

# 碳-碳双键修饰纳米 SiO<sub>2</sub> 及其摩擦学性能

Surface modification of Silica Nanoparticles by  
Carbon-carbon Double Bonds and Its  
Tribological Properties

欧宝立

(湖南科技大学 化学化工学院, 湖南 湘潭 411201)

OU Bao-li

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan

University of Science and Technology, Xiangtan 411201, Hunan, China)

**摘要:** 采用两步法将可聚合碳-碳双键以化学键形式键接到纳米 SiO<sub>2</sub> 表面合成可反应型功能化 SiO<sub>2</sub>。通过红外测试, 透射电镜(TEM), 润湿性实验和分散性等实验评价表面修饰效果。采用四球摩擦磨损试验机 and 往复摩擦磨损试验机考察了纳米 SiO<sub>2</sub> 作为汽油机油添加剂的摩擦磨损行为。结果表明: 修饰后的纳米 SiO<sub>2</sub> 可直接分散于基础油等油性介质中, 并具有良好的分散稳定性; 作为润滑油添加剂表现出优异的抗磨减摩性能, 并对磨损表面起到一定的修复作用。

**关键词:** 纳米二氧化硅; 表面修饰; 摩擦磨损性能

中图分类号: O69; TH117.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2009)04-0057-04

**Abstract:** Immobilization of carbon-carbon double bonds at silica nanoparticles surface was successfully achieved to generate reactable functionalized silica nanoparticles. The as-prepared samples were characterized by FTIR, TEM, wetting and dispersivity experiments. Friction reducing and anti-wear behavior of the as-prepared functionalized silica used as additive in lubricant were evaluated on wear tester. The results indicated that the functionalized silica nanoparticles can well dispersed in lubricant oil, which contributed to greatly improvement on anti-wear and friction reducing ability of gas mobile oil, and also can repair worn surface to a certain degree due to forming polymer films at rubbing surface.

**Key words:** silica nanoparticle; surface modification; friction and wear property

将纳米粒子作为添加剂添加到润滑油中以改善润滑油的摩擦学性能已成为纳米材料学和纳米摩擦学领域的研究热点之一<sup>[1-6]</sup>。但由于纳米粒子比表面积大、表面能高, 难以分散于润滑基础油中。为改善纳米粒子在基础油中的分散性和稳定性通常需对纳米粒子进行表面修饰。目前, 表面修饰方法有物理修饰和化学修饰<sup>[7]</sup>。

本工作报道一种简单、经济、有效的方法将碳-碳双键键接在纳米 SiO<sub>2</sub> 表面实现对纳米粒子的表面化学修饰。本方法的优点是用廉价的甲苯-2,4-二异氰酸酯替代价格昂贵的硅烷偶联剂<sup>[8]</sup>对纳米 SiO<sub>2</sub> 进行修饰, 进而将双键“固定”在粒子表面合成出反应型功能化 SiO<sub>2</sub>, 并将此功能化 SiO<sub>2</sub> 添加到汽油机油中通过四球摩擦磨损实验和往复摩擦磨损实验发现, 碳-碳双键修饰 SiO<sub>2</sub> 在摩擦过程中形成了聚合物膜而起到良好的减摩作用。

## 1 实验

### 1.1 原材料

二氧化硅(平均粒径为 10nm, 表面羟基为 1.0mmol/g, 比表面积为 220m<sup>2</sup>/g, 明日纳米材料有限公司), 使用前在 110℃真空干燥 24h; 甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)(分析纯, 上海化学试剂公司), 使用前经减压蒸馏精制; 丙烯酸羟丙酯(HPA): 分析纯, 使用前用 CaH<sub>2</sub> 干燥后经减压蒸馏精制; 甲苯: 使用前用金属钠回流除水; ST5W/30 汽油机油。

