

文章编号 :0253-9721(2006)07-0067-04

纳米 SiO_2 对淀粉浆膜耐磨损性能的影响

王萌, 吴敏, 葛明桥

(江南大学 生态纺织科学与技术教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要 利用纳米 SiO_2 粒子改善淀粉浆料, 通过试验分析纳米 SiO_2 提高淀粉浆料浆膜耐磨损性能的原理。将处理后的纳米 SiO_2 粒子添加到淀粉浆料中制备成膜, 并用耐磨试验机测试了纳米 SiO_2 粒子含量对浆膜耐磨性能的影响。同时, 通过 AFM、SEM、视频变焦显微镜对浆膜表面形貌结构和磨损机制进行了表征。结果表明, 添加适量纳米 SiO_2 的混合浆料的浆膜比纯淀粉浆料的浆膜具有更好的耐磨损性, 而且当纳米 SiO_2 含量为 3% 时, 混合浆料浆膜的耐磨性能最好。

关键词 纳米 SiO_2 ; 淀粉; 浆膜; 耐磨; 微观表面形貌

中图分类号: TS103.8461

文献标识码: A

Wearing resistance of starch film filled with nano- SiO_2

WANG Meng, WU Min, GE Ming-qiao

(Key Laboratory of Science & Technology of Eco-textiles, Ministry of Education,
Southern Yangtze University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract The properties of starch were improved by adding SiO_2 nanoparticles, and the mechanism of improving the wearing resistance of this SiO_2 starch film was studied through experimental analysis. The effect of the content of SiO_2 nanoparticles on the wearing property of the starch film was measured using a wear tester. Then, the surface morphology of the starch film was characterized by scanning electronic microscope (SEM), atom force microscope (AFM) and high magnification optical microscope, and the wearing mechanism was analyzed. The results showed that the wear resistance of the starch film filled with optimal content of nano- SiO_2 is better than that of pure starch film, and the best wear resistance was achieved when the content of SiO_2 nanoparticles was 3%.

Key words nano- SiO_2 ; starch; film; wearing resistance; micromorphology

浆料质量是决定经纱上浆质量的主要因素, 而浆膜耐磨损性又是检测浆料质量的重要指标之一。目前市场上以淀粉、PVA 和丙烯酸类浆料为主^[1], 其中淀粉以其资源丰富、价格低廉, 对天然纤维的粘附性较好, 环境污染较小等优点广泛用于经纱上浆, 但其性能还不能令人满意。为了提高浆料的质量, 将纳米材料添加到浆料中, 生产出“纳米浆料”, 即用无机填充物以纳米尺寸分散在有机聚合物浆料中形成有机/无机纳米复合浆料^[2], 但是关于这方面的报道不多。本文采用纳米 SiO_2 作为填料, 加入到淀粉浆料中制成浆膜, 在耐磨试验机上检测所得浆

膜的耐磨性能, 利用 SEM 等手段观察浆膜微观表面形貌, 分析纳米材料提高浆膜耐磨性的机理, 以期扩展纳米材料在浆料中的应用。

1 试验部分

1.1 原料

纳米 SiO_2 , 粒径小于或等于 35 nm, 比表面积大于或等于 400 m^2/g , 纯度大于或等于 99.5%; 六偏磷酸钠, 分析纯, 宜兴详溪镇徐渎化工厂; TB-225 变性淀粉, 水分小于或等于 14.0%, 灰分小于或等于

0.35%,蛋白质小于或等于 0.55%,江苏省宜兴市联营淀粉厂。

1.2 仪器

电子分析天平, AB204-N, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; 超声波清洗机, SJI 200, 33 kHz, 上海精洁超声设备制造有限公司; Zweigle 耐磨试验机, G552, 德国; 扫描电子显微镜(SEM), Quanta200, 荷兰 FEI 公司; 视频变焦显微镜, DZ3, 日本 Union 公司; 原子力显微镜(AFM), CSPMB000, 广州本原纳米仪器公司。

1.3 试样制备

分散过程:为了减少纳米粒子的团聚,采用六偏磷酸钠对纳米粉体进行表面处理。控制纳米 SiO_2 在浆膜中的质量分数分别为 1%、2%、3%、4%、5%、6%,分别称取不同质量的纳米 SiO_2 ,添加适量的六偏磷酸钠,放到去离子水中,超声波分散 60 min,以打破团聚体,形成较为稳定的纳米 SiO_2 -水分散体系,制成悬浮液。

