

文章编号: 1673-5196(2006)05-0021-03

聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料的 制备及其摩擦磨损性能研究

陈奎^{1,2}, 杨瑞成^{1,2}, 徐洮²

(1. 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃兰州 730050; 2. 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 甘肃兰州 730000)

摘要: 在对蒙脱土表面改性的基础上, 采用乳液插层聚合法合成聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料. FTIR 和 XRD 结果显示, 复合材料中蒙脱土面(001 面)特征峰消失, 聚苯乙烯的大分子链插入到蒙脱土片层间, 形成剥离型纳米复合材料. UMT-2MT 摩擦试验机测试表明, 蒙脱土质量分数为 2% 时, 复合材料摩擦性能最好, 载荷越小, 摩擦系数降低越明显, 1 N 载荷下摩擦系数降低了 4.62%, 2 N 载荷下磨损率降低了 28%. 最后, 对复合材料摩擦学性能随蒙脱土含量的变化进行了探讨.

关键词: 聚苯乙烯; 蒙脱土; 纳米复合材料; 摩擦磨损性能

中图分类号: TB383; TQ325.2 **文献标识码:** A

Preparation of polystyrene/montmorillonite nanocomposite and investigation of their friction-wearability performance

CHEN Kui^{1,2}, YANG Ruicheng^{1,2}, XU Tao²

(1. College of Materials Science and Engineering, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China; 2. State Key Lab. of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: On the basis of surfacial modification of montmorillonite, the polystyrene/montmorillonite nanocomposite was synthesized by means of emulsion intercalation polymerization. The result of FTIR and XRD showed that the surfacial characteristic peak of the montmorillonite (001) in the composite disappeared and the macromolecular chain of polystyrene was inserted into the laminated layers of montmorillonite to form exfoliative nanocomposite material. The test on wear tester UMT-2MT showed that, when the mass fraction of the montmorillonite was 2%, the tribological performance composite material would be the best, and the less the load was, the more remarkable the decrease of friction factor would be, decrease by 4.62% under 1 N loading and 28.0% under 2 N loading. Finally, the dependence of tribological performance of composite material on the content of montmorillonite was discussed, also.

Key words: polystyrene; montmorillonite; nanocomposites; friction-wearability performance

高聚物/层状硅酸盐纳米复合材料(PLSN)是利用聚合物大分子链插入层状硅酸盐的片层之间达到纳米级复合,从而获得的一类新型有机-无机纳米复合材料.此新材料兼有无机物的刚度、强度、尺寸稳定性、热稳定性和有机聚合物的塑性、可加工性、介电性能等优点,尤其通过在纳米尺度及分子水平上的设计和复合,是近年来材料科学领域研究的

一个热点.其中研究最为广泛的是聚合物/蒙脱土纳米复合材料^[1~6].

相对于较多的力学性能研究而言,国内外对层状硅酸盐增强的聚合物/蒙脱土体系的摩擦磨损性能研究极少,王立新^[7]和漆宗能^[8]分别研究了不饱和聚酯/蒙脱土、超高分子量聚乙烯/高岭土纳米复合材料的摩擦磨损性能,于寿山^[9]研究了注射成型的超高分子量聚乙烯/蒙脱土纳米复合材料滑动轴承的摩擦性能.这方面的工作很有必要深入开展.

聚苯乙烯是一种热塑性树脂,原料易得、性能

收稿日期: 2005-10-25

基金项目: 甘肃省自然科学基金资助项目(ZS021-A 25-028-C)

作者简介: 陈奎(1978-),男,江苏阜宁人,博士生

好、成本低,发展较快,其产量在塑料中居第三位.本文用乳液插层聚合法合成聚苯乙烯/蒙脱土(PS/MMT)纳米复合材料,在一定压力、温度下成型.通过 FTIR、XRD 研究复合材料的结构变化,并进行了摩擦磨损性能测试.

