

# C<sub>60</sub>-丙烯酸月桂酯共聚物的合成及其摩擦学行为\*

雷 红\*\*, 雒建斌, 杨文言

(清华大学摩擦学国家重点实验室, 北京 100084)

官文超

(华中科技大学, 武汉 430074)

**摘 要:** 合成了一种新颖的油溶性 C<sub>60</sub>-丙烯酸月桂酯共聚物, 采用四球摩擦磨损试验机、扫描电子电镜研究了其作为液体石蜡润滑添加剂的摩擦学特性, 结果表明, C<sub>60</sub>-丙烯酸月桂酯共聚物可提高石蜡基础液的抗磨性能, 改善微观磨损状态。

**关键词:** C<sub>60</sub>-丙烯酸月桂酯共聚物; 油溶性添加剂; 摩擦学行为

中图分类号: TH117 文献标识码: A

## 1 引言

自从制得克量级的 C<sub>60</sub> 以来, 其在超导、光、电、磁、生物和润滑等领域的研究迅速发展. C<sub>60</sub> 分子以其独特的球形结构、强的抗压性、强的分子内作用力以及弱的分子间作用力<sup>[1-4]</sup>, 引起了摩擦学家的极大兴趣. 目前, 对于 C<sub>60</sub> 摩擦学特性的研究主要集中在两个方面, 即 C<sub>60</sub> 膜<sup>[4-9]</sup> 及 C<sub>60</sub> 用作润滑液添加剂<sup>[10-13]</sup>, 发现 C<sub>60</sub> 膜的摩擦学性能与其制备方法有关, 当 C<sub>60</sub> 的分散度较高时, 表现出较好的润滑性能; 对于后者, 由于 C<sub>60</sub> 只溶于苯、甲苯、二硫化碳等为数不多的几种非极性溶剂中, 因而试验中它只有通过物理或机械的方式(如研磨、溶解挥发、超声波等)分散到润滑油中, 富勒烯以分子簇或超微粒等聚集态形式存在, 难以发挥 C<sub>60</sub> 球形分子的独特优势. 为此, 本工作采用自由基共聚的方法在 C<sub>60</sub> 分子上引入亲油链段, 使其可溶解在石蜡油中, 并首次研究了可溶解于油中的富勒烯衍生物的摩擦学特性.

## 2 实验

### 2.1 C<sub>60</sub>-丙烯酸月桂酯共聚物的合成

丙烯酸月桂酯的合成: 将 4 g 月桂醇、2.2 g 丙烯酸酐加入到 25 mL 无水甲苯中, 在 CaCl<sub>2</sub> 干燥管保护下, 于一定温度反应 12 h. 产物用纯水洗涤数次, 以除去未反应完的丙烯酸酐及反应生成的 HCl,

油层用无水 MgSO<sub>4</sub> 干燥过夜, 过滤得丙烯酸月桂酯的甲苯溶液.

C<sub>60</sub>-丙烯酸月桂酯共聚物的合成: 在上面制得的溶液中, 加入 50 mg C<sub>60</sub>(99.9%, 武汉大学测试中心生产), 100 mg BPO 搅匀, 在 Ar 气保护下, 75 °C 反应 24 h, 得棕色液体. 用 CH<sub>3</sub>OH 沉淀, 离心分离, 沉淀物再用乙醚溶解, 甲醇沉淀, 重复 2 次, 然后在 40 °C 真空干燥, 得 1 g 棕色固体. 产物可溶于乙醚、液体石蜡, 呈棕色透明液. 产物用 UV-240 分光光度计进行 UV 分析(以乙醚为溶剂), 用 FTIR 分光光度计进行红外分析(KBr 压片法), Element Analyzer-MOD 1106 元素分析仪测定元素 C、H 含量.

