

[文章编号] 1004- 0609(2000)05- 0744- 04

# 月桂酸在铁表面的等温吸附<sup>①</sup>

黄伟九<sup>1</sup>, 谭援强<sup>2</sup>, 陈波水<sup>1</sup>, 董浚修<sup>1</sup>

(1. 后勤工程学院 油品应用工程系, 重庆 400016; 2. 湘潭大学 机械工程学院, 湘潭 411105)

**[摘要]** 对月桂酸在不同温度下自十二烷溶液中在铁表面的等温吸附进行了实验研究。结果表明: 在 298~ 323 K 的温度范围内, 恒温搅拌 4 h 就基本达到了吸附平衡。在 298 K 和 323 K 两种温度下的吸附等温线均属 S 型曲线, 说明月桂酸在铁表面形成了表面反胶团或发生了合作吸附。用以两阶段吸附模型为基础的吸附等温线通用公式处理 2 种温度下的吸附实验数据, 结果表明实验值与拟合曲线有较好的一致性。热力学计算表明: 月桂酸在铁表面的缔合过程不是熵驱动的过程, 故形成的表面缔合物是表面反胶团, 其聚集数约为 3; 极性基间的极性相互作用或氢键作用在表面反胶团形成过程中起主要作用。

**[关键词]** 月桂酸; 铁; 吸附等温线; 两阶段吸附模型; 表面反胶团

**[中图分类号]** TH 117.2

**[文献标识码]** A

边界润滑是摩擦过程常见的润滑方式之一, 它与润滑剂的吸附作用密切相关。Hardy W 研究表明有机分子在金属界面间形成的吸附膜有效降低了接触金属界面间的力场, 且金属表面吸附层的特性决定了边界润滑的有效性<sup>[1]</sup>。因此深入研究润滑剂中添加剂在金属表面的吸附特性对于揭示边界润滑的微观机制有重要指导意义。

长链脂肪酸、醇、酯是润滑剂中最常用的油性剂, 对它们在金属表面吸附行为的基础研究已有不少报道, 但实验结果及人们的看法却不尽相同。如 Bowden F P 和 Moore A C<sup>[2]</sup>将具有放射性的金属薄板浸在酸、醇、酯的稀苯溶液中, 然后用苯洗去薄板上的有机分子吸附膜, 测定溶液的放射性, 结果表明除酸在活泼金属表面发生化学吸附外, 其它情况下均为物理吸附。Smith H A 和 Allen K A<sup>[3]</sup>使用放射性同位素标定的有机酸分别吸附到金属的新生表面和氧化表面上, 结果表明: 所使用的正十九酸在新生表面上的吸附量迅速达到一最大值后保持不变, 而在氧化物表面上, 吸附量则随时间推移而缓慢升高; 十九酸在所用金属表面的吸附量按下列顺序递减: 铜、镍、铁、铝。Daniel S G<sup>[4]</sup>采用膜天平法研究了金属粉末(如 Fe, Ag, Ni, Cu, Al)从苯中吸附十八烷醇、硬脂酸、硬脂酸乙酯、油酸的吸附等温线。实验表明: 吸附在前 5 min 内完成了约 90% 的吸附量, 一般在 1~ 4 h 内便能达到完全平衡; 实验表明上述物质在金属上的吸附过程具有可逆性,

属于物理吸附。Daniel 认为在最大吸附值时, 酸、醇和酯是以紧密排列的单分子层被吸附的。谭援强<sup>[5]</sup>研究了脂肪酸、醇、酯自辛烷溶液中在三氧化二铝上的吸附, 认为除酸兼有物理吸附和化学吸附的特征外, 醇和酯的吸附均为物理吸附。在本文中, 作者实验研究了月桂酸在铁表面的等温吸附, 并从理论上探讨了吸附等温式及月桂酸在铁表面的存在状态。

## 1 实验步骤及分析方法

实验所用溶质和溶剂分别为月桂酸和十二烷, 均为化学纯试剂。将月桂酸溶于十二烷中配成不同浓度的月桂酸溶液, 所用吸附剂是含 Fe 量  $\geq 98\%$  的还原铁粉。实验时将体积为  $V(\text{mL})$ , 浓度为  $c_0(\text{mol/L})$  的月桂酸溶液和质量为  $m(\text{g})$  的还原铁粉混合, 再恒温搅拌, 测试时取上层清液测定其浓度  $c(\text{mol/L})$ , 测试方法参照 GB264-88; 并按式(1)计算吸附量  $\Gamma$ , 而饱和吸附量  $\Gamma_\infty$  则根据浓溶液的吸附情况确定<sup>[6]</sup>。平行测试两次, 要求误差在 5% 以内。

$$\Gamma / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}) = (c_0 - c) \cdot V / m \quad (1)$$

