

文章编号: 1004-0609(1999)03-0636-05

# 十二烷和硬脂酸的摩擦化学<sup>①</sup>

黄伟九<sup>1</sup> 谭援强<sup>2</sup> 周亚军<sup>1</sup> 谭建平<sup>1</sup> 钟掘<sup>1</sup>

(1. 中南工业大学机电工程学院, 长沙 410083; 2. 湘潭大学机械工程学院, 湘潭 411105)

**摘 要:** 运用摩擦学实验和红外光谱分析相结合的方法, 考察了十二烷和硬脂酸在摩擦过程中发生的化学变化。分析结果表明: 在室温下, 静态的十二烷和硬脂酸均不与铝(或氧化铝)发生化学反应; 在摩擦过程中, 十二烷和硬脂酸均发生了化学反应, 十二烷氧化生成了醇或过氧化物, 硬脂酸与铝(或氧化铝)反应生成了交联结构的硬脂酸铝; 虽然反应物和摩擦反应产物均以物理吸附的方式吸附于金属表面, 但摩擦化学反应产物无论是在金属表面的吸附强度还是在减摩性能上均好于反应物, 说明通过发生摩擦化学反应, 润滑油的减摩性能得到了提高。

**关键词:** 十二烷; 硬脂酸; 摩擦化学

**中图分类号:** TH117.2

**文献标识码:** A

烷烃和油性剂是塑性加工润滑油中的主要成分, 对于它们的摩擦化学反应研究还不系统, 只零星见于报道。一般认为烷烃在摩擦过程中由于周围环境(如温度、压力等)的作用和金属的催化, 常与环境中的氧发生氧化反应。Klaus等<sup>[1]</sup>用动态摩擦实验和静态氧化实验研究了精制矿物油的氧化产物, 红外光谱分析证实在 $3\,690\text{ cm}^{-1}$ 处有羟基吸收峰,  $1\,720\text{ cm}^{-1}$ 处有羰基吸收峰,  $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 处有共轭不饱和结构存在, 该共轭不饱和结构经紫外光谱和 $^{13}\text{C}$ 核磁共振谱图证实为不饱和酮。他们推测矿物油的主要氧化产物为酮、酸酐、酸和醇。这些氧化产物的生成使矿物油的润滑性能有所增强。对于塑性加工中常用的油性剂醇、酸、酯, 一般认为它们生成金属皂或盐, 吸附于金属表面起到减摩作用。Low和Inoue<sup>[2]</sup>通过分析残留在固体表面的反应产物认为油酸与铝反应生成皂。Montgomery<sup>[3]</sup>实验证实醇与未经污染的铝表面反应生成醇盐, 而酯则生成皂。Stinton<sup>[4]</sup>等人曾试验证明以十六醇和十六烷为润

滑剂的钢铝摩擦副在摩擦后的钢表面粘附层中有炔、二炔、烯、二烯等物质存在。在本文中, 作者对十二烷和硬脂酸的摩擦化学反应进行了研究。

## 1 实验及分析方法

摩擦实验在MPX-200型盘销式摩擦磨损试验机上进行, 摩擦实验用的盘用纯铝制成, 销为45号钢。摩擦副在实验前, 依次用粗砂纸、细砂纸直至05号金相砂纸打磨, 使之表面平整、光滑, 再用无水乙醇、丙酮擦洗, 然后将它们置于 $2\text{ mol/L}$ 盐酸中浸泡 $5\text{ min}$ , 去除表层氧化膜, 取出后用去离子水漂洗, 除去残留的酸液, 尔后用电风吹干待用。实验中电机转速为 $549\text{ r/min}$ , 载荷为 $20\text{ N}$ , 所用十二烷和硬脂酸均为化学纯试剂, 将硬脂酸溶解于十二烷中, 配制成 $0.5\%$ 的溶液, 用微量进样器将润滑剂滴于盘上, 使铝盘上均匀覆盖一层薄薄的油膜, 开启电机进行摩擦实验, 电机运行半

