

聚苯乙烯-碳纳米管(PSt-CNTs)乳液作水溶性润滑添加剂的研究

李学锋^{1,2}, 官文超^{1*}, 陈 坤², 吴珍珍²

(1 华中科技大学化学系, 武汉 430074; 2 湖北工业大学化工系, 武汉 430068)

摘要:制备了一种新型的水基润滑添加剂乳液聚苯乙烯-碳纳米管(PSt-CNTs)。透射电镜(TEM)显示 PSt-CNTs 粒子微观上是带小球的纳米管状形态。利用四球机测试了 PSt-CNTs 乳液的润滑性能, 结果表明由于 CNTs 对粒子的增强作用, PSt-CNTs 乳液较 PSt 乳液的承载能力及耐磨损能力都提高。PSt-CNTs 最佳加入量为 1.0%, 利用扫描电镜(SEM)分析了磨损钢球的表面形态, 初步推导了其润滑机理。

关键词: 碳纳米管; 聚苯乙烯; 润滑添加剂; 乳液

概述

由于碳纳米管(CNTs)典型的物理性能及其潜在的应用, 自从其发现以来就吸引了人们的广泛重视^[1~4]。CNTs 具有典型的一维纳米管状结构, 具有高的承载能力及超强的机械力学性能。近来, 人们推测到其具有润滑性能, 有人已经将 CNTs 与金属及 CNTs 与碳/碳制备复合材料并研究了它的摩擦学性能^[5~7]。聚合物分子链为典型的具有抗磨性的柔性链, 若在聚合物分子链上接上刚性 CNTs, 预计将对提高承载能力有利。然而, 带 CNTs 的聚合物摩擦学性能的研究还很少报道。

近年来化学家已采用化学方法将一些短链分子及聚合物接在 CNTs 上^[8,9]。在本组的前期工作中研究了聚苯乙烯(PSt)乳液及富勒烯衍生物作水溶性润滑添加剂^[10,11]。这些微粒显著提高基础液的抗磨能力及承载能力。

在这篇论文中, 作者报道了采用原位自由基聚合方法制备 PSt-CNTs, 并将 PSt-CNTs 乳液在水中作润滑添加剂, 初步研究了其抗磨能力与承载性能。

1 实验

CNTs 为化学气相沉积法制备并采用与文献报道类似的方法纯化^[12,13]。将 300mg 的 CNTs 在氢氟酸(20%, 60mL)中超声分散 2h, 离心分离酸液, 用蒸馏水反复清洗试样。再将试样 CNTs 在 HNO₃ 溶液(22%, 60mL)中加热回流 10h, 再次离心分离、洗涤并置于真空烘箱中于 50℃ 下干燥。

将苯乙烯(St)用 NaOH 水溶液洗涤除去阻聚剂, 用 CaCl₂ 干燥一夜, 减压蒸馏密封低温保存。其它化学试剂为市场购买直接使用。

基金项目: 国家自然科学基金(编号: 50374039); 湖北省教育厅科技项目及省自然科学基金(编号: 2004ABA109)

作者简介: 李学锋(1973—), 男, 湖北武汉人, 1998 年获硕士学位后任湖北工业大学讲师, 现在华中科技大学化学系攻读博士, 从事纳米复合材料及功能高分子的研究。

* 通讯联系人: E-mail: lxf_hust@163.com, weguan@hust.edu.cn

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

典型的 PSt-CNTs 聚合反应为: 10 mL 苯乙烯, 50 mL 蒸馏水, 150 mg 十二烷基硫酸钠, 0.1 mL 乳化剂 OP-10 及 10 mg 的 CNTs 混合物置于 250 mL 反应瓶中, 混合物超声分散 1 h 后加入 100 mg 过硫酸钾 ($K_2S_2O_8$) 并不断机械搅拌形成乳液。通氮气保护, 乳液加热到 65°C 并维持反应 1.5 h。再加入 100 mg 的 $K_2S_2O_8$ 继续反应 2 h 制备得到 PSt-CNTs。空白样品 (PSt 乳液) 在相同条件下制备。

