

氧化石墨烯/聚甲基丙烯酸甲酯复合乳液的制备及其摩擦磨损性能研究

陈琛 王勇 段亚宽

(武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070)

摘要 采用改进 Hummers 法制备了氧化石墨烯(GO),并用乳液聚合方法合成了 GO/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)复合乳液。用红外光谱仪对 GO 进行了表征,用扫描电子显微镜观察了复合乳液的形貌;采用高温摩擦磨损试验机(HT-1000 型)考察了 GO/PMMA 复合乳液作为水基润滑添加剂的摩擦磨损性能,讨论了乳液含量对摩擦磨损性能的影响;并用扫描电子显微镜观察了磨痕表面形貌,初步探讨了复合乳液的摩擦磨损机理。结果表明:所制备的 GO/PMMA 复合乳液具有优异的减摩抗磨性能,当乳液质量分数为 1%时,摩擦系数减小了 85.5%,磨损率减小了 62.3%。

关键词 氧化石墨烯,聚甲基丙烯酸甲酯,复合乳液,添加剂,摩擦磨损性能

Synthesis of graphene oxide/polymethyl methacrylate compound emulsion and its friction and wear properties

Chen Chen Wang Yong Duan Yakuan

(School of Material Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract Graphene oxide/polymethyl methacrylate compound emulsion was synthesized through in-situ free radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of graphene oxide which obtained by the modified Hummers method. The graphene oxide was characterized by FT-IR and the compound emulsion was characterized by scanning electron microscopy. Friction and wear properties of emulsion as water-based lubricant additives were investigated by using HT-1000 high temperature friction and wear tester in ambient condition. The effect of additive content on friction and wear properties was discussed. The morphology of worn steel surface was analyzed by scanning electron microscopy, and the friction and wear mechanism of emulsion was explored primarily. The results indicated that GO/PMMA emulsion had excellent antifrication and anti-wear properties. When the additive content of emulsion reached 1%, the friction coefficient and wear rate decreased by 85.5% and 62.3% respectively.

Key words graphene oxide, polymethyl methacrylate, compound emulsion, additive, friction and wear properties

目前,环境污染和能源短缺仍然是全球性问题。水基润滑剂因其低污染、低成本以及优良的冷却性、安全性、清洗性等优点,得到快速发展。然而,与油基润滑剂相比,水基润滑剂存在摩擦系数大、抗磨性差等问题^[1]。碳纳米材料是润滑添加剂的研究热点^[2-3],诸如石墨烯、碳纳米管(CNTs)、富勒烯等,尤其是石墨烯,它是构成富勒烯和 CNTs 的基本单元,其晶格结构为单层蜂窝状,厚度仅为 0.335nm。这些独特的属性使它在光学、电学、力学方面得到广泛研究,当然也包括摩擦学领域。然而由于碳纳米材料的疏水性,限制了其在水基润滑领域的应用。氧化石墨烯(GO)是 Hummers 法制备石墨烯的预产物,其表面富含羟基、羧基、环氧基等含氧基团,使其具有亲水性^[4-6],同时这些极性基团有助于在摩擦时形成边界润滑膜,达到抗磨减摩的作用。GO 作为水基润滑添加剂的摩擦磨损性能的研究,国内外鲜有报道。目前,乳化液作为润滑剂已广泛应用于机械加工、冷轧、石油钻井等行业,但乳液的摩擦磨损性能有待提高^[7]。聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)是极性高分子化合物,极性与 GO 相似,有利于 GO 在乳液中分

散的稳定性。因此,本研究采用乳液聚合法制备了 GO/PMMA 复合乳液,用摩擦磨损试验机考察了不同质量分数下乳液的摩擦磨损性能,并利用扫描电镜分析了磨痕表面的形貌。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型);超声波清洗器(KQ2200E 型);冷冻干燥机,北京博医康仪器有限公司;高速离心机,上海卢湘仪离心机仪器有限公司;红外光谱仪(FT-IR, Nexus 型);扫描电子显微镜(SEM, HITACHI-SU8020 型);摩擦磨损试验机(HT-1000 型);密度天平(JA2603B-M 型)。

天然石墨鳞片(化学纯)、硝酸钠(NaNO₃, 分析纯)、高锰酸钾(KMnO₄, 分析纯)、双氧水(H₂O₂, 分析纯)、十二烷基硫酸钠(SDS, 分析纯)、辛烷基苯酚聚氧乙烯醚-10(OP-10, 分析纯)、碳酸氢钠(NaHCO₃, 分析纯),国药集团化学试剂有限公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA, 分析纯),上海实验试剂有限公司;过硫酸钾(K₂S₂O₈, 分析纯),河南焦作市化工三厂;硫酸