① 国家自然科学基金资助项目 59775041 和国家教委博士点基金资助项目 9553313

收稿日期: 1998-05-19; 修回日期: 1998-08-31

黄伟九(1969-), 男, 博士

小时后停止实验。并以不含硬脂酸的十二烷作对比实验。摩擦实验后可直接采用红外光谱的漫反射装置对铝盘上的有机物进行成分分析;也可将铝盘上的摩擦化学反应产物用三氯甲烷萃取后,经分离,再与 KBr 混合制成压片,进行红外光谱分析,该分析的结果与用纯硬脂酸铝制成的 KBr 压片的分析结果进行对照。红外光谱分析在 740FTIR 红外光谱仪上进行,其分辨率为  $0.3\text{cm}^{-1}$ ,波数精度为  $0.01\text{cm}^{-1}$ 。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 十二烷的摩擦化学反应

图 1 是用十二烷作润滑剂进行盘销摩擦实验后,铝盘表面的红外光谱分析结果。其中图 1(a) 是摩擦接触区域内的红外光谱,代表十二烷摩擦化学反应产物的谱图,图 1(b) 是摩擦接触区域外的红外光谱,代表纯的十二烷谱图。可知:波数从  $2850\text{cm}^{-1}$  到  $2990\text{cm}^{-1}$  的强吸收谱带可认为是对应亚甲基( $-\text{CH}_2-$ )和甲基( $-\text{CH}_3$ )的对称振动和不对称振动峰,波数  $1458\text{cm}^{-1}$  对应亚甲基的剪式振动峰或甲基的非对称变形峰,波数为  $1370\text{cm}^{-1}$  对应甲基的对称变形峰,波数为  $721\text{cm}^{-1}$  对应次甲基链的  $\text{CH}_2$  平面摇摆振动峰,即  $\{-\text{CH}_2\}_n (n \geq 4)^{[5]}$ 。

图 1(a) 和 (b) 的差异主要在波数为  $950\text{cm}^{-1}$  附近,在这个频带附近对应的吸收峰有:醇中碳氧单键的伸缩振动峰( $\nu_{\text{CO(H)}}$ ,  $1025 \sim 1200\text{cm}^{-1}$ ),过氧化物中过氧羟基的伸缩振动峰( $\nu_{\text{OOH}}$ ,  $800 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ ),醛中碳氢键的弯曲变形峰( $\delta_{\text{CH}}$ ,  $950 \sim 975\text{cm}^{-1}$ ),烯中碳氢键的面外变形振动峰( $\delta_{\text{CH}}$ ,  $970 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ , 反式异构体),二聚体羧酸中烃基的面外弯曲振动峰( $\delta_{\text{CH}}$ ,  $910 \sim 960\text{cm}^{-1}$ )<sup>[5]</sup>。这些物质均可能是十二烷的摩擦化学反应的产物,但从本实验的红外谱图可知,在  $1605 \sim 1645\text{cm}^{-1}$ ,  $1680 \sim 1710\text{cm}^{-1}$ ,  $1695 \sim 1725\text{cm}^{-1}$  频带均无吸收峰出现,说明摩擦化学反应产物中不存在与上述频带对应的  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ,  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  (酸),  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$

(醛) 振动峰,即无烯、酸、醛产生。而与  $950\text{cm}^{-1}$  频带对应的主要是醇中的  $\nu_{\text{CO(H)}}$  吸收峰或过氧羟基( $\text{HOO}-$ )吸收峰,这与  $3350\text{cm}^{-1}$  频带附近有弱吸收峰相吻合,说明本实验中十二烷的摩擦化学反应产物主要为醇或过氧化物。

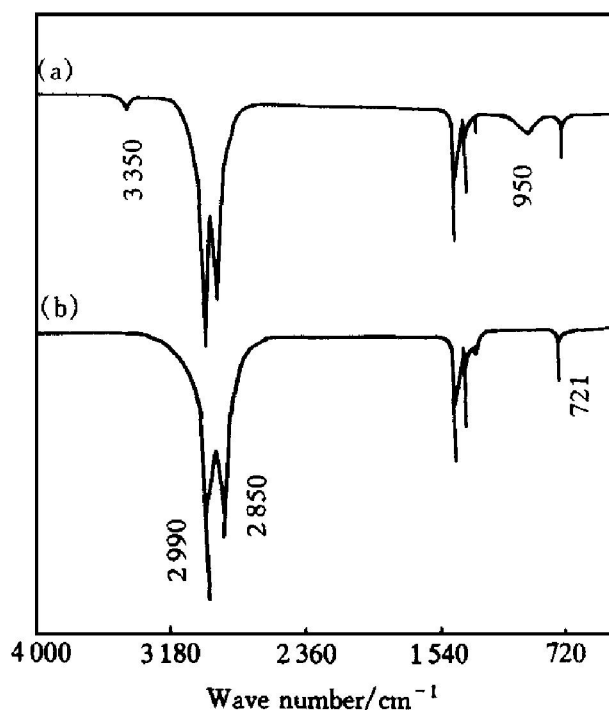


图 1 铝盘表面红外光谱图(用十二烷作润滑剂)