### 1.2 碳-碳双键修饰纳米 SiO<sub>2</sub>

#### 1.2.1 纳米 SiO<sub>2</sub> 与 TDI 反应

取 3.0g SiO<sub>2</sub> 和 3.13g TDI 分散在 90mL 无水甲苯中, 抽真空充氮后于超声波中分散 10min, 于 90℃反应 6h。反应结束后用甲苯洗涤, 分离出表面修饰的 SiO<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>-TDI)。表征前于 80℃真空干燥 24h。

### 1.2.2 SiO<sub>2</sub>-TDI 与 HPA 反应

取 2.0g SiO<sub>2</sub>-TDI 分散在 60mL 无水甲苯中于超声波中分散 10min, 然后滴加 0.55g HPA, 氮气保护下于 90℃ 反应 48h. 反应结束后用离心方法分离 (SiO<sub>2</sub>-HPA), 用甲苯洗除表面物理吸附的 HPA. 表征前于 80℃ 真空干燥 24h.

### 1.3 表面修饰纳米 SiO<sub>2</sub> 的表征

傅里叶红外光谱 (FTIR) 测试采用 KBr 压片法在 PE Spectrum One B 型红外光谱仪进行; 用 H-800, Hitachi 型透射电子显微镜 (TEM) 观察表面修饰纳米 SiO<sub>2</sub> 形貌和粒径; 用 BET 法测定比表面; 721 型分光光度计测定透光率, 所用波长为 530nm.

### 1.4 纳米 SiO<sub>2</sub> 减摩抗磨性能

称取一定质量功能化纳米 SiO<sub>2</sub> 分散于 ST5W/30 汽油机油中, 超声 10min. 摩擦磨损试验在 MS-800 型四球摩擦磨损试验机和 RFT-II 型往复摩擦磨损试验机上进行. 四球摩擦磨损实验条件: 钢球为 GCr15 轴承钢二级标准钢球, 直径 12.7mm, 硬度 HRC 5961; 载荷 200 N 下 60min 和载荷 400N 下 30min; 转速 1450r/min, 室温. 往复摩擦磨损实验条件: 偶件材质采用 45# 钢, 采用钢柱与钢块面接触对摩, 钢柱尺寸为 φ8mm × 30mm, 钢块尺寸为 8mm × 10mm × 100mm; 载荷 300N; 600r/min, 摩擦时间 3h, 室温.

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳-碳双键修饰纳米 SiO<sub>2</sub> 反应机理

双键修饰纳米 SiO<sub>2</sub> 的反应及其结构见图 1. 先用过量的 TDI 对 SiO<sub>2</sub> 进行修饰合成表面带有 -NCO 的功能化 SiO<sub>2</sub>. 由于 TDI 分子中两个 -NCO 反应活性存在差异<sup>[9]</sup>, 因此在 TDI 明显过量的情况下, 反应活性较高的对位 -NCO 与 SiO<sub>2</sub> 表面 -OH 发生反应同时保留反应活性较低的邻位 -NCO; 第二步是将 SiO<sub>2</sub>-TDI 和 HPA 反应. 双键修饰纳米 SiO<sub>2</sub> 可有效阻止纳米粒子的团聚, 发挥纳米粒子各种优异特性, 拓宽纳米粒子的应用范围. 此外, “固定”在纳米 SiO<sub>2</sub> 表面的碳-碳双键还可用作大分子单体与乙烯基单体共聚成聚合物/SiO<sub>2</sub> 纳米复合材料<sup>[10]</sup>.