作者简介:陈琛(1991-),男,硕士,主要从事水基润滑添加剂及其性能研究。

(H_2SO_4 , 分析纯), 信阳市化学试剂厂。

1.2 制备方法

1.2.1 GO 的制备

采用改进 Hummers 法制备 GO。称取 2.4g 天然石墨鳞片片和 3g NaNO_3 放入 1000mL 三口烧瓶中, 然后加入 140mL 浓硫酸, 保持冰水浴温度为 0°C , 反应 30min, 搅拌下缓慢加入 12g KMnO_4 , 持续反应 3h; 然后升温至 35°C 继续搅拌 30min, 缓慢滴加 600mL 去离子水; 添加结束后, 温度升至 98°C , 反应 15min, 将反应完的溶液在搅拌条件下缓慢倒入 800mL、 60°C 去离子水中, 滴加 10mL 双氧水; 真空抽滤, 用去离子水离心洗涤至 $\text{pH}=7$, 取上清液, 重复上述步骤 4~6 次, 至上清液无色, 将所得上清液经冷冻干燥, 研磨即得氧化石墨粉。使用时, 称取一定量的氧化石墨粉置于去离子水中, 超声分散 1~1.5h, 得到 GO 溶液^[8-9]。

1.2.2 GO/PMMA 复合乳液的制备

依次将 2g OP-10、1g SDS、0.65g NaHCO_3 和 100g 去离子水加入带有搅拌装置的三口烧瓶中, 待乳化剂溶解, 加入一定量的氧化石墨粉, 超声振荡 2h; 加入 100g MMA, 升温至 40°C , 搅拌 30min; 升温至 80°C , 滴加 20g 去离子水和 0.5g 过硫酸钾组成的引发剂溶液, 反应 90min, 保温 1h; 降至室温后过滤出料, 即得 GO/PMMA 复合乳液^[10-11]。

1.3 GO/PMMA 复合乳液的表征

采用 FT-IR 表征了氧化石墨粉; 采用 SEM 观察了 GO/PMMA 复合乳液的形貌。

1.4 摩擦磨损性能研究

采用高温摩擦磨损试验机考察了 GO/PMMA 复合乳液的摩擦磨损性能。将制备的 PMMA 乳液和 GO/PMMA 复合乳液分别配制成质量分数为 0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1%、1.2% 和 1.4% 的乳液体系, 在摩擦磨损试验机上考察不同质量分数的乳液体系的摩擦磨损性能。实验所用上试样为直径 6mm 的 GCr15 钢球, 硬度 HRC61~63; 下试样为 20mm×5mm 的圆柱体 45# 钢, 硬度 HRC28~31。实验条件为频率 17.10Hz, 载荷为 2.15N, 摩擦半径为 3mm, 实验时间 30min, 摩擦系数由试验机传感器实时记录。采用电子密度天平确定试样密度, 并通过称量下试样实验前后的质量变化计算磨损量。

1.5 磨痕形貌分析

实验结束后, 将下试样浸泡于丙酮中超声清洗 10min, 用 SEM 观察了下试样磨痕表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 GO 和 GO/PMMA 复合乳液的表征

图 1 为 GO 的 FT-IR 谱图, 其中 $3000\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 内出现

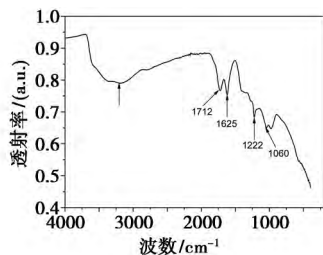


图 1 GO 的 FT-IR 谱图

了一个较强的吸收宽峰, 这是由于—OH 伸缩振动的结果; 在 1712 、 1222 及 1060cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于—COOH、—C—O—C—及—C—OH 等基团的特征峰。上述结果表明, 石墨在氧化过程中引入了丰富的亲水含氧基团, 这些亲水基团大大增加了 GO 分散于水中的稳定性。

利用 SEM 观察了 GO/PMMA 复合乳液的形貌, 如图 2 所示。可以看出, 乳液中存在 GO 片层, 且 PMMA 微球在乳液中分散均匀, 平均粒径约为 180nm, 其中部分聚合物微球与 GO 片层的边缘连接, 部分微球附着在片层表面, 还有少量微球孤立存在。从复合乳液的主体结构来看, 大部分 PMMA 微球的分布受到了 GO 片层的影响。这是由于 PMMA 高分子链上的酯基与 GO 片层表面的羟基、羧基存在氢键, 在氢键作用下, 形成了这种微球与片层相互吸附的微观结构。同时, 氢键的作用有利于复合乳液的分散稳定性。