Fig. 1 FTIR spectra on aluminum disc surface lubricated with dodecane

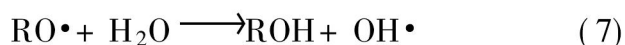
(a) —Inside of wear scar; (b) —Outside of wear scar

烷烃通过摩擦化学反应生成醇或过氧化物的过程可表述为以下 4 个步骤: (1) 烷烃分子物理吸附在金属表面上; (2) 在摩擦过程中,铝表面放出  $2 \sim 3\text{eV}$  的低能电子(即外逸电子),并产生正电荷点; (3) 外逸电子与吸附在摩擦表面上的烷烃分子作用形成自由基或阴离子,或者在摩擦过程中由于局部过程过热而使烷烃中的碳-碳发生均裂产生相应的自由基:



(4) 阴离子与表面反应,自由基  $\text{R}^\bullet$  (或  $\text{R}'^\bullet$ ) 在有氧和水存在时,与氧、水结合形成  $\text{ROO}^\bullet$ ,  $\text{RO}^\bullet$ , 从而诱发氧化链反应,并生成过氧化物或醇。





## 2.2 硬脂酸的摩擦化学反应

图2(a)是化学纯硬脂酸铝(分子式为 $\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ )在十二烷溶液中(浓度为0.5%)的红外谱图,图2(b)、(c)分别是用含0.5%硬脂酸的十二烷作润滑剂进行摩擦实验,在摩擦接触区内、外的红外谱图,对比图2(a)与十二烷的谱图(图1(b))可知:在3691, 1606, 1586, 1378, 1326, 987  $\text{cm}^{-1}$ 出现6个新的吸收峰,这是硬脂酸铝的特征吸收峰,其中3691  $\text{cm}^{-1}$ 对应分子中羟基的伸缩振动( $\nu_{\text{OH}}$ ), 1606  $\text{cm}^{-1}$ 和1586  $\text{cm}^{-1}$ 对应羧酸盐的

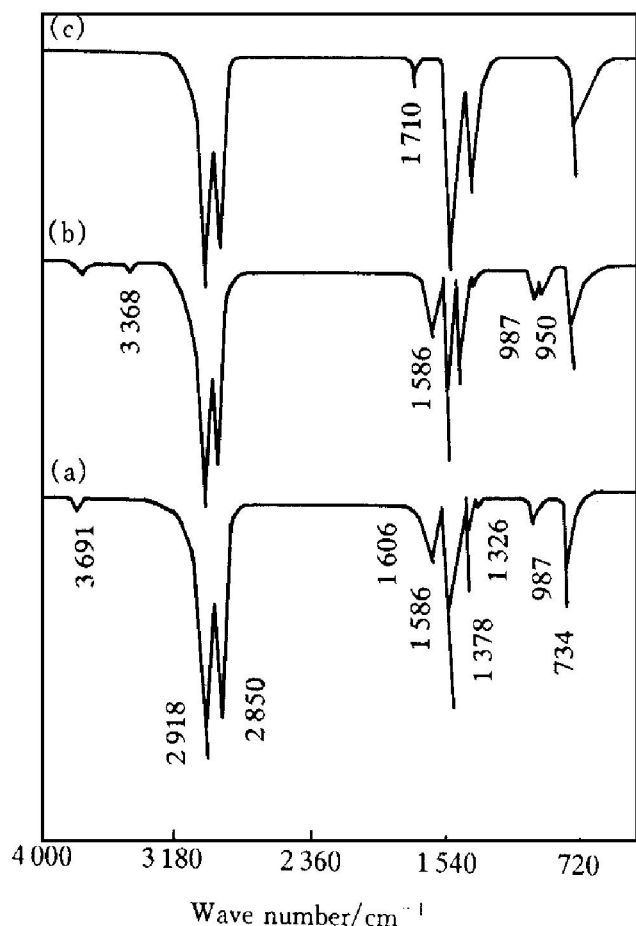


图2 铝盘表面红外光谱图

**Fig. 2** FTIR spectra of (a) aluminum stearate in dodecane, (b) inside of wear scar on aluminum disc surface lubricated with 0.5% stearic acid in dodecane after pin-disc test and (c) outside of wear scar on aluminum disc surface

