doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2010.03.003

碳纳米管--TiO2 杂化材料对聚糠醇涂层摩擦学性能的影响*

门学虎¹,张招柱¹,杨 进^{1,2},王 坤¹,姜 葳¹

(1. 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, 兰州 73000; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要:通过溶胶-凝胶法和高温氧化分别制备出了 TiO₂杂化碳纳米管和金红石型纳米 TiO₂,并考察了这些纳米填料 对涂层摩擦磨损性能的影响。其中,高温处理的 TiO₂杂化纳米管和金红石型纳米 TiO₂对涂层的摩擦学性能有一定的 增强效果,尤其是在高速摩擦条件下效果更为明显。

关键词:碳纳米管;TiO2;杂化;涂层;摩擦学性能

中图分类号: TG115.5; TB383 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2010)03-0014-07

The Effect of Carbon Nanotubes–TiO₂ Hybrid on Tribological Behaviors of Poly (Furfuryl Alcohol) Composite Coatings

MEN Xue-hu¹, ZHANG Zhao-zhu¹, YANG Jin^{1,2}, WANG Kun¹, JIANG Wei¹

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract: Carbon nanotubes– TiO_2 hybrid and rutile–nano TiO_2 were prepared via sol–gel process and high temperature oxidation, respectively. The effect of the prepared nano–fillers on tribological behaviors of poly (furfuryl alcohol) composite coatings was investigated. As a result, the hyrid with high temperature treatment and rutile-nano TiO_2 showed obvious enhancement of tribological behaviors, especially at high sliding speed.

Key words: carbon nanotube; TiO₂; hybrid; coating; tribological behaviors

0 引 言

二氧化钛(TiO₂)是最重要的过渡金属氧化物之 一。由于具有重要的化学和物理性能^[1],TiO₂的应 用领域比较广泛,例如气敏材料、光催化剂、太阳 能电池等等^[2-4]。近些年来,由于对杂化材料特殊性 能的不断深入探索,国内外对有机/TiO₂和无机/杂 化材料的制备方法和性能研究日渐兴起,碳纳米管 /TiO₂杂化材料就是其中一个热点^[5,6]。目前制备碳 纳米管/TiO₂杂化材料的主要难点有两个,一个是如 何提高碳纳米管与TiO₂的界面作用力,另一个在结 晶和相转变的过程中如何控制TiO₂颗粒的尺寸和 形貌^[7,8]。因此很多研究人员在制备方法的研究上投 入了大量工作^[9],从而针对性的扩展碳纳米管/TiO₂ 杂化材料的研究领域。 在近年来的研究工作中,微纳米TiO₂颗粒和 TiO₂纳米管被用来增强聚合物复合材料的性能,其 中在摩擦性能的增强方面有较为明显的作用^[10-14]。 碳纳米管一直被认为是具有很大潜力的增强材料, 因此,若尝试性地将纳米管/TiO₂杂化材料作为增强 体用于制备聚合物复合材料,结合两种材料的优异 性能,有可能会得到较好的效果,而且这种尝试对 于碳纳米管杂化材料的进一步探索也是很有必要 的。文中,根据Eder等人^[23]的报道制备出碳纳米管 /TiO₂杂化材料,并考察其对聚糠醇涂层摩擦学性能 的影响。

- 1 试验部分
- 1.1 试验材料

由化学气相沉积(CVD)制备的多壁碳纳米管 (MWNTs)购自中科院成都有机化学研究所,外径为 30~50 nm,长度约为50 µm;聚四氟蜡(PFW)为 Micro Powders公司生产的Polyfluo-150号产品,熔

收稿日期: 2010-04-23; 修回日期: 2010-04-27 基金项目: *国家自然科学基金 (50773089) 作者简介: 门学虎(1979-),男(汉),河南镇平人,博士,助理研 究员。