### 2.2 摩擦学试验

采用四球摩擦磨损试验机测定 C<sub>60</sub>-丙烯酸月桂酯共聚物的摩擦学行为, 基础液为液体石蜡. 测试条件: 主轴转速 1450 r/min, 温度 20 °C, 钢球为上海钢球厂产 II 级钢球, 材料为 GCr15, 硬度为 HRC64-66. 测定 C<sub>60</sub>-丙烯酸月桂酯共聚物的添加量同钢球磨斑直径以及磨斑直径同摩擦时间和载荷的关系, 并以基础液作为对比. 采用 CSM 950 扫描电镜(OPTON 公司)分析钢球磨斑表面形貌, 加速电压 20 kV.

## 3 结果与讨论

### 3.1 产物表征

Element Analyzer-MOD 1106 元素分析仪测得

\* 通讯联系人, Tel: 01062788309, E-mail: hong\_lei2000@263.net 收稿日期: 2002-03-19; 修回日期: 2002-05-25.

$C_{60}$ -丙烯酸月桂酯共聚物元素组成为: C 80.15%; H: 6.77%; O: 13.08%.

图1为 $C_{60}$ -丙烯酸月桂酯共聚物的FTIR图谱,可见 $C_{60}$ 的1427、1181、574  $cm^{-1}$ 处特征峰消失,而531  $cm^{-1}$ 处出现了吸收峰,可能是 $C_{60}$ 被取代引起<sup>[14,15]</sup>.其他主要吸收峰为:2923、2852  $cm^{-1}$ (烷烃C-H伸缩振动)、1732  $cm^{-1}$ (C=O伸缩振动)、1176  $cm^{-1}$ (C-O伸缩振动),表明丙烯酸月桂酯被引入到 $C_{60}$ 分子上生成了 $C_{60}$ 共聚物.

图2为 $C_{60}$ -丙烯酸月桂酯共聚物的UV图谱,可见 $C_{60}$ 在260、330 nm处的特征吸收峰均消失,说明

$C_{60}$ 以共价键进入聚合物<sup>[16]</sup>,220 nm处吸收峰归属于酯基-COOR.

由以上分析结果,并结合 $C_{60}$ 与乙烯基单体的自由基聚合机理<sup>[15,17-19]</sup>,推测 $C_{60}$ 与丙烯酸月桂酯的共聚机理可能为: $C_{60}$ 先结合引发剂自由基形成 $C_{60}$ 自由基<sup>[17]</sup>,由于丙烯酸月桂酯大单体难均聚,以及反应体系中丙烯酸月桂酯大大过量于 $C_{60}$ (丙烯酸月桂酯与 $C_{60}$ 的摩尔比为310:1),因而形成在 $C_{60}$ 分子上接枝不同数量的丙烯酸月桂酯大单体的一系列混合物.据此推测该 $C_{60}$ 共聚物可能具有以 $C_{60}$ 为核心,以丙烯酸月桂酯为支链的星形结构.

