

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.05.001

EP/氧化石墨烯-硬脂酸丁酯微胶囊复合材料*

崔锦峰,张鹏中,慕波,郭军红,包雪梅,杨保平

(兰州理工大学石油化工学院,兰州 730050)

摘要:采用种子微悬浮聚合法制备了聚苯乙烯/氧化石墨烯复合囊壁包覆硬脂酸丁酯微胶囊润滑材料(MGO-MicroLMs),以MGO-MicroLMs为润滑填料,环氧树脂(EP)为基体材料,采用浇注成型工艺制备了EP/MGO-MicroLMs复合材料。采用滑动摩擦磨损试验机评价了MGO-MicroLMs对EP基体材料摩擦学性能的影响;采用扫描电子显微镜对磨损面的微观形貌进行表征,并探究了其磨损机理。结果表明,MGO-MicroLMs能够显著地降低EP的摩擦系数和磨损量,当MGO-MicroLMs质量分数为20%时,EP/MGO-MicroLMs复合材料的摩擦系数为0.13844,磨损量减少了约42.3%,磨损机理主要为磨粒磨损。

关键词:环氧树脂;氧化石墨烯;微胶囊;摩擦系数;磨损量

中图分类号: TH117.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)05-0001-05

Epoxy Resin/Graphene Oxide-Butyl Stearate Microcapsules Composite

Cui Jinfeng, Zhang Pengzhong, Mu Bo, Guo Junhong, Bao Xuemei, Yang Baoping

(Petrochemical Technology Institute, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Microencapsulated lubricating materials(MGO-MicroLMs) with graphene oxide / polystyrene as composite wall, butyl stearate as core was prepared by seeded micro-suspension polymerization. EP / MGO-MicroLMs composite materials were prepared by casting process using MGO-MicroLMs as lubricating filler, EP as matrix materials. The effects MGO-MicroLMs on tribological properties of epoxy resin matrix materials were studied by the sliding friction and wear tester. The worn surface morphology was characterized by SEM, and the wear mechanism was explored. The results show that the MGO-MicroLMs can significantly reduce the friction coefficient of the epoxy resin and the wear loss. When the mass fraction of MGO-MicroLMs is 20%, the friction coefficient of the EP / MGO-MicroLMs composite is 0.13844, wear loss reduces about 42.3%, the main wear mechanism is adhesive wear.

Keywords: epoxy resin; graphene oxide ; microcapsules ; friction coefficient ; wear loss

环氧树脂(EP)是一种重要的工程塑料,由于其具有附着力强,固化方便和耐磨性能好等特点^[1-2],在工程中有广泛的应用。EP的磨损过程是一个非常复杂的动态过程^[3],在大载荷和高滑动频率条件下,其耐磨性能受到很大限制^[4]。为改善EP的耐磨性能,通常在基体材料中添加润滑剂,能够起到减摩润滑的作用。但是,在制备润滑材料过程中,润滑剂容易发生团聚,甚至在长期使用过程中易渗漏,从而影响到材料的使用寿命。微胶囊润滑材料(MicroLMs)是利用微胶囊化技术在润滑剂表面包覆一层性能稳定的高分子膜而形成的具有壳-核结构的新型复合材料。常见的润滑剂有聚四氟乙烯^[5],离子液^[6],四氯乙烯^[7]和石蜡^[8]等等。微胶囊润滑材料在润滑剂表面包覆一层聚合物壳,得到微纳米壳-核颗粒,可以有效地防止润滑剂渗漏,也可以改善润滑剂与基体的相容性。目前,微胶囊润滑材

料的囊壁大都采用聚合物壳,然而,有机/无机杂化的囊壁比聚合物囊壁具有许多优点,如力学性能和稳定性好^[9-10]。氧化石墨烯(GO)是一种具有高的力学性能和低的摩擦学性能的多功能的无机填料^[11-13]。笔者采用种子微悬浮聚合法制备了聚苯乙烯/GO复合壁材包覆硬脂酸丁酯微胶囊润滑材料(MGO-MicroLMs),以MGO-MicroLMs为润滑添加剂制备了EP/MGO-MicroLMs复合材料。考察了MGO-MicroLMs在EP基体中的分散性及对复合材料的摩擦学性能的影响,为微胶囊提供了广阔的应用前景。

