

硫化异丁烯填充碳纳米管的机理研究

关集俱^{1*} 陈锦松¹ 吕 涛² 许雪峰²

(1.苏州工业职业技术学院精密制造工程系,苏州 215104;

2.浙江工业大学机械工程学院,杭州 310032)

摘 要 利用液相湿化学法制备了润滑添加剂硫化异丁烯(T321)填充的碳纳米管(CNTs)复合物。首先利用浓酸对CNTs进行开口以及截短化处理,处理后的CNTs的端帽被打开,T321在液相条件下通过毛细作用进入开口CNTs中;然后利用透射电子显微镜、X射线光电子能谱、差热-热重分析、红外光谱等测试手段对复合物的化学成分、形态结构进行表征。实验结果表明,通过液相湿化学法可以得到T321填充的CNTs,在填充过程中二者主要发生物理结合。T321可通过毛细作用渗入CNTs内,二者形成复合物后,CNTs可对其中的T321起保护作用,T321填充CNTs的填充率约25%。

关键词 碳纳米管,硫化异丁烯,复合物,填充机理

Formation mechanism of sulfurized isobutylene filled CNTs

Guan Jiju¹ Chen Jinsong¹ Lv Tao² Xu Xuefeng²

(1.Precision Manufacturing Engineering Department of Suzhou Vocational Institute of

Industrial Technology,Suzhou 215104;2.College of Mechanical Engineering of

Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032)

Abstract T321-filled CNTs composites were successfully prepared by liquid phase wet chemistry method. Firstly, CNTs were truncated with concentrated acid, and the end cap of CNTs was opened after the treatment. Under the liquid phase condition, T321 was filled in CNTs through capillary action. Then the composition and morphological structure of samples were characterized by transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, thermogravimetric analysis and infrared spectroscopy. The results showed that CNTs filled with T321 can be obtained by liquid-phase wet chemistry method. During the filling process, the two were mainly physically combined. The filling rate of CNTs filled with T321 was about 20%. T321 can be infiltrated into CNTs through capillary action, and it can be protected by CNTs after the formation of composites.

Key words carbon nanotubes (CNTs), sulfurized isobutylene, composite, filling mechanism

碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)是由单层或多层石墨片围绕中心按一定的螺旋角卷曲而成的无缝纳米管^[1]。在润滑技术领域, CNTs 因具有优良的自润滑性能, 可作为一种润滑添加剂来降低润滑介质的摩擦系数^[2-3]。CNTs 内部具有中空的笼状结构, 在一定条件下可允许外来物质进入其空腔中形成一维纳米复合材料。1993 年, Ajayan 等^[4]率先得到了填充 Pb 的多壁 CNTs。1994 年, 牛津大学的 Tsang 等^[5]率先提出液相湿化学法, 并制备了 NiO 填充的 CNTs, 他们在较低的温度下将 CNTs

在硝酸-硝酸镍溶液中混合回流, 发现 CNTs 的开口率可达 80%, 且有 60%~70% 的管内填充有镍化合物。随后, 人们在研究 CNTs 结构特征和填充机制的基础上, 相继将多种元素以单质或化合物形态填入多壁 CNTs 的空腔内, 以实现各种应用。常见的填充方法有干法熔融法、电弧放电法、湿化学法、CVD 法等^[6]。

目前, CNTs 内的填充物绝大多数为金属或其氧化物, 关于有机物填充 CNTs 的报道较少, 如 Bazilevsky 等^[7] 和 Loi 等^[8] 分别将聚氧化乙烯

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(51805345);江苏省自然科学基金青年基金项目(BK20170373);江苏省高职院校青年教师企业实践培训(2018QYSJPX003)项目支助

作者简介:关集俱(1985-),男,博士,副教授,主要研究方向为碳纳米材料制备及其应用。

(PEO)、六聚噻吩引入 CNTs。也未见在笼形 CNTs 内填充润滑添加剂的研究报道。如果采用润滑添加剂对笼形 CNTs 进行填充,一方面可在管内引入更多润滑剂,在摩擦过程中润滑添加剂可被释放,从而增强 CNTs 的减摩抗磨性能;另一方面可在制备复合物的过程中对 CNTs 进行管外修饰,在其表面键合活性化学基团,从而改善其在基础液中的分散性和溶解性。