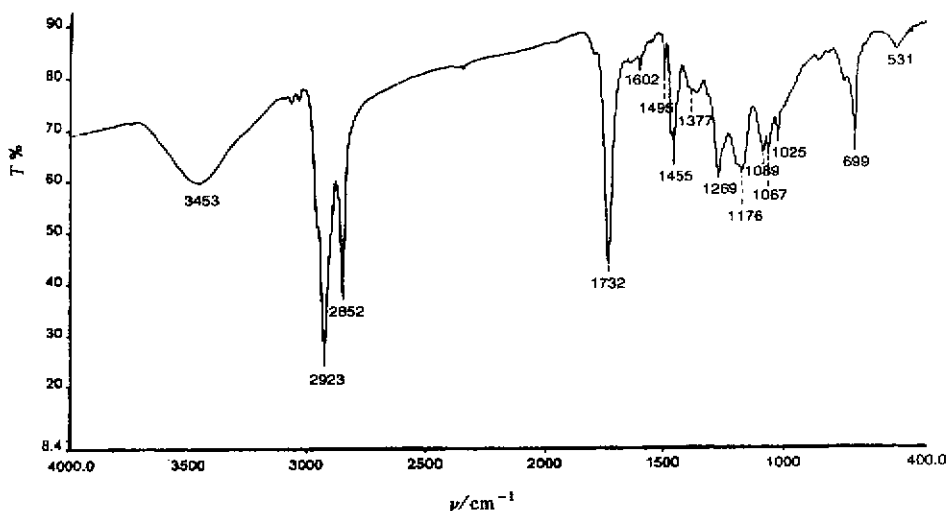


图1  $C_{60}$ -丙烯酸月桂酯共聚物的FTIR图谱

Fig.1 FTIR spectrum of  $C_{60}$ -dodecyl acrylate copolymer

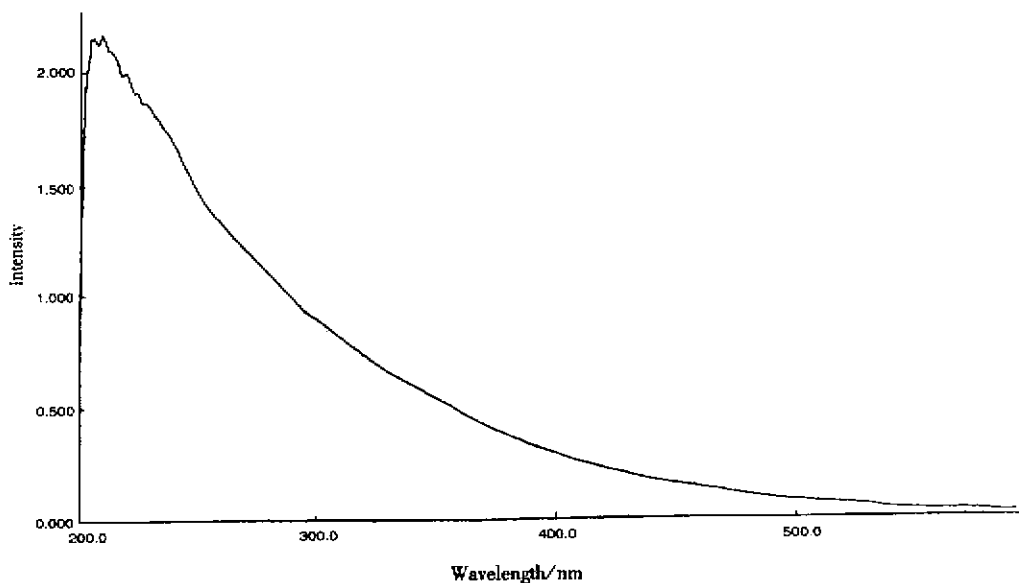


图2  $C_{60}$ -丙烯酸月桂酯共聚物的UV图谱

Fig.2 UV spectrum of  $C_{60}$ -dodecyl acrylate copolymer

### 3.2 $C_{60}$ -丙烯酸月桂酯共聚物的摩擦学行为

图 3 示出了  $C_{60}$ -丙烯酸月桂酯共聚物的浓度与钢球磨斑直径的关系,可见在不同的载荷下, $C_{60}$ -丙烯酸月桂酯共聚物的用量与钢球磨斑直径的关系表现出相似的规律,即随着  $C_{60}$ -丙烯酸月桂酯共聚物的用量增加,磨斑直径逐渐减小,在 0.5% ~ 0.75% 达到最小值,后随浓度的进一步增加,磨斑直径逐渐变大.这可能是因为  $C_{60}$ -丙烯酸月桂酯含有极性基团而在摩擦副金属表面发生吸附,在金属表面吸附的  $C_{60}$ -丙烯酸月桂酯存在最佳量,亦即适量的  $C_{60}$ -丙烯酸月桂酯共聚物可以明显提高液体石蜡基础液的抗磨性能.而过量的  $C_{60}$ -丙烯酸月桂酯共聚物在摩擦条件下可能会发生团聚,出现一些较大或致密的聚集粒子,从而使摩擦过程变得不稳定而导致磨损增加<sup>[20]</sup>.

