

纳米羟基硅酸镁的原位表面修饰和二次表面修饰*

高 飞¹, 许 一¹, 徐滨士¹, 张保森^{1,2}

(1. 装甲兵工程学院 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072; 2. 上海交通大学 激光制造与材料表面改性重点实验室, 上海 200240)

摘 要: 对纳米羟基硅酸镁粉体分别采用原位表面修饰和二次表面修饰进行表面化学修饰, 在其表面引入众多有机短链和有机长链, 使纳米羟基硅酸镁粉体在有机介质中有较好的相容性和分散稳定性。利用透射电子显微镜和傅立叶红外光谱仪分别表征了表面修饰改性前后纳米粉体的表面形貌和红外吸收光谱。结果表明: 修饰剂与粉体表面发生化学吸附。未经表面修饰处理的纳米粉体呈纳米颗粒和纳米管/棒的团聚体; 经过原位表面修饰处理的纳米粉体的分散性得到很大改善, 呈局部分散的表面形貌; 经过原位表面修饰和二次表面修饰, 纳米羟基硅酸镁粉体在有机溶剂中得到有效分散。

关键词: 纳米尺度; 羟基硅酸镁; 原位; 二次; 表面修饰

中图分类号: TH17

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2010)02-0082-04

In-situ and Secondary Surface Chemical Modification of Nano-scale Hydroxyl Magnesium Silicate

GAO Fei¹, XU Yi¹, XU Bin-shi¹, ZHANG Bao-sen^{1,2}

(1. National Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072; 2. Shanghai Key Laboratory of Materials Laser Processing and Modification, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240)

Abstract: Surface of nano-scale hydroxyl magnesium silicate was modified chemically by using different methods and surface modifiers. The morphology of nano powder was studied by using transmission electron microscopy (TEM). The groups in molecular of nano powder is studied by using Fourier transferred infrared spectrometer (FTIR). The results show that the chemical adsorption of surface modifiers came into being on the surface of nano powder. The morphology of nano-scale hydroxyl magnesium silicate was changed from agglomerate to dispersion after in-situ modification and secondary modification. Once react with hydroxyl groups on surface of nano powder, the short organic chains and long organic chains of surface modifiers would not only reduce surface energy of nano-powder, but also improve oil-soluble and stereo-hindrance of nano-powder.

Key words: nano-scale; hydroxyl magnesium silicate; in-situ; secondary; surfacial modification

0 引 言

现代装备日趋大型化、高速化、自动化、智能化。装备的磨损、腐蚀、疲劳等失效是制约装备效能和战斗力发挥的基础性因素^[1]。特别是装备关键运动部件如发动机、传动箱等因磨损严重而导致失效, 最终导致装备整体服役寿命大大缩短。

近年来, 俄罗斯研发的微纳米无机矿物复合微粉(主要成分为羟基硅酸镁 $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$, 辅以其它辅料及添加剂)在实际应用中显示出较好的减摩抗磨性能及自修复功能^[2], 在摩擦过程中可补偿摩擦表面的磨损从而实现摩擦部件的少磨损甚至零磨损, 是比较典型的磨损自修复添加剂。此类矿物微粉自修复材料具有两大特点: 一是具有修复功能; 二是具有表面强化功能, 形成的自修复层具有较高显微硬度和超润滑性能^[3]。

蛇纹石微纳米粉的自修复性能在很大程度上取

收稿日期: 2009-12-15; 修回日期: 2010-03-05

基金项目: *国家自然科学基金重点项目(50735006); 青年科学基金项目(50904072, 50805146); 中国博士后科学基金(20090461452)

