

Tribology Properties of the Aqueous Solution of Polyvinylpyrrolidone

Tingting Tu¹, Weixu Wang¹, Yong Wan^{1*}, Jibin Pu²

¹College of Mechanical Engineering, Qingdao Technological University, Qingdao

²State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou

Email: *wanyong@qtech.edu.cn

Received: Apr. 2nd, 2014; revised: May 2nd, 2014; accepted: May 9th, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Green, economical and safe water-based lubricant technology has always been the ultimate goal in tribological research. In the paper, the tribological performance of aqueous solution containing polyvinylpyrrolidone (PVP) has been studied by using micro friction and wear tester and four-ball machine. The lubricating mechanisms of PVP in water solution were analyzed by SEM and EDS. When used as an additive in water, PVP showed lower friction. With the increase of concentration in water, friction-reducing performance was improved. This is mainly due to lubrication film formed by adsorption of the PVP molecule on the surface.

Keywords

Polyvinylpyrrolidone, Water-Based Lubricants, Anti-Friction Performance

聚乙烯吡咯烷酮作为水基润滑添加剂 摩擦学性能的研究

屠婷婷¹, 王伟旭¹, 万勇^{1*}, 蒲吉斌²

¹青岛理工大学机械工程学院, 青岛

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, 兰州

Email: *wanyong@qtech.edu.cn

*通讯作者。

收稿日期：2014年4月2日；修回日期：2014年5月2日；录用日期：2014年5月9日

摘要

绿色、经济和安全的水基润滑技术一直是摩擦学中一个重要的研究内容。本文中我们利用微摩擦磨损试验机及四球试验机评价了聚乙烯吡咯烷酮作为水基润滑添加剂在钢钢摩擦副中的摩擦学性能，采用扫描电子显微镜及能量色散光谱仪表征了磨痕的表面形貌，并对摩擦磨损机制进行了分析。结果表明：在去离子水中加入少量的聚乙烯吡咯烷酮就可显著改善水的摩擦学性能，并且随着聚乙烯吡咯烷酮在水中浓度的增大，减摩性能得到进一步提高。这主要是由于聚乙烯吡咯烷酮在表面吸附形成的润滑膜起到了减摩效果。

关键词

聚乙烯吡咯烷酮，水基润滑液，减摩性能

1. 引言

目前，油基润滑已广泛使用于现代润滑领域中。但随着人们环境保护意识的不断提高，加上石油资源的日益枯竭，以水代替油实现对机器的有效润滑已经成为摩擦学研究中一个重要的研究方向。水基润滑液具有价格低廉、储运方便、不燃烧等优点，从上世纪九十年代开始，已广泛地应用在金属加工以及液压传动领域中[1][2]。但由于水的粘度很低，导致水基润滑剂在接触区很难形成完整的润滑薄膜，因此水的润滑性能不如油好，一般需要在水中加入水溶性润滑添加剂来改善水的摩擦学特性[3]-[11]。方建华等通过在脂肪酸分子中引入硼和氮元素合成了新型水基润滑添加剂[3]，张朝辉等考察了蓖麻油聚氧乙烯醚水基润滑液摩擦学特性[4]。然而，值得指出的是，目前报道的水溶性润滑添加剂大多是以常用的油基减摩、抗磨添加剂为基础，通过在分子结构中添加水溶性集团以提高其在水中的溶解度而获得的，因此，这类添加剂的使用可能会对环境造成一定的污染。因此，近年来关于新型水溶性润滑添加剂的研究越来越多，吴超等人考察了纳米石墨水基润滑液的摩擦学行为[12]。王建华等制备了不同粒径的水溶性纳米二氧化硅，将其应用于水基润滑液中有较好的减摩抗磨性能[13]。张治军等人考察了使用原位表面修饰方法制备的水溶性 Cu 纳米微粒作为水基添加剂的摩擦学性能[14]。

