

环氧树脂/纳米 SiO₂ 复合材料摩擦学性能与正电子湮没谱的研究

齐陈泽^{1,4} 高 辉² 阎逢元³ 胡幼华⁴ 孙旭东⁴ 刘维民³ 郑小明¹

(1. 浙江大学理学院催化研究所, 杭州 310028; 2. 兰州大学物理材料科学学院, 兰州 730000;

3. 中科院兰州化学物理研究所, 兰州 730000; 4. 绍兴文理学院应用化学研究所, 绍兴 312000)

摘要 利用超声波和偶联剂处理的方法,将不同比例的纳米 SiO₂ 与环氧树脂相复合,制备了环氧树脂/纳米 SiO₂ 复合材料并测定了其显微硬度。用摩擦磨损试验机评价了试样在干摩擦条件下的摩擦学性能,用正电子湮没寿命技术(PALT)测试了试样的微观结构。结果表明,纳米 SiO₂ 可有效地改善环氧树脂的摩擦性能;摩擦后试样的自由体积孔穴尺寸比摩擦前大,随着 SiO₂ 含量的增加,自由体积孔穴尺寸呈增大趋势,而自由体积孔穴浓度呈减少趋势。

关键词 环氧树脂 纳米 SiO₂ 复合材料 摩擦学性能 正电子湮没谱

纳米 SiO₂ 为无定形白色粉末,是一种无色、无味、无污染的无机非金属材料。由于其表面存在不饱和和残键及不同键合状态的羟基,所以具有很高的活性,是制备有机-无机纳米复合材料常用的无机相物质。尤其在树脂基复合材料中,纳米 SiO₂ 与有机高分子产生接枝和键合作用,不仅可提高基体的力学性能,而且对材料摩擦学性能也有一定的贡献^[1]。

聚合物的自由体积理论最初是由 Fox 和 Flory 提出来的^[2],自由体积以“孔穴”形式分布在整个聚合物体内,它提供了分子和原子运动所必需的空间,是高聚物的本征缺陷。

一般用正电子湮没寿命技术(PALT)可以表征自由体积孔穴尺寸和浓度。PALT 对于聚合物摩擦学研究来讲是一个新的应用领域,可以无损探测到聚合物材料在摩擦过程前后微观结构的变化,初步的研究已发现,聚四氟乙烯及其微米复合材料的摩擦磨损特性与聚合物自由体积之间存在着相关性^[3],同时摩擦周期对聚合物自由体积也具有一定的影响^[4]。

制备环氧树脂纳米复合材料是改性环氧树脂一条有效的途径。在摩擦学应用领域,环氧树脂常用作涂层基体材料,为弥补环氧树脂摩擦学性能上的不足,人们添加多种填料来改善其摩擦磨损性能,从而获得广泛应用,尤其在环氧耐磨涂层方面的研究已获得了很大的发展^[5,6]。

笔者用直接填充法将纳米 SiO₂ 与环氧树脂复合,并对环氧树脂/纳米 SiO₂ 复合材料的摩擦学性能和正电子湮没谱进行了研究。

1 实验部分

1.1 原料

环氧树脂: E-51, 无锡树脂厂;

纳米 SiO₂: 平均粒径为 20 nm, 山东正元纳米材料有限公司;

硅烷偶联剂: KH-560, 上海耀华化工厂;

三乙烯四胺、丙酮: 均为试剂纯, 市售。

1.2 设备与仪器

扫描电镜(SEM): JSM-5600 LV 型, 日本 JEOL 公司;

透射电镜(TEM): JEM-1200EX 型, 日本 JEOL 公司;

显微硬度计: MH-5 型, 上海恒一科技发展有限公司;

摩擦磨损试验机: M-2000 型, 宣化试验机厂;

X 射线衍射分析仪(XRD): Rigaku D/max-rB 型, 日本理学公司;

正电子湮没仪(快-快寿命谱仪): EG&ORTEC 型, 美国 ORTEC 公司;

超薄切片机: LKB-V 型, 瑞典 LKB 公司。

1.3 试样制备

将不同比例经脱水烘干的纳米 SiO₂ 加入溶有 KH-560 硅烷偶联剂的丙酮溶剂中, 超声波处理 30 min, 在搅拌状态下将上述溶液与环氧树脂-丙酮溶液混合均匀。升温至 130℃, 脱除溶剂, 反应约 1 h, 冷却后加入固化剂三乙烯四胺, 倒入模具中, 室温下放置一段时间, 抽真空防止产生气泡, 80℃固化 3 h

