][Br]) могут быть получены только кристаллизацией из раствора. Кристаллизация из расплава подходит для очистки таких ИЖ, как [C2mim][Cl], [C4mim][BF4], [C4mim][PF6], [C4mim][TfO], [C6-py][Tf2N] и т.д. Кроме того, некоторые ИЖ (например, [C4mim][PF6], [C2mim][TfO]) кристаллизуются под высоким давлением [30].

ПРИМЕНЕНИЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ (ПО КАТИОНАМ) В КАЧЕСТВЕ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПРИСАДОК К НИМ

Как описывалось выше, ИЖ обладают следующими положительными свойствами: низкое давление насыщенных паров; высокая термоокислительная стабильность; низкие коэффи-

циенты трения. Данные свойства позволяют рассматривать ИЖ как класс соединений, используемых в качестве вакуумных масел, холодильных и компрессорных масел, масел для подшипников электродвигателей, масел для космической промышленности (при этом радиационная стойкость ИЖ должна быть также достаточно высока) [31–33]. Так, например, компания Kluber использует ИЖ в маслах для подшипников электродвигателей, поскольку было обнаружено, что благодаря своей электропроводности ИЖ снижают нежелательное прохождение тока, исключают возникновение явления электроэрозии, не оказывая при этом влияния на уровень шума при высоких скоростях вращения подшипника, и тем самым продляют срок службы как масла, так и самого подшипника [33].

В соответствующих статьях и научно-технической литературе достаточно много сообщений по использованию ИЖ в качестве смазочных материалов [4, 5, 16, 26, 34].

Рассмотрим далее основные виды ИЖ, применяемых в качестве смазочных материалов и присадок к ним.

Алкиламмониевые ИЖ проявляют достаточно высокие противоизносные и антифрикционные свойства, превосходящие синтетические базовые масла, а также товарные моторные масла, в таких парах трения как сталь–алюминий, сталь–сталь. Такие ИЖ, испытываемые в качестве присадок к смазочным материалам, можно разделить на два основных класса: на базе четвертичного амина (катионные) и на базе четвертичного диаммина (дикатионные).

В работах [16, 35–37] рассматриваются следующие вопросы: сравнение алкиламмониевых катионных ИЖ с галогенсодержащими ИЖ, влияние длины алкильного радикала катиона на антифрикционные и противоизносные свойства, растворимость в базовых маслах. При увеличении длины алкильного радикала в катионе наблюдалось улучшение антифрикционных и противоизносных свойств масел, для аниона наблюдалась обратная зависимость. Алкиламмониевые катионные ИЖ показали также более высокие антифрикционные и противоизносные свойства по сравнению с галогенсодержащими ИЖ, но, к сожалению, большинство алкиламмониевых жидкостей плохо растворяются в неполярных маслах.

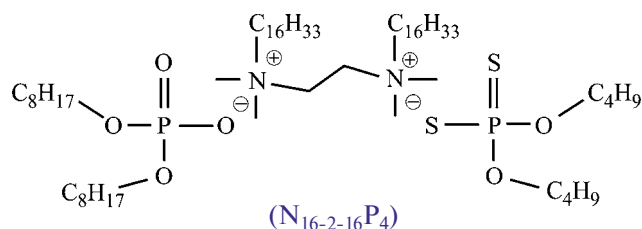


Рис. 3. Дикатионная алкиламмониевая ионная жидкость с разными анионами (по [38]).

С точки зрения авторов этой статьи, более перспективными для применения в качестве смазочных материалов и присадок к ним являются дикатионные ИЖ. Преимущество их применения обусловлено следующими факторами: возможностью синтеза соединений с длинными алкильными заместителями, что должно повышать растворимость данных соединений в неполярных маслах; возможностью синтеза ИЖ с разными анионами, что позволит повысить трибохимическую активность ИЖ.

На рис. 3 представлена формула одного из вариантов дикатионной алкиламмониевой ИЖ [38].

Фосфониевые ИЖ наиболее перспективны и в будущем найдут свое место в области присадок к смазочным материалам. Фосфониевые ИЖ подвергались также исследованию в качестве смазочных материалов, так как они обладают отличными противоизносными и антифрикционными характеристиками, превосходящими таковые для моторных масел [38, 39, 40]. Следует отметить, что фосфониевые ИЖ обладают важным преимуществом: большинство из них (при достаточной длине алкильных заместителей, общее число атомов углерода выше 30) полностью растворяются в нефтяных маслах, как видно из рис. 4 [39].

В настоящее время в литературе наиболее часто рассматриваемыми фосфониевыми ИЖ в качестве смазочных материалов и присадок к ним, являются $[P_{8,8,8,8}][DENP]$ и $[P_{6,6,6,14}][DENP]$ [4, 16, 39].

Данные ИЖ показали отличную растворимость в неполярных маслах, отличные противоизносные и антифрикционные свойства как отдельно, так и в смеси с диалкилдитиофосфатом цинка (проявляют синергетический эффект), не вызывают коррозию стали и чугуна.