作者简介: 高飞(1979—), 男(汉), 山西五台县人, 讲师, 博士。

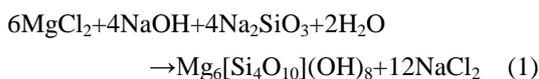
决于粉体的性质(组成、形貌和粒度)。通常认为: 用作润滑油添加剂的固体颗粒材料必须满足润滑油的有关标准, 其粒径必须小于 $0.5\ \mu\text{m}$ 、必须可以长期稳定分散于润滑油中。目前大部分关于羟基硅酸镁粉体的应用和基础研究都是以天然层状硅酸盐矿物进行超细粉碎和提纯得到的微米级粉体作为研究对象^[4-5]。通过机械破碎和粉磨工艺得到的粉体难以满足粒径小于 $0.5\ \mu\text{m}$ 的要求; 此外, 由于粉体具有高表面能, 易吸附团聚形成更大团聚体。粒度和体积较大的粉体单体难以进入摩擦界面起到减摩或自修复效果, 而且可能以磨粒的形式加剧摩擦副的磨损。上述原因直接影响蛇纹石矿物微纳米粉作为润滑油添加剂的使用性能。

文中目的在于制备纳米尺度的羟基硅酸镁, 采用两种表面修饰工艺对其进行表面化学修饰, 分别在粉体表面引入有机短链和有机长链, 改善粉体与油的相容性并增强纳米颗粒粉体间的空间位阻, 减少或阻止粉体相互吸附团聚, 得到分散性良好的纳米羟基硅酸镁粉体。

1 试验

1.1 制备方法

纳米羟基硅酸镁粉体的制备工艺为: 将适量 NaOH、 MgCl_2 、 Na_2SiO_3 按一定比例溶解于蒸馏水中, 置入高压反应釜中, 在一定反应条件下制备羟基硅酸镁粉体, 其反应方程式如式(1)所示。



反应结束后对反应釜中溶液进行过滤、洗涤、干燥和研磨, 得到白色粉体。

1.2 表面修饰方法

在制备过程中加入表面修饰剂对生成产物进行原位表面化学修饰, 在生成的纳米粉体表面引入有机短链; 此外, 采用了机械高速搅拌在一定温度条件下对所制备粉体进行二次表面修饰, 表面修饰剂为一定比例的有机长链非表面活性剂 Span60 和 Tween60, 在粉体表面引入有机长链。表面修饰的理论依据为羟基硅酸镁粉体表面的羟基-OH 与表面修饰剂三甲基氯硅烷的水解产物 $(\text{CH}_3)_3\text{Si-OH}$ 和 Span60 及 Tween60 分子中的羟基-OH 进行缩合反应, 脱去水分子, 从而在粉体表面引入有机链。

1.3 表征分析

采用 PHILIPS XPert Pro X 射线衍射仪表征不同反应条件下反应产物的物相组成, 以 $\text{Cu-K}\alpha$ 作为激发源。采用 JEOL J2010 型透射电子显微镜分别表征所制备和表面修饰的纳米粉体的表面形貌, 通过粉体的分散程度确定改性效果。取少量表面修饰改性后的纳米粉体, 在甲苯液体中对其进行回流抽提 8h, 过滤除去与粉体表面悬键未发生反应且物理吸附于粉体表面的有机修饰剂和其它有机物, 干燥后作为红外吸收光谱表征样品。采用 EQUINOX 55 型傅立叶红外吸收光谱仪表征了表面修饰改性后的纳米羟基硅酸镁粉体的红外吸收光谱。

2 结果与讨论

2.1 纳米羟基硅酸镁的相组成(XRD)

图 1 中 a 曲线示出了所制备纳米羟基硅酸镁粉体的 XRD 图谱, 结果证明生成产物为羟基硅酸镁纤蛇纹石, 分子式为 $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 。XRD 谱图基线不平说明生成产物中含有非晶成份; 从峰的尖锐程度也可说明生成产物的结晶度一般, 这也从另一角度说明生成产物中含有非晶成份。

与天然叶蛇纹石的 XRD 谱图相比(图 1 中 b 曲线), 纳米纤蛇纹石在晶面指数(110)和(029)方向具有强的衍射强度, 说明纳米纤蛇纹石在这两个晶面方向具有择优生长趋势。此外, 从 XRD 图谱平直的基线以及尖锐的谱峰来看, 天然蛇纹石具有很高的结晶度, 而所制备纳米纤蛇纹石的结晶度较低。