本研究以典型的极压润滑添加剂——硫化异丁烯(T321)为研究对象,利用液相湿化学法制备了 T321 填充的 CNTs 复合物,并通过透射电镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、差热-热重分析(DSC-TG)、红外光谱(FT-IR)等测试方法进行表征,研究了 T321 填充 CNTs 的机理。研究结果表明,制备的 CNTs 复合物在润滑领域呈现出良好的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

大内径多壁 CNTs(纯度 $>95\%$,外径 $30\sim60\text{nm}$,内径 $20\sim50\text{nm}$,长度 $1\sim10\mu\text{m}$),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;T321(含硫量 $40\%\sim46\%$),锦州康泰润滑油添加剂股份有限公司;浓硝酸($65\%\sim68\%$)、浓硫酸(98%),无锡晶科化工有限公司;丙酮(分析纯),衢州巨化试剂有限公司;实验用水为去离子水。

超声波清洗机(PS-80T 型),深圳市深科洁超声波设备有限公司;精密电子天平(BSA124S 型),德国赛多利斯公司;旋片式真空泵(2XZ-4 型),上海圣科仪器设备有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型),上海力辰仪器科技有限公司;WZM-实验球磨机,宜兴市丁蜀浩强机械厂;FEI TECNAI G20 200kV 高分辨透射电子显微镜,美国 FEI 公司;热重差热综合分析仪(TG/DTA 6300 型),日本精工株式会社;X 射线光电子能谱仪(AXIS Ultra DLD 型),英国 Kratos 公司;FT-IR 红外光谱仪(Nicolet 6700 型),美国 Nicolet 公司。

1.2 实验方法

采用液相湿化学法制备 T321 与 CNTs 的复合物,主要分为以下两个步骤:

(1)用浓酸对 CNTs 进行开口和截短化处理:在 1L 的三口烧瓶中加入 5g 的多壁 CNTs,再加入 800mL 的浓硝酸和浓硫酸混合液(体积比 3:1,再

1:1 稀释);混合均匀后置于磁力搅拌器上搅拌,在 80°C 的恒温水浴下加热并冷凝回流 6h;加热回流结束后,将混合物进行真空抽滤,并用去离子水冲洗;将滤饼进行烘干后再进行球磨预处理,即得到酸化 CNTs。

(2)将 7.35g 的 T321 溶解到 300mL 的丙酮中,再投入 10g 上述酸化 CNTs,将混合物装在球形瓶中,并利用真空泵抽真空,在真空条件下将混合物超声条件搅拌 1h,温度保持在 60°C ;搅拌结束后,再将混合物进行真空抽滤,并用丙酮清洗,以去除尚未被填充的 T321;最后将滤饼置于 80°C 烘箱中真空干燥 24h,并经过超微球磨粉碎后制得 CNTs 复合物。

采用红外光谱仪测试样品,比较 CNTs 在被填充前后在红外区吸收峰的特性差异,根据吸收峰的变化分析 CNTs 与润滑剂的填充作用;采用 X 射线光电子能谱研究复合物的主要元素成分和基团,测试时电子通能为 80eV ,采用单色 $\text{AlK}\alpha$ 射线源,以污染碳 C_{1s} 的结合能 284.8eV 作内标。采用透射电镜研究样品的微观结构和填充形态,加速电压为 200kV ;采用热重分析法测定 CNTs 复合物的热失重曲线,温升范围为 $30\sim600^{\circ}\text{C}$,升温速率定为 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。热重分析时考虑样品质量、载气流量和升温速率对失重曲线的影响,以进一步判断润滑剂是否被填充到 CNTs 内,并测算填充率。