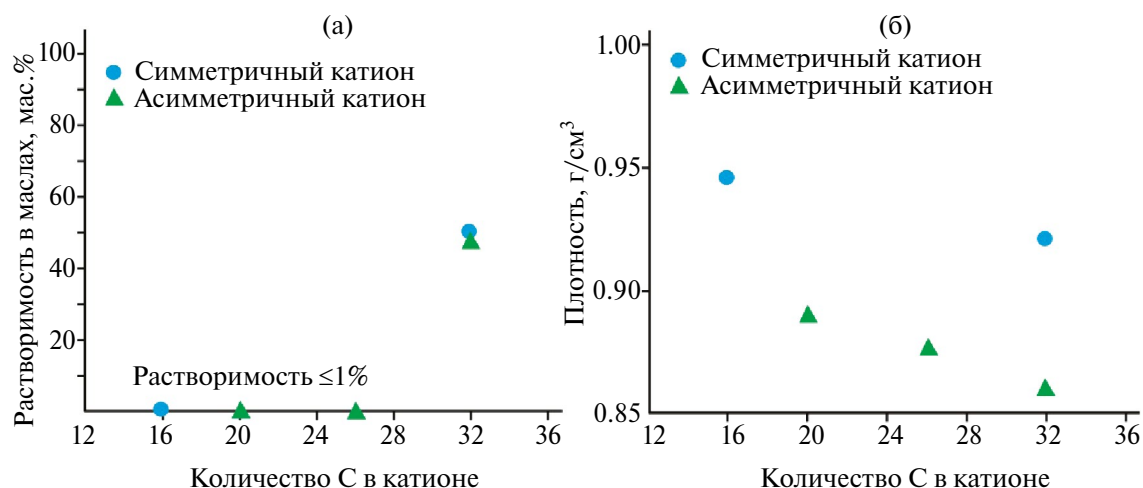


Рис. 4. Зависимость растворимости (а) и плотности (б) фосфониевых ИЖ от строения алкильных заместителей (по [39]).

Имидазолиевые ИЖ—одни из первых ИЖ, рассматриваемых в качестве присадок к смазочным материалам. В большинстве случаев имидазолиевые ИЖ плохо растворимы (или нерастворимы) в неполярных маслах и могут использоваться только как противоизносные и антифрикционные присадки в полярных жидкостях. Достаточно подробный обзор по применению имидазолиевых ИЖ можно найти в работе [5]. С точки зрения применения их как смазочных материалов или присадок к ним интересные результаты представлены в работе [36]. Авторами показано, что при испытании имидазолевых ИЖ на парах трения сталь—алюминий при 100°C происходит сильная трибокоррозия алюминия, которую можно снизить путем применения имидазолевых ИЖ в качестве добавок в небольших количествах.

Пиридиновые и пирролидиневые ИЖ редко рассматриваются в качестве присадок для смазочных материалов ввиду их плохой растворимости в неполярных и малополярных соединениях [5]. Внимания заслуживает статья [40], где описан синтез растворимых в неполярных маслах пирилиевых и пиридиновых ИЖ из легкодоступных и дешевых веществ.

Прочие ИЖ в меньшей степени мало рассматриваются в качестве смазочных материалов и присадок для них.

Как упоминалось ранее, возможность использования той или иной ИЖ в качестве смазочного материала или присадки сильно зависит от их

строения, в том числе от их влияния на экологию при разложении используемых соединений при повышенной нагрузке. На рис. 5 показан уровень антифрикционных свойств ИЖ и других смазочных материалов, различных по степени влияния на экологию [41].

Таким образом, в перспективе использование ИЖ видится в большей степени в качестве присадок, чем в виде готовых смазочных материалов, поскольку это выгодно как с практической, так и с экономической точки зрения [34].

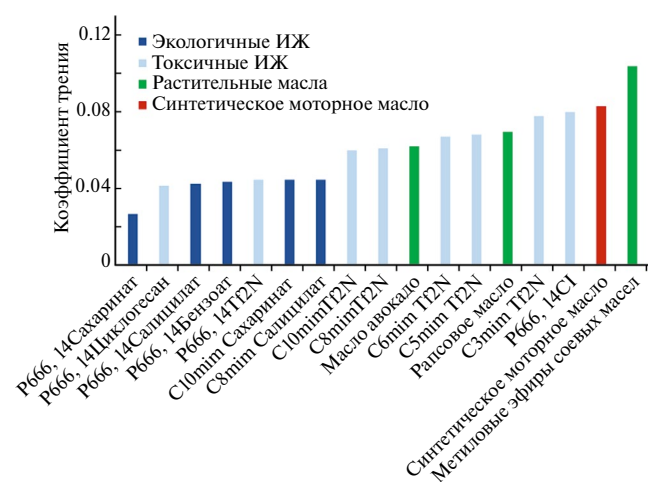


Рис. 5. Антифрикционные свойства ИЖ и других смазочных материалов, различных по степени влияния на экологию (по [41]).

Трибологические свойства ионных жидкостей. Методы оценки их противоизносных и антифрикционных свойств

Некоторые исследования в области применения ИЖ позволили заключить, что трибологические свойства ИЖ напрямую зависят от их гидрофобности: чем выше гидрофобные свойства аниона, тем лучше трибологические свойства и термоокислительная стабильность [42]. В частности, катионы типа фосфония и солей аммония, а также имидазолия демонстрируют высокий уровень трибологических свойств. Также катионы оказывают огромное влияние на реакционную способность анионов и толщину защитного смазочного слоя, что связывают с размерами молекул катиона [41, 43].