PSt-CNTs 的表征: PSt-CNTs 共聚物采用 FTIR (BRUKER EQUINDX 55), 紫外-可见光谱 (SHIMADZU UV-2250 UV-UVSIBLE SPECTERIPHOTO METER) 及荧光光谱 (SHIMADZU DATA RECORDER DR-3) 表征, 样品经索氏抽提器连续抽提除掉游离的物理包覆 CNTs, 得到可溶于甲苯组分, 干燥后为产物 PSt-CNTs。在 TEM (JEM 100CXII 型, 加速电压 200 kV) 观察中, 乳液样品分散在水中, 然后用覆盖碳膜的小铜网捞起干燥后观察形态。

摩擦学测试: 摩擦性能采用济南试验机厂生产的 MQ-800 四球摩擦试验机测试。PB 参照 GB3142-82。实验条件为: 主轴转速 1450 r/min, 试验温度 20°C 。试验用钢球材料为 GCr15, 硬度为 HRC64-66, 表面粗糙度为 $R_a=0.012\ \mu\text{m}$ 。一类基础液是质量分数为 2% 的三乙醇胺水溶液, 另一类基础液是 2% 的三乙醇胺水溶液加上质量分数为 0.5% 的 OPZ (一种自制的新型水溶性添加剂^[14]), 共聚物作为润滑添加剂加入。在不含 OPZ 基础液中磨斑直径测试压力为 200 N, 在含 OPZ 基础液中磨斑直径测试压力为 400 N, 测试时间 30 min, 考察共聚物的加入对磨斑直径的影响。空白样均聚物 PSt 作润滑添加剂在同等条件下进行测试。

表面分析: 磨损表面分析磨损表面通过 SEM (JSM-35C 型, 加速电压 25 kV) 观察, 样品取自抗磨性测试 (1450 rpm, 30 min 测试) 后钢球表面的磨斑, 在观察前用乙醇及蒸馏水洗涤磨损表面。

2 结果与分析

2.1 PSt-CNTs 的表征

通过 FTIR (见图 1) 可获得 CNTs 与 PSt 之间链接的证据。CNTs 在 HNO_3 溶液中处理后, CNTs 表面接上羧基。可以看到 PSt-CNTs 与 PSt 相比, 在 1610cm^{-1} 处有一新峰, 这是由于引入 CNTs 后带入的羧基的特征峰。图 2 为同浓度 PSt-CNTs 及均聚物 PSt 的紫外光谱和荧光光谱。PSt-CNTs 在 280 nm 处观察到新的吸收峰。PSt-CNTs 在 510 nm 处激发时,

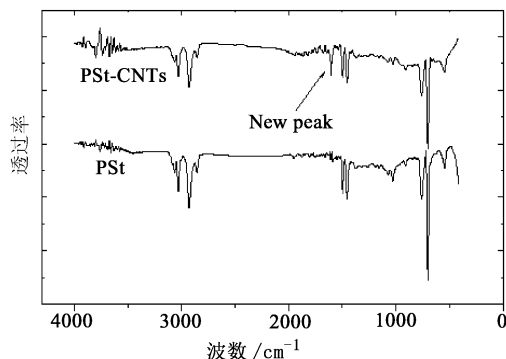


图 1 PSt-CNTs 及 PSt 的红外吸收光谱

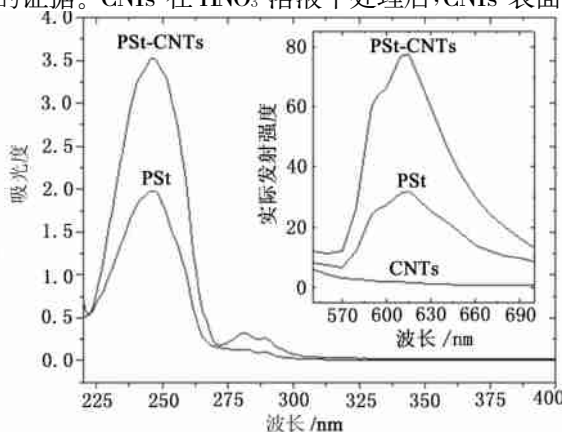


图 2 PSt-CNTs 及 PSt 的紫外-可见吸收光谱
内插图: PSt-CNTs, PSt 及 CNTs 的荧光发射光谱
(激发光波长为 510 nm)