2 结果与讨论

2.1 CNTs 及其复合物的 FT-IR 分析

图 1 为 CNTs 及其复合物的 FT-IR 谱图。由图 1(b)可以看出,酸化 CNTs 在 3747cm^{-1} 处和 1722cm^{-1} 附近出现新的吸收峰,应分别归属于羟基和羧基,表明经过酸化后的 CNTs 键合含氧官能团,这些基团对提高 CNTs 在基础液中的分散稳定性和溶解性有较好作用;另外,在 1543cm^{-1} 处出现了碳环结构的平面吸收峰,证明 CNTs 保留了自身的管状结构,这是 CNTs 能够在其管内保存润滑添加剂的前提条件。由图 1(d)可以发现,CNTs 复合物的 FT-IR 谱图中没有检测到新的特征峰,其谱图为酸化 CNTs 和 T321 谱图的部分叠加,说明 T321 填充 CNTs 的过程中,两者之间主要发生物理结合,化学反应的可能性较小。另外,CNTs 复合物的特征峰有向低波数移动的趋势,表明 T321 的填充对 CNTs 化学键的振动频率也有影响。

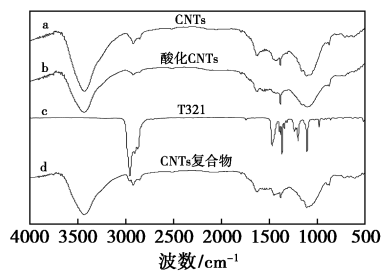


图 1 CNTs(a)、酸化处理的 CNTs(b)、T321(c) 及其复合物(d)的 FT-IR 谱图

2.2 CNTs 及其复合物的 XPS 分析

为了进一步确定所制备 CNTs 复合物的成分,对 CNTs、酸化 CNTs 和 CNTs 复合物进行 XPS 能谱分析,结果如图 2 所示。并采用 XPSPEAK 41 软件对 C、O、S 元素进行分峰,所得拟合峰及可能对应的官能团也被标注在图 2 中。由图 2(a)、2(b)可见,纯 CNTs 的 C 和 O 的能谱峰形较为单一,主要

是 CNTs 中的 C 元素和少部分的污染 O 元素。由图 2(a')、2(b'')可见,酸化 CNTs 中的 C 和 O 的峰形变宽、变复杂,结合分峰结果,表明被酸化后的 CNTs 中有含 C—O、C=O 的基团生成,如羧基、羰基等^[9]。由图 2(a'')、2(b'')可见,CNTs 复合物中 C 和 O 的峰形更宽,证明复合物中有 C—/—S 以及 S—/—O 的存在;在图 2(c'')中发现了两个明显的 S 元素的峰,应主要归属于 C—S 和 C=S 的峰值,而 2(c)和 2(c')中则未发现 S 元素的峰,这充分说明复合物中 T321 成分的存在。

表 1 为对 CNTs、酸化 CNTs 和 CNTs 复合物进行 XPS 分析时测得的 C、O、S 元素的相对含量,由表可知 CNTs 经酸化以后,其 O 的含量提高了 3.34%,证明经过酸化后,CNTs 键合了含氧官能团;复合物的 S 元素含量为 18.18%,而其他二者基本不含 S 元素,证明复合物中润滑剂的存在。