Для оценки противоизносных и антифрикционных свойств ИЖ применяется достаточно большой арсенал доступных методов. Исследования проводили по стандартам ASTM G 99 “Стандартный метод испытаний на износ и трение с помощью устройства типа “палец на диске” или “шарик на диске”, ASTM D4172 “Стандартный метод определения противоизносных свойств смазочной жидкости (метод четырех шариков)”, SH/T 0189-1992 “Определение противоизносных свойств смазочного масла (машинный метод с четырьмя шариками)”, а также с использованием исследовательских методов.

Оценку противоизносных и антифрикционных свойств проводили с использованием следующих трибометров: Anton Paar tribometer, Bruker UMT-3 tribometer, DUCOM four-ball tribometer, MRS-10A four-ball tribometer, Optimol SPV-V tribometer и др., работающих как по поступательному и возвратно-поступательному, так и по вращательному механизму движения. Пары трения представляли собой шар–диск, штифт–диск, четыре шара.

Показатель износа оценивали методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, также использовали методы направленного ионно-лучевого фрезерования (FIB milling) и просвечивающей электронной микроскопии.

В большинстве исследований отмечалось, что для ИЖ характерны низкие коэффициенты

трения и показатели износа, сравнимые, а зачастую и превосходящие аналогичные значения традиционных смазочных материалов. Так, в работе [41] представлены данные о высоком уровне трибологических свойств при высоких температурах ИЖ на основе имидазолия. Исследования проводили для имидазолиевых соединений, таких как 1-гексил, 3-метил (L106) и 1-октил-3-метил (L108) тетрафторбораты имидазолия, с использованием установки “штифт на диске” с трибопарой алюминий–сталь при температурах 100 и 200°C. Было обнаружено, что трибологические характеристики зависят от длины цепи и химической активности ИЖ. Так, в случае L108 наличие более длинной алкильной цепи способствует снижению трения. Однако стоит отметить, что коэффициент трения повышался с ростом температуры и составил 0.45 при 300°C, что является температурой разложения исследуемой ИЖ. Аналогичным образом изучали влияние длины углеводородной цепи для дикаатионных ИЖ на основе имидазолия, и было обнаружено, что чем длиннее алкильная цепь, тем более низкий коэффициент трения обеспечивает ИЖ (около 0.1 при температуре до 300°C).

В работе [36] на примере фторсодержащих анионов отмечается, что с повышением температуры среды химическая активность ИЖ возрастает, что напрямую влияет на формирование граничной пленки.

Отдельно стоит упомянуть фосфоний-фосфатные ИЖ, поскольку антифрикционные и противоизносные свойства этих жидкостей могут быть сравнимы со свойствами присадок типа диалкилдитиофосфатов цинка (ДАДТФЦ). Так, добавление 1% ИЖ к базовому маловязкому маслу позволяет снизить износ более чем на 60%. Анализ поверхности, подвергшейся износу, позволил заключить, что она состоит преимущественно из оксидов и фосфатов железа, что говорит исключительно о механизме формирования защитной пленки на поверхности трущихся металлов.

Если же в целом говорить про трибологические свойства ИЖ, то наблюдается следующая закономерность: адсорбция ионной “головки” позволяет снизить коэффициент трения при умеренной нагрузке; при высокой же нагрузке будут преобладать уже трибохимические реакции, рассмотренные далее [40].

Сравнение ИЖ и товарных противоизносных присадок типа ДАДТФЦ в синтетическом поли- α -олефиновом масле показало, что первые проявляют большую эффективность в широком диапазоне температур. Так, трибологические испытания ИЖ [Р66614] [ДЕНР] и ДАДТФЦ при комнатной температуре и 100°C показали, что при пониженных температурах обе присадки работают одинаково, однако при повышении температуры ДАДТФЦ становится менее эффективным [36].

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ (ТРИБОХИМИЯ)

Поскольку большинство ИЖ обладают превосходной термической стабильностью и остаются стабильны при высоких температурах, маловероятно, что их трибологические свойства обусловлены разложением этих соединений. ИЖ только в последние годы стали применяться в качестве антифрикционных и противоизносных присадок, механизм образования трибопленок еще недостаточно изучен. Однако имеющиеся представления позволяют сделать некоторые предположения.

Трибохимическое поведение ИЖ обусловлено их химической структурой. У большинства ИЖ как катион, так и во многих случаях анион имеют в своем составе и заряженную “голову”, и алкильный радикал. В большей степени трибохимическое действие ИЖ обусловлено реакциями заряженного атома. Трибохимически активные элементы для ИЖ в зависимости от катиона представлены в табл. 3 [42].

Трибохимически активный элемент, в случае ИЖ, напрямую действует на конечный продукт трибохимических реакций. Также следует учесть, что в отличие от диалкилдитиофосфатов цинка (ДАДТФЦ) и молибдена (ДАДТФМ), длина алкильного радикала оказывает слабое влияние на образование трибопленки на поверхности металла.