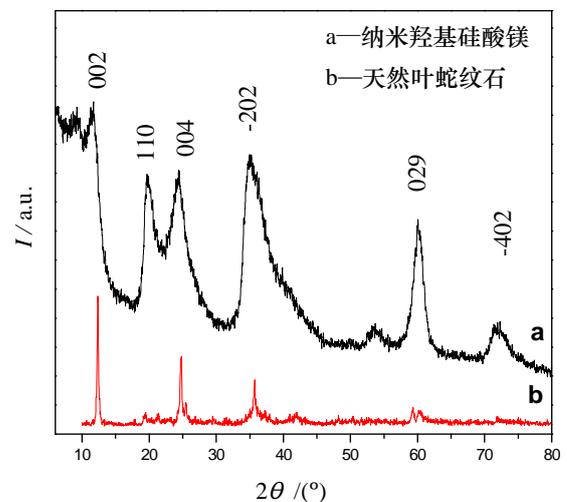


图 1 所制备粉体的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of re-prepared nano powder

2.2 纳米羟基硅酸镁的表面修饰

2.2.1 红外吸收光谱 (FTIR)

图 2 示出纳米羟基硅酸镁粉体在表面修饰前后的傅立叶红外吸收光谱。其中曲线 a 示出了表面修饰前纳米粉体的红外吸收光谱,其吸峰主要集中在: $3600\sim 3700\text{ cm}^{-1}$, $950\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 和 $250\sim 700\text{ cm}^{-1}$, 这与天然蛇纹石粉体的红外光谱数据是相同的。其中 3697 cm^{-1} 处的尖锐吸收峰归属于羟基-OH 伸缩振动; 3428 cm^{-1} 和 1632 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于氢键缔合的水分子 H-O-H 伸缩振动和弯曲振动; 1088 cm^{-1} 和 982 cm^{-1} 归属于 Si-O 四面体伸缩振动; 636 cm^{-1} 和 570 cm^{-1} 分别被认为是羟基-OH 转动晶格振动和 Mg-O 面外弯曲振动吸收峰。

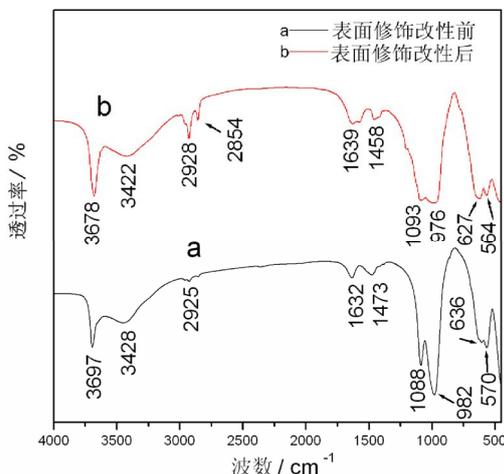


图 2 表面修饰改性前后纳米羟基硅酸镁粉体的红外吸收光谱

Fig.2 FTIR spectra of nano hydroxyl magnesium silicate powder before and after surfacical modification

图 2 中曲线 b 示出了纳米粉体经过原位表面修饰和二次表面修饰改性后的红外吸收光谱,与改性前的红外吸收光谱的区别在于:波数 2928 cm^{-1} 和 2854 cm^{-1} 处的吸收谱峰强度有明显增强,这两个吸收峰分别归属于 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动。通过红外吸收光谱可证明在纳米粉体表面确实存在有机物 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 官能团。由于在甲苯溶剂中回流抽提 8 h 后的纳米粉体表面不会存在物理吸附的有机物,这些通过红外吸收光谱检测到的有机物只能是通过化学反应吸附于粉体表面的有机修饰剂的官能团。通过红外吸收光谱的表征方法,证明表面修饰剂与粉体表面的羟基确实发生了化学反应并吸附于粉体表面。

