

聚合物改性纳米二氧化硅的制备与摩擦学性能

刘艳丽, 刘芳, 张小松

(湖南工程学院 化学化工学院, 湘潭 411104)

摘要: 运用纳米二氧化硅粒子的制备和表面改性的“一体化”, 合成了高聚物-纳米二氧化硅粒子; 用 IR 和扫描探针显微镜 (SPM) 对其结构进行了表征; 在液体石蜡中考察了其溶解性; 采用热重分析 (TGA) 对其热稳定性进行了评价, 添加剂的起始分解温度最低为 100, 能满足一般工况条件的要求; 并在四球摩擦磨损试验机上考察了其在液体石蜡中的摩擦学性能, 结果表明这一类添加剂可以大幅度提高液体石蜡的极压抗磨性能。

关键词: 纳米粒子; 表面改性; 添加剂; 摩擦学性能

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-119X(2009)01-0074-03

0 前言

随着纳米材料的兴起, 张玉伟等^[1]研究了气相二氧化硅 (粒度 2~5 μm) 作为半流体脂添加剂的摩擦学性能, 发现其承载能力较好。研究还发现, 多种纳米微粒作为添加剂可以提高基础油的抗磨和承载能力^[2-6], 纳米二氧化硅粒子作为润滑油添加剂时具有优良的摩擦学性能, 能够明显改善润滑油的减摩、抗磨和极压性能, 是一种具有很大潜力的环保型润滑油添加剂。一种潜在的高性能、环保型润滑油添加剂^[7-10]。但纳米二氧化硅粒径减小所导致的高比表面积和高表面能, 使表面原子具有极高活性, 极不稳定, 在非极性介质中不易分散, 而在极性介质中易团聚, 这将直接影响其性能的发挥。因此必须对其进行表面改性, 改善或改变其分散性能, 提高应用效果。本文就是利用表面改性原理, 采用纳米 SiO₂ 粒子的制备和表面修饰“一体化”的方法, 通过分散剂来使高聚物-纳米 SiO₂ 杂化粒子达到在润滑油中悬浮、分散等功效以及测定纳米 SiO₂ 在环境友好型基础油中的摩擦学性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器设备

正硅酸乙酯, 甲基丙烯酸丁酯, 十六烷基三甲基溴化铵, 氨水, 司盘-60, 无水乙醇等均为市售分析纯试剂, 液体石蜡为化学纯试剂; 美国 Nicolet 510P 型 FT-IR 红外光谱仪, CSPM-5000 扫描探针显微镜, MRS-10P 四球摩擦磨损试验机。

1.2 纳米二氧化硅的合成

取 40 ml 氨水配成 10% (质量分数) 的溶液待用。取正硅酸乙酯 0.2 mol 与 27 ml 的乙醇溶液混合后并置于 60 的恒温水浴中, 在连续搅拌条件下将氨水滴入混合液中, 使之均匀混合并反应。待反应完毕后, 将产物醇洗, 然后用阳离子表面活性剂 CTAB 进行处理, 再经 80 干燥, 即得到所需要的纳米微粒。

1.3 聚甲基丙烯酸丁酯的合成

在 250 ml 三口烧瓶中加入 200 ml 蒸馏水, 水浴加热至 85, 同时通氮气保护。加入含 0.1 g 过硫酸钾的 50 ml 水溶液, 温度下降至 70~75, 在搅拌条件下再加入 7 g 甲基丙烯酸丁酯, 反应体系温度维持在 75 左右。在高速搅拌下通氮聚合 1.5 h, 取少量乳液, 加入到甲醇中沉淀, 过滤, 固体用甲醇洗涤并真空干燥。

1.4 聚合物改性纳米二氧化硅的合成

在未反应完全的纳米二氧化硅反应液中直接加入聚合完成的反应液, 条件不变, 继续反应, 直至底部沉淀无增加为止。抽滤, 洗涤, 干燥得白色粉末状

固体.

1.5 油溶性实验

为考察所得产物的油溶性,液体石蜡中加入了 1.0 % (质量分数,下同) 司盘-60. 然后按照质量分数 0.5 %、1.0 %、1.5 %、2.0 %、2.5 %、3.0 % 分别加入纳米 SiO₂ 和改性后的纳米 SiO₂, 加热搅拌使其溶解后,研究其在室温的溶解状态情况.