В то же время по результатам исследований, представленных в [43], можно заключить, что защитная пленка на поверхности образуется за счет адсорбции на ней анионов и катионов, и чем длиннее алкильная цепь катиона, тем более толстым будет адсорбированный монослой, что приводит к снижению коэффициента трения.

Таблица 3. Трибохимически активные элементы ионных жидкостей

Катион ИЖ	Трибохимически активный элемент	Анион ИЖ	Трибохимически активный элемент
Имидазолий	N	Фторборат	B, F
Фосфоний	P	Фторфосфат	P, F
Аммоний	N	Фосфат	P
Пирролидиний	N	Борат	B
Пиридиний	N	Фторсульфониламид	N, S

Подобные довольно-таки противоречивые результаты позволяют предположить, что трибологические свойства ИЖ при адсорбции на металле и на оксиде металла будут различны.

Также, в случае наличия в анионе фосфатной группы, она будет реагировать с поверхностью металла по аналогии с ДАДТФЦ, но образовывать при этом пленку меньшей толщины, приблизительно 50 нм [43]. Следует учитывать тот факт, что ИЖ не имеют в своем составе металлов, и должны реагировать с металлической поверхностью и частицами износа с образованием пленок, имеющих в своем составе металлическое ядро.

Согласно исследованию [43], основываясь на результатах, полученных при изучении поверхности трения и остатков износа, можно предположить многоступенчатый механизм формирования трибопленки при использовании ИЖ (рис. 6). На первом этапе формирование трибопленки происходит путем прямых поверхностных реакций с образованием промежуточного слоя, состоящего из оксида железа. Поскольку поверхности металлов всегда имеют неровности, в этих местах при трении происходит удаление оксидов и образование новых промежуточных слоев. Так формируются следы износа (второй этап). Все частицы, образующиеся в процессе изнашивания, находятся в объеме смазочного материала, некоторые из них задерживаются в зоне контакта, а другие выводятся наружу. Процесс шлифования в зоне контакта измельчает крупные частицы и удаляет их края и вершины, тем самым постепенно уменьшая размер частиц. Третий этап, именуемый фор-

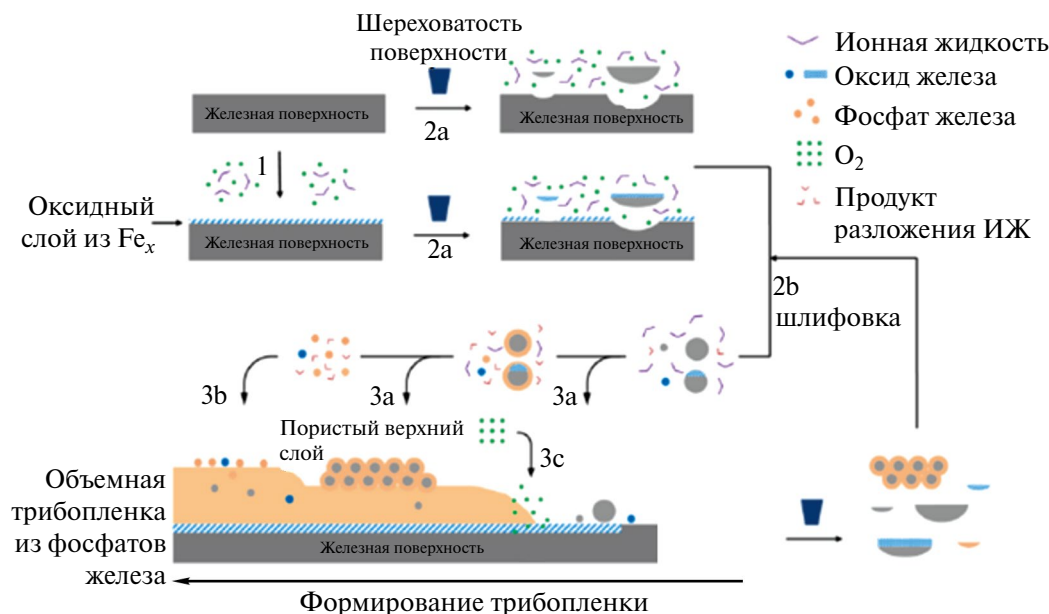


Рис. 6. Механизм формирования трибопленки (по [43]): 1 — инициирование трибопленки посредством прямых поверхностных реакций для образования оксидного промежуточного слоя, в основном из оксида железа; 2 — образование продуктов износа путем (2a) столкновений с неровностями, за которыми следует (2b) разрушение посредством процесса шлифовки; 3 — рост трибопленки посредством (3a) механического осаждения, (3b) химического осаждения и (3c) диффузии кислорода.