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 达到吸附平衡的时间

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59775041)

[收稿日期] 1999- 10- 18; [修订日期] 2000- 01- 09

[作者简介] 黄伟九(1969- ), 男, 博士后。

在月桂酸的十二烷溶液中加入铁粉并连续搅拌,每隔一定时间测定上层清液的浓度,绘制出图1所示不同温度下月桂酸的吸附量与时间的关系曲线。从图可知:在实验温度范围内,温度升高,月桂酸在铁粉上的吸附量上升,说明温度升高为月桂酸在铁粉上的吸附提供了更多的能量,而使吸附更易于进行,故吸附量增加。同时,从图1还可看出,在两种不同温度下连续搅拌4h,吸附体系都基本达到了平衡;因此在以后的等温吸附实验中,恒温搅拌4h,即认为吸附平衡已经建立。

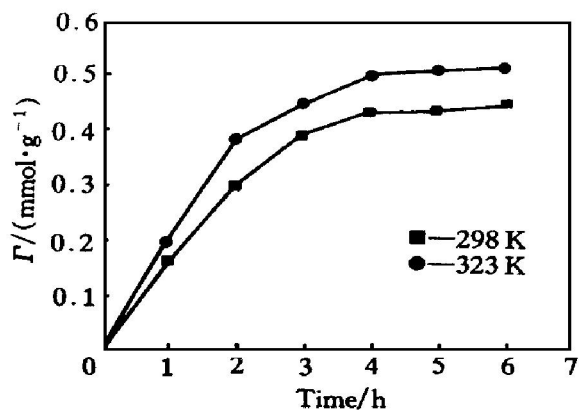


图1 吸附量与时间的关系曲线

Fig. 1 Effect of adsorption time on adsorption amount

## 2.2 吸附等温线

图2是月桂酸在铁表面于298 K和323 K下的吸附等温线。由图可知:低浓度时,在两种温度下月桂酸在铁粉上的吸附量差异不大,随着浓度升高,吸附量的差异逐渐明显;且在两种温度下的等温吸附线均为S型,说明月桂酸在铁表面形成了表面胶团或发生了合作吸附<sup>[7]</sup>。

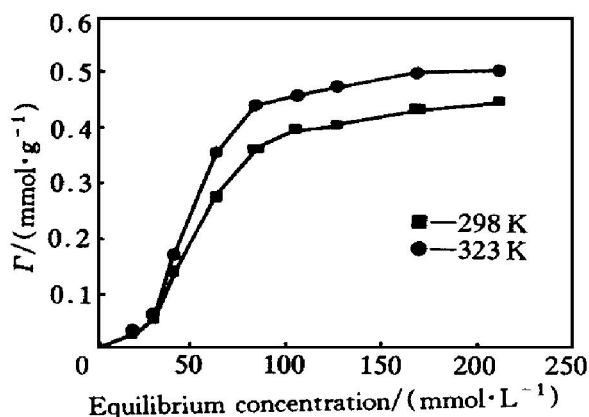


图2 月桂酸在铁上的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms of dodecanic acid on iron

## 2.3 吸附等温线参数的理论计算

从理论上导出吸附等温线公式是对吸附现象从感性认识到理性认识之飞跃中关键一步,各国学者对此做了许多工作。朱步瑶等<sup>[8-10]</sup>以两阶段吸附模型为基础,结合质量作用定律,推导了固-液界面上吸附等温线的通用公式。对于S型的吸附等温线来说,总吸附量与溶液浓度  $c$  有如下关系:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot k \cdot c^n}{1 + k \cdot c^n} \quad (2)$$

或

$$\lg \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty} - \Gamma} = \lg k + n \cdot \lg c \quad (3)$$

式中  $\Gamma_{\infty}$  为该温度下的饱和吸附量,  $k$  为吸附的两个阶段平衡常数的乘积,  $n$  为表面胶团(Surface micelle, 简称 SM) 的聚集数,当  $n > 1$  时表示有表面胶团(对非水溶液来说则为表面反胶团)生成。由式(3)所表述的截距和斜率可以求出参数  $k$  和  $n$ 。