已有的研究发现，把具有表面活性的水溶性聚合物加入到水中不仅可以有效提高水的粘度，以便在接触区形成较厚的润滑膜，同时又可以利用聚合物在表面的吸附阻止金属间的接触，从而改善水基润滑剂本身缺乏的摩擦学性能[15]-[17]。本文中我们选择绿色的聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinylpyrrolidone, 简称 PVP)作为水溶性润滑添加剂。PVP 是一种非离子型的水溶性聚合物[18][19]，其结构式示于图 1，目前被广泛用于医药、化妆品、酿造、饮料、食品和纺织等领域中。常温常压下，PVP 是一种白色的粉末，具有许多优良的物理化学性能，极易溶于水，安全无毒；能与多种高分子、低分子物质互溶或复合；具有优良的吸附性、成膜性、粘接性及生物相容性，而且热稳定性良好。尽管已有人发现在水溶液中加入 PVP 可有效阻止碳钢在含 NaCl 水溶液中的腐蚀[20]，但对于其在水溶液中摩擦学性能的研究基本未见文献报道，因此，本文中，我们考察了 PVP 作为水基润滑添加剂的摩擦学性能，并对摩擦机理进行了分析，期待为获得环保型水基润滑液提供实验依据。

2. 实验部分

实验中选用的 PVP 系分析纯，平均分子量 $M_r = 4 \times 10^4$ 。使用实验室自制的去离子水配制质量分数

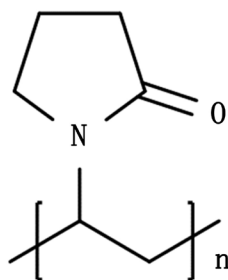


Figure 1. The molecular structure of PVP
图 1. PVP 的分子结构

分别为 0.1%，1%，5% 和 10% 的 PVP 水溶液。

通过压力控制流变仪测量溶液的粘度。

用接触角测定仪(CAM101, KSV Instruments LTD)表征所用表面的润湿性，测量时取三个不同的面，每个面测量三次，取平均值。

采用 MicroXAM 干涉仪测量表面粗糙度，取三个面，每个面测量九次，取平均值。用扫描图像处理软件分析采集到的图像，提供粗糙度值。

利用微观摩擦磨损试验机(UMT-3, 美国 CETR 公司)对 PVP 水溶液的摩擦学特性进行了测试，采用球盘接触形式。上试样为 GCr15 钢球，直径为 4 mm，表面粗糙度 Ra 为 15.8 nm。下试样采用 45# 钢块(尺寸 10 mm × 20 mm × 3 mm)，表面粗糙度 Ra = 0.024 μm。使用前，先后用石油醚(分析纯)，无水乙醇(分析纯，纯度 99.7%)和丙酮(分析纯)分别超声清洗 10 min，氮气吹干。摩擦副的运动方式采用往复运动，行程 6 mm，频率 2 Hz，试验时间为 1200 s。试验前在接触区加 30 μl 的润滑液，试验载荷分别为 0.5，2 和 4 N，最大赫兹接触应力 P_0 分别为 0.68，1.08 和 1.36 GPa。滑动过程中，摩擦系数由计算机自动记录。

使用四球摩擦试验机对 PVP 水溶液在高载荷下的抗磨、极压性能进行了测试。实验所用钢球为上海钢球厂生产的 12.7 mm 四球机专用钢球。在静载荷 100 N、转速为 1200 r/min 下进行了 30 min 的长磨实验，分别测定了去离子水和浓度分别为 0.1%、1%、5%、10% 的 4 种浓度的 PVP 水基润滑液润滑下的摩擦系数以及钢球的磨斑直径。

摩擦结束后，采用扫描电子显微镜(SEM, 日本 Hitachi S-3500N 型)观察磨痕的表面形貌，并利用能量 X 射线光谱仪(EDS)对磨痕表面的化学成分进行分析。

为测试 PVP 在钢表面的吸附情况，在室温(约 24℃)和相对湿度 40%~50% 的条件下，将试块浸泡在 0.1% PVP 水溶液中 20 min 后取出，用去离子水反复冲洗，高压氮气吹干。用接触角测定仪(CAM101, KSV Instruments LTD)测量表面的水接触角，在每个样品上的不同位置测量 5 个点，取平均值。

3. 结果与讨论

3.1. PVP 水溶液的粘度特性

粘度是衡量润滑液润滑性能好坏的重要的物理参数，与接触区形成的润滑膜的厚度直接有关，因此，在研究 PVP 水溶液润滑性能时，为了防止添加剂在摩擦过程中的减摩作用可能被溶液的流变特性所“掩盖”，有必要首先研究在水中添加的 PVP 对溶液的粘度的影响，结果如图 2 所示。当水溶液中 PVP 浓度 ≤ 1% 时，溶液粘度接近水的粘度，当 PVP 浓度增加到 5% 时，水溶液的粘度约是水的 1.5 倍，10% PVP 水溶液的粘度约是水的 3 倍。因此，在研究 PVP 水溶液的摩擦学特性及作用机理时，基本可以忽略溶液粘度的贡献。