мированием трибопленки, может осуществляться тремя способами:

— механическое осаждение, подразумевающее образование пористого верхнего слоя за счет прижимания к поверхности частиц износа во время контакта двух поверхностей; при этом частицы износа могут вступать в реакцию с химически активными элементами (кислородом, ИЖ и продуктами их разложения). Верхний пористый слой может отслаиваться и повторно попадать в систему смазочного материала, или же частицы износа могут попадать внутрь трибопленки в результате механического перемешивания;

— химическое осаждение, обусловленное продолжением механического разрушения и химическими реакциями в зоне контакта. Образующиеся в результате оксиды и фосфаты железа служат предшественниками для появления зародышей на поверхности трибопленки, что приводит к дальнейшему росту пленки;

— диффузия кислорода, в результате которой кислород потенциально может проникать через трибопленку и вступать в реакцию с металлической подложкой. Продукт этой реакции способствует росту оксидного промежуточного слоя, но увеличение толщины пленки незначительно по сравнению с общей трибопленкой. В конеч-

ном итоге достигается равновесие между ростом трибопленки и износом [43].

В табл. 4 приведен химический состав пленок, образованных на поверхности металла, при исследовании ИЖ.

Таким образом, упомянутые ранее фосфорсодержащие ИЖ, хотя и схожи с ДАДФЦ, не способны образовывать пленку, подобную этим

Таблица 4. Химический состав трибопленок различных ионных жидкостей

Ионная жидкость	Коэффициент трения	Растворимость в масле	Состав трибопленки
[P66614][DEHP]	0.10	Растворим	FePO_4
Choline dibutyl dithiophosphate	0.16	Растворим	FePO_4 , FeSO_4 , FeS
1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate	0.20	Нерастворим	Нитриды
[C8H17]3NH-Tf2N	0.07	Применялся в чистом виде	Сульфиды железа
[BMIM][NTf2]	0.26	Нерастворим	Нитриды

присадкам. Формирование устойчивой трибопленки при использовании фосфорсодержащей ИЖ требует наличия в системе остатков износа и оксида железа [42].

СОВМЕСТИМОСТЬ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С ПРИСАДКАМИ, СИНЕРГИЗМ ДЕЙСТВИЯ

Совместимость ИЖ с другими присадками, применяемыми в смазочных материалах, изучена крайне слабо. В большинстве исследований, посвященных взаимодействию ИЖ с присадками, рассматриваются только ДАДТФЦ [16, 38, 44, 45]. Согласно исследованиям, ДАДТФЦ и ИЖ на основе катионов фосфония проявляют синергетический эффект. Данное явление авторы работы [16] связывают с образованием более активного соединения — диалкилдитиофосфата диалкилфосфата цинка, которое взаимодействует с поверхностью металла гораздо активней. Концентрация активных элементов в трибопленке в 30–40 раз выше, чем в случае образования трибопленок только за счет ДАДТФЦ. Также следует упомянуть об исследовании синергического эффекта полиизобутиленовых ИЖ с ДАДТФЦ, которое показало значительное снижение износа для данных смесей [46].

Известен синергетический эффект при совместном использовании N-гетероциклических ИЖ и диметилсульфоксида, заключающийся в снижении трения за счет образования между ними межмолекулярных водородных связей. Это способствует упорядоченному расположению молекул и, как следствие, текучести [34].

Исследований на тему взаимодействия ИЖ с другими типами присадок, таких как моющие-диспергирующие, вязкостные, антиокислительные, крайне мало [47].

Что касается базового масла, в работе [34] представлен механизм конкурентной адсорбции между ИЖ и базовыми маслами на поверхности металла. В начале испытания на трение стальная поверхность была почти полностью покрыта полярными функциональными группами молекул базового масла. По мере продолжения испытания с поверхности стали высвобождались электроны. Это способствовало адсорбции ИЖ с последующим образованием пленки, причем чем меньше было ИЖ (около 1 мас.%), тем более эффективно ИЖ адсорбировалась на поверхности.

ЦЕНА, ПРОИЗВОДСТВО, ПРИМЕРЫ ВНЕДРЕНИЯ

Несмотря на огромное количество исследований и патентов, посвященных использованию ИЖ в качестве смазочных материалов, существуют только два коммерческих продукта на основе ИЖ. Первый из них — электропроводная ИЖ для смазки подшипников качения электромоторов фирмы Kluber [33]. Успешность данного применения связана с тем, что надежная работа подобных подшипников подвергается опасности из-за электроэрозии [48]. При прохождении тока (из-за накопления заряда, вследствие диэлектрических свойств, проявляемых большинством смазочных материалов) через зону контакта между элементом качения и дорожкой качения возможно образование зон локального перегрева, которые могут приводить к расплавлению частиц металла. ИЖ помогают решить данную проблему за счет своей высокой электропроводности при достаточно хороших смазочных свойствах.

Второй коммерческий продукт — масло для газовых компрессоров высокого давления производства фирмы Proionic GmbH [49].

Малое количество коммерческих продуктов связано, вероятно, с большим объемом научно-технических разработок, которые необходимо провести перед применением смазочных материалов “на технике”, а также с достаточно высокой стоимостью ИЖ.

Такие фирмы, как Sigma-Aldrich, Syensqo, Alfa Chemistry, имеют в продаже ИЖ, в рекламных проспектах которых указана одна из возможных областей применения ИЖ — присадки к смазочным материалам.