2.2.2 表面形貌 (TEM)

2.2.2.1 未经过表面修饰

作为对比试样,在制备过程中未加入表面活性剂三甲基氯硅烷,所制备纳米羟基硅酸镁的 TEM 照片如图 3 所示。从图中可看出粉体呈纳米颗粒和纳米管/棒的团聚体,其原因在于纳米粉体表面具有高表面能以及粉体表面羟基可相互形成氢键,导致粉体单体之间互相吸附纠缠而团聚在一起。

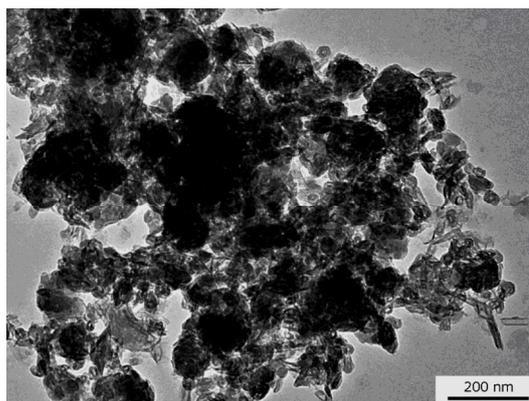


图 3 未表面修饰处理的纳米羟基硅酸镁 TEM 照片
Fig.3 TEM photo of nano hydroxyl magnesium silicate powder before being modified

2.2.2.2 原位表面修饰

图 4 示出了采用原位表面化学修饰工艺、在制备过程中加入表面活性剂(三甲基氯硅烷)条件下所制备纳米羟基硅酸镁的 TEM 照片。与未经过原位表面修饰的粉体(图 3)相比,经过原位表面修饰的纳米粉体的分散性得到很大改善,由大块的团聚体改变为局部分散的表面形貌。

在水热反应过程中,生成的纳米羟基硅酸镁经

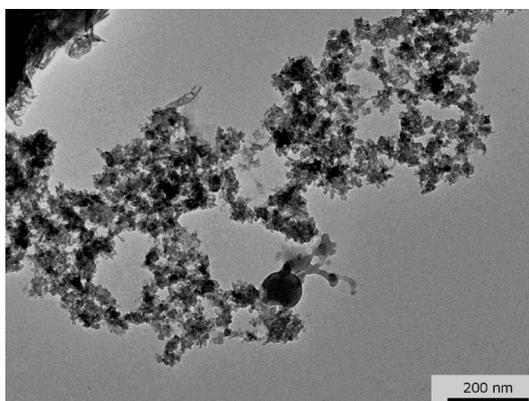
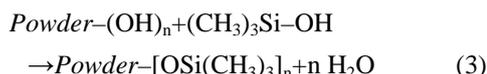


图 4 经原位表面修饰的纳米羟基硅酸镁 TEM 照片
Fig.4 TEM photo of nano hydroxyl magnesium silicate powder after in-situ modification

过原位表面修饰后, 纳米粉体表面的羟基与三甲基氯硅烷的水解产物进行缩合反应, 在粉体表面引入有机短链-O-Si(CH₃)₃ 并代替了粉体表面原有的羟基-OH, 使粉体表面由原先的亲水性转变为亲油性, 改变并增强了纳米粉体在油中的相容性。表面修饰的化学反应如式(2)和式(3)所示:



其中, Powder-(OH)_n 代表表面有未经过修饰的粉体单体 (表面具有多个羟基); (CH₃)₃Si-OH 为三甲基氯硅烷的水解产物, Powder-[OSi(CH₃)₃]_n 代表表面修饰改性后粉体表面引入多个有机短链。

在纳米粉体表面引入有机短链, 只能降低粉体表面的表面能以及改善粉体在油中的相容性, 却无法使粉体单体之间彼此分离。如果要得到分散良好的纳米粉体, 须在粉体表面引入可增加纳米粉体单体空间位阻的有机长链, 在本文中 Span60 和 Tween60 (Span60 和 Tween60 为多羟基硬脂酸酯) 被选为有机长链修饰剂。