3.2. PVP 水溶液的摩擦学特性

3.2.1. 球盘试验机

我们首先考察了去离子水中 PVP 浓度的变化对钢 - 钢摩擦副摩擦系数的影响, 图 3 给出在 0.5 N 载荷(0.68 Gpa)下, 钢 - 钢摩擦副分别在干摩擦、去离子水润滑及不同浓度 PVP 水溶液润滑下摩擦系数随滑动时间的变化曲线。可以看出, 在干摩擦条件下, 摩擦副的摩擦系数较大(>0.50), 并且波动比较严重。在去离子水润滑的情况下, 摩擦系数保持在 0.3 左右并逐渐增大。而 PVP 水溶液则表现出更好的减摩性能, 使用 1% 的 PVP 水溶液润滑时, 摩擦系数可稳定在 0.25。同时随着水溶液中 PVP 浓度的增大, 摩擦系数进一步减小。当 PVP 浓度达到 5% 左右时, 摩擦系数降低的趋势逐渐变缓, 摩擦系数稳定在 0.2 左右。以上结果表明 PVP 水基润滑液具有良好的减摩作用。

我们同时考察了负载对 PVP 水溶液的摩擦性能的变化, 其结果示于图 4 中。可以看出, 在三种情况下, 随着载荷的增大, 钢 - 钢摩擦副的摩擦系数呈现轻微的增加趋势。

3.2.2. 四球试验机

在前面的摩擦试验中, 载荷较低。为了评价 PVP 水溶液在较大载荷条件下的润滑性能, 使用了四球

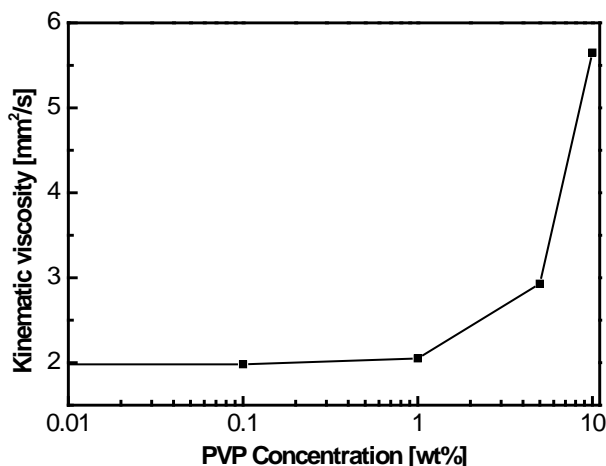


Figure 2. The kinematic viscosity values of PVP solution

图 2. PVP 水溶液的粘度

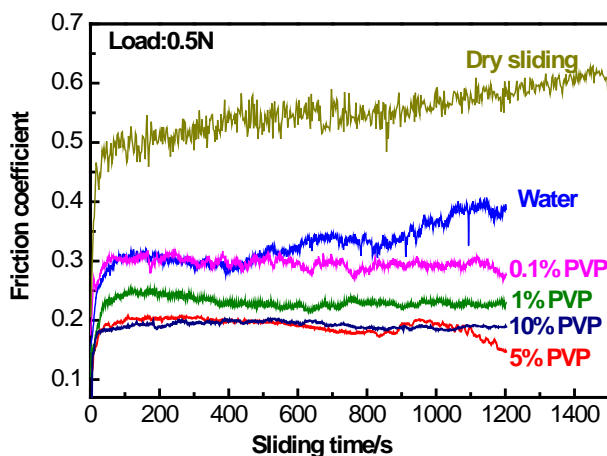


Figure 3. The friction coefficient as a function of sliding time

图 3. 摩擦系数随滑动时间的变化曲线

试验机对 PVP 溶液的减摩、抗磨性能进行了测试。在载荷为 100 N 的条件下, 四球长磨试验的结果如图 5 所示。从图中可知, 在较大载荷作用下, PVP 水基润滑液润滑仍然可以得到低的摩擦系数(小于 0.25)。图 6 为长磨试验后, 钢球表面磨斑直径的变化, 随 PVP 浓度的增加, 磨斑直径逐渐减小。图 5 中的摩擦系数和图 3 中所示的低载荷下钢-钢接触的摩擦系数变化趋势相似。