点108 ℃、密度1.15 g/cm³; 糠醇 (FA),上海金山 亭新化工试剂厂生产,减压蒸馏提纯后使用; 溶剂 为丙酮和乙酸乙酯等体积混合组成的混合溶剂; 钛 酸四丁酯,苯甲醇、氨水、无水乙醇均为分析纯, 购自天津化学试剂有限公司,未经纯化直接使用。

1.2 碳纳米管-TiO2杂化材料的制备

将1.9 mL钛酸四丁酯溶于10 mL无水乙醇中, 备用。称取0.1 g MWNTs置入40 mL无水乙醇中, 超声分散30 min; 然后在0 ℃下搅拌, 在搅拌过程 中将1.9 mL苯甲醇和0.8 mL去离子水滴加到分散体 系中,继续搅拌20 min;将预先制备好的钛酸四丁 酯/无水乙醇混合溶液滴入分散体系中,继续搅拌 1h。然后将反应体系在常温下继续搅拌12h,对分 散液进行离心(3000 r/min),用无水乙醇反复洗涤, 在进行抽滤,洗涤数次至滤液为无色澄清。然后将 产物分散于无水乙醇中,进行超声分散、搅拌、离 心和抽滤洗涤以除去未沉积在碳纳米管表面的钛 溶胶。将产物在真空中常温干燥,得到碳纳米管 -TiO2杂化材料 (MWNT-TiO2) 0.43 g。再将0.3 g MWNT- TiO₂在氩气下1000 ℃高温处理1 h,得到 0.24 g晶化的MWNT-h-TiO₂, 再将0.1 g MWNT-h-TiO₂在空气下1000 ℃氧化处理,除去碳纳米管,得 到TiO₂纳米材料0.68 g。

1.3 PFA/MWNTs 涂层的制备

在FA中加入一定比例的硝酸引发聚合,剧烈搅 拌12h后,FA完全聚合,得到聚糠醇 (PFA)。在涂 层制备过程中,将润滑相PFW与MWNT-TiO2等纳 米材料分散在混合溶剂中剧烈搅拌,然后将预先溶 于混合溶剂的PFA溶液滴加进去,在超声波仪中超 声处理20 min, 然后磁力搅拌1 h得到均匀分散的浆 料。采用喷涂的方法将上述浆料喷涂到尺寸为12.7 mm×12.7 mm×19 mm的45钢试块表面,待溶剂挥 发尽时,将涂层进行固化,固化条件为70 ℃ 12 h, 120 ℃ 1 h, 170 ℃ 1 h, 所得PFA复合涂层中, 一维 纳米材料的含量均为1%, PFW含量为30%, 由于 氟聚合物在糠醇树脂中不能形成稳定的悬浊液,为 提高涂层的均匀性,在喷涂过程中要不断的搅拌, 并保持既定喷涂距离和角度,每次喷涂保持同样的 喷涂时间间隔。工艺流程如图1所示。所得样品中, 聚糠醇/纯碳纳米管复合涂层、聚糠醇/MWNT-TiO2 复合涂层、聚糠醇/MWNT-h-TiO2复合涂层和聚糠

醇/TiO₂纳米材料可分别简写为PFA/MWNTs、 PFA/MWNT-TiO₂、PFA/MWNT-h-TiO₂和PFA/TiO₂, 未添加纳米材料的聚糠醇涂层可标示为Pure PFA。

[底材 → 700#金相砂纸打磨 → 用丙酮在超声波仪中清洗 →	晾干
碳纳米管→单体中分散并引发聚合→在混合溶剂中分散均匀	*
在预设条件下固化 → 喷涂,载气: 氮气, 0.15-0.2	MPa