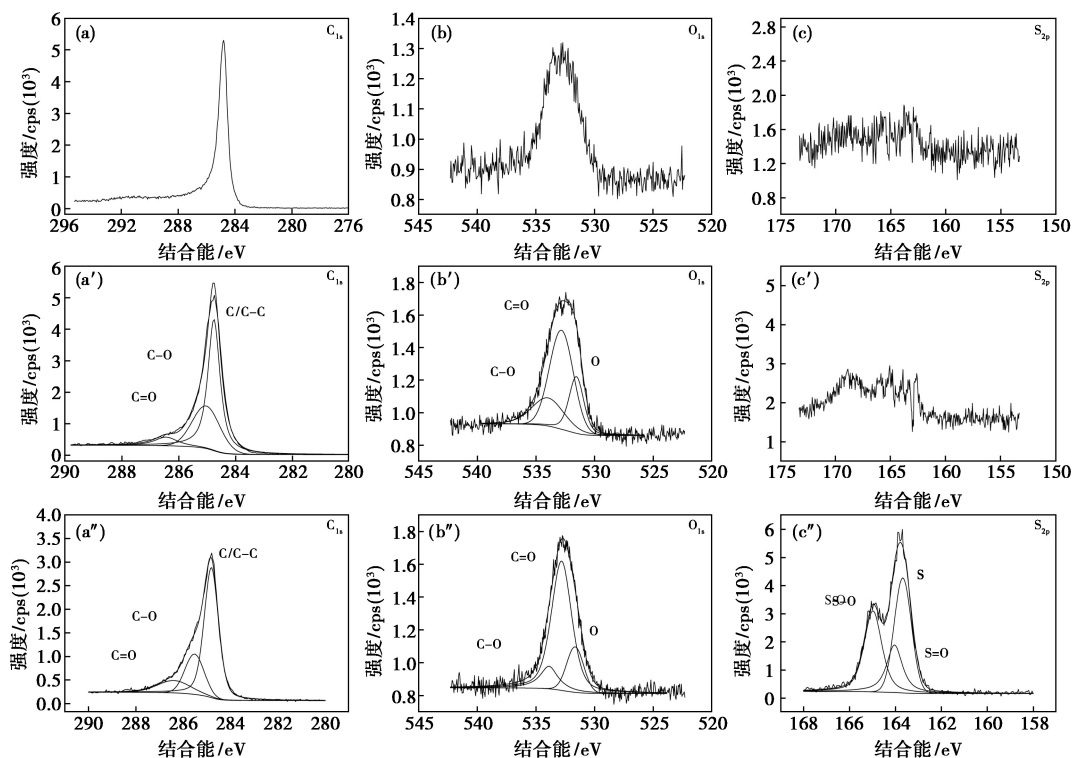


图 2 CNTs(a—c)、酸化 CNTs(a'—c')及其复合物(a''—c'')的 C_{1s}、O_{1s}、S_{2p} 的 XPS 谱图

表 1 XPS 测得的 CNTs、酸化 CNTs 和 CNTs 复合物的 C、O、S 元素的相对含量 %

	C	O	S
CNTs	94.58	4.81	0.61
酸化 CNTs	91.74	8.15	0.11
CNTs 复合物	73.38	8.44	18.18

2.3 CNTs 及其复合物的 TEM 分析

通过 TEM 测试 CNTs 复合物的微观结构,可

以直观地确定润滑添加剂 T321 在 CNTs 内的存在状态。CNTs、酸化 CNTs 和 CNTs 复合物的 TEM 图如图 3 所示。由图 3(b)中的箭头所指处可见,酸化 CNTs 的端面有阴影区域存在,这应该是经过酸化截断以后,CNTs 键合了其他含碳的官能团,使得断面处的碳含量明显提高。由图 3(c)可以发现,CNTs 管内除了空腔段以外,还有一段明显被填充物 T321 润湿,结合 XPS 的分析结果,比较直观地证

明了管内 T321 的存在。

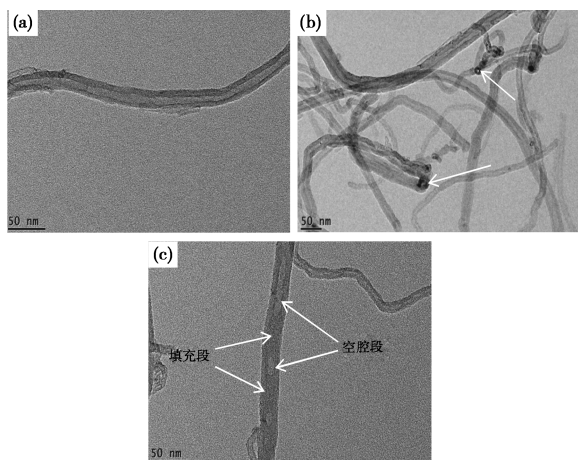


图 3 CNTs(a)、酸化 CNTs(b)和 CNTs 复合物(c)的 TEM 图

2.4 CNTs 复合物的 DSC-TG 分析

CNTs、酸化 CNTs 和 CNTs 复合物的热损失曲线如图 4 所示。可以看出,CNTs 和酸化 CNTs 的热失重曲线较为相似,具有类似的热失重过程。CNTs 复合物的热失重曲线在较低温时有一次明显的失重过程,这应是 CNTs 复合物内 T321 逸出的结果,证明了 T321 在 CNTs 管内的存在,同时 CNTs 还可对其中的 T321 起到保护作用。另外,T321 在 CNTs 中的填充率(η)可以根据其相变潜热来计算^[10],见公式(1)。