3.3. PVP 水溶液的减摩作用机制

为了研究 PVP 水基润滑液的减摩机制, 我们利用 SEM 并结合 EDS 对球盘接触形式下摩擦试验结束后下试样磨痕的表面组成进行了分析, 其结果示于图 7 及表 1 中。从图 7(a)可以看出, 在去离子水润滑下, 磨痕内部细密工整, 有明显的磨损痕迹。EDS 分析结果表明(图 8, 表 1), 在水润滑下, 磨痕表面(图 7(a)中 2 点)主要由 Fe 和 C 元素组成, 相对于初始表面(图 7(a)中 1 点), Fe 和 C 元素的浓度几乎不变。图 7(b)和图 7(c)分别显示浓度为 0.1% 和 5% 的 PVP 水基润滑液润滑时磨痕的照片, 可以看出, 与水润滑下表面的磨痕完全不同, 除了磨痕内部的划痕外, 磨痕边缘还存在凹坑状的结构, 且随着水溶液中 PVP 浓度的增大, 凹坑状的结构变得越明显。对于凹坑状结构(图 7(c)中 4 点)的能谱分析可知, 表面上存在着大

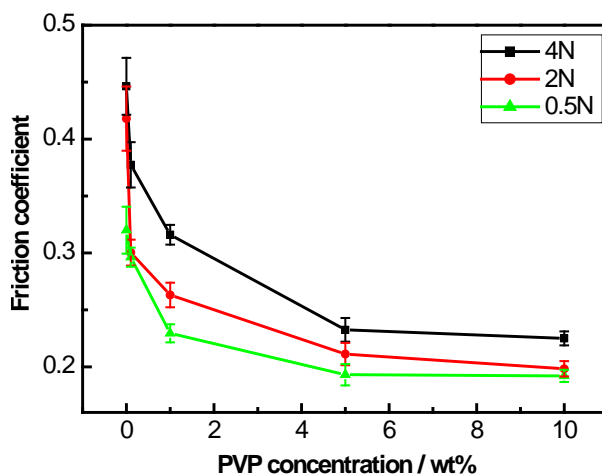


Figure 4. The friction coefficient as a function of load
图 4. 不同条件下摩擦系数随载荷的变化

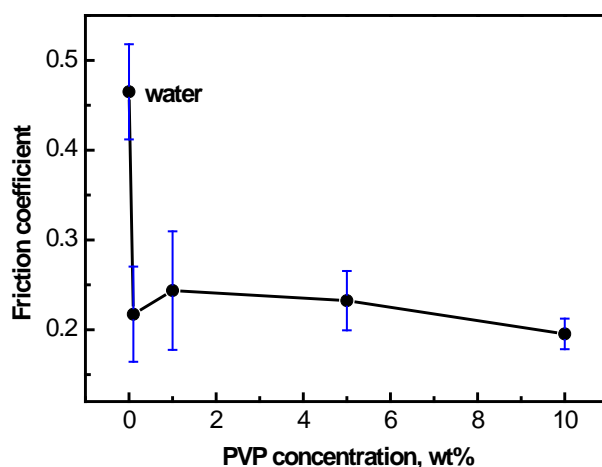


Figure 5. The relationship between friction coefficient and concentration of PVP water-based lubrication
图 5. 摩擦系数随 PVP 浓度的变化情况