Figure 2 UV-vis absorbance with PSt-CNTs and PSt
Insert: Fluorescence spectra of PSt-CNTs, PSt and CNTs
(Emission spectra under 510 nm irradiation)

Figure 1 FTIR spectra of PSt-CNTs and PSt

它在 588 及 615nm 处发射荧光,其强度较均聚物上升,但纯 CNTs 无荧光发射现象。由此可以推论, CNTs 在反应中打开其 π 键并与 PSt 连接在一起。

在图 3a 的 TEM 相片中看到, PSt 乳液在水中是平均直径为 60~70nm 的球形,在图 3b 的 PSt-CNTs 相片内球形的 PSt 在其端头及转弯处连接 CNTs。可推测 CNTs 的反应中在端头及转弯处被打开,由于在这些部分,碳原子形成五元环或七元环,它没有在直管部分的六元环稳定, Jia 在 PMMA 与 CNTs 的反应体系中也得到类似结果^[15]。这样我们可以推论: CNTs 的这些部分的 C-C 键较其它部分化学键更易打开而与聚合物反应。PSt-CNTs 共聚物的物理结构可描述如下:轴是坚硬的 CNTs, 它把几个 PSt 纳米小球串在一起,这种结构相对柔软并且有粘弹性。

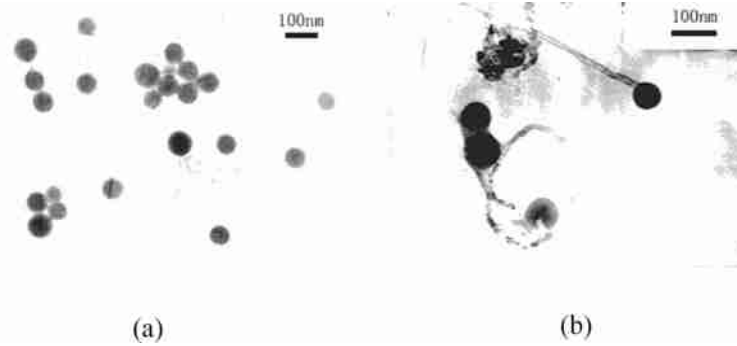


图 3 典型的透射电子显微镜照片(a)乳液 PSt(b)乳液 PSt-CNTs

Figure 3 Typical TEM images of (a) colloidal PSt and (b) colloidal PSt-CNTs

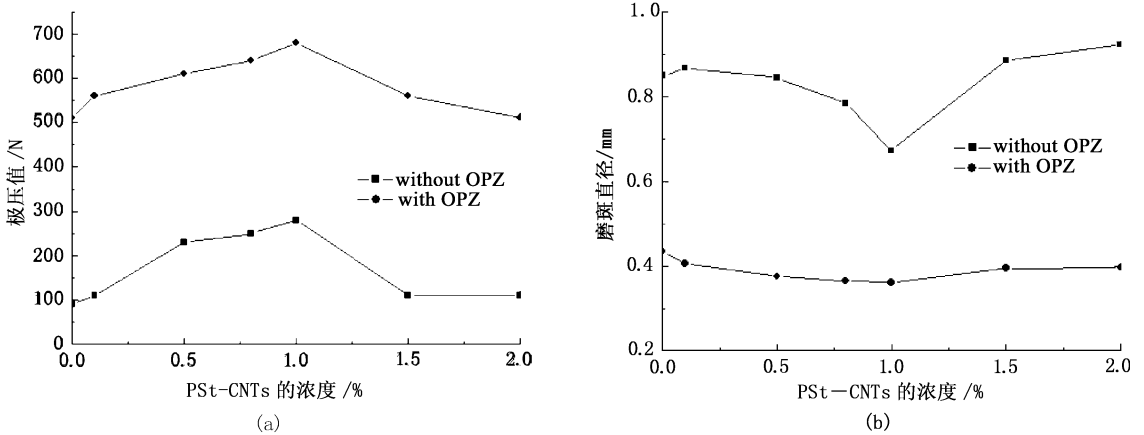


图 4 PSt-CNTs 的浓度与(a)极压值(PB)及(b)磨斑直径(WSD)的关系

Figure 4 Effect of the PSt-CNTs content on (a) maximum non-seized load (PB) and (b) wear scar diameter (WSD)