图1 涂层制备工艺流程图

Fig. 1 The technical process of the preparation of the coating

1.4 聚糠醇/纳米材料复合涂层的摩擦学性能测试

摩擦学性能评价在 MHK-500 型摩擦磨损试验 机上进行,摩擦偶件为 ϕ 40 mm× ϕ 16mm×10 mm 的 AISI-C-52100 钢环。试样接触形式为线接触, 试样和偶件环在试验前均用 900[#]水砂纸打磨至表 面粗糙度 R_a =0.30~0.62 µm。试验条件为: 25 ℃左 右,相对湿度 RH: 50 % ± 10 %,大气干摩擦,载 荷为 320~620 N,滑动速度为 1.28~3.08 m/s,摩擦 时间为 60 min;每次摩擦磨损试验之前,试样和偶 件均经丙酮超声清洗并晾干。每组数据均为 3 次平 行试验测定结果的平均值。

1.5 碳纳米管表面改性和 PFA 复合涂层的表征

用日本理学 D/Max-2400 型 X 射线衍射仪(Cu 靶,40 Kv,60 mA)对 1000 ℃下晶化的 MWNT-TiO₂ 结构进行表征;用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜 (SEM)和 JEOL JSM-6701F 型场发射扫描电子显 微镜(FESEM)对碳纳米管杂化材料在基体中的分 散状态以及涂层的磨损表面形貌进行表征。

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管表面杂化前后的表面形貌及其 XRD 分析

图2是碳纳米管表面杂化改性的形貌FRESEM 照片。与纯碳纳米管相比(图 2(a)),杂化后的 MWNT-TiO₂表面明显包裹了一层 TiO₂,其直径也 变为 90~100 nm,厚度相对比较均匀(图 2(b)),同 时,仔细看会发现这一层 TiO₂其实是有大量的 TiO₂ 纳米颗粒紧密堆积构成的。然而,从MWNT-h-TiO₂ 的形貌照片来看(图 2(c)),经过 1000 °C高温处理后, 一些碳纳米管表面的 TiO₂壳层发生龟裂,碳纳米管 裸露出来,还有一些纳米颗粒分散在表面,应该是



图 2 碳纳米管表面杂化改性前后的 FESEM 照片

Fig. 2 FESEM images of MWNTs before and after modification (a) pristine MWNTs (b) MWNT-TiO₂ (c) MWMT-h-TiO₂ and (d) TiO₂

龟裂后的 TiO₂壳层碎裂变成的。可以推论,在高温 处理过程中,由于 TiO₂在进一步的缩合(表面羟基 缩合)和晶化过程中,部分 TiO₂颗粒之间的作用力 减弱,体积相对收缩,使得 TiO₂壳层不能连续,因 此出现龟裂现象。当被包裹的碳纳米管去除之后, TiO₂纳米材料的形貌与之前大不一样(图 2(d)),除 了少数类似纳米管的形貌外,其余都是颗粒状或片 状,其原因应该是,作为模版的碳纳米管一消失, 包裹的 TiO₂壳层没有了支撑框架,使得其一维管状 结构变的杂乱无章,可以说由一维纳米材料变成了 零维与一维的混合体。

图3所示为高温晶化后的MWNT-h-TiO2氧化 前后的XRD谱图。从图3(a)可以看出,当MWNT-TiO2高温晶化处理后,2*θ*在27.5°处出现了一个较强 的衍射峰,那是TiO2金红石相的特征峰,表明高温 处理后碳纳米管表面的TiO2由常温状态下无定形 相转变为金红石相,处在26.4°的衍射峰是碳纳米 管的特征峰^[23],说明此时的一维材料为碳纳米管与 金红石相二氧化钛的混合物。当MWNT-h-TiO2在 空气中高温氧化处理后,26.4°处的碳纳米管衍射 峰完全消失(图3(b)),说明碳纳米管被完全氧 化去除了,所得材料成分主要是金红石相二氧化 钛,另外在图中还可以发现,25.4 °处出现微弱的 衍射峰,根据推测,可能是由于高温处理时间不够, 还有极少部分的二氧化钛的结构为锐钛矿^[8]。