В настоящий момент цены на ИЖ достаточно высоки, и для приблизительной оценки можно в среднем считать стоимость, равную 50 долларам за кг [50]. Для расчета цены ИЖ можно использовать формулу [51]:

$$\text{IL price} = \frac{M_1 P_1 + M_2 P_2}{M_1 + M_2} \times 1.25, \quad (1)$$

где M_1 — молекулярная масса первого стартового вещества, M_2 — молекулярная масса второго стартового вещества, P_1 — цена первого стартового вещества, P_2 — цена второго стартового вещества.

Таблица 5. Цены на некоторые исходные вещества на 2024 г. [52, 53]

Название	Идентификатор химических соединений (CAS)	Чистота, %	Цена, руб. за 1 кг или л
Бис(2-этилгексил) фосфат	298-07-7	98	6500
Тетраоктилфосфония бромид	23906-97-0	98	697000-1215000
Тригексилтетрадецилфосфония хлорид	258864-54-9	95	255000-310000
N, N, N', N'-тетраметил-этилендиамин	110-18-9	99.5	15000-83500
Тетраоктиламмония бромид	14866-33-2	98	10500
1-Бромгексадекан	112-82-3	97	4500

В табл. 5 приведены стоимости компонентов, доступных на сегодняшний день на российском рынке.

ВОЗМОЖНОСТИ БУДУЩЕГО ВНЕДРЕНИЯ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Следует отметить, что ИЖ обладают высоким потенциалом будущего внедрения как в виде чистых смазочных материалов в таких областях как космическая промышленность, электрическая промышленность, вакуумные, холодильные масла, так и в качестве противоизносных и антифрикционных присадок.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Проект FSZE-2024-0004.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Семенов Никита Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-7078-4779>

Песковец Анна Витальевна, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-2191-392X>

Пугачев Николай Алексеевич, ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-9882-1818>

Багдасаров Леонид Николаевич, к.т.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-8344-5237>

Тонконогов Борис Петрович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1141-0120>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cai M., Yu Q., Liu W., Zhou F. Ionic liquid lubricants: when chemistry meets tribology // Chemical Society Reviews. 2020. V. 49. № 21. P. 7753–7818. <https://doi.org/10.1039/D0CS00126K>
2. Rudnick L.R. In: Lubricant Additives Chemistry and Applications, Third Edition. CRC Press, 2022. P. 133–135
3. Egorova K.S., Gordeev E.G., Ananikov V.P., Biological activity of ionic liquids and their application in pharmaceuticals and medicine // Chem. Reviews. 2017. V. 117. № 10. P. 7132–7189. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00562>
4. Waheed S., Ahmed A., Abid M., Mufti R.A., Ferreira F., Bashir M.N., Shah A.U.R., Jafry A.T., Zulki N.W. Ionic liquids as lubricants: An overview of recent developments // J. of Molecular Structure. 2024. V. 1301. № 21. ID137307. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.137307>
5. Zhou Y., Qu J. Ionic liquids as lubricant additives: A Review // ACS Applied Materials and Interfaces. 2017. V. 9. № 4. P. 3209–3222. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12489>
6. Hough W.L., Smiglak M., Rodríguez H., Swatoski R.P., Spear S.K., Daly D.T., Pernak J., Grisel J.E., Carliss R.D., Soutullo M.D., Davis J.H. Jr., Rogers R.D. The third evolution of ionic liquids: active pharmaceutical ingredients // New J. of Chemistry. 2007. V. 31. № 8. P. 1429–1436. <https://doi.org/10.1039/B706677P>
7. Plechkova N.V., Seddon K.R. Applications of ionic liquids in the chemical industry // Chem. Society Reviews. 2008. V. 37. № 1. P. 123–150. <https://doi.org/10.1039/B006677J>
8. Белов А.В. Термодинамические характеристики растворения и ионной ассоциации трех ионных жидкостей в ацетонитриле, изопропанол и их смесях с водой // Дисс. ... к.х.н. Москва, РХТУ им. Менделеева, 2015. 81 с.
9. Berthod A., Ruiz-Ángel M.J., Carda-Broch S. Recent advances on ionic liquid uses in separation techniques // J. of Chromatography A. 2018. V. 1559. P. 2–16. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.09.044>