将月桂酸在298 K和323 K时在铁粉上吸附的实验数据代入式(3)进行处理,可得到如图3所示的直线。由直线的斜率和截距求得参数  $k$  和  $n$ , 及相关的吸附等温线拟合公式,列于表1。将拟合公式计算得到的等温吸附线与实验值绘于图4中,由图4可知实验值与拟合曲线的计算值有较好的一致性。理论计算表明参数  $n > 1$ , 说明月桂酸在铁表面形成了表面反胶团,因两种温度下的  $n$  值都在3左右,故在铁表面吸附的表面反胶团主要是由3个月桂酸分子组成的聚合物,这与脂肪酸在非水溶液中常形成由2~3个分子组成的反胶团<sup>[11]</sup>相似,说明溶质在表面产生的表面缔合物类型与溶剂种类有密切的关系。

## 2.4 表面缔合过程的热力学计算

根据文献[8~10],S型吸附等温线的吸附体系在

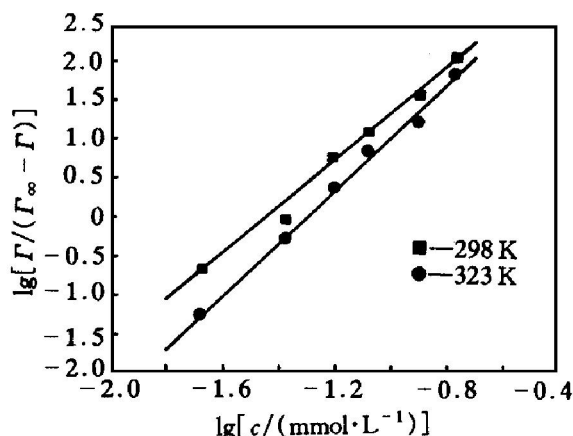


图3  $\lg[\Gamma/(\Gamma_{\infty} - \Gamma)]$  与  $\lg c$  的关系

Fig. 3  $\lg[\Gamma/(\Gamma_{\infty} - \Gamma)] - \lg c$  relation

表1 月桂酸在铁上吸附等温线的理论计算结果

Table 1 Theoretical calculation results of adsorption isotherms of dodecanic acid on iron

$T$ /K	$\Gamma_{\infty}$ /(mmol·g <sup>-1</sup> )	$k$	$n$	Imitative adsorption equation
298	0.443	22 751.0	3.01	$\Gamma = \frac{100\ 78.7C^{3.01}}{1 + 22\ 751C^{3.01}}$
323	0.501	26 823.4	3.41	$\Gamma = \frac{134\ 53.6C^{3.41}}{1 + 26\ 853.4C^{3.41}}$

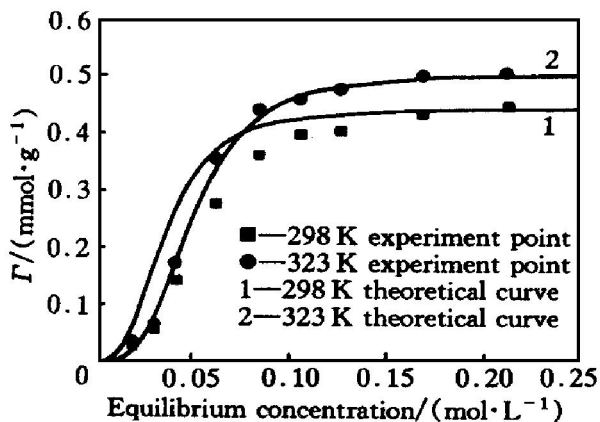


图4 理论曲线与实验值的比较

Fig. 4 Compare between imitative curve and experiment results

固-液界面上开始生成表面胶团(或表面反胶团)时的临界表面胶团浓度(c<sub>csm</sub>), 表面胶团化的标准自由能、标准熵和标准焓的变化可以分别用下列各式计算, 计算结果列于表2。

表2 月桂酸在铁表面缔合过程的热力学计算结果

Table 2 Thermodynamical calculation results of surface association process of dodecanic acid on iron

$T$ /K	$c_{csm}$ /(mmol·L <sup>-1</sup> )	$\Delta G_{sm}^{\ominus}$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{sm}^{\ominus}$ (J·k <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{sm}^{\ominus}$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
298	14.2	- 8.258	- 9.07	- 10.961
323	23.0	- 8.031	- 9.07	- 10.961

$$c_{csm} = \frac{(n-1)^{(n+1)/n}}{(n+1)} \cdot (k)^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

$$\Delta G_{sm}^{\ominus} = \frac{1}{n} RT \ln k \quad (5)$$

$$\Delta S_{sm}^{\ominus} = \frac{-\partial \Delta G_{sm}^{\ominus}}{\partial T} \quad (6)$$

$$\Delta H_{sm}^{\ominus} = \Delta G_{sm}^{\ominus} + T \Delta S_{sm}^{\ominus} \quad (7)$$