* 国家自然科学基金项目(51465036),甘肃省自然科学基金基金项目(1112RJZA019),甘肃省青年科技基金(1506RJYA089)

联系人:崔锦峰,教授,硕士生导师,主要从事高分子材料的研究

收稿日期:2016-02-12

1 实验部分

1.1 主要原材料

EP: WSR618(E-51),南通星辰合成材料有限公司;

二苯基甲烷二胺(MOCA): 成都艾科达化学试剂有限公司;

消泡剂: 东莞市摩能化工有限公司;

GO: 常州第六元素材料科技股份有限公司;

硅烷偶联剂: KH-570, 武汉市洪山区华昌应用技术研究所;

硬脂酸丁酯: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

苯乙烯(St): 分析纯, 经 5%NaOH 溶液洗涤 3 次, 低温储存, 上海中泰化学试剂有限公司;

偶氮二异丁腈(AIBN): 分析纯, 经 95% 的乙醇重结晶处理, 上海晶纯试剂有限公司;

二乙烯基苯(DVB): 分析纯, 美国 Aldrich 公司;

无水乙醇: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

羟丙基纤维素(HPC): 化学纯, 武汉葛化集团;

碳酸钙(CaCO_3): 分析纯, 莱阳化工实验厂。

1.2 仪器及设备

粒度分析仪: Mastersizer 2000 型, 英国马尔文仪器有限公司;

冷场发射型扫描电子显微镜(SEM): JSM-6701F 型, 日本电子光学公司;

热失重(TG)分析仪: TG/DTA-6300 型, 铂金-埃尔默仪器有限公司;

滑动摩擦磨损试验机: MRH-3A 型, 济南益华摩擦学测试有限公司。

1.3 MGO-MicroLMs 的制备

(1) GO 改性。

在一定量的 GO 水溶液中加入 pH 值为 3~5 的 KH-570 和乙醇的溶液(GO 与 KH-570 的质量比为 1:10), 在 80℃ 下保温搅拌 12 h, 抽滤、洗涤 2 次, 在 50℃ 下烘干得到改性 GO(MGO)。

(2) MGO-MicroLMs 的制备。

将不同用量的 MGO, 1.8 g DVB 和 0.3 g AIBN 加入 18.2 g St 单体中, 超声分散 30 min, 得囊壁复合溶液。在装有温度计、氮气保护、冷凝管和搅拌装置的四口烧瓶中, 加入 1.6 g HPC, 0.8 g CaCO_3 和 180 mL 蒸馏水, 搅拌升温至 50℃, 保温 30 min, 待分散均匀后, 加入一定量的硬脂酸丁酯,

保温 30 min。随后降温至 10℃ 以下, 保温 10 min, 硬脂酸丁酯凝固形成固-液悬浮体系。在 N_2 保护下, 缓慢滴加囊壁复合溶液, 搅拌 30 min。开始升温, 升温速度为 10℃/min, 升温至 80℃, 反应 120 min; 随后以 10℃/min 的升温速度升温至 90℃, 反应 60 min, 得到灰白色的球形颗粒, 停止搅拌, 过滤出料, 蒸馏水洗涤 3 次, 自然风干得到最终产品 MGO-MicroLMs。

(3) EP/MGO-MicroLMs 的制备。

在装有温度计、抽真空和搅拌装置的三口烧瓶中, 加入 40 g EP, 在 0.8 MPa 下, 80℃ 水浴锅中搅拌约 20 min; 预先称量 16 g MOCA 固化剂在 130℃ 下加热熔融, 备用; 随后向三口烧瓶内加入消泡剂和一定质量的 MGO-MicroLMs, 在 0.8 MPa 下继续搅拌 30 min, 停止反应。将预聚物缓缓浇入自制的聚四氟乙烯模具中, 将模具放入烘箱于 130℃ 放置 48 h, 得 EP/MGO-MicroLMs 复合材料。