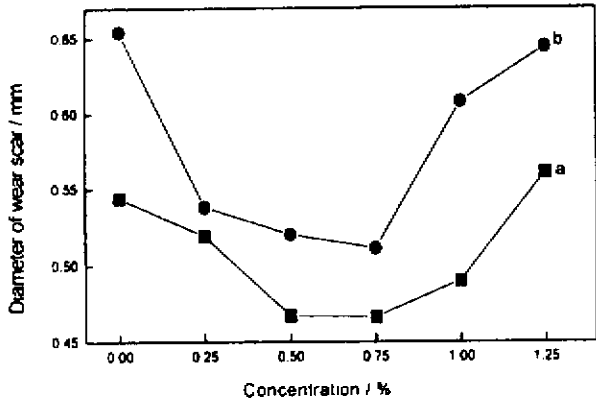


图 3 磨斑直径与基础液中共聚物浓度的关系  
时间:30 min, 载荷:a. 100 N, b. 200 N  
Fig. 3 Relationship between diameter of wear scar and copolymer concentration in base stock  
Testing time: 30 min, Load: a. 100 N, b. 200 N

图 4 示出了含 0.5% 的  $C_{60}$ -丙烯酸月桂酯共聚物的液体石蜡润滑下钢球磨斑直径随摩擦时间变化的关系,与基础液对比可见,随着摩擦时间的延长,含  $C_{60}$ -丙烯酸月桂酯共聚物的液体石蜡润滑下的钢球磨斑直径前 10 min 增加较快,后增加较慢,20 min 后基本不再增加.而基础液润滑下的磨斑直径在试验过程中都比含  $C_{60}$ -丙烯酸月桂酯共聚物的液体石蜡润滑下的大,且基本上一直处于上升趋势.

表 1 示出了含  $C_{60}$ -丙烯酸月桂酯共聚物的液体石蜡润滑下钢球磨斑直径随载荷的变化,与基础液对比可见,磨斑直径随载荷的升高而变大,这可能是由于随着载荷的提高,摩擦区域的温度升高,导致

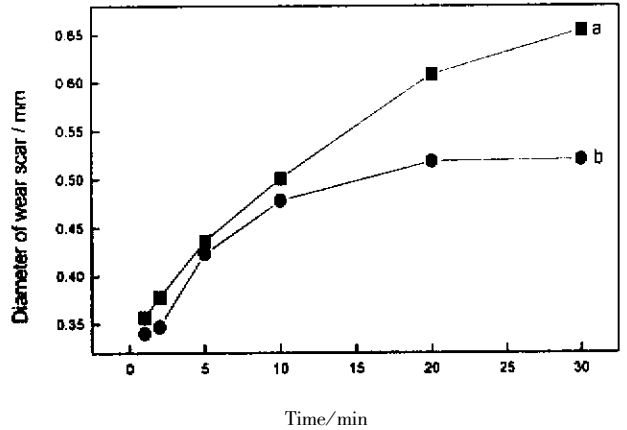


图 4 磨斑直径与摩擦时间的关系  
载荷:200 N, a: 液体石蜡; b: 含 0.5%  $C_{60}$  聚合物  
Fig. 4 Relationship between diameter of wear scar and friction time  
Load: 200 N, a: liquid paraffin; b: liquid paraffin containing 0.5%  $C_{60}$  copolymer

$C_{60}$ -丙烯酸月桂酯在金属表面脱附,以及随着载荷的提高,摩擦副的直接接触面积会增加所致;在低载下,含  $C_{60}$ -丙烯酸月桂酯的液体石蜡润滑下的钢球磨斑比基础液润滑下的小,表明  $C_{60}$ -丙烯酸月桂酯可以提高石蜡基础液的抗磨及承载能力;当载荷达到 400 N 时,磨斑均很大,表明该添加剂改善基础油极压承载性能的效果不佳.