10. Справочник ионных жидкостей.
<https://ilthermo.boulder.nist.gov/> (дата обращения: 12.09.2024).
11. Wilkes J.S. Properties of ionic liquid solvents for catalysis // J. of Mol. Catalysis A: Chemical. 2004. V. 214. № 1. P. 11–17.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.11.029>
12. Crosthwaite J.M., Muldoon M.J., Dixon J.N.K., Anderson J.L., Brennecke J.F. Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids // J. of Chemical Thermodynamics. 2005. V. 37. № 6. P. 559–568.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2005.03.013>
13. Weingartner H. Understanding ionic liquids at the molecular level: facts, problems, and controversies // Angewandte Chemie Int. Edition. 2008. V. 47 № 4. P. 654–670.
<https://doi.org/10.1002/anie.200604951>
14. Liu M., Jing Ni J., Zhang C., Wang R., Cheng Q., Liang W., Liu Z. The application of ionic liquids in the lubrication field: their design, mechanisms, and behaviors // Lubricants. 2024. V. 12. № 1. P. 24.
<https://doi.org/10.3390/lubricants12010024>
15. Семенов Н.А., Пугачев Н.А., Песковец А.В., Тонконогов Б.П. Опыт использования ионных жидкостей в качестве противоизносных присадок для полиалкиленгликолей // Материалы конференции “XV Международная научно-техническая конференция ТРИБОЛОГИЯ — МАШИНОСТРОЕНИЮ 2024”. Москва, В.Н.
16. Qu J., Luo H., Toops T.J., West B.H., Blau P.J., Dai S., Papke B.L., Kheireddin B., Gao H. Ionic liquids as multi-functional lubricant additives to enhance engine efficiency // Crada Final Report, OAK ridge national laboratory, 2016.
17. Chen Y., Han X., Liu Z., Li Y., Sun H., Wang H., Wang J. Thermal decomposition and volatility of ionic liquids: Factors, evaluation and strategies // J. of Molecular Liquids. 2022. V. 366. ID120336.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120336>
18. Chen Y., Mu T. Thermal stability of ionic liquids. In: Zhang S. (eds) Encyclopedia of ionic liquids. Springer, Singapore, 2020. P. 1–13.
https://doi.org/10.1007/978-981-10-6739-6_103-1
19. Maton C., de Vos N., Stevens C. Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools // Chem. Soc. Reviews. 2013. V. 42. № 13. P. 5963–5977.
<https://doi.org/10.1039/C3CS60071H>
20. Siedlecka E., Czerwicka M., Stolte S., Stepnowski P. Stability of ionic liquids in application conditions // Current Organic Chemistry. 2011. V. 15. № 12. P. 1974–1991.
<http://doi.org/10.2174/138527211795703630>
21. Monge R., Gonzalez R., Hernandez Battez A., Fernandez-Gonzalez A., Viesca J.L., Garcia A., Hadfield M. Ionic Liquids as an additive in fully formulated wind turbine gearbox oils // Wear. 2015. V. 328–329. № 61. P. 50–63.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.01.041>
22. Sharma V., Gabler C., Doerr N., Aswath P.B. Mechanism of tribofilm formation with P and S containing ionic liquids // Tribology International. 2015. V. 92. P. 353–364.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.07.009>
23. González R., Bartolomé M., Blanco D., Viesca J.L., Fernández-González A., Battez A.H. Effectiveness of phosphonium cation-based ionic liquids as lubricant additive // Tribology International. 2016. V. 98. P. 82–93.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.02.016>
24. Qiao D., Wang H.Z., Feng D.P. Tribological performance and mechanism of phosphate ionic liquids as additives in three base oils for steel-on-aluminum contact // Tribology Letters. 2014. V. 55. P. 517–531.
<https://doi.org/10.1007/s11249-014-0377-1>
25. Cao Y., Mu T. Comprehensive investigation on the thermal stability of 66 ionic liquids by thermogravimetric analysis // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2014. V. 53. P. 8651–8664.
<https://doi.org/10.1021/ie5009597.s001>
26. Nasirpour N., Mohammadpourfard M., Herisa S.Z. Ionic liquids: promising compounds for sustainable chemical processes and applications // Chemical Engineering Research and Design. 2020. V. 160. P. 264–300.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.06.006>
27. Armstrong J.P., Hurst C., Jones R.G., Licence P., Lovelock K., Satterley C., Villar-Garcia I. Vapourisation of ionic liquids // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. № 8. P. 982–990.
<https://doi.org/10.1039/B615137J>
28. Цивадзе А.Ю. Ионные жидкости: теория и практика (Проблемы химии растворов). Иваново, АО “Ивановский издательский дом”, 2019. С. 22–56.
29. Yang S., Shi Y., Zuo X., Zhang X. Tribological properties of the P and S-free protic ionic liquids as water-based lubricants // J. of Molecular Liquid. 2024. V. 414. ID126101.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.126101>
30. Zhou J., Sui H., Jia Z., Yang Z., He L., Li X. Recovery and purification of ionic liquids from solutions: a review // RSC Advances. 2018. V. 8. № 57. P. 32832–32864.
<https://doi.org/10.1039/C8RA06384B>
31. Mark B. Shiflett. Commercial Applications of Ionic Liquids. Springer Nature Switzerland AG, 2020. 288 p.
32. Qu J., He X., Luo H., Sulejmanovic D., Ivanov A., Akram W., Morgan H. Leehey, Kujak S. Ionic Liquids as Novel Lubricant Additives for HVAC Compressors for Enhanced Efficiency and Durability. Presentation, Oak Ridge National Laboratory, 2023.