1.4 性能测试与表征

采用粒度分析仪对微胶囊润滑材料的粒径分布进行测量分析;

采用 SEM 观察微胶囊润滑材料和复合材料断面的微观形貌以及磨痕微观形貌并拍照;

热稳定性: 在 N_2 气氛中, 扫描速率为 10℃/min, 温度范围为 20~700℃;

摩擦系数: 载荷为 100 N, 频率为 100 r/min, 湿度 30%~50%。

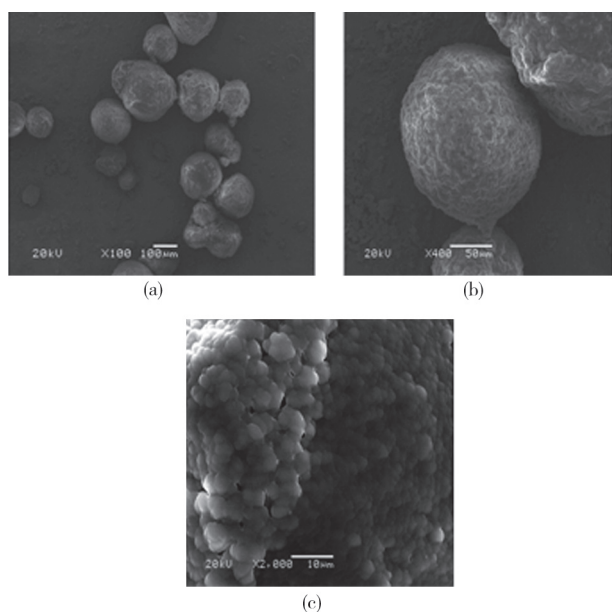
2 结果与讨论

2.1 微胶囊润滑材料的形貌表征

图 1 为微胶囊润滑材料在不同放大倍数下的 SEM 照片。由图 1a 可知, 微胶囊的形貌规整且表面粗糙, 粒径分布不均匀; 从图 1b 和 1c 可以看出, 微胶囊润滑材料的表面比较粗糙, 主要是由在制备微胶囊润滑材料时分散剂 CaCO_3 分布在微胶囊润滑材料的表面造成的。

图 2 为 MGO-MicroLMs 的粒径分布图。由图 2 得到 MGO-MicroLMs 的平均粒径为 130.4 μm , 粒径分布宽度为 1.807。

图 3 为硬脂酸丁酯和 MGO-MicroLMs 的 TG 曲线图。由图 3 可知, 在 220~300℃ 之间, 硬脂酸丁酯出现明显热失重, 主要是硬脂酸丁酯的碳骨架分解; 在 220~300℃ 之间, MGO-MicroLMs 出现一次明显的热失重, 主要是硬脂酸丁酯的碳骨架分解和 GO 表面的含氧官能团分解; 当温度高于 300℃



a—放大 100 倍; b—放大 400 倍; c—放大 2000 倍

图 1 MGO-MicroLMs 的 SEM 照片

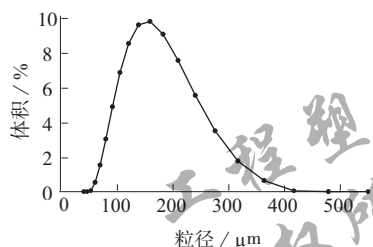
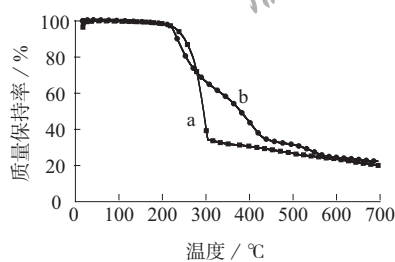