### 2.2 碳-碳双键修饰纳米 SiO<sub>2</sub> 表面结构

由于无机纳米粒子红外吸收简单, 采用红外光谱对纳米粒子的修饰效果表征是十分有效的. 图 2 是 SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-TDI 和 SiO<sub>2</sub>-HPA 的红外光谱图. 在图 2 中, 曲线 a 是 SiO<sub>2</sub> 的红外光谱, 其中 810cm<sup>-1</sup> 是 Si-O 键的对称振动吸收峰, 1106cm<sup>-1</sup> 是 Si-O 键的不对称

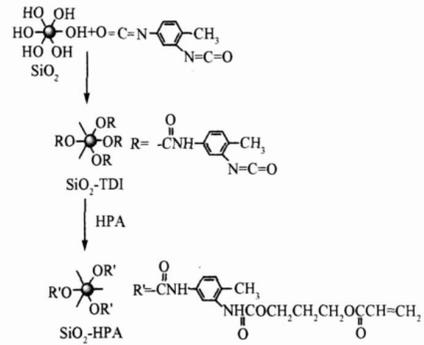


图 1 碳-碳双键修饰纳米二氧化硅

Fig 1 Surface modification of silica nanoparticle by carbon-carbon double bond

振动吸收峰, 1639, 3444cm<sup>-1</sup> 是 SiO<sub>2</sub> 表面羟基伸缩振动吸收峰<sup>[11]</sup>. 曲线 b 是 SiO<sub>2</sub>-TDI 的红外光谱, 2273 cm<sup>-1</sup> 吸收峰是 SiO<sub>2</sub>-TDI 表面 -NCO 特征吸收峰, 1653, 1545cm<sup>-1</sup> 是反应生成的氨基甲酸酯 (-CONH-) 的特征吸收峰<sup>[12]</sup>, 1605, 1472cm<sup>-1</sup> 是 TDI 分子中苯环的吸收峰. 由此说明 TDI 与 SiO<sub>2</sub> 表面 -OH 确实发生了化学反应, TDI 以化学键形式键接到 SiO<sub>2</sub> 表面并保留一个未反应的 -NCO. 曲线 c 是 SiO<sub>2</sub>-HPA 的红外光谱, 与曲线 b 相比, 曲线 c 中在 2270cm<sup>-1</sup> 左右 -NCO 特征吸收峰消失, 说明 SiO<sub>2</sub>-TDI 表面 -NCO 与 HPA 中的羟基发生了反应; 并在 1713cm<sup>-1</sup> 出现一个新吸收峰, 这是 HPA 中羰基吸收峰<sup>[13]</sup>. 同时发现, 曲线 c 中 1653, 1545cm<sup>-1</sup> 处的吸收强度明显加强, 这是由于 SiO<sub>2</sub>-TDI 表面 -NCO 与 HPA 反应生成的另一个氨基甲酸酯, 使得 1653, 1545cm<sup>-1</sup> 处的吸收强度明显加强. 这些都表明 SiO<sub>2</sub>-TDI 表面 -NCO 与 HPA 发生了反应, 将碳-碳双键键接到 SiO<sub>2</sub> 表面. 为证实表面修饰作用, 采用透射电镜 (TEM) 对修饰前后的 SiO<sub>2</sub> 进行观察. 图 3 是修饰前和修饰后 SiO<sub>2</sub> 的电镜照片, 可明显地看出: 未修饰的 (见图 3a) 粒子团聚严重, 修饰后的 (见图 3b) SiO<sub>2</sub> 可均

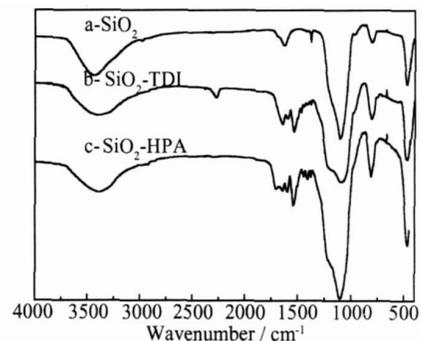


图 2 SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-TDI 和 SiO<sub>2</sub>-HPA 的红外光谱图

Fig 2 FTIR spectra of SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-TDI and SiO<sub>2</sub>-HPA