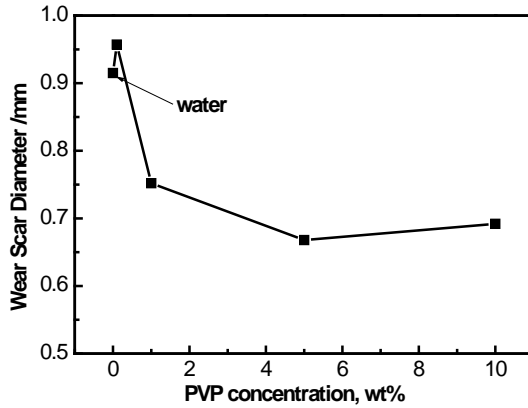


Figure 6. The effect of concentration of PVP on the wear scar diameter

图 6. 不同浓度的 PVP 水溶液润滑下磨斑直径的比较

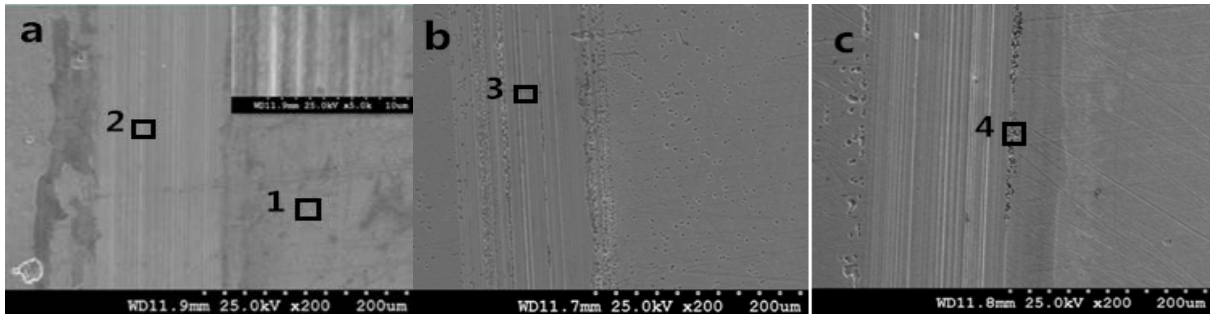


Figure 7. SEM micrographs spectra of the worn surface under a load of 4 N: (a) Water lubrication; (b) 0.1% PVP lubrication; (c) 5% PVP lubrication

图 7. 水润滑(a)、0.1%PVP(b)及 5%的 PVP 水基润滑液(c)润滑条件下磨痕的 SEM 照片(载荷 4N)

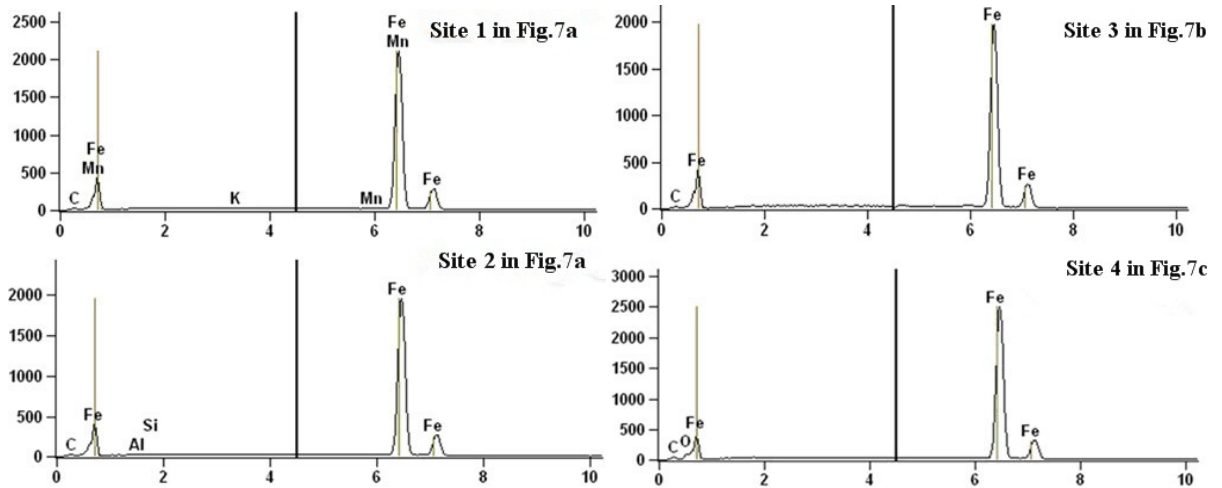


Figure 8. EDS analysis result of wear scar

图 8. 磨痕的 EDS 分析结果

量的 O 及 C 元素，而在磨痕内部(图 7(b)中 3 点)的含氧量极低。

以往的研究表明，在 pH = 7 水溶液中，PVP 分子通过 N 原子以及开环反应生成端羧基，羧基与碳钢表面 Fe^{2+} 离子形成 PVP- Fe^{2+} 络合物从而牢固吸附在表面上。事实上，吸附层的存在是 PVP 提高碳钢的耐