$$\eta = \frac{H_f}{H_p} \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 为填充率,%; H_f 为填充在 CNTs 中的 T321 的相变潜热,J/g; H_p 为 T321 的相变潜热,J/g。

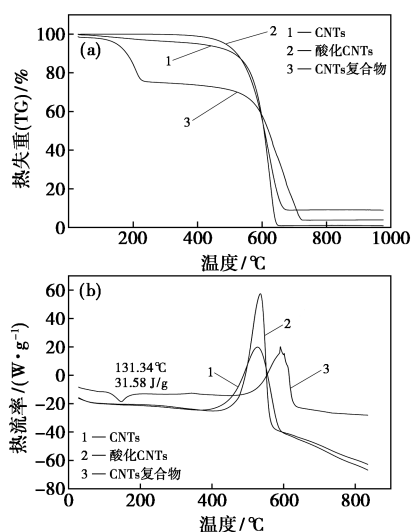


图 4 CNTs、酸化 CNTs 和 CNTs 复合物的 TG(a)与 DSC(b)热重分析图

根据图 4(b)DSC 分析结果可算出 CNTs 复合物中 T321 的相变潜热为 31.58J/g,而已知同样条件下 T321 的相变潜热为 123.24J/g,因此可以计算出 T321 在 CNTs 中的填充率约为 25%,表明 CNTs 管内没有全部填充 T321,还需要进一步的工艺优化来提高填充率。

2.5 填充机理研究

本研究利用毛细作用驱动力诱导 T321 进入 CNTs 内腔,发生毛细作用的前提是润滑剂与 CNTs 管内表面的作用力足够大,使之发生浸润作用。根据 Young-Laplace 方程推导的湿润角和表面张力的关系^[11],液-固接触角与表面张力的关系如式(2),而气-液界面压力差如式(3)所示。

$$\cos\theta = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl})/\gamma \quad (2)$$

式中, θ 为液-固接触角,(°); γ 为液体表面张力,mN/m; γ_{sv} 为固-气界面的表面张力,mN/m; γ_{sl} 为固-液界面表面张力,mN/m。

$$\Delta P = 2\gamma\cos\theta/r \quad (3)$$

式中, ΔP 为气-液界面的压力差,Pa; r 为曲率半径,m。

由式(2)和式(3)可知, θ 的大小直接影响到 CNTs 能否被液体浸润而产生毛细作用。当 $\theta > 90^\circ$ 时, ΔP 为负值,无法发生浸润作用。因此,要使浸润现象发生, θ 必须小于 90° 。填充物质的 γ_{sv} 越小, θ 也就越小, ΔP 越大,润滑添加剂越容易被填充进 CNTs 的空腔中。

只有表面张力低于 100~200mN/m 的物质,才可能通过毛细作用被填充入 CNTs 中^[12]。本研究中所用的 T321 润滑添加剂,其表面张力约在 35mN/m 左右,满足填充的表面张力条件。另外,在填充过程中通过机械-超声搅拌、加热等手段改变 T321 和 CNTs 之间的相互作用,可使 T321 更容易被填充。

3 结论

(1)通过浓酸以及球磨对 CNTs 进行处理,使 CNTs 的端帽被打开且被截短,同时使 CNTs 表面键合了羟基、羧基等含氧的化学基团。

(2)T321 通过毛细作用进入开口的 CNTs 中,在 T321 填充 CNTs 的过程中,两者之间主要发生物理结合。

(3)T321 填充 CNTs 的填充率约为 25%,填充后形成的复合物可对其中的 T321 形成保护作用。

(下转第 157 页)