图 2 MGO-MicroLMs 的粒径分布图



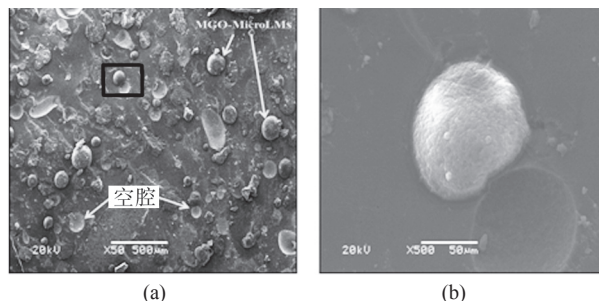
a—硬脂酸丁酯; b—MGO-MicroLMs

图 3 硬脂酸丁酯和 MGO-MicroLMs 的 TG 曲线

时, MGO-MicroLMs 的分解温度明显高于硬脂酸丁酯, 表明 MGO-MicroLMs 的耐高温性能增加。

2.2 EP/MGO-MicroLMs 复合材料断面微观形貌

图 4 为 EP/MGO-MicroLMs 复合材料断面形貌的 SEM 照片。从图 4a 可以看出, 微胶囊在 EP 基体中分散均匀, 形貌完好, 微胶囊脱落形成了空腔, 图 4b 为图 4a 中矩形区域放大图, 微胶囊与 EP 基体的边界模糊。表明, MGO-MicroLMs 与 EP 基体的相容性和分散性较好, 复合材料制备的过程没有对 MGO-MicroLMs 的形貌造成影响。



a—放大 50 倍; b—放大 500 倍

图 4 EP/MGO-MicroLMs 复合材料断面形貌的 SEM 照片

2.3 EP/MGO-MicroLMs 复合材料的热稳定性

图 5 为 EP/MGO-MicroLMs 复合材料的 TG 曲线图。由图 5 可知, 在 220 ~ 380 °C 之间, 复合材料只有很小的失重, 主要是水和气体小分子挥发所致; 380 °C 之后 EP/MGO-MicroLMs 复合材料出现了明显的失重, 主要是由硬脂酸丁酯的碳骨架分解和 GO 表面含氧官能团的破坏造成的。EP 分解 5% 的温度 ($T_{d,5\%}$) 为 375 °C, MGO-MicroLMs 质量分数为 10% 时复合材料的 $T_{d,5\%}$ 为 306 °C, MGO-MicroLMs 质量分数为 20% 时复合材料的 $T_{d,5\%}$ 为 267 °C, 降低了 28.8%。由此可见, 由于硬脂酸丁酯的分解温度比较低, 导致复合材料的热稳定性降低。

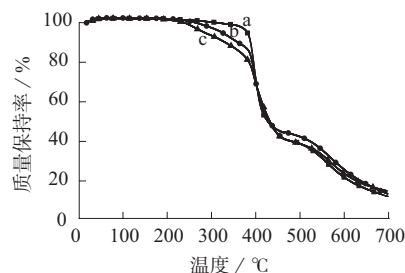
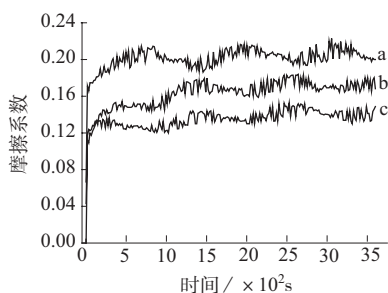
a—EP; b—EP/MGO-MicroLMs, MGO-MicroLMs 质量分数 10%;
c—EP/MGO-MicroLMs, MGO-MicroLMs 质量分数 20%

图 5 EP/MGO-MicroLMs 复合材料的 TG 曲线

2.4 EP/MGO-MicroLMs 复合材料的摩擦学性能

图 6 为不同含量 MGO-MicroLMs 对 EP 摩擦系数的影响。测试条件: 载荷为 100 N, 转速为 100 r/min, 时间为 1 h。从图 6 可知, 在整个磨损试验过程中, EP 比 EP/MGO-MicroLMs 复合材料的摩擦系数曲线波动比较大, 平均摩擦系数为 0.201 15。然而, 当 MGO-MicroLMs 的质量分数为 10% 和 20% 时, EP/MGO-MicroLMs 复合材料, 在整个磨损试验过程中复合材料的平均摩擦系数显著低于 EP 的平均摩擦系数, 分别为 0.166 48 和 0.138 44。表明 MGO-MicroLMs 对 EP 基体材料具有减摩作用, 其主要原因是微胶囊表面的 GO 能