1.6 热稳定性分析

由于生产的需要,许多添加剂必须在高温下作业,研究添加剂的热稳定性具有很重要的意义. 热稳定性能在 WRT-3P 型热分析仪上采用热重分析 (TGA) 评价,大气气氛,升温速度 20 °C·min⁻¹.

1.7 摩擦磨损实验

摩擦学性能测试在济南试验机厂的 MRS-10P 四球摩擦磨损试验机上进行,所用钢球为重庆钢球厂的标准级 GCr15 钢球,直径为 12.7 mm,硬度为 59~61 HRC,试验条件为大气气氛、转速为 1450 r·min⁻¹,室温 (约 25 °C),短磨时间为 10 s,长磨时间为 30 min,按照 GB3142-82,测定最大无卡咬负荷 PB 值和磨斑直径 WSD 值. 磨斑直径 WSD 值和 PB 值均为 3 次试验的平均值.

2 结果与讨论

2.1 结构表征

通过改性前后的纳米二氧化硅的红外光谱测试结果可以看出,其在 3439 cm⁻¹ 处出现羟基的特征峰,据此可知纳米 SiO₂ 微粒表面存在大量的羟基,改性后在 3100~3450 cm⁻¹ 处的羟基峰明显变弱,说明 nano-SiO₂ 表面的羟基与聚甲基丙烯酸丁酯发生了反应,改性成功.

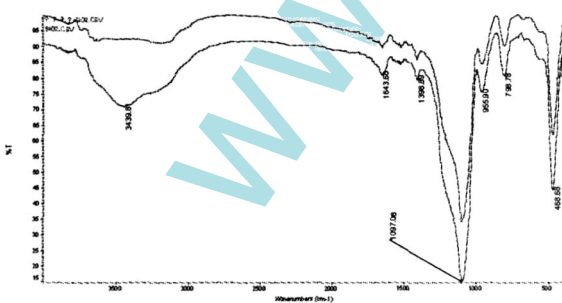


图 1 改性前后的纳米二氧化硅红外图

2.2 二氧化硅粒子的形态

图 2 为聚甲基丙烯酸丁酯改性后的纳米二氧化硅粒子原子力显微镜放大 10000 倍的照片. 从图 2 中我们可以看出改性后的纳米粒子分散性好,没有

出现粒径很大的团聚粒子.

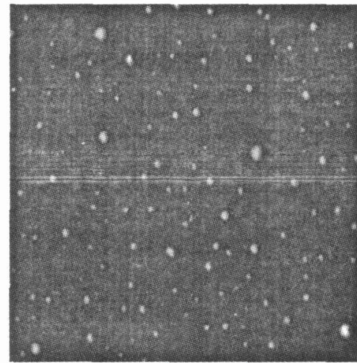


图 2 改性后的纳米二氧化硅粒子原子力显微镜照片

2.3 油溶性

表 1 列出了聚甲基丙烯酸丁酯改性前后的纳米二氧化硅粒子在不同浓度下的油溶性. 试验结果表明,改性后的纳米二氧化硅粒子的油溶性效果常温下质量分数为 1.0 %,比未改性的纳米二氧化硅粒子的油溶性有所改善,这可能是聚合物改善了纳米粒子间的团聚的原因.

表 1 不同质量分数的添加剂在液体石蜡中的溶解状态

质量分数 (%)	0.1	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0
样品 1	澄清	澄清	澄清	悬浊	悬浊	悬浊
样品 2	澄清	澄清	澄清	澄清	悬浊	悬浊

样品 1 为纳米二氧化硅粒子,样品 2 为改性后的纳米二氧化硅粒子

2.4 热稳定性分析

从图 3 可以看出,添加剂在 100 °C 之前的分解可能是样品中水分的挥发,起始分解温度从 100 °C 之后开始,说明其热稳定性较好,可满足润滑油添加剂的工况使用要求. 纳米二氧化硅的熔点相对较高,不易分解.