2.2 碳纳米管/TiO₂ 杂化改性前后在聚合物中的分散状态

图 4 所示为几种 PFA 复合材料的断面形貌 FESEM 照片。从图 4(a)可以看出,在 PFA/ MWNTs 的断面上分布了一些碳纳米管,分散较为均匀,可 能是在制备过程中,分散时间较长所致;然而从几 处明显的空洞可以看出(箭头标示),当复合材料断 裂开时,部分碳纳米管从聚合物基体中被拔出。从 图 4(a)和(c)可以发现,其表面都有裸露的一维纳米 杂化材料,而且在 PFA/MWNT-h-TiO₂的断面上还 发现了一根较粗的一维杂化材料,可能是几根 MWNT-h-TiO₂团聚在一起的纳米束,说明虽然碳 纳米管表面都包裹了一层无定形或晶化 TiO₂,然而 并没有增强其在聚合物基体中的分散状态和界面 作用力。从图 4(d)可以发现,PFA/TiO₂表面没有发 现任何一维纳米材料,而只有部分露在嵌在断面上 的微颗粒,根据推测可以说明,由于碳纳米管的去



图 3 高温晶化碳纳米管/TiO₂杂化材料氧化前后的 XRD 谱图 Fig.3 XRD spectra of (a) MWNT-h-TiO₂ and (b) TiO₂



图 4 几种 PFA/杂化材料的断面 FESEM 照片

Fig.4 The FESEM images of the fracture surfaces of (a) PFA/MWNTs and (b) PFA/MWNT-TiO₂ (c) PFA/ MWNT-h-TiO₂ and (d) PFA/TiO₂

除,其表面的一维状态大部分变为片状或颗粒状, 再加上制备涂层的搅拌过程中的超声分散,可能会 使大部分 TiO₂变为纳米颗粒分散到基体中。

2.3 PFA涂层的摩擦磨损性能

图5为载荷对PFA/纳米复合涂层摩擦磨损性能 的影响关系。可以看出,随着载荷的增加,涂层的 摩擦因数和抗磨寿命都逐渐降低。说明在干摩擦条 件下,随着载荷的增加涂层的塑性变形增大,同时 高的载荷导致摩擦表面温度升高,而复合涂层的导 热性能差而引起摩擦表层软化,致使剪切力下降, 减小相应的摩擦因数。对于大多数聚合物涂层,高 载荷下产生过高的摩擦热促使聚合物大分子链热 运动,破坏大分子链间弱的次价力,促使大分子链 滑移,最终造成主价链破坏和聚合物磨损,致使涂 层的抗磨性能下降。聚糠醇分子的主体是五元环, 其在固化过程中经过开环、重排进行交联形成体型



图 5 不同载荷对 PFA/纳米复合涂层摩擦磨损性能的影响 Fig.5 Effect of applied load on the (a) friction coefficient and (b) wear life of the PFA composite coatings at 1.28 m/s

结构,在高载荷摩擦下,由于过高的摩擦热使其进 一步交联,加大聚合度,使摩擦表面在一定程度上 脆化,更易被外加应力剥离,引起较大的磨损量。 另外,明显可以看出PFA/MWNT-h-TiO₂和 PFA/TiO₂具有较低的摩擦因数,但添加了纳米材料 的涂层在620 N载荷下的磨损寿命均低于Pure PFA 涂层。其原因可能为,由于填充材料与聚糠醇之间 的界面作用力较弱,而且分散不够均匀,当高载荷 产生的摩擦热使聚合物表面进一步交联时,嵌在其 中的纳米材料将容易脱落,而且分布不均匀又使得 表面受到的外力局部变大,导致摩擦表面更易被剥 离,降低了磨损寿命。由于PFA/MWNT-TiO₂的磨 损量过大,其主要原因是未高温晶化的MWNT-TiO₂抗磨性能较差。