不对称伸缩振动, 1378  $\text{cm}^{-1}$ 和1326  $\text{cm}^{-1}$ 对应羧酸盐的对称伸缩振动<sup>[5]</sup>, 987  $\text{cm}^{-1}$ 对应 $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$ , 即皂的聚合体。波数为1606  $\text{cm}^{-1}$ 和1586  $\text{cm}^{-1}$ 的两个吸收峰, 分别对应三种不同结构的羧酸盐(皂)分子<sup>[6]</sup>, 如图3所示, 其中1586  $\text{cm}^{-1}$ 频段对应图3中的分子间交联结构(a)和分子间线性结构(c), 1606  $\text{cm}^{-1}$ 频段对应图3中的分子内配位结构(b)。Gordon<sup>[6]</sup>研究表明: 当温度升高( $> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ )时, 交联结构的铝皂分子(波数为1587  $\text{cm}^{-1}$ )被破坏, 硬脂酸基团中的悬键与同一个铝原子结合, 形成分子内配位的结构(图3(b), 波数为1605  $\text{cm}^{-1}$ ), 而当温度降低(低于130  $^{\circ}\text{C}$ 时), 分子内配位结构的铝皂发生结构的变换, 硬脂酸基团由与一个铝原子键合转变为在两个铝原子间形成桥式结构, 即分子间线性结构(波数为1587  $\text{cm}^{-1}$ )而不再恢复为交联结构。

分析图2(a)可知: 波数为1606  $\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰强度较弱, 仅为1586  $\text{cm}^{-1}$ 吸收峰的一个小肩峰。说明分子内配位结构的硬脂酸铝含量较少, 纯硬脂酸铝中主要以交联结构的分子或线性结构的分子存在。图2(c)是铝盘上接触区外含硬脂酸的十二烷的红外谱图, 在1500~1600  $\text{cm}^{-1}$ 频带没有出现吸收峰, 而在1710  $\text{cm}^{-1}$ 出现了酸的吸收峰, 即在摩擦接触区外硬脂酸未与铝或氧化铝反应生成硬脂酸铝。从图2(b)可知: 在950  $\text{cm}^{-1}$ , 3368  $\text{cm}^{-1}$ 频带出现了两个吸收峰。从上面的分析可知, 这两个吸收峰主要是十二烷发生摩擦化学反应的产物, 即醇或过氧化物。而在987  $\text{cm}^{-1}$ , 1586  $\text{cm}^{-1}$ 也出现两个吸收峰, 即硬脂酸铝的吸收峰。但在1605  $\text{cm}^{-1}$ 未出现小肩峰, 说明在作者所研究的硬脂酸摩擦化学反应中所生成的硬脂酸铝只有交联结构的分子存在。

对硬脂酸摩擦化学反应的进一步分析见图4, 图4(a)和(b)分别是化学纯硬脂酸铝和萃取分离的含0.5%硬脂酸的十二烷在摩擦化学反应中产物的透射红外光谱。在图4(a)中, 3691  $\text{cm}^{-1}$ 对应羟基的伸缩振动, 1586  $\text{cm}^{-1}$ 和1606  $\text{cm}^{-1}$ 谱带是上面提及的硬脂酸铝三种结