33. Ionic liquids — innovative lightning conductor in e-mobility.
<https://www.klueber.com/us/en/company/newsroomnews/ionic-liquids-innovative-lightning-conductor-in-e-mobility/>
(дата обращения 13.09.2024).
34. Liu M., Jing Ni J., Zhang C., Wang R., Cheng Q., Liang W., Liu Z. The application of ionic liquids in the lubrication field: their design, mechanisms, and behaviors // *Lubricants*. 2024. V. 12. № 1. ID24.
<https://doi.org/10.3390/lubricants12010024>
35. Zhang C., Li F., Yang Z., Wang X., Chen G., Lu Z., Jia L., Yu O., Cai M. Comparing tribology properties of halogen-free ionic liquid, halogen-containing ionic liquid, and PAO 10 lubricants for steel Al2024 friction contact at room temperature and high temperature // *J. of Molecular Liquids*. 2021. V. 323. ID115041.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115041>
36. Kreivaitis R., Kupčinskis A., Žunda A., Thi Na Ta, Jeng Haur Horng. Effect of temperature on the lubrication ability of two ammonium ionic liquids // *Wear*. 2022. V. 492–493.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.204217>
37. Sernaglia M., Blanco D., Hernández Battez A., Viesca J. L., González R., Bartolomé M. Two fatty acid anion-based ionic liquids — part I: Physicochemical properties and tribological behavior as neat lubricants // *J. of Molecular Liquids*. 2020. V. 305. № 3. ID112827.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112827>
38. Sun Y., Qiu X., Liu Y., Sun S., Zhang C., Wang X., Zhao C., Yu B., Yu O., Cai M., Zhou F., Ahmed Ali M. K. A comparative study of the tribological performance of two oil-soluble ionic liquids as replacements for ZDDP (T204) additives in lubricants // *Tribology International*. 2024. V. 198. ID109843.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2024.109843>
39. Barnhill W. C., Qu J., Luo H., Meyer H. M., Ma C., Chi M., Papke B. L. Phosphonium-organophosphate ionic liquids as lubricant additives: effects of cation structure on physicochemical and tribological characteristics // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. V. 6. № 24. P. 22585–22593.
<https://doi.org/10.1021/am506702u>
40. Chacon-Teran M. A., Moustafa C., Luu J., Martini A., Findlater M. Pyriliun- and pyridinium-based ionic liquids as friction modifiers for greases // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2024. V. 16. № 10. P. 13346–13351.
<https://doi.org/10.1021/acsami.4c01750>
41. Reeves C. J., Kasar A. K., Menezes P. L. Tribological Performance of environmental friendly ionic liquids for High-Temperature Applications // *J. of Cleaner Production*. 2020. V. 279. № 3. ID123666.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123666>
42. Chen Y., Renner P., Liang H. A review of current understanding in tribochemical reactions involving lubricant additives // *Friction*. 2023. V. 11. P. 489–512.
<https://doi.org/10.1007/s40544-022-0637-2>
43. Zhou Y., Leonard D. N., Guo W., Qu J. Understanding tribofilm formation mechanisms in ionic liquid lubrication // *Scientific Reports*. 2017. V. 8426. ID8426.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-09029-z>
44. Liu L., Wang L., Sun S., Zhang Y., Zhang C., Zhang Sh. Study on the synergistic lubrication mechanism between sulfur- phosphorus-free ionic liquid-type organic molybdenum and ZDDP // *Tribology International*. 2024. V. 195. ID109663.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2024.109663>
45. Zhou Y., Weber J., Viola M. B., Qu J. Is more always better? Tribofilm evolution and tribological behavior impacted by the concentration of ZDDP, ionic liquid, and ZDDP-Ionic liquid combination // *Wear*. 2019. V. 432–433. ID202951.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.202951>
46. Zhang Y., Cai T., Shang W., Sun L., Liu D., Tong D., Liu Sh. Environmental friendly polyisobutylene-based ionic liquid containing chelated orthoborate as lubricant additive: Synthesis, tribological properties and synergistic interactions with ZDDP in hydrocarbon oils // *Tribology International*. 2017. V. 115. P. 297–306.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.05.038>
47. Pandey P., Somers A. E., Hait S. K., Forsyth M., Ramakumar S. S. V. Study of phosphonium based ionic liquid/dispersant additive interactions using spectroscopic technique for lubricant applications // *J. of Molecular Liquids*. 2021. V. 338. ID116665.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116665>
48. Лазарев Г. Б., Самородов Ю. Н. Эрозионные повреждения подшипников турбогенераторов и мощных электродвигателей // *Энергия единой сети*. 2017. № 5(34). С. 44–60.
49. Lubricants and hydraulic fluids, air conditioning, hydrogen storage, chemical production processes.
<https://proionic.com/ionic-liquids/applications-further-applications.php>
(дата обращения 16.09.2024).
50. Groff D., George A., Sun N., Sathitsuksanoh N., Bokinsky G., Simmons B. A., Holmes B. M., Keasling J. D. Acid enhanced ionic liquid pretreatment of biomass // *Green Chemistry*. 2013. V. 15. № 5. P. 1264–1267.
<https://doi.org/10.1039/C3GC37086K>
51. Chen L., Sharifzadeh M., Mac Dowell N., Welton T., Shah N., Hallett J. P. Inexpensive ionic liquids: [HSO₄][−] — based solvent production at bulk scale // *Green Chemistry*. 2014. V. 16. № 6. P. 3098–3106.
<https://doi.org/10.1039/C4GC00016A>
52. Product catalog of Macklin company
<https://www.macklin.cn/>
(дата обращения 19.09.2024).
53. Product catalog of Sigma Aldrich company
<https://www.sigmaaldrich.com/>
(дата обращения 19.09.2024).