2.2.2.3 原位表面修饰和二次表面修饰相结合

在原位表面修饰的基础上, 对纳米羟基硅酸镁粉体进行二次表面修饰, 表面修饰工艺为加热条件下对粉体和表面修饰剂进行高速机械搅拌。

图5示出了原位表面修饰和二次表面修饰后的纳米粉体的 TEM 照片, 从图中可看出通过对纳米粉体进行原位表面修饰和二次表面修饰, 在粉体表面引入有机短链和有机长链, 纳米粉体分散效果比较理想, 从中可清晰地观察到管壁中空的纳米管

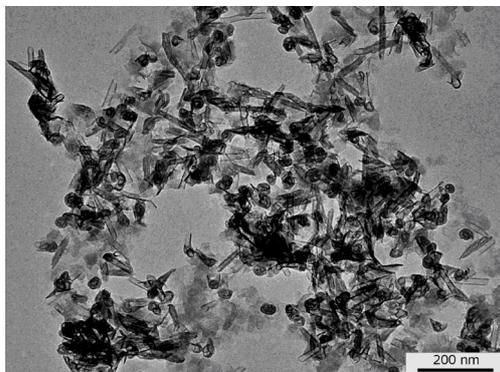
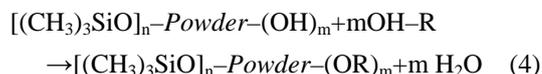


图5 原位表面修饰和二次表面修饰后的纳米羟基硅酸镁粉体 TEM 照片

Fig.5 TEM photo of nano hydroxyl magnesium silicate powder after in-situ modification and the second modification

(管径约 20 nm、长径比约 6~8)。纳米管由水热溶液中羟基硅酸镁结构单元经过均相成核和后续生长形成, 分析讨论可见相关文献^[6]。此外, 还存在相当数量粒径约 35 nm 的纳米颗粒。表面修饰机理如式(4)所示。



其中, [(CH₃)₃SiO]_n-Powder-(OH)_m 代表经过原位表面修饰后的纳米羟基硅酸镁粉体, 经过原位表面修饰后粉体表面仍有一部分羟基未参与反应; OH-R 代表带有多羟基的有机长链硬脂酸酯 (Span60 和 Tween60)。[(CH₃)₃SiO]_n-Powder-(OR)_m 代表经过原位表面修饰和二次表面修饰后表面接入一定数量有机长链-OR 和有机短链-OSi(CH₃)₃ 的粉体单体。

在纳米粉体表面引入有机长链, 在降低粉体表面能的同时增加了纳米粉体单体的空间位阻, 阻止粉体单体之间相互吸附, 故可以得到分散良好的纳米羟基硅酸镁粉体。

3 结 论

(1) 经过原位表面修饰和二次表面修饰后, 在纳米羟基硅酸镁粉体表面分别引入了有机短链和有机长链, 取得较好的分散效果。

(2) 在纳米粉体表面的有机短链可降低粉体表面能并使粉体表面由亲水性转变为亲油性, 增加了纳米粉体在油中的相容性; 粉体表面引入的有机长链可增加粉体单体的空间位阻。

纳米羟基硅酸镁表面修饰工艺的关键影响因素还有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 徐滨士. 装备再制造工程的理论与技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2006.
- [2] Nikolaevich A S. Method of treatment of friction surfaces of friction units [P]. World Patents, WO01/38466, 2001.
- [3] Jin Y S, Li S H, Zhang Z Y, et al. In-situ mechanochemical reconditioning of worn ferrous surfaces [J]. Tribology International, 2004, 37: 561-567.
- [4] Chen W G, Gao Y Z, Zhang H C, et al. Influence of heat-treated serpentine powder on wear properties of metal

(下转第 94 页)