左右。固化好的试样经过切割后用于各种性能测试。

1.4 结构表征与性能测试

用超薄切片机将试样制作成超薄切片, 然后在透射电镜上观察环氧树脂/纳米 SiO_2 复合材料的微观结构。X 射线衍射分析在衍射仪上进行。

硬度测定在显微硬度计上进行。采用自动加载、卸载方式; 加载载荷为 3 N; 加载速度为 0.06 mm/s; 保载时间为 5 s。

在实验室环境干摩擦条件下用摩擦磨损试验机测试了试样的摩擦磨损性能, 对偶件为 40 mm 不锈钢环, 试样尺寸为 6 mm $\times$ 7 mm $\times$ 30 mm。试验条件为: 环境湿度 50% 左右, 室温 25℃ 左右, 加载载荷为 180 N, 试验周期为 10 min。试验前, 试样和不锈钢环均经 900 $^\circ$ 砂纸打磨和丙酮超声波清洗, 其中试样表面平均粗糙度为 0.14 μm 。试样的摩擦系数曲线由计算机直接采集并绘出。用精度为 0.01 mm 的读数显微镜测量试样表面的磨痕宽度, 从而计算磨损体积损失。

正电子湮没试验采用快-快寿命谱仪。电子湮没测量所用的正电子源是镍铂源, 源强约为 5.8 μCi , 寿命谱仪采用以 BaF_2 晶体组成的快-慢时间符合系统, 系统对 ^{60}Co 1.18 MeV 和 1.33 MeV γ 射线时间谱的时间分辨率 (FWHM) 约 184 ps, 每个谱的累积计数均达到 1.0×10^6 , 以保证足够的统计误差。

寿命谱的解谱拟合采用国际上通用的 Positron-fit-88 程序, 经扣除源成分后, 采用 3 分量自由拟合方法解谱得到 3 个寿命成分。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

为了使纳米 SiO_2 均匀分散于基体中, 采用 KH-560 硅烷偶联剂处理纳米 SiO_2 , 硅烷偶联剂的一端带有环氧基团, 另一端带有硅氧烷基团, 可加强有机相和无机相间的相容性。图 1 为环氧树脂/纳米 SiO_2 复合材料的高分辨 TEM 照片。

由图 1 看出, 环氧树脂/纳米 SiO_2 复合材料中纳米粒子与基体树脂结合得较好, 尽管能看到相界面, 但看不见单独的颗粒。图 2 是环氧树脂/纳米 SiO_2 复合材料的 XRD 图谱。由图 2 看出, 复合材料的 XRD 图谱中基本没有晶相生成, 而是形成一个宽衍射峰, 推测其结构可能为微晶结构, 这与 TEM 的结果完全一致。

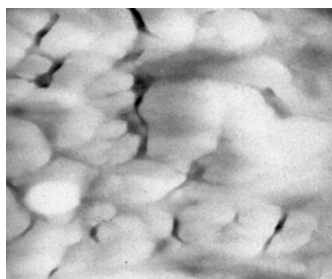


图 1 环氧树脂/纳米 SiO_2 复合材料 TEM 照片

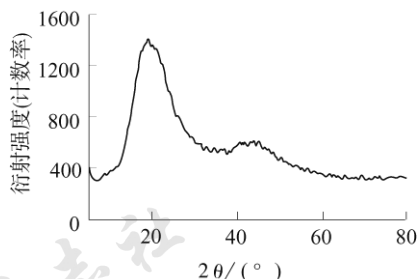


图 2 环氧树脂/纳米 SiO_2 复合材料 XRD 谱

2.2 复合材料的显微硬度

图 3 给出了环氧树脂/纳米 SiO_2 复合材料的显微硬度。由图 3 可知, 纳米复合材料的显微硬度比纯环氧树脂的大, 这是由于无机硬质氧化物纳米粒子在聚合物中发挥了弥散强化作用; 但随着 SiO_2 在树脂中的含量增加到 4% 以上时, 硬度呈下降趋势。这可能与 SiO_2 含量较高时纳米粒子的团聚有关。同时发现材料的显微硬度与磨损率有较好对应关系, 一般是显微硬度越大, 磨损率越小。

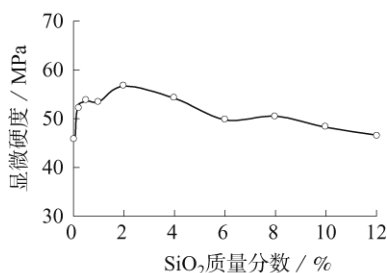
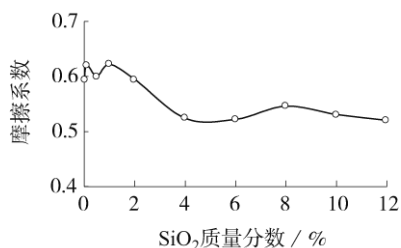
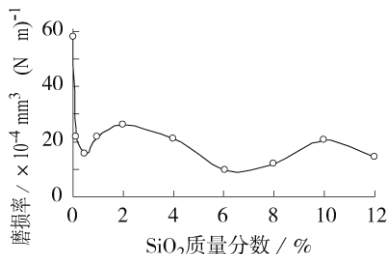