腐蚀性能的主要原因[20], 为此我们有理由相信, PVP 的良好的减摩性能也与这层吸附膜的存在有关。在随后的研究中, 我们考察了 PVP 在钢表面的吸附特性。由于 PVP 的亲水作用, 当 PVP 在钢表面吸附后, 形成的吸附层必然会导致钢表面润湿性的变化, 因此可以利用钢表面经 PVP 溶液浸泡前后对水接触角的变化来表征 PVP 在表面的吸附。图 9(a)给出了水滴在钢表面形状图像, 可以看出, 未处理的钢表面呈部分疏水性能, 对水的接触角可达到 95°。将钢块浸泡在不同的 PVP 溶液中 20 分钟后, 用去离子水冲洗, 氮气吹干, 然后测量钢块表面水的接触角。图 10 显示了钢块表面在浸泡过不同浓度 PVP 溶液后水

Table 1. The EDS analysis results under lubrication of PVP solution

表 1. PVP 水基润滑下磨痕的 EDS 分析结果

	Atom Concentration, %		
	C	Fe	O
Point 1 in Fig.7a	11.10 ± 1.91	88.90 ± 0.74	0
Point 2 in Fig.7a	11.81 ± 1.39	87.35 ± 0.73	0
Point 3 in Fig.7b	13.74 ± 1.89	86.26 ± 0.70	0
Point 4 in Fig.7c	21.39 ± 1.70	73.64 ± 0.63	5.05 ± 0.88

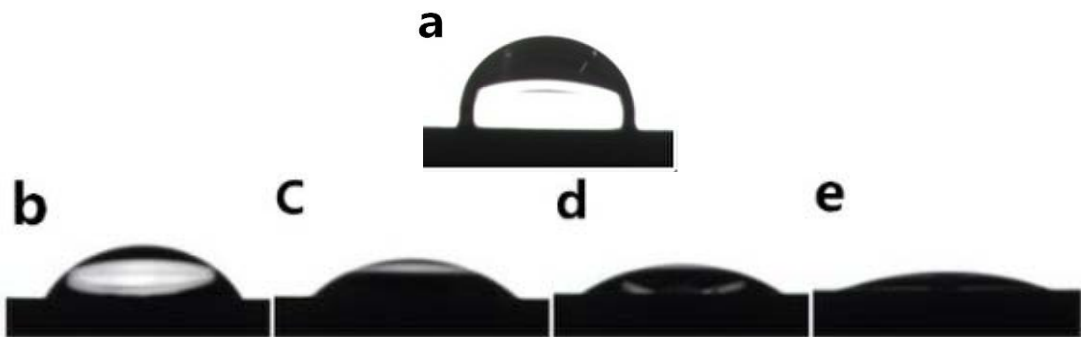


Figure 9. Water contact angles of (a) the bare steel and steel after immersed in (b) 0.1% PVP, (c) 1%, PVP, (d) 5% PVP and (e) 10% PVP solutions

图 9. 钢表面的接触角

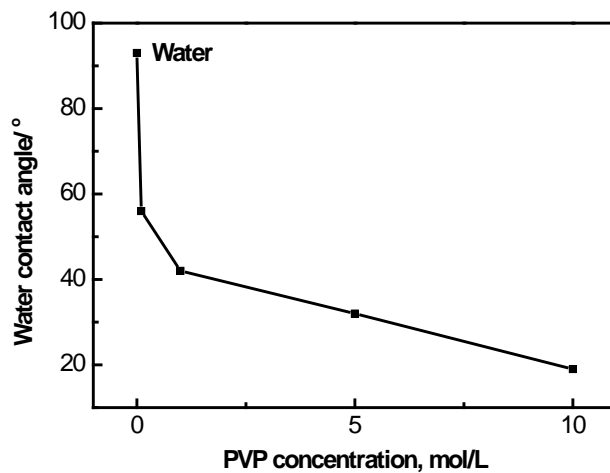


Figure 10. Water contact angles of steel after immersed in water solution containing different concentration of PVP

图 10. 经不同浓度 PVP 水溶液浸泡后的钢表面的接触角

接触角度的变化,从图中不难看出,由于PVP在表面的吸附,表面均呈亲水性,而且随着PVP浓度的增加,在钢表面吸附量也随之增大,导致钢块表面接触角逐渐降低,这与PVP水溶液润滑下摩擦副的摩擦系数随PVP浓度变化的趋势相同。这证明水溶液中PVP在表面的吸附是PVP起到减摩性能的主要原因。

4. 结论

1) PVP水基润滑液在钢-钢摩擦副能够起到良好的减摩作用,能显著提高水的摩擦学性能。PVP水溶液润滑时,摩擦过程中PVP可以通过N原子和羧基牢固吸附在表面上,从而降低了摩擦系数。