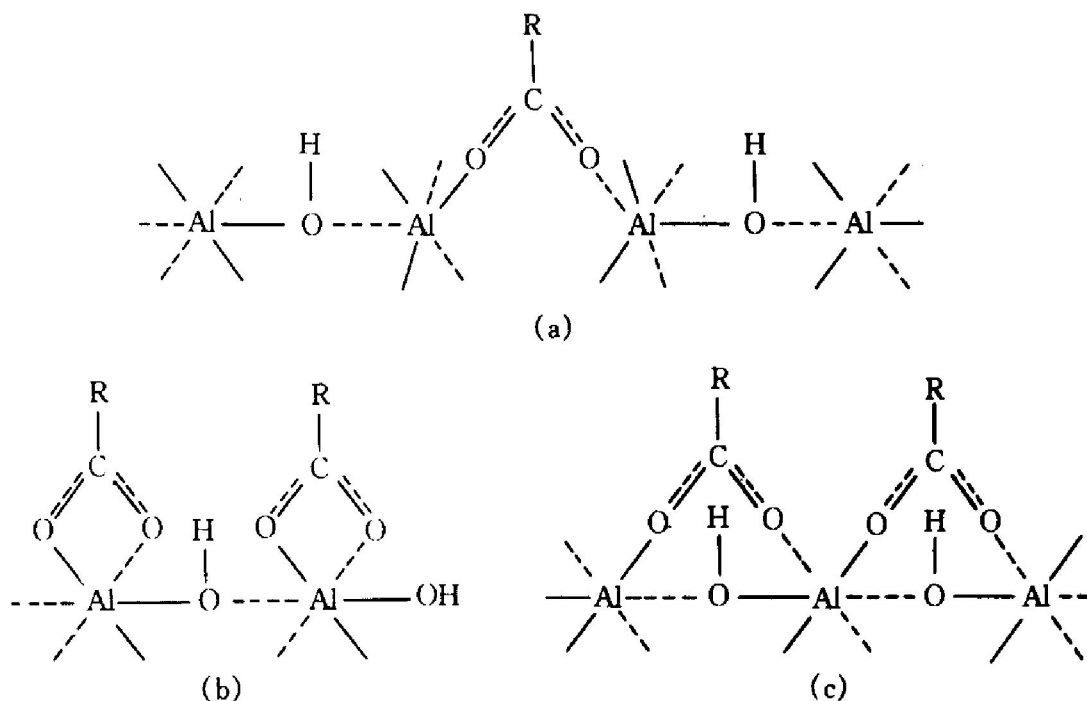


图3 二元硬脂酸铝的结构示意图

Fig. 3 Structures assigned to bis-stearate aluminum

(a) —Intermolecular crosslinked structure; (b) —Intramolecular coordinative structure;  
(c) —Intermolecular linear structure

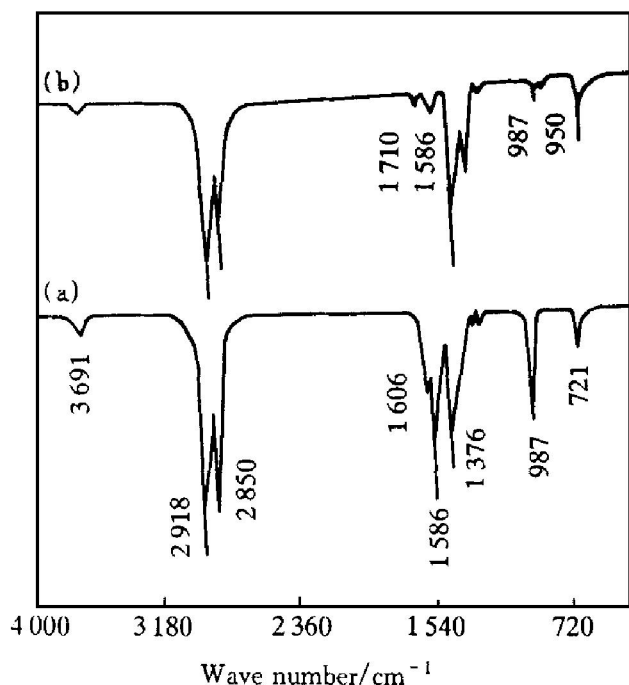


图4 透射红外光谱图

**Fig. 4** Transmission infrared spectra of  
(a) chemical pure aluminum stearate and  
(b) isolated tribochemical reaction products from  
aluminum disc surface rubbed with dodecane  
containing 0.5% stearic acid

构分子中羰基的不对称伸缩吸收峰, 而  $1327\text{ cm}^{-1}$  和  $1378\text{ cm}^{-1}$  则是羰基的对称伸缩吸收峰; 在图 4(b) 中,  $1710\text{ cm}^{-1}$  是由未反应的硬脂酸羧基产生的吸收峰,  $1586\text{ cm}^{-1}$  和  $1327\text{ cm}^{-1}$  分别是羧基的不对称伸缩和对称伸缩的吸收峰。同样, 在  $1606\text{ cm}^{-1}$  未出现分子内配位结构的硬脂酸铝分子的羰基吸收峰, 这与图 2(b) 铝盘表面漫反射红外光谱的结果相吻合。产生这种现象的原因可能是摩擦区温度较低, 尚未出现交联结构分子向分子内配位结构分子转化的缘故。但在摩擦化学反应中有硬脂酸铝产生是确定无疑的。