够在聚合物摩擦副界面形成自润滑膜,阻止摩擦对偶的直接接触^[14],同时在磨损试验过程中 MGO-MicroLMs 破裂后,释放出硬脂酸丁酯润滑材料,从而起到自润滑的效果,使得摩擦系数低。



a—EP ; b—EP / MGO-MicroLMs, MGO-MicroLMs 质量分数 10% ;
c—EP / MGO-MicroLMs, MGO-MicroLMs 质量分数 20%

图 6 不同含量 MGO-MicroLMs 对 EP 摩擦系数的影响

图 7 为不同 MGO-MicroLMs 含量的 EP / MGO-MicroLMs 复合材料的磨痕宽度和磨损量变化曲线。从图 7 可知, EP 的磨损量和磨痕宽度分别为 0.0026 g 和 0.353 cm ; 当 MGO-MicroLMs 质量分数为 10% 时,复合材料的磨损量和磨痕宽度分别为 0.0017 g 和 0.241 cm ; 当 MGO-MicroLMs 质量分数为 20% 时,复合材料的磨损量和磨痕宽度分别为 0.0015 g 和 0.190 cm,其中磨损量相比纯 EP 减少了 42.3%。复合材料的摩擦系数和宽度均随 MGO-MicroLMs 含量增加而逐渐减小。主要是因为 EP / MGO-MicroLMs 复合材料与钢环对摩时,微胶囊破裂释放出硬脂酸丁酯和 GO 在摩擦副界面形成复杂的润滑膜,使得脱落的磨粒减少,磨损过程减轻,导致磨损量减少。表明 MGO-MicroLMs 的加入对 EP 基体材料起到很好的减磨润滑效果。

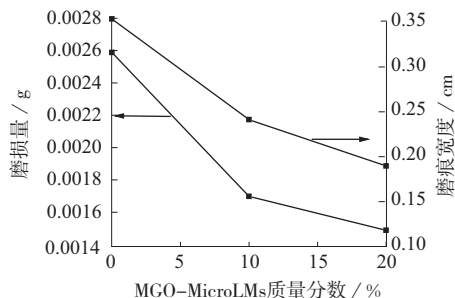
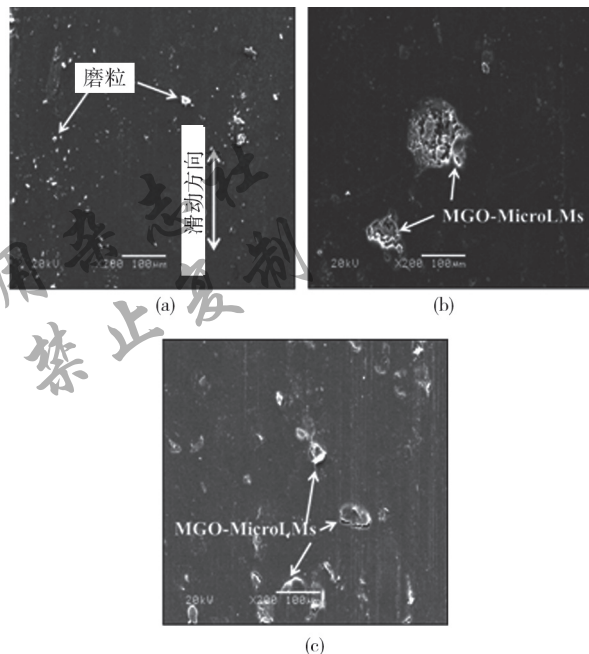