2) 随着PVP浓度的增大,四球长磨的摩擦系数和磨斑直径都逐渐减小,5%的PVP水基润滑液的摩擦系数达到0.22,磨斑直径在0.65 mm。实验证明PVP水基润滑液具有较好的抗磨极压性能。

基金项目

国家自然科学基金(51375249)资助项目。

参考文献 (References)

- [1] 刘建芳 (2008) 环境友好型水基润滑剂的摩擦学性能研究. *武汉工业学院学报*, **4**, 26-29.
- [2] Havet, L. and Blouet, J. (2001) Tribological characteristics of some environmentally friendly lubricants. *Wear*, **248**, 140-146.
- [3] 方建华, 陈波水, 董凌, 等 (2003) 含硼和氮的脂肪酸水基润滑添加剂的制备及其摩擦学性能. *摩擦学学报*, **3**, 226-230.
- [4] 刘俊铭, 张晨辉, 张朝辉 (2011) 蓖麻油聚氧乙烯醚水基润滑液摩擦学特性研究. *摩擦学学报*, **3**, 240-248.
- [5] 蒋海珍, 陶德华, 王彬 (2006) N-油酰基谷氨酸水基润滑添加剂的合成及其摩擦磨损特性研究. *摩擦学学报*, **1**, 45-48.
- [6] Wilfried, J.B. (2004) Ecotribology: Environmentally acceptable tribological practices (invited). *Proceedings of 4th China International Symposium on Tribology, Xi'an*, 8-11 September 2004, 1-11.
- [7] 祁有丽, 徐小红, 周旭光 (2014) 不同润滑剂对水基切削液摩擦学性能的影响. *润滑油*, **1**, 33-37.
- [8] 吴超, 贾晓鸣, 张好强 (2007) 蓖麻油硼酸酯水基润滑剂的制备及性能. *河北理工大学学报(自然科学版)*, **4**, 53-54.
- [9] 文家新, 段益琴 (2014) 一种环境友好型铝合金压铸用水基脱模剂的研制. *广州化工*, **4**, 101-103.
- [10] 夏小春, 胡进军, 孙强 (2013) 环境友好型水基润滑剂 GreenLube 的研制与应用. *油田化学*, **4**, 491-495.
- [11] 韩成, 邱正松, 黄维安 (2014) 四氧化三锰水基钻井液润滑性能评价与研究. *钻井液与完井液*, **2**, 6-8.
- [12] 吴超, 张好强, 贾晓鸣 (2013) 含纳米石墨水基润滑剂润滑性能研究. *润滑与密封*, **8**, 66-69.
- [13] 王建华, 宋敏, 李金龙, 等 (2011) 水溶性纳米二氧化硅添加剂的制备及摩擦学性能研究. *摩擦学学报*, **2**, 118-123.
- [14] 许耀华, 杨广彬, 张晟卯 (2012) 水溶性纳米铜的制备及其摩擦学性能研究. *摩擦学学报*, **2**, 165-170.
- [15] Hartung, W., Rossi, A. and Lee, S. (2009) Aqueous lubrication of SiC and Si₃N₄ ceramics aided by a brush-like copolymer additive, poly(L-lysine)-graft-poly(ethylene glycol). *Tribology Letters*, **34**, 201-210.
- [16] Liu, C.-K., Latona, N.P. and DiMaio, G.L. (2002) Lubrication of leather with polyethylene glycol. *Journal of the American Leather Chemists Association*, **97**, 355-368.
- [17] Sulek, M.W. and Wasilewski, T. (2009) Influence of critical micelle concentration (CMC) on tribological properties of aqueous solutions of alkyl polyglucosides. *Tribology Transaction*, **52**, 12-20.
- [18] Fischer, F. and Bauer, S. (2009) Polyvinylpyrrolidon ein tausendsassa in der chemie. *Chemie in unserer Zeit*, **43**, 376-383.
- [19] 韩慧芳, 崔英德, 蔡立彬 (2013) 聚乙烯吡咯烷酮的应用. *精细石油化工进展*, **4**, 43-48.
- [20] Jianguo, Y., Lin, W., Otieno-Alego, V., et al. (1995) Polyvinylpyrrolidone and polyethylenimine as inhibitors for the corrosion of a low carbon steel in phosphoric acid. *Corrosion Science*, **37**, 975-985.