### 2.3 摩擦化学反应产物在金属表面的吸附状态

通过以上的红外光谱分析, 证实了十二烷和硬酯酸通过摩擦化学反应, 分别生成了脂肪醇(或过氧化物)和硬酯酸铝皂。两种产物以什么样的形式存在于摩擦界面? 物理吸附还是化学吸附? 下面通过测定含添加剂吸附膜摩擦学参数的方法进行验证, 其具体方法是测定含不同浓度添加剂润滑油的摩擦因数, 代入相应计算公式<sup>[7]</sup>, 分别求得添加剂在摩擦表面的覆盖

系数  $\theta$ 、Temkin 系数  $\alpha$ 、初始吸附能  $\Delta G_0$ 、及饱和吸附自由能  $\Delta G_a$ ，根据吸附自由能的大小，可判断添加剂的吸附方式。表 1 是本实验中存在的几种物质的吸附自由能及摩擦因数。

从表 1 可知，十二醇、硬脂酸、硬脂酸铝三种物质的吸附自由能均小于  $40\text{kJ/mol}$ ，故都属于物理吸附<sup>[8]</sup>。从反应物和反应产物的吸附自由能及摩擦因数对比可知，摩擦化学反应产物无论是在金属表面的吸附强度还是在减摩性能上均好于反应物，说明通过发生摩擦化学反应，润滑油的减摩性能得到了提高。

表 1 添加剂的吸附自由能和摩擦因数

Table 1 Adsorption free energy and friction coefficient of additives

| Additive                                                       | Adsorption free energy/( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) | Friction coefficient* |
|----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------------|
| $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$                                   |                                                            | 0.166                 |
| $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$                          | - 17.43                                                    | 0.124                 |
| $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$                        | - 22.36                                                    | 0.098                 |
| $\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ | - 25.12                                                    | 0.085                 |

\* The concentration of additive is 1%

## REFERENCES

- 1 Klaus E E and Nagarajan R. In: The Tribology Group of the Institution of Mechanical Engineers eds. Tribology-Friction, Lubrication and Wear Fifty Years On: Vol. 1. London: Mechanical Engineering Publications Limited, 1987: 379~ 387.
- 2 Low M J D and Inoue H. Analytical Chemistry, 1964, 36(13): 2397~ 2399.
- 3 Montgomery R S. Wear, 1965, 8: 466~ 473.
- 4 Stinton H C. ASLE Trans, 1982, 25(3): 355~ 360.
- 5 Lu Yongquan(卢涌泉) and Deng Zhenhua(邓振华). Introduction to Applied Infrared Spectroscopy(实用红外光谱解析). Beijing: Electronic Industry Press, 1989: 20~ 98.
- 6 Gordon J M and Berger R S. Applied Spectroscopy, 1967, 21(2): 65~ 70.
- 7 Tan Jianping(谭建平). PhD Thesis, (in Chinese). Changsha: Central South University of Technology, 1993: 38~ 47.
- 8 Cheng Chuanxuan(程传焯). Physical Chemistry of Surface(表面物理化学). Beijing: Science Technology Literature Press, 1995: 227~ 235.

## Tribochemical changes of dodecane and stearic acid

Huang Weijiu<sup>1</sup>, Tan Yuanqiang<sup>2</sup>, Zhou Yajun<sup>1</sup>, Tan Jianping<sup>1</sup>, Zhong Jue<sup>1</sup>

1. College of Mechanical and Electrical Engineering,

Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China

2. College of Mechanical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, P. R. China

**Abstract:** The tribochemical changes of dodecane and stearic acid in the course of friction was studied through tribology experiments and infrared spectra analysis. The results showed that dodecane and stearic acid don't react with aluminum (or aluminum oxide) at static state and environment temperature. During the rubbing process, alcohol or peroxide is formed by the oxide reaction of dodecane, and aluminum stearate with intermolecular crosslinked structure is formed by tribochemical reaction between stearic acid and aluminum (or aluminum oxide). Although the reagents and tribochemical reaction products adsorb on the rubbing surface in the pattern of physics adsorption, the tribochemical reaction products have larger adsorption strength and better tribological performance than reagents. These indicated that the tribological performances of lubricant has been improved by means of taking tribochemical reactions.

**Key words:** dodecane; stearic acid; tribochemical reaction

(编辑 袁赛前)