匀地分散。由此表明,此表面修饰方法能有效防止纳米粒子的团聚;此外还可以观察到表面修饰 SiO<sub>2</sub> 的平

均粒径为 10nm,这与纳米 SiO<sub>2</sub> 粒径是一致的,因为纳米粒子表面接枝小分子化合物,粒径不会有明显变化。

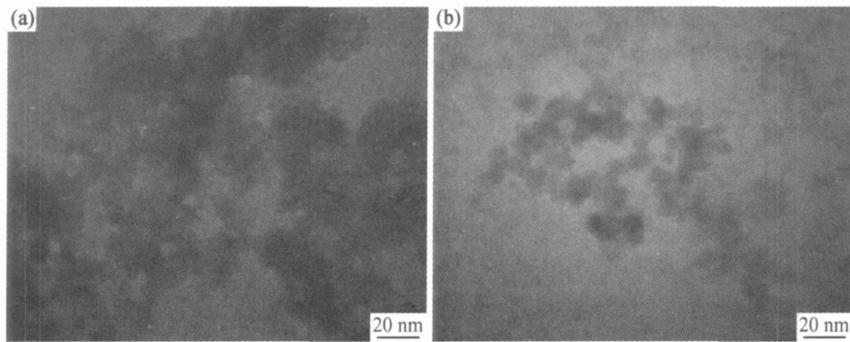


图3 透射电子显微镜照片 (a) SiO<sub>2</sub>; (b) SiO<sub>2</sub>-HPA

Fig 3 TEM images of SiO<sub>2</sub>(a) and SiO<sub>2</sub>-HPA(b)

用 BET 法测出原纳米 SiO<sub>2</sub> 比表面积为 220m<sup>2</sup>/g,经碳-碳双键修饰后其比表面为 100m<sup>2</sup>/g。这是由于经过表面修饰后纳米 SiO<sub>2</sub> 的部分表面被有机物遮盖,对 N<sub>2</sub> 的吸附力下降,从以上结果分析可知碳-碳双键已键合在纳米 SiO<sub>2</sub> 表面。

### 2.3 SiO<sub>2</sub>-HPA 纳米粒子润湿性

纳米粒子表面润湿性直接反映纳米粒子表面特性,以此可评价表面修饰效果。润湿性实验采用毛细管浸透速度法,将一定量的纳米 SiO<sub>2</sub> 装入下端用脱脂棉封闭的玻璃管内,压紧至固定的刻度,然后将测量管垂直放置,并使下端与液体接触,测量液体浸润粉体层的高度和时间<sup>[14]</sup>。根据 Washburn 方程:

$$h^2 = Cr \sigma \cos\theta t / 2 \eta \quad (1)$$

式中:  $h$  为液体浸润粉体层的高度;  $C$  为常数;  $t$  为液体浸润粉体层的时间;  $r$  为纳米粒子间孔隙毛细管的平均半径;  $\sigma$  为液体表面张力;  $\theta$  为前进润湿角;  $\eta$  为液体的黏度。  $h^2$  与  $t$  之间符合直线关系,直线斜率越大,纳米粒子表面与溶剂间的润湿性越强。图 4 给出了改性前后纳米 SiO<sub>2</sub> 与水的  $h^2-t$  关系。由图 4 可以看出,经改性后纳米 SiO<sub>2</sub> 与水的斜率明显小于原始纳米 SiO<sub>2</sub> 的斜率,表面修饰后纳米 SiO<sub>2</sub> 由亲水性转变为疏水性,从而提高其分散稳定性。

### 2.4 SiO<sub>2</sub>-HPA 的分散性

称取一定量表面修饰纳米 SiO<sub>2</sub> 样品分别加入去离子水和正己烷中,超声分散 10min,装入比色管(外贴刻度),竖直放在试管架上,观测不同时间纳米 SiO<sub>2</sub> 的沉降高度和沉降体积。发现原始纳米 SiO<sub>2</sub> 只能分散于水中,而不能分散于正己烷中;而修饰后的纳米 SiO<sub>2</sub> 能均匀分散于正己烷中(与 TEM 结果一致)。表明表面修饰前纳米 SiO<sub>2</sub> 表面具有亲水性,修饰后纳米