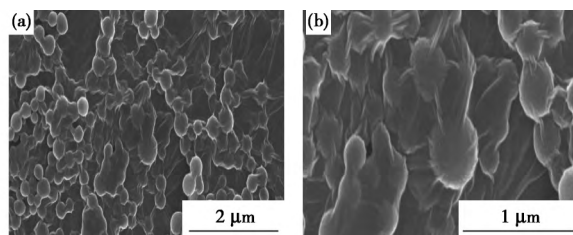


图 2 不同分辨率下 GO/PMMA 复合乳液的 SEM 图

2.2 摩擦磨损性能评价

图 3 给出了 PMMA 乳液和 GO/PMMA 复合乳液的质量分数与摩擦系数之间的关系曲线。可以看出, 质量分数小于 1% 时, 两者的摩擦系数均随着质量分数的增加而显著减小, 质量分数为 1% 时摩擦系数均趋于最小值, 分别为 0.124 和 0.072, 比纯水下的摩擦系数减小了 75.1% 和 85.5%; 质量分数大于 1% 时, 摩擦系数均趋于稳定。此外, 不同质量分数的 GO/PMMA 复合乳液的平均摩擦系数均低于相同条件下 PMMA 乳液的平均摩擦系数, 质量分数为 1% 时, 前者比后者的摩擦系数减小了 41.9%, 这说明两者虽均能改善纯水的减摩性能, 但添加 GO 的复合乳液的改善效果更佳。

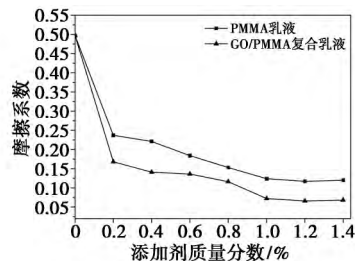


图 3 摩擦系数随添加剂含量变化的关系曲线

图 4 给出了 PMMA 乳液和 GO/PMMA 复合乳液的质量分数与磨损率之间的关系曲线。可以看出, 纯水润滑下的磨损率最大, 约为 $4.995 \times 10^{-4} \text{mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$, 随着添加剂质量分数的增加, 两者的磨损率均有所减小, 说明两者均能在不同程度上提高纯水的抗磨性能; 其中 PMMA 乳液的质量分数在 1.2% 时磨损率达到最小值, 为 $2.569 \times 10^{-4} \text{mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$, 而 GO/PMMA 复合乳液的质量分数在 1% 时磨损率最小, 为 $1.855 \times 10^{-4} \text{mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$, 两者的磨损率分别比纯水下减小了 48.5% 和 62.3%。同时, 相同质量分数时 GO/PMMA 复

合乳液的磨损率比 PMMA 乳液低,质量分数在 1% 时,前者比后者减小了 31.6%,说明 GO 的加入改善了乳液的抗磨性能。

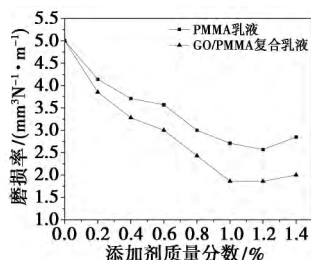


图 4 磨损率随添加剂含量变化的关系曲线

2.3 磨痕形貌分析

图 5 给出了纯水和 GO/PMMA 复合乳液润滑下 45 号钢表面磨痕的 SEM 图片。可以看出,纯水润滑条件下,磨痕清晰可见,且磨损表面存在严重的腐蚀痕迹和表面层剥落的现象,其磨损机制应为腐蚀磨损和黏着磨损[图 5(a-b)]。质量分数为 1% 的复合乳液润滑条件下,磨损表面基本平整,存在少量平行于摩擦方向的犁沟和表面层脱落现象[图 5(c)],并有轻微的腐蚀痕迹[图 5(d)],其磨损机制应以磨粒磨损为主,伴有极其轻微的腐蚀磨损^[12-13]。以上分析说明 GO/PMMA 复合乳液具有良好的减摩抗磨性能,与相应的摩擦磨损实验结果一致。

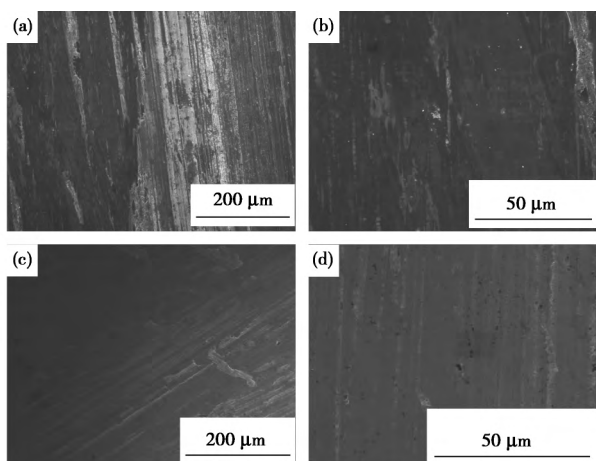


图 5 45 号钢的磨痕形貌 SEM 图

[(a) 纯水润滑下磨痕形貌图; (b) 图(a)的高倍率图; (c) 质量分数为 1% 的复合乳液润滑下磨痕形貌图; (d) 图(c)高倍率图]