1 PS/MMT 纳米复合材料制备

1.1 纳米复合材料制备的原料

制备 PS/MMT 纳米复合材料所用的原料如下:天津市科密欧化学试剂开发中心的苯乙烯为分析纯;天津市化学试剂六厂的十二烷基硫酸钠为化学纯;西安化学试剂厂的过硫酸铵为分析纯;上海亨特精细化学品的氯化钠作为分析纯.中科院化学所提供的蒙脱土;市售的工业级丙烯酸;

1.2 PS/MMT 纳米复合材料制备方法

1) 原料的预处理:苯乙烯和丙烯酸进行减压蒸馏预处理,以除去阻聚剂,保证原料纯度.

2) Na-MMT 制备:将 MMT 倒入烧杯,加氯化钠饱和溶液,搅拌 0.5 h,反复抽滤三次.用蒸馏水洗去 Na-MMT 中的 Cl^- 和未吸附的 Na^+ 等.40 °C 干燥,磨碎装瓶备用.

3) 乳液法插层聚合:在 250 ml 三口瓶中加入 Na-MMT、水,在 76 °C 下剧烈搅拌 0.5 h,使蒙脱土完全分散并膨胀;再加入苯乙烯、丙烯酸和十二烷基硫酸钠,在 76 °C 搅拌 0.5 h,形成均匀乳液;往体系中慢慢滴加引发剂过硫酸铵溶液,在 76 °C 继续搅拌 0.5 h;停止加热、搅拌,降温;用 10% 硫酸铝破乳,洗涤过滤,真空干燥.

4) 成型:将以上实验所得 PS/Na-MMT 纳米复合材料在一定温度、压力下熔融压制成型.

1.3 复合材料结构与性能测试

采用美国 Nicolet 生产的 AVATAR 360 红外光谱仪对样品进行红外分析;日本岛津公司生产的 XRD-6000 进行 X 射线衍射分析;美国 ETR 公司生产的 UMT-2MT 摩擦试验机进行摩擦系数测试(摩擦副对偶件为金刚石,直径 2.5 mm),分别采用 2、1.5、1N 三种小载荷施加压力,摩擦时间 10 min,往复摩擦速度 300 r/min,取 200~700 s 摩擦系数的平均值;用 2206 型表面粗糙度测量仪对摩擦试验的试样进行磨损体积测试,评定长度为 0.8 mm × 5 mm,量程 100 μm^3 ,测试速度 1 mm/s.

2 结果与分析

2.1 结构表征

由图 1 可见,Na-MMT 在 $2\theta=7.2$ 处有一个很

明显的衍射峰,根据 Bragg 公式 $2d\sin\theta=n\lambda$ (其中 d 为蒙脱土片层面(001 面)的晶面间距; θ 为入射角; λ 为入射 X 射线的波长; n 为衍射级数),可知,Na-MMT 的 d_{001} 值为 1.23 nm.合成的复合材料粉料中 Na-MMT 的 d_{001} 面特征峰消失,表明 PS 已插入 Na-MMT 层间,且合成的复合材料为剥离型,即 Na-MMT 呈单片层无规分布在聚合物基体之中.压制成型后复合材料的 2θ 值在 7.2 之前仍基本呈漫散峰状态(如图 2 所示),只是在 4.3、5.7 处出现两个很小的峰,这应该是压制成型时样品表面的 Na-MMT 趋向于平行样品表面导致的.