表 1 磨斑直径与载荷的关系 ( $\alpha$  聚合物)=0.5%, 10 s)  
Table 1 Relationship between diameter of wear scar and load ( $\alpha$  copolymer)=0.5%, 10 s)

D/mm	100 N	200 N	300 N	400 N
Liquid paraffin	0.323	0.341	0.602	1.95
Liquid paraffin +0.5% fullerene copolymer	0.294	0.313	0.347	2.05

### 3.3 磨斑表面分析

图 5 和图 6 分别示出了液体石蜡及含 0.5%  $C_{60}$ -丙烯酸月桂酯共聚物的液体石蜡润滑下的四球机钢球磨斑形貌 SEM 照片.可见液体石蜡润滑下的磨斑较大,磨痕较深,并且有较严重的粘着现象(图 5c),表明在液体石蜡润滑下,发生了严重的粘着磨损.而含有  $C_{60}$ -丙烯酸月桂酯共聚物的液体石蜡润滑下的磨斑较小,磨痕浅且细密,未出现粘着现象.可见  $C_{60}$ -丙烯酸月桂酯共聚物提高了液体石蜡的抗磨能力,改善了微观磨损状态.

综合以上分析结果,推测  $C_{60}$ -丙烯酸月桂酯共

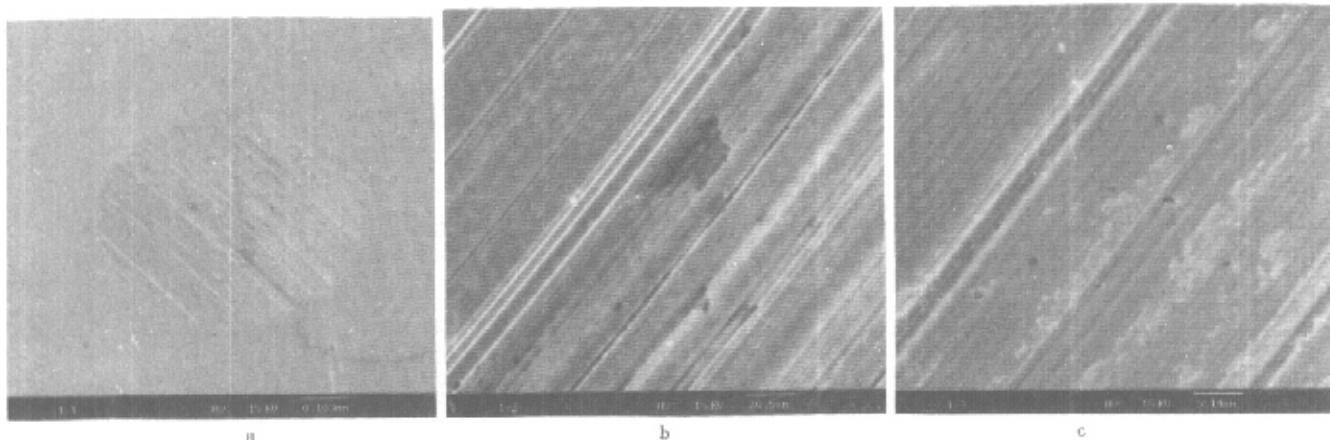


图5 液体石蜡润滑下磨斑的SEM形貌(时间30 min, 载荷100 N)

Fig. 5 SEM morphology of the wear scar lubricated by liquid paraffin ( time 30 min, load 100 N )