2.4 摩擦磨损机理分析

根据上述实验结果与分析可知,GO/PMMA 复合乳液中,有以在氢键作用下形成的片层表面与微球吸附的微观结构,还有少量 GO 和 PMMA 微球孤立存在。因此推测复合乳液作为水基润滑添加剂的摩擦磨损机理如下:一方面孤立的 GO 或微球能够沉积或吸附在摩擦副表面,形成吸附润滑膜,同时,黏附的 GO 或微球还可以填充磨损表面的损伤,在反复摩擦下与下试样发生摩擦化学反应,生成耐磨的摩擦反应化学膜^[14],减少了摩擦副表面磨损;另一方面,聚合物微球的“滚珠”效应^[15],使 GO 片层间的滑动摩擦变为滚动摩擦,减小了摩擦系数;而 GO 片层与聚合物微球相互吸附的微观结构有利于在摩擦副表面可形成片层与微球相间的多层边界润滑膜,能够有效隔离摩擦副间的直接接触,减小表面磨损。

3 结论

(1) 采用改性 Hummers 法制备了 GO,表面含有丰富的含氧基团;用乳液聚合法制备了 GO/PMMA 复合乳液,在氢键作用下形成了 GO 片层与聚合物微球相互吸附的微观结构。

(2) GO/PMMA 复合乳液作为水基润滑添加剂明显改善了纯水的减摩抗磨性能,复合乳液质量分数为 1% 时,平均摩擦系数最小,为 0.072,比纯水下降了 85.5%;磨损率最小,为 $1.855 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$,比纯水下降了 62.3%。

(3) GO/PMMA 复合乳液的磨损机制以磨粒磨损为主,伴有轻微的腐蚀磨损;笔者推测,因 GO 和聚合物微球在摩擦副表面形成了边界润滑膜,且 GO 层间具有自润滑作用,微球具有“滚珠”效应,故复合乳液表现出优异的减摩抗磨效果。

参考文献

- [1] Tomala A, Karpinska A, Werner W S M, et al. Tribological properties of additives for water-based lubricants[J]. Wear, 2010, 269(11-12): 804-810.
- [2] Carrola B, Gogotsia Y, Kovalchenko A, et al. Effect of humidity on the tribological properties of carbide-derived carbon(CDC) films on silicon carbide[J]. Tribology Letters, 2003, 15(1): 51-55.
- [3] Wang L Y, Tu J P, Chen W X, et al. Friction and behavior of electroless Ni-based CNT composite coating[J]. Wear, 2003, 254(12): 1289-1293.
- [4] 张伟娜, 何伟, 张新荔. 石墨烯的制备方法及其应用特性[J]. 化工新材料, 2010, 38(S1): 15-18.
- [5] Hiroshi Kinoshita, Yuta Nishina, Aidil Azli Alias, et al. Tribological properties of monolayer graphene oxide sheets as water-based lubricant additives[J]. 2014, 66(1): 720-723.
- [6] Dikin D A, Stankovich S, Zimney E J, et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper[J]. Nature, 2007, 448(7152): 457-460.
- [7] 官文超, 刘益锋, 黄明星. 纳米石墨/聚丙烯酸乙酯复合乳液的合成及其润滑性能研究[J]. 润滑与密封, 2005(3): 9-10.
- [8] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. Acs Nano, 2010, 4(8): 4806-4814.
- [9] 邹正光, 俞惠江, 龙飞, 等. 超声辅助 Hummers 法制备氧化石墨烯[J]. 无机化学学报, 2011, 27(9): 1753-1757.
- [10] 黎文部, 王洛礼, 于洁. 丙烯酸酯共聚物乳液聚合的影响因素[J]. 胶体与聚合物, 2005, 23(4): 35-36.
- [11] 欧玉春, 杨锋. 在位分散聚合聚甲基丙烯酸甲酯/二氧化硅纳米复合材料研究[J]. 高分子学报, 1997(2): 199-205.
- [12] 乔玉林, 赵海朝, 臧艳, 等. 多层石墨烯水分散体系的摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2014, 34(5): 523-530.
- [13] 周广宏, 戴起勋. 13Cr-24Mn-0.44 奥氏体不锈钢在体液中腐蚀磨损特性研究[J]. 润滑与密封, 2006(1): 100-101.
- [14] 湛永钟, 张国定. SiC_p/Cu 复合材料摩擦磨损行为研究[J]. 摩擦学学报, 2003, 23(6): 495-499.
- [15] 温铸诗. 纳米摩擦学研究进展[J]. 机械工程学报, 2007, 43(10): 1-8.

收稿日期: 2015-07-18

修稿日期: 2015-09-07