图6是速度对PFA/纳米复合涂层的摩擦因数和 磨损寿命的影响关系。可以看出,随速度的增大, PFA/MWNT-h-TiO₂和PFA/TiO₂的摩擦因数明显减 小,且均高于Pure PFA和PFA/MWNTs,这是由于 在高速摩擦下,大量的摩擦热会产生高温,从而使 聚合物会产生一定的软化,降低所受到的剪切力。 另外在高速下,填充纳米材料会被进一步磨碎,在 摩擦界面之间起到"滚珠"作用,进一步降低摩擦 因数。而且,这些被磨碎的纳米填充物会在摩擦表 面起到隔离作用,降低了磨损,提高涂层的磨损寿 命。可以明显的发现,PFA/TiO₂在高速下具有最高 的磨损寿命,说明晶化后的金红石相纳米TiO₂具有 较好的抗磨性能。

2.4 PFA复合涂层磨损面的形貌分析 图7所示为高速下几种PFA/纳米材料复合涂层



图 6 不同速度对 PFA/纳米复合涂层摩擦磨损性能的影响 Fig.6 Effect of sliding speed on the (a) friction coefficient and (b) wear life of the PFA composite coatings under 320N

的磨损表面形貌照片。图 7(a)是 PFA/MWNTs 的磨 损表面,可以看出,明显的的犁沟出现在表面,图 7(a1)是该表面的高倍电镜照片,发现涂层表面的结 构受到一定破坏,还可以看到表面覆盖了一些片状 磨屑,表明此涂层的磨损机理为轻微的磨粒和粘着 磨损。对比之下,PFA/MWNT-h-TiO₂涂层的磨损 面就比较光滑(图 7(c)),从其放大图片可以看出(图





7(c1)),涂层的结构几乎没有受到大的破坏,而且 表面上还分布了一些纳米级微粒,在照片中呈白点 状,那是露在摩擦表面的 MWNT-h-TiO₂纳米管在 摩擦过程中破损或压碎后嵌入摩擦面内所形成的。 PFA/TiO₂ 的磨损表面与 PFA/MWNT-h-TiO₂ 涂层 极像,表面很光滑(图 7(c)),从其放大图片可以看 出,表面分散着一些纳米颗粒,很可能就是晶化后 金红石 TiO₂在外加应力下破碎,分散在摩擦表面, 起到抗磨作用。可以推测,向涂层中加入一维 MWNT-h-TiO₂和纳米 TiO₂后,在高速摩擦下,进 一步降低涂层的摩擦因数和提高涂层的抗磨寿命, 这可能是由于将这两种纳米材料添加到体系中后, 填充材料在材料中起到有效的承载作用,钢环摩擦 副与涂层的摩擦必须要以不断地消耗转移膜为代 价,因此表面的纳米颗粒不断地被磨掉,而晶化后 的 MWNT-h-TiO₂和纳米 TiO₂提高了其抗磨性, 这就使复合涂层的摩擦磨损性能得到改善。

然而,这里还存在一个问题,从聚合物断面上 可以看出,碳纳米管、一维 MWNT-h-TiO₂和纳米 TiO₂在聚合物基体中都没有很好的分散性,而且三 种材料与基体之间也没有任何较强的界面作用力, 但晶化后的 MWNT-h-TiO₂和纳米 TiO₂的抗磨减 摩作用却优于碳纳米管,而纳米 TiO₂的增强作用更 为明显。可以推测,高温晶化使得金红石型 TiO₂ 的硬度高于碳纳米管和无定形 TiO₂, 而硬度在较大 程度上影响了抗磨强度, 在 3 种材料中, 金红石 TiO₂ 的含量高低顺序为:纳米 TiO₂>MWNT-h-TiO₂>碳纳米管,从而其抗磨性能与此顺序相同。 由此可以预测,金红石型的 TiO₂纳米管的抗磨性能 将优于多壁碳纳米管。目前,对于碳纳米管/无机杂 化材料对聚合物摩擦学性能影响的研究还处于初 级阶段,碳纳米管表面杂化材料的厚度、均匀度、 晶化处理条件等都将是影响较大的因素,有待于更 深一步的进行试验和考察。