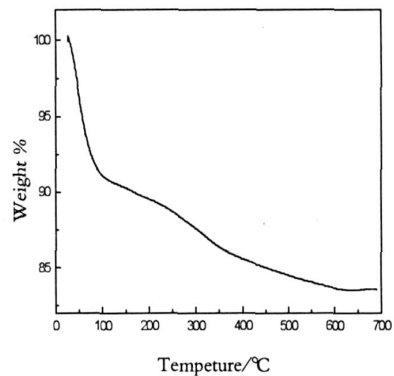


图 3 改性纳米二氧化硅的 TGA 曲线

2.5 摩擦磨损实验

2.5.1 添加剂的极压性能

最大无卡咬负荷 (PB) 是润滑油承载能力的体现,

表 2 列出了液体石蜡和含 0.5% (质量分数,下同) 改性及未改性 SiO_2 和 ZDDP 的基础油的 P_B 值。

表 2 含不同添加剂的液体石蜡的 P_B 值

化合物	LP(液体石蜡)	LP- SiO_2	LP-改性 SiO_2	ZDDP
P_B/N	588	650	882	862

从表 2 可以看出,加入添加剂后,润滑剂的 P_B 值有较明显的增大,改性后纳米二氧化硅的 P_B 值相对比其它三种油样的 P_B 值都大,说明改性后的纳米 SiO_2 添加剂承载能力最好。

2.5.2 抗磨性能

图 4 示出了 LP 及含 1% 的添加剂的 LP 润滑下的钢球磨斑直径随载荷变化的关系曲线。可以看出,随着载荷的增加,磨斑直径都趋于变大。加了添加剂后基础油的抗磨能力明显提高,钢球表面磨斑直径的增幅也相应变小。

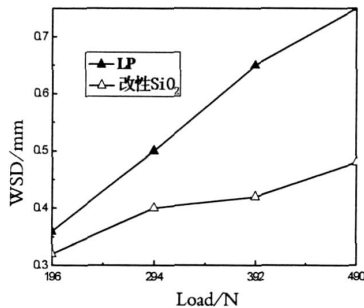


图 4 磨斑直径随载荷变化曲线

3 结论

(1) 由红外光谱表征得高聚物改性纳米粒子已经由化学表面方法合成。

(2) 原子力显微镜表征得改性后的纳米粒子的分散性好。

(3) 由热稳定性分析得添加剂的热稳定性良好。

(4) 聚甲基丙烯酸甲酯改性后的纳米二氧化硅添加剂承载能力比基础油有较大改善。

参 考 文 献

- [1] 张玉伟,付尚发,陶德华. 几种超细微粒在半流体脂中的摩擦行为[J]. 润滑与密封,2002,6:43-46.
- [2] Tarasov S, Kolubaev A, Belyaev S. et al. Study of Friction Reduction by Nano-copper Additives to Motor Oil [J]. Wear,2002,252:63-69.
- [3] 张家玺,刘琨,胡献国. 纳米金刚石颗粒对发动机润滑油摩擦学特性的影响[J]. 摩擦学学报,2002,22(1):44-48.
- [4] Qiu S Q, Chen G X. Preparation of Ni nano-particles and Evaluation of Their Tribological Performance as Potential Additives in oils [J]. Journal of Tribology, 2001,123:441-443.
- [5] 陈爽,刘维民,欧忠文,等. 油酸表面修饰 PbO 纳米微粒作为润滑油添加剂的摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报,2001,21(5):344-347.
- [6] 党鸿辛,赵彦保,张治军. 纳米微粒添加剂的摩擦学性能研究 [J]. 摩擦学学报,2004,24(2):185-187.
- [7] 李志义. 粉体技术发展前景[J]. 硫磷设计与粉体工程,2000(2):13-17.
- [8] 黎水平,宾鸿赞,黄之初. 计算粉磨的体系结构及其关键技术[J]. 矿山机械,2000,(4):20-22.
- [9] 黎水平,黄之初. 筒辊磨拟实设计系统的基本构成研究[J]. 中国建材装备,2000,(3):10-11.
- [10] 黎国华,聂文平. 涡轮分级机内腔流场的数值仿真研究[J]. 武汉理工大学学报,2004,26(5):71-73.

Research on Preparation and Tribological Properties of Nano- SiO_2 Modified with Polymer

LIU Yan-li, LIU Fang, ZHANG Xiao-song

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104, China)

Abstract: In this paper, polymer-nano-particles are synthesized by "one-step" preparation and surface modification of SiO_2 nano-particles. Moreover, molecular structures of the compounds are confirmed by IR and SPM and their dissolution in liquid paraffin is studied. All the compounds start to thermally decompose above 100, and their heat stability is evaluated. The tribological behavior of the synthetic compounds as additives in liquid paraffin are evaluated with a four-ball machine. The results show that the compounds as additives in liquid paraffin increase the load-carrying capacity and improve the anti-wear ability.

Key words: nano-particles; surface modification; additives; tribological behavior