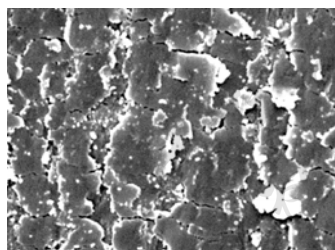
图 3 环氧树脂/纳米 SiO_2 复合材料的显微硬度

2.3 摩擦学性能

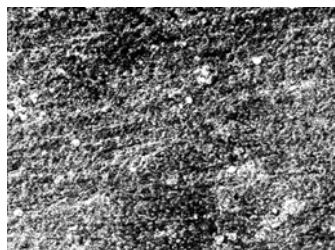
图 4 和图 5 给出了试样摩擦系数和磨损率随纳米 SiO_2 含量变化的曲线。由图 4、图 5 看出, 随着 SiO_2 纳米粒子含量的增加, 摩擦系数呈先下降后趋于稳定的趋势, 而且纳米粒子的有效填充降低了材料的磨损率, 当 SiO_2 含量在 6% 时磨损率最小。偶联剂使得 SiO_2 粒子与基体之间有一定的相互作用, 形成连接有机相和无机相的界面层。在摩擦转移过程中, 界面层使得摩擦过程中有更小的剪切力, 摩擦系数也就呈降低趋势; SiO_2 是硬质粒子, 承受了摩

图4 摩擦系数与 SiO₂ 质量分数的关系图5 磨损率与 SiO₂ 质量分数的关系

擦过程中大部分的载荷,从而有效降低了材料的磨损率。图6是纯环氧树脂及其填充4%纳米 SiO₂ 复合材料的磨损表面形貌 SEM 照片。



(a)



(b)

a—环氧树脂; b—添加4% SiO₂ 的环氧树脂

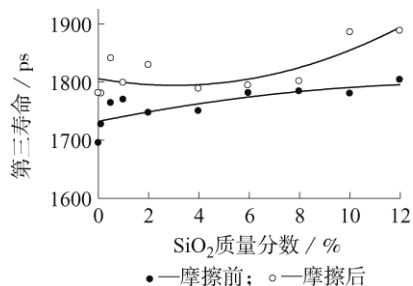
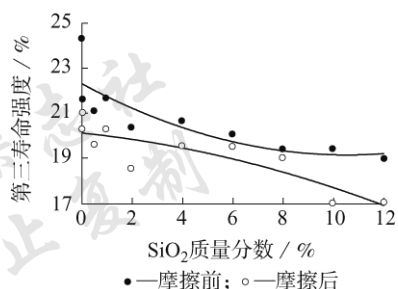
图6 环氧树脂及其纳米复合材料磨损表面的 SEM 照片

从图6可以看出,纯环氧树脂表面较粗糙,存在大量的片状和粒状磨屑,分析其磨损机制主要是粘着磨损;填充4%纳米 SiO₂ 的复合材料的磨损表面相对较光滑,但仍存在细小的颗粒和犁沟,推测其磨损机制主要为粘着磨损和磨粒磨损,可见填充纳米粒子有效地减少了材料的磨损,与摩擦实验结果一致。

2.4 正电子湮没测试结果

正电子湮没谱的第三寿命和其相应的强度是表

征高分子材料体内自由体积孔穴平均尺寸大小和浓度的重要参数。图7和图8给出了复合材料摩擦前后第三寿命和第三寿命强度随纳米 SiO₂ 含量增加而变化的趋势。

图7 摩擦前后第三寿命与 SiO₂ 质量分数的关系图8 摩擦前后第三寿命强度与 SiO₂ 质量分数的关系

从图7、图8看出,摩擦后第三寿命值比摩擦前提高,而寿命强度则相对降低,这是因为分子链在周期往复循环的摩擦力作用下,分子链扭转,尤其在疲劳作用下,使得分子链内及分子链间的化学键和氢键断裂,破坏了界面区和非晶区,缺陷间相互连通导致自由体积增大,同时自由体积数量减少。此外,随着纳米 SiO₂ 含量的增加,第三寿命值呈增大趋势,寿命强度的变化趋势则刚好相反,主要是由于在有机相和无机相之间通过偶联剂形成了界面区,随着纳米粒子含量增加,对高聚物分子链作用加强,纳米粒子表面效应产生更多的界面区,纳米粒子增多,更易团聚,因此导致自由体积相互连通,从而使第三寿命值逐步增大,聚合物含量减少,第三寿命浓度相应减小^[4]。