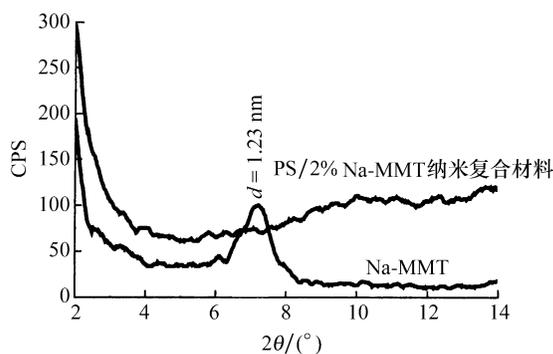


图 1 Na-MMT 和 PS/2%Na-MMT XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of Na-MMT and PS/2%Na-MMT

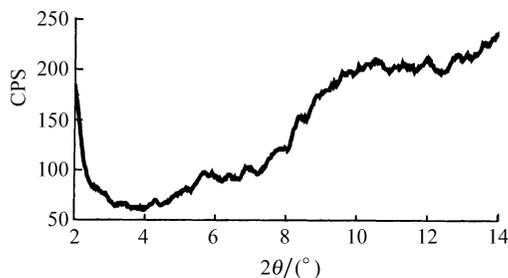


图 2 成型后 PS/2%Na-MMT 的 XRD 图

Fig. 2 XRD pattern of PS/2%Na-MMT after molding

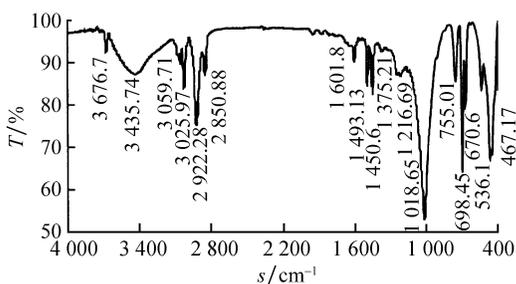


图 3 PS/Na-MMT 纳米复合材料的 FTIR 图谱

Fig. 3 FTIR curve of PS/Na-MMT nanocomposites

图 3 为所合成的 PS/Na-MMT 纳米复合材料的 FTIR 图谱.3 026 cm^{-1} 处较强的峰为 C-H 键的伸缩振动,1 601 cm^{-1} 处的峰由 C=C 双键骨架振动引起,由此即可断定苯环的存在.1 944~1 741

cm^{-1} 的四个峰和 755.01、698.45 cm^{-1} 处的两个强

峰为单取代苯的典型红外峰, $2\,922.28\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,850.88\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为脂肪族 C-H 键的伸缩振动. 说明苯乙烯已经聚合.

图谱中位于 $3\,700\sim 3\,400\text{ cm}^{-1}$ 区域的两个峰是 Na-MMT 层间水的伸缩振动和变形振动谱带, $1\,100\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 区域的谱峰为硅酸盐的特征谱带, 而 536.1 cm^{-1} 和 467.17 cm^{-1} 处的峰为 Na-MMT 的 Al-O 伸缩振动和 Si-O 的弯曲振动. 说明 Na-MMT 亦存在于复合材料中. 综合 XRD 和 FTIR 测试结果, 可以确定 PS/Na-MMT 纳米复合材料合成成功, 而且为剥离型结构.

2.2 摩擦磨损表征

由图 4 可知, 当 Na-MMT 质量分数较少(为 2%)时, 复合材料的摩擦系数下降, 但随着 Na-MMT 含量的继续增加, 复合材料的摩擦系数反而升高. 这可能是由于试样为压制成型, 当 Na-MMT 量较少时, 样品表层 Na-MMT 片层平行于样品受

摩擦表面, 使得滑动负荷下, PS 的大分子链趋于沿平行的刚性 Na-MMT 片层发生定向移动, 导致摩擦系数降低; 随着 Na-MMT 含量的增加, 样品表层 Na-MMT 的片层分布变得较无规则, 鉴于片层之间的交互作用、片层对大分子链的限制作用, 受限链的移动受到一定程度的阻碍, 使得摩擦系数反而变大.

由表 1 可见, 2 N 载荷下, 质量分数为 2% 的 Na-MMT 的复合材料磨损量为纯 PS 磨损量的 72%, 其原因为与表层近似平行的刚性 Na-MMT 片层对基体的纵向(滑动力方向)强化作用, 抑制聚合物(PS)的粘着磨损. 而当 Na-MMT 的质量分数大于 2% 时, 由于摩擦系数的增大, 摩擦阻力上升, 反而使磨损率上升; 但当添加更多(质量分数为 8%)Na-MMT 时, 由于其对基体的分散强化作用, 阻止了聚合物的往复滑动, 进一步抑制粘着磨损. 从而使磨损率下降.