2.2 PSt-CNTs 乳液含量对极压值和磨斑直径的影响

极压值(PB 值)反映了润滑液的承载能力。如上所述的两种不同的基础液含有不同浓度的 PSt-CNTs 的 PB 值见图 4。随着润滑液中加入 PSt-CNTs 含量在 1.0% 以前,润滑液的 PB 值上升,含量超过 1.0% 以后, PB 值下降。磨斑直径(WSD)反映了润滑液的抗磨能力。磨斑直径见图 4b, 可以看出:在基础液中加入 PSt-CNTs, 磨斑直径有一个最小值。当 PSt-CNTs 含量为 1.0% 时, WSD 的最小值为 0.361mm, PB 最大值为 680N。由此可清楚地看到乳液 PSt-CNTs 加入基础液中的作用,乳液 PSt-CNTs 在水溶液中有较好的承载能力与抗磨性能,但其润滑性能并不与含量成比例。这是由于 PSt-CNTs 含

量高将降低乳液的稳定性,浓度超过 1.5%以后,润滑性能下降是由于在 1450rpm 速度下进行的摩擦学测试中,PS_t-CNTs 将会出现部分破乳而使润滑液不均造成的。

2.3 载荷及摩擦时间对磨斑直径的影响

磨斑直径与载荷之间的关系见图 5。试验载荷下,在两种基础液中,含有 1.0%乳液 PS_t-CNTs 的磨斑直径均小于含有 1.0%乳液的 PS_t,尤其在 400N 时,PS_t-CNTs 与 PS_t 的磨斑直径差异进一步扩大,这归于 PS_t 乳液较低的承载能力。同时这意味着 CNTs 能增强水性基础液的抗磨能力。

磨斑直径与摩擦时间之间的关系见图 6。试验时间内,在两种基础液中,含有 1.0%乳液 PS_t-CNTs 的磨斑直径均小于含有 1.0%的乳液 PS_t,尤其在 15min 摩擦试验后,PS_t-CNTs 与 PS_t 的磨斑直径差异进一步扩大,这也说明 CNTs 能增强基础液的抗磨能力。

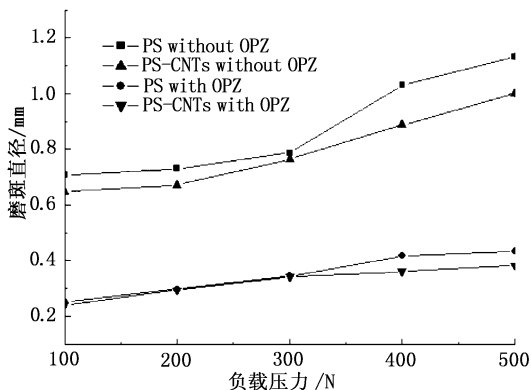


图 5 负载与磨斑直径的关系(基础润滑液中
加入 1.0%的试样)

Figure 5 Effect of load on wear scar diameter
(Base stock with 1.0 wt % sample)