可见在有机-无机纳米复合材料中,影响材料性能的因素不仅取决于有机相和无机相,而且与有机相和无机相间形成的界面层有很大的关系。

3 结论

(1) 填充纳米 SiO₂ 提高了环氧树脂纳米复合材料的摩擦学性能,起到了抗磨减摩的效果,随着纳米 SiO₂ 含量的增加,摩擦系数呈先下降后趋于稳定的趋势;纳米粒子的填充可有效减少材料的磨损,当纳米 SiO₂ 含量在6%时磨损率最小。

(2) 复合材料的显微硬度大于纯环氧树脂。

(3) 摩擦后正电子湮没谱的第三寿命值比摩擦前大, 而寿命强度则相对降低; 随着纳米 SiO_2 含量的增加, 第三寿命值呈增大趋势, 寿命强度的变化趋势则刚好相反。

参考文献

- 1 徐国才, 张立德. 纳米复合材料. 北京: 化学工业出版社, 2002. 88
- 2 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社,

1990.

- 3 阎逢元. 聚合物摩擦学机理及其表面、界面特性的研究: [博士论文]. 兰州: 中科院兰州化学物理研究所, 1997.
- 4 马创新. 聚合物摩擦学机理的正电子湮没研究: [硕士论文]. 兰州: 兰州大学, 1999.
- 5 陈建敏, 冶银平, 党鸿辛. 粘结固体润滑膜及其应用. 摩擦学报, 1994, 14(2): 180
- 6 胡大樾, 林亨耀. 环氧耐磨涂层及其应用. 北京: 机械工业出版社, 1987.

STUDY ON THE TRIBOLOGICAL PROPERTY AND POSITRON ANNIHILATION SPECTROSCOPY OF EPOXY/NANO- SiO_2 COMPOSITES

Qi Chenze^{1,4}, Gao Hui², Yan Fengyuan³, Hu Youhua⁴, Sun Xudong⁴, Liu Weimin³, Zheng Xiaoming¹

(1. Institute of Catalysis, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China;

2. Department of Materials, School of Physics Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

3. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000, China;

4. Institute of Applied Chemistry, Shaoxing College of Arts and Sciences, Shaoxing 312000, China)

ABSTRACT Epoxy resin/nano- SiO_2 composites with various filler content were prepared by using coupling agents and ultrasonic dispersing method. The micro-hardness of samples was investigated. The tribological behaviors of the composites sliding against the stainless steel ring were evaluated on an M-2000 Friction & Wear tester under dry friction conditions. The characteristics of the micro-structure of samples influenced by filler content and friction were also detected with Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS). As the results, the tribological properties of the epoxy composites were improved effectively with nano-scaled SiO_2 . In addition, the results of positron annihilation measurement showed that the free volume hole size in samples after the friction was larger than that before friction, and the average size of the free volume holes presented an increasing tendency with the increasing of SiO_2 content, while its concentration appeared reverse trend.

KEYWORDS epoxyresin, nano- SiO_2 composite, tribological property, positron annihilation spectroscopy

关于举办“2003 年中国工程塑料加工应用技术研讨会”并征集论文的通知 “四川大学高分子材料工程学科成立 50 周年庆典活动”

各有关单位:

根据中国工程塑料工业协会的工作计划, 中国工程塑料工业协会加工应用专委会将于 2003 年 9 月下旬在成都举办“2003 年中国工程塑料加工应用技术研讨会”, 本次会议与“四川大学高分子材料工程学科成立 50 周年庆典活动”同期举办, 会议期间将共同进行学术、技术交流活动并将出版一本内容丰富、印刷精美的《论文集》。现将有关征集论文的事项通知如下:

1. 学术交流主题: 优化塑料性能与成型加工控制

2. 学术交流及讲座内容: (1) 材料性能及评价; (2) 材料改性技术进展; (3) 塑料成型加工控制新技术; (4) 塑料模具设计加工新技术; (5) 工程塑料应用最新成果。

3. 征文范围: 征文范围为有关工程塑料的合成、改性、增强、增韧、共混、着色、配混、生产、加工、应用、测试、模具、加工设备、文献综述、供需市场及预测等方面的技术(学术)论文。征集论文截至 2003 年 7 月 31 日为止。论文排版格式请参照《工程塑料应用》杂志, 《论文集》中的优秀论文将在协会会刊《工程塑料应用》上发表。应征论文请尽快寄至或发 E-mail 至《工程塑料应用》杂志社, 请注明“会议论文”。

会议报到时间和地点等事项另文通知。

请您及时与我们联系。

联系人: 李桂珍 电话: 0531-5816706-802 5930478-6057 传真/电话: 0531-5947355

通讯地址: 山东省济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031 E-mail: master@engplastics.net

中国工程塑料工业协会加工应用专委会
四川大学高分子材料科学与工程学院