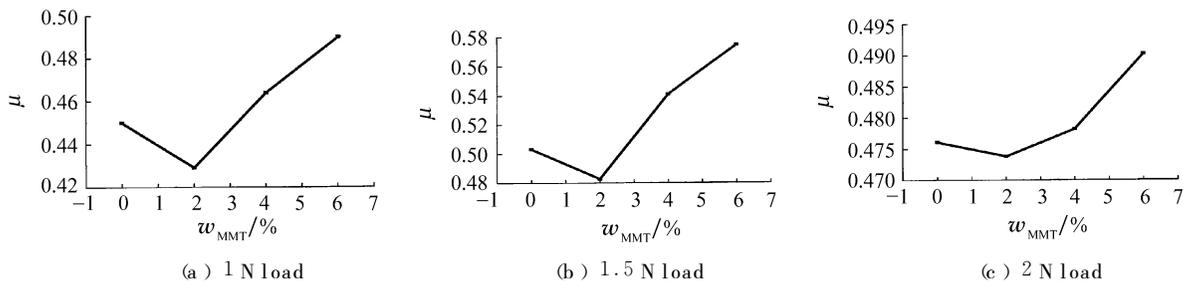


图 4 不同载荷下 PS/Na-MMT 复合材料的摩擦系数

Fig. 4 Friction factor of PS/Na-MMT nanocomposites under different load

表 1 PS/Na-MMT 纳米复合材料在 2 N 载荷下的磨损量

Tab. 1 Wear of PS/Na-MMT nanocomposites under 2 N loads

$w_{\text{Na-MMT}} / \%$	磨损量 / mm^3
0	0.006 96
2	0.005 01
6	0.007 24
8	0.004 88

3 结论

1) 通过乳液插层聚合法合成出剥离型 PS/Na-MMT 纳米复合材料, 并压制成型.

2) Na-MMT 质量分数为 2% 时, 复合材料的摩擦学性能最好. 1 N 载荷下摩擦系数降低了 4.62%, 2 N 载荷下磨损率降低了 28%.

参考文献:

[1] GIANNELIS E P, KRISHNAMOORTI R, MANIASE E. Polymer silica nanocomposites: modeled systems for confined polymers and polymer brushes [J]. *Advances in Polymer Science*,

1999, 138: 107-147.
 [2] LEBARON P C, WANG Z, PINNAVAI A T J. Polymer layered silicate nanocomposites [J]. *Applied Clay Science*, 1999, 15: 11-19.
 [3] VAI A R A, PRICE G, RUCH P N, et al. Polymer layered silicate nanocomposites as high performance ablative materials [J]. *Applied Clay Science*, 1999, 15: 67-92.
 [4] 陈光明, 李 强, 漆宗能, 等. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料研究进展 [J]. *高分子通报*, 1999(4): 1-10.
 [5] 王立新, 张楷亮, 任 丽, 等. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的研究进展 [J]. *复合材料材料学报*, 2001, 18(3): 5-9.
 [6] GIANNELIS E P. Polymer layered silicate nanocomposites [J]. *Adv Mater*, 1996, 8: 29-35.
 [7] 王立新, 李军峰, 张洪波, 等. 不饱和聚酯/蒙脱土纳米复合材料的制备及其摩擦磨损性能研究 [J]. *摩擦学学报*, 2003, 23(3): 197-200.
 [8] 漆宗能, 尚文字. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
 [9] 于寿山, 王庆昭. UHMWPE/蒙脱土纳米复合材料滑动轴承的研制 [J]. *工程塑料应用*, 2004, 32(7): 35-38.