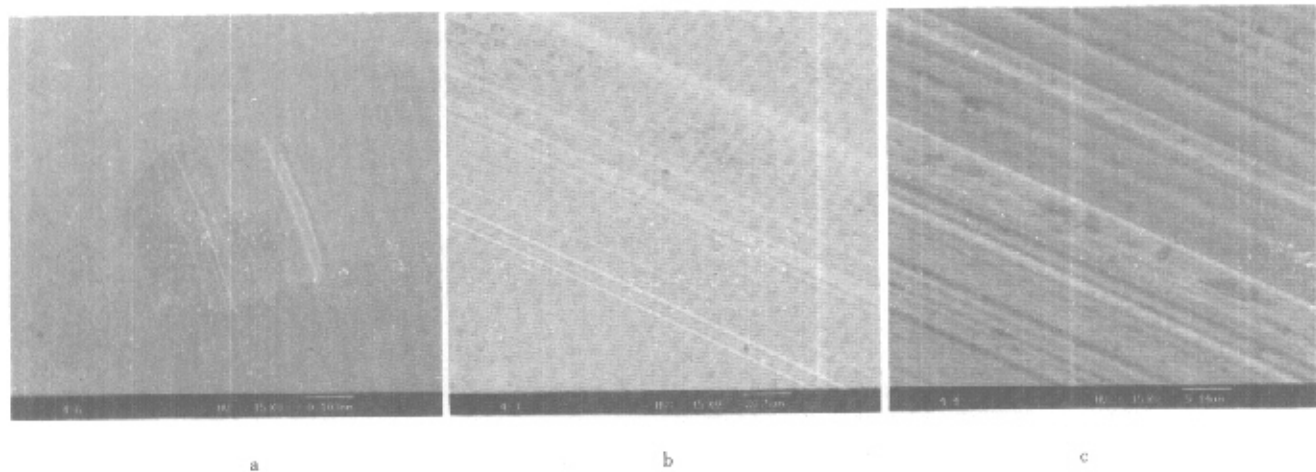


图6 含0.5% C<sub>60</sub>共聚物的液体石蜡润滑下磨斑的SEM形貌(时间30 min, 载荷100 N)

Fig. 6 SEM morphology of the wear scar lubricated by liquid paraffin containing 0.5% C<sub>60</sub> copolymer( time 30 min ,load 100 N )

聚物添加剂在液体石蜡基础液中的润滑机理如下：  
C<sub>60</sub>-丙烯酸月桂酯共聚物以C<sub>60</sub>为核心,以丙烯酸月桂酯为支链的星形聚合物,该分子中含有极性基团-COO-,它可以在金属表面形成吸附层,由于C<sub>60</sub>的存在,从而阻碍了两摩擦副表面的直接接触,提高了液体石蜡的抗磨能力,在摩擦区域,由于润滑介质的匮乏,该C<sub>60</sub>星形聚合物有可能收缩为微球,而在两相对运动表面间起到滚动润滑作用,有关润滑机理还有待于进一步研究。

#### 4 结论

1. 合成了一种新颖的C<sub>60</sub>-丙烯酸月桂酯共聚物,它可溶解于乙醚、液体石蜡等,呈棕色透明液。采

用UV、FTIR及元素分析对其进行了结构表征。

2. 采用四球摩擦磨损试验机对其摩擦学行为进行了研究,发现适量的C<sub>60</sub>-丙烯酸月桂酯共聚物可以提高液体石蜡基础液的抗磨能力,缩短磨合期。SEM分析表明,C<sub>60</sub>-丙烯酸月桂酯共聚物可改善钢球摩擦副的微观磨损状态。

#### 参 考 文 献

- [ 1 ] Kratschmer W , Lamb L D , Fostiropoulos K , et al. *Nature* , 1990 , **347** : 354
- [ 2 ] Kroto H W , Heath J R , et al. *Nature* , 1985 , **318** : 162
- [ 3 ] Feng B. Synops of International Tribology Conference , Yokohoma , 1995. 451
- [ 4 ] Bhushan B , Gupta B K , Van Cleef G W , et al. *Tri Trans* ,