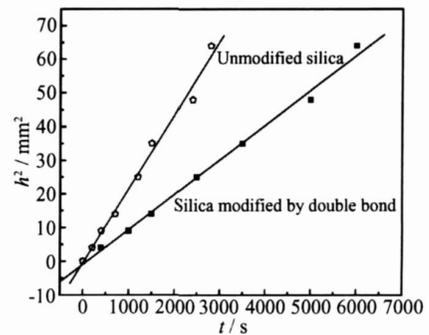


图4 纳米粒子与水的  $h^2-t$  关系

Fig 4  $h^2-t$  plot of the silica nanoparticle and water

SiO<sub>2</sub> 具有亲油性,这是由于改性剂分子是非极性基团造成的。表面“固定”有机修饰剂后使纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子间势垒增加,抑制了因相互碰撞而引起的团聚。透光率测试发现,原始纳米 SiO<sub>2</sub> 在 CCl<sub>4</sub> 中透光率仅为 24.5%,在汽油机油和液体石蜡等非极性油性介质中短时间内会发生明显的沉降,而表面修饰后的 SiO<sub>2</sub> 在 CCl<sub>4</sub>,汽油机油和液体石蜡中的透光率分别为 98.6%,96.3%和 90.6%,放置 15d 后未见明显沉降现象。分散体系透光率越高,说明纳米粒子的分散性越好<sup>[15]</sup>,由此说明此表面修饰方法十分有效。

### 2.5 SiO<sub>2</sub>-HPA 纳米粒子的摩擦磨损性能

表 1 为在汽油机油(GMO)中添加 0.3% (质量分数) 反应型功能化 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的抗磨减摩性能结果。添加此功能化纳米粒子后,在四球试验机上载荷为 200,400N 条件下,磨斑直径(WSD)值分别减少了 25.7%和 26.2%。在往复试验机上的  $\mu$  值降低 38.2%,磨损量降低 57.5%,说明 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子起到减摩作用。这可能是由于在接触区的高温和新生表面的催化作用下可引发自由基,使碳-碳双键发生聚合反

应,在接触表面形成很薄的有机-无机复合聚合物膜。在摩擦力作用下,聚合物膜不断形成与破坏最后趋于稳定;同时所形成的聚合膜隔离了金属。根据吸附、渗透和摩擦化学观点<sup>[16]</sup>,分散在润滑油中的纳米 SiO<sub>2</sub>表面能高,在摩擦开始时就通过表面羟基和不饱和残键

吸附在摩擦表面而形成一层物理吸附膜,摩擦过程中纳米粒子中的元素渗透到金属的亚表面或在摩擦表面发生反应,生成坚固的耐磨复合膜,将摩擦金属表面隔开,从而降低了磨损。此外,纳米 SiO<sub>2</sub>本身具有良好的抗磨性,且能够与金属表面生成坚固耐磨的复合

表 1 反应型功能化纳米 SiO<sub>2</sub>的摩擦磨损性能

Table 1 Tribological properties of functionalized silica nanoparticle

Lubricant	Friction coefficient	Wear mass loss/g	WSD/mm	
GMO	0.0455	0.0113	0.350 <sup>a</sup>	0.485 <sup>b</sup>
SiO <sub>2</sub> -HPA/GMO	0.0281	0.0048	0.268 <sup>a</sup>	0.358 <sup>b</sup>

Note: a 200N; b 400N

膜<sup>[17, 18]</sup>,体现出良好的减摩抗磨作用。

### 3 结论

(1) 以碳-碳双键为表面修饰剂对纳米 SiO<sub>2</sub>进行修饰合成出反应型功能化 SiO<sub>2</sub>,结果表明表面修饰能有效防止纳米粒子的团聚,并在润滑基础油等油性介质中具有良好的分散稳定性,表面由亲水性变为疏水性。