一般而言, 两亲分子由于碳氢链之间的疏水缔合作用, 易于在水溶液中或固体/水溶液界面形成胶团或表面胶团; 故表面缔合作用是熵驱动过程, 表现为表面缔合过程的标准熵变为正值。但从表2可知: 月桂酸在铁表面缔合过程的  $\Delta S_{sm}^{\ominus}$  为负值, 说

明该表面缔合过程不是由熵驱动的过程, 而是由于两亲分子极性基间的极性相互作用(或氢键相互作用)引起的; 月桂酸在铁表面形成的缔合物是表面反胶团。

### 3 结论

1) 在 298~ 323 K 温度区间, 月桂酸从十二烷溶液中被吸附到铁表面在恒温搅拌 4 h 后已基本建立了吸附平衡。

2) 月桂酸在 298 K 和 323 K 时在铁表面的吸附等温线均属 S 型曲线, 且实验值与以两阶段吸附模型为基础的 S 型吸附等温线理论计算值有较好的一致性。

3) 热力学计算表明月桂酸在铁表面的缔合过程不是熵驱动的过程, 故在铁表面形成的缔合物是表面反胶团, 其聚集数约为 3, 因此表面反胶团在铁表面主要以三聚体形式存在。

### [ REFERENCES ]

[ 1 ] Dowson D. History of Tribology [ M ]. New York: Longman Group Limited, 1979. 50- 118.

[ 2 ] Bowden F P and Tabor D. The Friction and Lubrication of Solids [ M ]. New York: Oxford University Press, 1950. 11- 180.

[ 3 ] Smith H A and Allen K A. The adsorption of *n*-Nonadecanoic acid on metal surfaces [ J ]. J of Phys Chem, 1954, 58(6): 449- 452.

[ 4 ] Daniel S G. The adsorption on metal surfaces of long chain polar compounds from hydrocarbon solutions [ J ]. Trans Faraday Soc, 1951, 47: 1345- 1359.

[ 5 ] TAN Yuan-qiang (谭援强). Tribological design of lubrication interface in metalworking(金属塑性加工润滑界面摩擦学设计) [ D ]. Changsha: Central South University of Technology, 1999. 36- 52.

[ 6 ] Beijing University (北京大学). Colloid and Interface Chemistry Experiment(胶体与界面化学实验) [ M ]. Beijing: Beijing University Press, 1993. 122- 150.

[ 7 ] ZHAO Guo-xi(赵国玺). Physical Chemistry of Surfactant(表面活性剂物理化学) [ M ]. 2th ed. Beijing: Beijing University Press, 1991. 115- 123.

[ 8 ] ZHU Bu-yao and GU Ti-ren. A new progress in the theory on adsorption of surfactant at solid/liquid interface [ J ]. Colloids and Surfaces, 1990, 46: 339.

[ 9 ] ZHU Bu-yao(朱步瑶) and GU Ti-ren(顾惕人). The theory on adsorption of surfactant at solid/liquid interface [ J ]. Chemistry Bulletin(化学通报), 1990, 9: 1- 8.

- [10] ZHU Bu-yao(朱步瑶) and GU Ti-ren(顾惕人). Foundation of Interface Chemistry(界面化学基础) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1996. 269– 286.
- [11] GONG Yu-shan(龚玉山). The action mechanism of rust inhibition oil [J]. Material Protection(材料保护), 1980, 5: 8– 17.

## Isothermal adsorption of dodecanic acid on iron

HUANG Wei-jiu<sup>1</sup>, TAN Yuan-qiang<sup>2</sup>, CHEN Bo-shui<sup>1</sup>, DONG Jun-xiu<sup>1</sup>

(1. Department of Petroleum Applied Engineering,

Logistic Engineering College, Chongqing 400016, P. R. China;

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

**[Abstract]** The isothermal adsorption of dodecanic acid from dodecane solution on iron has been measured under different temperature. The experiment results show that the adsorption equilibrium is obtained after 4h isothermal stirring during the temperature from 298 K to 323 K. The adsorption isotherms under 298 K and 323 K are S shape, these indicate that dodecanic acid forms surface inverse micelles on iron or leads to cooperative adsorption. The adsorption experiment data under two temperature are handled using the general formula of adsorption isotherm based on two stages adsorption model, the results show that the experiment data are in good accordance with the theoretical curve. Thermodynamical calculation results indicate that surface association process of dodecanic acid on iron is not an entropy drive process, so the association material on iron is surface inverse micelle, the gathering amount is about 3. The polar mutual action between polar groups and hydrogen bond action plays a chief role in forming the surface inverse micelle.

**[Key words]** dodecanic acid; iron; adsorption isotherms; two stages adsorption model; surface inverse micelle

(编辑 朱忠国)