图 7 EP / MGO-MicroLMs 复合材料的磨损量和磨痕宽度

图 8 为 EP / MGO-MicroLMs 复合材料磨痕的 SEM 照片。由图 8 可知, EP 的磨痕表面存在大量剥落的磨粒,这可能是因为与钢环对摩时,因摩擦生热使摩擦副界面的 EP 局部熔化,从而使 EP 与钢环表面粘结产生大量的磨粒,磨损机理为粘着磨损。相对而言,EP / MGO-MicroLMs 复合材料的磨痕表

面相对光滑,磨粒较少,磨损程度较轻,在磨损过程中有部分 MGO-MicroLMs 破裂后留下的凹坑,如图 8b 和图 8c 所示。这可能是因为与钢环对摩时, MGO-MicroLMs 破裂释放出硬脂酸丁酯润滑材料与 GO 在摩擦副界面形成润滑膜,有效地降低 EP 的摩擦系数,又因为硬脂酸丁酯是常见的固-液相变材料^[15](相变温度为 21.8℃),能够吸收对摩时产生的热,减少了摩擦副界面的磨粒,降低了 EP 的摩擦系数,磨痕表面有轻微的划痕,磨损机理为磨粒磨损,表明 MGO-MicroLMs 对 EP 基体材料具有良好的润滑和减摩作用。



a—EP ; b—EP / MGO-MicroLMs, MGO-MicroLMs 质量分数 10% ;
c—EP / MGO-MicroLMs, MGO-MicroLMs 质量分数 20%

图 8 EP 及 EP / MGO-MicroLMs 复合材料磨痕的 SEM 照片 (放大 200 倍)

3 结论

(1) MGO-MicroLMs 的形貌规整,且在 EP 基体中的相容性和分散性较好,复合材料的制备过程没有对 MGO-MicroLMs 的形貌造成影响。

(2) MGO-MicroLMs 对 EP 基体材料具有润滑和减摩作用,但是,由于硬脂酸丁酯的分解温度比较低,使 EP / MGO-MicroLMs 复合材料的热稳定性降低。

(3) MGO-MicroLMs 能够有效地降低 EP 的摩擦系数,磨损机理为磨粒磨损,微胶囊润滑材料含量越多,摩擦系数越小,磨损量越少,当其质量分数达到 20% 时,EP / MGO-MicroLMs 复合材料的摩擦