- 1993, **36** :573
- [ 5 ] Blau P J , Haberlin C E. *Thin Solid Films* ,1992 ,**219** :129
- [ 6 ] Xue Q J , Zhang J. *Tribology International* ,1995 ,**28** :287
- [ 7 ] Mate C M. *Wear* ,1993 ,**168** :17
- [ 8 ] Okada K , Mastumoto K , JAST Tribology conference , Osaka , Japan , November 1997. 618
- [ 9 ] Nakagawa H , Kibi S , *et al. Wear* ,2000 ,**238** :45
- [ 10 ] Yan Fengyuan ( 阎逢元 ) , Jin Zhishan ( 金芝珊 ) , Zhang Xushou ( 张绪寿 ) , *et al. Tribology ( 摩擦学学报 )* , 1993 ,**13** :59
- [ 11 ] Gupta B K , Bhushan B. *Lubr. Eng.* ,1994 ,**50** :524
- [ 12 ] Li Jibin ( 李积彬 ) , Li Han ( 李瀚 ) , Sun Weian ( 孙伟安 ) . *Tribology ( 摩擦学学报 )* 2000 ,**20** :307
- [ 13 ] Hisakado T , Kanno A. *Tribology International* ,1999 ,**32** :413
- [ 14 ] Bunker C E , Lawson G E , Sun Y P. *Macromolecules* , 1995 ,**28** :3744
- [ 15 ] Sun Y P , Lawson G E , Bunker C E. *Macromolecules* , 1996 ,**29** :8441
- [ 16 ] Hong Han ( 洪瀚 ) , Liu Xiangqian ( 刘向前 ) , Du Fusheng ( 杜福胜 ) . *Acta Polymerica Sinica ( 高分子学报 )* , 1999 , ( 1 ) :123
- [ 17 ] Cao T , Webber S E. *Macromolecules* ,1996 ,**29** :3826
- [ 18 ] Ford W T , Graham T D. *Macromolecules* ,1997 ,**30** :6422
- [ 19 ] Cao T , Webber S E. *Macromolecules* ,1995 ,**28** :3741
- [ 20 ] Hu Z S , Dong J X. *Wear* ,1998 ,**216** :92

## Synthesis of C<sub>60</sub>-Dodecyl Acrylate Copolymer and its Tribological Behavior\*

Lei Hong\*\* , Luo Jianbin , Yang Wenyan

( The State key Laboratory of Tribology , Tsinghua University , Beijing 100084 )

Guan Wenchao

( Huazhong University of Science and Technology , Wuhan 430074 )

**Abstract** A novel oil-soluble C<sub>60</sub>-dodecyl acrylate copolymer was synthesized. The resulting product was characterized by means of Fourier transformation infra-red spectrometric and ultra-violet-visible spectrometric analyses. The frictional behavior of oil-soluble fullerene copolymer was studied for the first time. Its tribological characteristic as lubricant additive in liquid paraffin was studied with a four-ball machine and a scanning electronic microscope. The results from four-ball tests are given as follows. ① The wear scar diameter obtained with liquid paraffin containing fullerene copolymer is related to the content of the fullerene copolymer. With the increasing of the fullerene copolymer content , the wear scar diameter is decreased. When the content is between 0.5% and 0.75% , the wear scar diameter is minimum. Then excessive fullerene copolymer results in an increasing of wear scar diameter. ② With the increasing of friction time , the wear scar diameter obtained with liquid paraffin containing 0.5% fullerene copolymer under a load of 200 N increases also. After 20 min rubbing , the wear scar diameter doesn't increase any more. By comparison , the liquid paraffin under the same conditions gives larger wear scar diameter , especially after 20 min rubbing , the difference in wear scar diameter between two lubricants becomes larger. SEM shows that the wear scar obtained with liquid paraffin containing 0.5% fullerene copolymer under a load of 100 N and a testing time of 30 min is obviously smaller and exhibits mild scratches , but in comparison , larger wear scar and serious adhesive wear were observed in the presence of liquid paraffin under the same conditions. In a word , the addition of a certain amount of C<sub>60</sub>-dodecyl acrylate copolymer can improve the antiwear properties of liquid paraffin and the micro wear conditions of the frictional pair.

**Key words** C<sub>60</sub>-dodecyl acrylate copolymer , Oil-soluble , Tribological behavior

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China.

\*\* To whom correspondence should be addressed , Tel :01062788309 , E-mail : hong\_lei2000@263.net