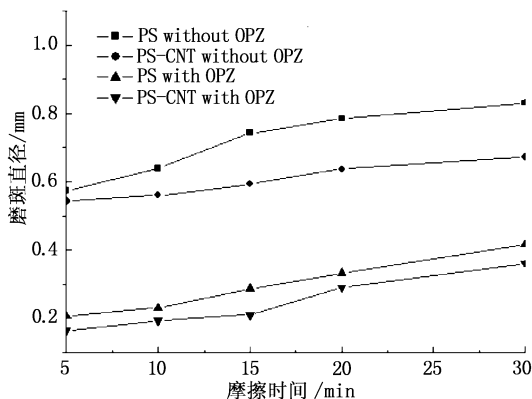
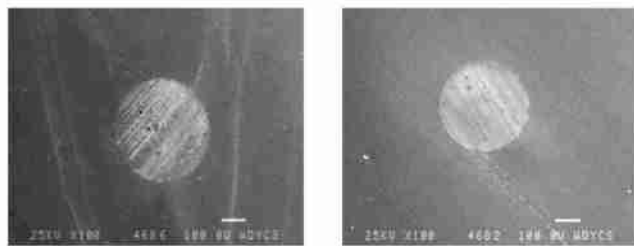


图 6 摩擦时间与磨斑直径的关系(基础润滑液中
加入 1.0%的试样)

Figure 6 Effect of friction time on wear scar diameter
(Base stock with 1.0 wt. % sample)



(a) (b)

图 7 磨损表面的形貌(×100)

(a)在含 OPZ 的基础润滑液中加入 1%的乳液 PS_t(b)在含 OPZ 的基础润滑液中加入 1%的乳液 PS_t-CNTs

Figure 7 The morphology of worn surface(×100)

2.4 磨损表面分析

为了进一步研究 CNTs 在摩擦过程中的作用及揭示 CNTs 的润滑机理,在 400N 载荷下,30min 四球机的摩擦试验后,磨损表面用扫描电镜观察。其相关结果列于图 7,8。在图 7 中看到是含 1.0%乳液的润滑测试的钢球表面,结合图 8 相对应部分放大的磨损表面相片看到,乳液 PS_t-CNTs 润滑液的试样要相对更平滑,也就是说,PS_t-CNTs 共聚物能够改善微观摩擦状况,这与最近报道的 C60-苯乙炔磺酸

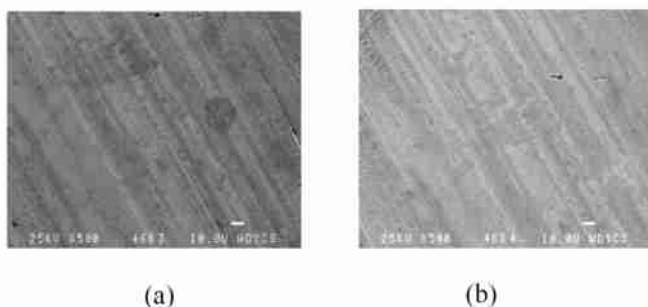


图8 磨损表面的局部形貌($\times 500$)

在含 OPZ 的基础润滑液中加入 1% 的乳液 PS(a)在含 OPZ 的基础润滑液中加入 1% 的乳液 PS-CNTs

Figure 8 The partial morphology of worn surface ($\times 500$)

共聚物摩擦性能相类似^[11]。作者认为这是由于 PS-CNTs 乳液在摩擦试验过程中能够渗透并沉积到摩擦表面,并可能在摩擦表面存在微观上的滚动效应,刚硬的 CNTs 起到强的支持作用,由此可以理解 PS-CNTs 粒子比 PS 粒子能够更有效地支持两个相对运动的表面,因此,它的抗磨性能能够进一步改善。

3 结论

制备了一种新型的乳液 PS-CNTs 共聚物,并利用 FTIR、UV-Vis 及荧光光谱进行了表征。通过 TEM 研究其在水中的微观结构为带小球的纳米管。作为水基润滑添加剂,能显著提高水基基础液的抗磨性能及承载能力,PS-CNTs 浓度过高对提高抗磨能力不利。SEM 观察了摩擦试验后的磨损表面,初步推导了 PS-CNTs 乳液的润滑机理。