系数为0.13844,磨损量减少了约42.3%。

参考文献

- [1] 宋起超,周真,杨春光. 纳米改性环氧树脂固化反应及表面与摩擦性能[J]. 北京航空航天大学学报,2013(4):512-516.
Song Qichao, Zhou Zhen, Yang Chunguang. Curing kinetics of epoxy resin modified with nano-particles and surface strength properties and friction coefficient[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2013(4): 512-516.
- [2] Wang Huaiyuan, Yan Lei, Liu Duyuan, et al. Investigation of the tribological properties:Core-shell structured magnetic Ni@NiO nanoparticles reinforced epoxy nanocomposites[J]. Tribology International, 2015, 83:139-145.
- [3] 谢莹,李笃信,赵丽,等. GF增强PA6复合材料的力学与摩擦性能研究[J]. 工程塑料应用, 2010, 38(11):12-15.
Xie Ying, Li Duxin, Zhao Li, et al. Mechanical and tribological properties of glass fiber reinforced polyamide 6 composites[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(11):12-15.
- [4] 石光,章明秋,容敏智,等. 纳米 Al_2O_3 填充环氧树脂复合材料的摩擦学性能[J]. 摩擦学学报, 2003, 23(3):211-215.
Shi Guang, Zhang Mingqiu, Rong Minzhi, et al. Tribological behavior of nanometer Al_2O_3 filled epoxy resin composites[J]. Tribology, 2003, 23(3):211-215.
- [5] 孙庆杰,冯新,王海棠,等. 硅灰石的表面改性对其填充PTFE复合材料摩擦学性能和力学性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2008, 36(8):13-16.
Sun Qingjie, Feng Xin, Wang Haitang, et al. The influence of surface modification of wollastonite on the tribological and mechanical properties of its PTFE composites[J]. Engineering Plastics Application, 2008, 36(8):13-16.
- [6] Yang Mingming, Zhu Xiaotao, Ren Guina, et al. Tribological behaviors of polyurethane composite coatings filled with ionic liquid core / silica gel shell microcapsules[J]. Tribology Letters, 2015, 58(1):1-9.
- [7] 彭涛,张光业. 四氯乙烯微胶囊的摩擦磨损性能研究[J]. 科学导报, 2015(8):232-234.
Peng Tao, Zhang Guangye. The friction and wear properties of tetrachloroethylene microcapsule[J]. Science Guide, 2015(8):232-234.
- [8] Khun N W, Zhang He, Yang Jinglei, et al. Mechanical and tribological properties of epoxy matrix composites modified with microencapsulated mixture of wax lubricant and multi-walled carbon nanotubes[J]. Friction, 2013, 1(4):341-349.
- [9] 余飞,陈中华,曾幸荣. 纳米 SiO_2 改性相变储热微胶囊的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2009, 37(3):44-46.
Yu Fei, Chen Zhonghua, Zeng Xingrong. Preparation and properties of phase change thermal energy storage microcapsules modified with nano- SiO_2 [J]. New Chemical Materials, 2009, 37(3):44-46.
- [10] 马荔,尹德忠,杜筱,等. 有机无机杂化囊壳型微胶囊相变材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2014(3):1-3.
Ma Li, Yin Dezhong, Du Xiao, et al. Progress in microncapsulated phase change materials with organic-inorganic hybrid as shell[J]. New Chemical Materials, 2014(3):1-3.
- [11] Wan Yanjun, Tang Longcheng, Gong Lixin, et al. Grafting of epoxy chains onto graphene oxide for epoxy composites with improved mechanical and thermal properties[J]. Carbon, 2014, 69:467-480.
- [12] Xia Shaoling, Liu Yingliang, Pei Fuyun, et al. Identical steady tribological performance of graphene-oxide-strengthened polyurethane / epoxy interpenetrating polymer networks derived from graphene nanosheet[J]. Polymer, 2015, 64:62-68.
- [13] 吴杨,王晓龙,周峰. 聚丙烯酸/氧化石墨烯复合水凝胶摩擦学性能研究[J]. 化学通报, 2014, 77(6):510-514.
Wu Yang, Wang Xiaolong, Zhou Feng. Tribological property of polyacrylic acid-graphene oxide composite hydrogel[J]. Chemistry, 2014, 77(6):510-514.
- [14] 蒲吉斌,王立平,薛群基. 石墨烯摩擦学及石墨烯基复合润滑材料的研究进展[J]. 摩擦学学报, 2014, 34(1):93-112.
Pu Jibin, Wang Liping, Xue Qunji. Progress of tribology of graphene and graphene-based composite lubricating materials[J]. Tribology, 2014, 34(1):93-112.
- [15] 崔锦峰,崔卓,郭军红,等. 基于硬脂酸丁酯乳液的球形相变微胶囊的制备[J]. 兰州理工大学学报, 2015, 41(3):73-77.
Cui Jinfeng, Cui Zhuo, Guo Junhong, et al. Preparation of spherical phase-change micro-capsulate based on butyl stearate emulsion[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2015, 41(3):73-77.

本刊声明

近期有不法网站和个人假借本刊名义向广大读者征稿,同时收取高额注册费、审稿费、版面费。本刊特此声明:《工程塑料应用》为中国兵器工业集团第五三研究所(山东非金属材料研究所)主办,杂志社所在地为山东省济南市,本刊唯一合法投稿邮箱为www.epa1973.com,本刊未委托任何机构和个人从事征稿和组稿业务。请广大作者牢记本刊投稿邮箱网址,辨别来电属地,不要给个人账号汇款,防止受骗。本刊保留对相关网站和个人追究法律责任的权利。

(工程塑料应用杂志社)