(2) 在摩擦过程中修饰后的纳米 SiO<sub>2</sub>体现出良好的抗磨作用,并对磨损表面起到一定的修复作用;同时由于表面“固定”有碳-碳双键,在摩擦过程中形成了聚合物膜而起到良好的减摩作用。

#### 参考文献

- [1] XUE Q J, LIU W M, ZHANG Z J. Friction and wear properties of a surface modified TiO<sub>2</sub> nanoparticle as an additive in liquid paraffin[J]. *Wear*, 1997, 213: 29–32.
- [2] LI W, ZHU Y F. Surface modification of SiO<sub>2</sub> nanoparticles with oleic acid[J]. *Appl Surf Sci*, 2003, 211: 315–320.
- [3] ZHOU J F, WU Z S, ZHANG Z J, et al. Study on an antiwear and extreme pressure additive of surface coated LaF<sub>3</sub> nanoparticles in liquid paraffin[J]. *Wear*, 2001, 249: 333–337.
- [4] 胡芳, 胡惠仁, 祖彬, 等. 有机凹凸棒石纳料微粒的制备及性能研究[J]. *湖南科技大学学报(自然科学版)*, 2008, 23(2): 107–110.
- [5] 邓谦, 蒋耀辉, 彭振山, 等. 掺杂修饰 TiO<sub>2</sub> 复合催化剂光催化消除甲醇的研究[J]. *湖南科技大学学报(自然科学版)*, 2008, 23(1): 106–111.
- [6] 蔡铁军, 廖玉超, 彭振山, 等. CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 光催化消除甲醇反应的动力学研究[J]. *湖南科技大学学报(自然科学版)*, 2008, 22(3): 105–108.
- [7] 欧宝立, 李笃信. 无机纳米粒子表面修饰[J]. *高分子材料科学与工程*, 2008, 24(5): 1–5.
- [8] VON WERNE T, PATTEN T E. Atom transfer radical polymerization from nanoparticles: a tool for the preparation of well de-

fined hybrid nanostructures and for understanding the chemistry of controlled/ "living" radical polymerizations from surfaces[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123 (31): 7497–7505.

- [9] 李绍雄, 刘益军. 聚氨酯胶粘剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 13–15.
- [10] OU Bao li, LI Du xin. Preparation of polystyrene/silica nanocomposites by copolymerization of styrene with silica macromonomer[J]. *Sci China Ser B*, 2007, 50(3): 385–391.
- [11] BOVEN G, MICHIEL L C M O, CHALLA G, et al. Grafting kinetics of poly(methyl methacrylate) on microparticulate silica[J]. *Polym*, 1990, 31 (12): 2377–2383.
- [12] LI H R, LIN J, ZHANG H J, et al. Preparation and luminescence properties of hybrid materials containing europium (III) complexes covalently bonded to a silica matrix[J]. *Chem Mater*, 2002, 14 (9): 3651–3655.
- [13] 柯以侃, 董慧茹. 分析化学手册 红外光谱分析[M]. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [14] 沈钟, 王国庭. 胶体与表面化学[M]. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 1997. 165–166.
- [15] 胡庆福. 纳米级碳酸钙生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 1–88.
- [16] 岳美娥, 周惠娣. 纳米微粒在摩擦学中的应用研究[J]. *润滑与密封*, 2003, (2): 85–87.
- [17] 霍玉秋, 闫玉涛, 刘晓霞, 等. 单分散纳米 SiO<sub>2</sub>的制备及其作为润滑油添加剂的摩擦学性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2005, 25 (1): 34–38.
- [18] 温诗铸. 纳米摩擦学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1998. 6–96.

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(06JJ20036); 中南大学创新基金资助项目(1343-76210)

收稿日期: 2008-08-25; 修订日期: 2008-12-22

作者简介: 欧宝立(1976—), 男, 博士, 讲师, 从事纳米粒子表面修饰及纳米复合材料研究, 联系地址: 湖南省湘潭市桃源路湖南科技大学化学化工学院(411201), E-mail: ptoubaoli@yahoo.com.cn