参考文献:

- [1] Iijima S. Nature, 1991, 354, 56.
- [2] Dalton A B, Byrne H J, Coleman J N, et al. Synth Met, 1999, 102, 1176.
- [3] Sun Y P, Zhou B, Henbest K, et al. Chem Phys Lett, 2002, 351, 349.
- [4] O'Connell M J, Boul P, Ericson L M, et al. Chem Phys Lett, 2001, 342, 265.
- [5] 陈小华, 李德意, 李学谦, 等, 摩擦学报, 2002, 22, 6.
- [6] Dong S R, Tu J P, Zhang X B. Mater Sci Eng, 2001, A313, 83.
- [7] Lim D S, An J W, Lee H J. Wear, 2002, 252, 512.
- [8] Tang B, Xu H. Macromolecules, 1999, 32, 2569.
- [9] Shafer M S P, Koziol K. Chem Commun, 2002, 18, 2074.
- [10] Duan B. Wear, 1999, 236, 235.
- [11] Lei H, Guan W, Luo J. Wear, 2002, 252, 345.
- [12] Hiura H, Ebbesen T W, Tanigaki K. Adv Mater, 1995, 7, 275.
- [13] Tsang S C, Chen Y K, Harris P J F, et al. Nature, 1994, 372, 159.
- [14] Guan W, Xu B, Lei H. Proceeding of 1st International Symposium on Tribology, Japanese Tribological Society, Otsu, 1993, 1055.
- [15] Jia Z, Wang Z, Xu C, et al. Mater Sci Eng, 1999, A271, 395.

A Study on Colloidal Polystyrene-Carbon Nanotubes(PSt-CNTs) as Water-Based Lubricant Additive

LI Xue-feng^{a,b}, GUAN Wen-chao^a, CHEN Kun^b, WU Zhen-zhen^b

(^a Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

^b Department of Chemical Engineering, Hubei Polytechnic University, Wuhan 430068, China)

Abstract: A new type of water-based lubrication additive-colloidal polystyrene-carbon nanotubes(PSt-CNTs) has been prepared. TEM shows that the PSt-CNTs colloid is tubes with tiny balls in nanometer scale. Four-ball test results indicate that both the load-carrying capacity and anti-wear of the colloidal PSt-CNTs are much superior to those colloidal PSt owing to the additive reinforced by CNTs. The optimum colloidal PSt-CNTs content is 1.0 wt%. The worn surfaces were analyzed using SEM. Finally its lubrication mechanism was deduced preliminarily.

Key words: Carbon nanotubes; Polystyrene; Lubricant Additive; Emulsion

(上接第 50 页)

- [32] Hamurcu E E, Hazer B, Baysal B M. *Polymer*, 1997, 38(12):2981~2987.
- [33] Cameron G G, Chisholm M S. *Polymer*, 1986, 27(3):437~440.
- [34] Fawcett A H, Fosster A B. *Polym Prep*, 2001, 42(1):213~214.
- [35] Bajaj P, Varshney S K. *Polymer*, 1980, 21(2):201~206.
- [36] Lu Z H, Krause S, Iskandar M. *Macromolecules*, 1989, 15:367~370.
- [37] Petitjean S, Chitti G, Jerome R, Teyssie P. *Macromolecules*, 1994, 27:4127~4133.

Progress in the Research of Polystyrene-Polydimethylsiloxane Copolymer

WU Ning-jing, HUANG Li-kan, ZHENG An-na

(Department of Polymer Science & Engineering, East China University, Shanghai 200237, China)

Abstract: The synthetic means of polystyrene-*b*-dimethylsiloxane and polystyrene-*g*-dimethylsiloxane copolymer were introduced, for example, anionic polymerization, macromolecular and atom transfer polymerization. The developing prospects of polystyrene-dimethylsiloxane were discussed.

Key words: Polystyrene; Polydimethylsiloxane; Copolymer