3 结 论

(1)通过溶胶-凝胶法将 TiO₂包覆在碳纳米管 表面,通过高温处理和高温氧化分别制备出了表面 晶化的 TiO₂杂化纳米管和金红石型纳米 TiO₂。制 备了 TiO₂杂化纳米管和纳米 TiO₂增强的 PFA 纳米 复合涂层。

(2)考察了这些纳米填料对涂层摩擦磨损性 能的影响;其中,经过高温晶化处理的 TiO₂杂化纳 米管和金红石型纳米 TiO₂ 对涂层的摩擦学性能有 一定的增强效果,尤其是在高速摩擦条件下,其效 果更为明显。而且,含有金红石型 TiO₂的纳米材料 在摩擦学性能增强程度上均高于碳纳米管,其主要 原因可能是高温晶化处理后的金红石型纳米 TiO₂ 具有较高的硬度和抗磨性,在一定程度上增强了涂 层的抗磨性能。另外,我们对相应的摩擦机理也做 了初步探讨。

参考文献:

- Linsebigler L, Guanquan L, Yates J T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results [J]. Chem. Rev., 1995(95): 735-758.
- [2] Wu N, Wang S, Rusakova I A. Inhibition of crystallite growth in the sol-gel synthesis of nanocrystalline metal oxides [J]. Science, 1999(285):1375-1377.
- [3] Naoi K, Ohko Z, Tatsuma T. TiO₂ films loaded with silver nanoparticles: control of multicolor photochromic behavior [J]. J. Am. Chem. Soc., 2003(125):3664-3668.
- [4] Carp, Huisman C L, Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Prog [J]. Solid State Chem., 2004(32):33-177.
- [5] Sainsbury T, Fitzmaurice D. Templated assembly of

semiconductor and insulator nanoparticles at the surface of covalently modified multiwalled carbon nanotubes [J]. Chem. Mater., 2004(16):3780-3790.

- [6] Gomathi, Vivekchand S R C, Govindaraj A, et al. Chemically bonded ceramic oxide coatings on carbon nanotubes and inorganic nanowires [J]. Adv. Mater., 2005(17):2757-2761.
- [7] Eder D, Windle A H. Carbon–inorganic hybrid materials: the carbon–nanotube/TiO₂ interface [J]. Adv. Mater., 2008(20):1787-1793.
- [8] Eder D, Windle A H. Morphology control of CNT-TiO₂ hybrid materials and rutile nanotubes [J]. J. Mater. Chem., 2008(18):2036-2043.
- [9] Huang Q, Gao L, Immobilization of rutile TiO₂ on multi-walled carbon nanotubes [J]. J. Mater. Chem., 2003(13): 1517-1519.
- [10] Ye W, Cheng T, Ye Q, et al. Preparation and tribological properties of tetrafluorobenzoic acid– modified TiO₂ nanoparticles as lubricant additives [J]. Materials Science and Engineering A, 2003 (82): 82-85.
- [11] Zhu J, Shi Y, Feng X, et al. Prediction on tribological properties of carbon fiber and TiO₂ synergistic reinforced polytetrafluoroethylene composites with artificial neural networks [J]. Materials & Design, 2009(30):1042-1049.
- [12] Chang L, Zhang Z, Breidt C, et al. Tribological properties of epoxy nanocomposites: I. Enhancement of the wear resistance by nano-TiO₂ particles [J]. Wear, 2005 (258): 141-148.
- [13] Song H J, Zhang Z Z, Men X H. Study on the tribological behaviors of the phenolic composite coating filled with modified nano-TiO₂ [J]. Tribology International, 2008(41):396-403.
- [14] Song H J, Zhang Z Z, Men X H. Tribological behavior of polyurethane-based composite coating reinforced with TiO₂ nanotubes [J]. European Polymer Journal, 2008(44): 1012-1022.

730000

作者地址: 兰州市天水中路 18 号 中国科学院兰州化学物理研究所 Tel: (0931) 4968 181 E-mail: menxuehu@hotmail.com