调浆过程:按比例称取淀粉和纳米 SiO_2 -水悬浮液,配制含量为 6% 的调浆溶液,以 120 r/min 的速度搅拌,升温烧煮到 95 °C,并保温 1 h,以使淀粉充分糊化。

制膜过程:将充分糊化后的浆液冷却至 50 °C 左右时,量取 400 mL,浇在玻璃板上,在温度为 20 °C,湿度为 65% 条件下自然干燥成膜。在恒温恒湿条件下平衡 24 h,以待测试。

1.4 性能测试

将制成的浆膜裁成长 220 mm,宽 10 mm 长条,在 G552 耐磨试验机上测试。试验时,选用 800 目砂纸,加压质量为 250 g,摩擦次数为 1 000 次。每种浆膜测试 10 次。最后利用公式计算每种试样的磨耗:

$$G = (m_0 - m_1) / S$$

式中, G 为磨耗; m_0 为试样磨前的质量; m_1 为试样磨后的质量; S 为磨损面积。磨耗数值越小则表示耐磨性越好。

2 结果与讨论

2.1 磨损性能

图 1 给出了纳米 SiO_2 粒子含量与浆膜耐磨性

能的关系。由图 1 可见,随着 SiO_2 含量的增加,浆膜的磨耗呈先降低后增加的趋势。当 SiO_2 含量低于 3% 时,磨耗随着 SiO_2 增加而降低;当 SiO_2 的含量为 3% 时,磨耗达到最低,为 0.511 mg/cm^2 ;当 SiO_2 含量大于 3% 以后,磨耗反而逐渐增大。这就说明适当比例的纳米 SiO_2 可以有效地提高浆膜的耐磨损性能。

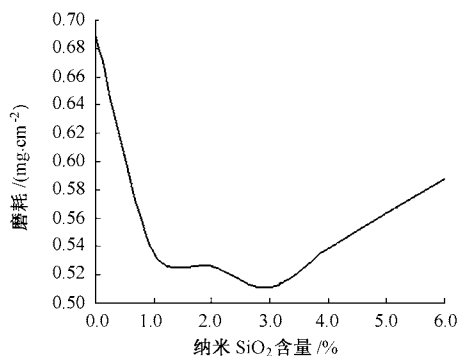


图 1 纳米 SiO_2 含量与浆膜磨耗的关系

纳米 SiO_2 含量会影响浆膜的耐磨损性能,可能是由于纳米 SiO_2 具有絮状和网状的准颗粒结构,粒子的尺寸小,比表面积大,表面能高,表面严重的配位不足^[3]易同淀粉大分子上的羟基起键合作用,提高分子间的键力;同时由于纳米 SiO_2 的小尺寸效应和宏观量子隧道效应,使其产生淤渗作用,可以深入到高分子链的不饱和键附近,并和不饱和键的电子云发生作用^[4],从而提高浆膜的耐磨性能。但是过多的纳米 SiO_2 会削弱淀粉大分子链间的相互作用,使淀粉分子同纳米 SiO_2 之间的界面作用减弱,这些都使得浆膜的耐磨性能下降。同时,纳米 SiO_2 在摩擦过程中易于磨损表面产生富集^[5]。在浆膜的磨损试验中,其所含的部分纳米 SiO_2 粒子直接脱落或伴随着磨屑脱落,但是由于迁移过程中的物理吸附作用,使其积聚于摩擦试样与磨件之间,可起到润滑作用。当表面富集的纳米 SiO_2 未达饱和之前,减磨作用随 SiO_2 含量的增加而提高,当浆膜表面富集的纳米 SiO_2 达到饱和值后对摩擦性能影响不大。

2.2 表征分析

2.2.1 用 AFM 对磨损前浆膜表面形貌分析

采用 AFM 的接触模式,对磨损前浆膜的表面进行扫描,所得照片见图 2。

由图 2 可见,纯淀粉浆膜表面较为平整,见图 2(a);含 3% 纳米 SiO_2 的淀粉浆膜表面呈现出均

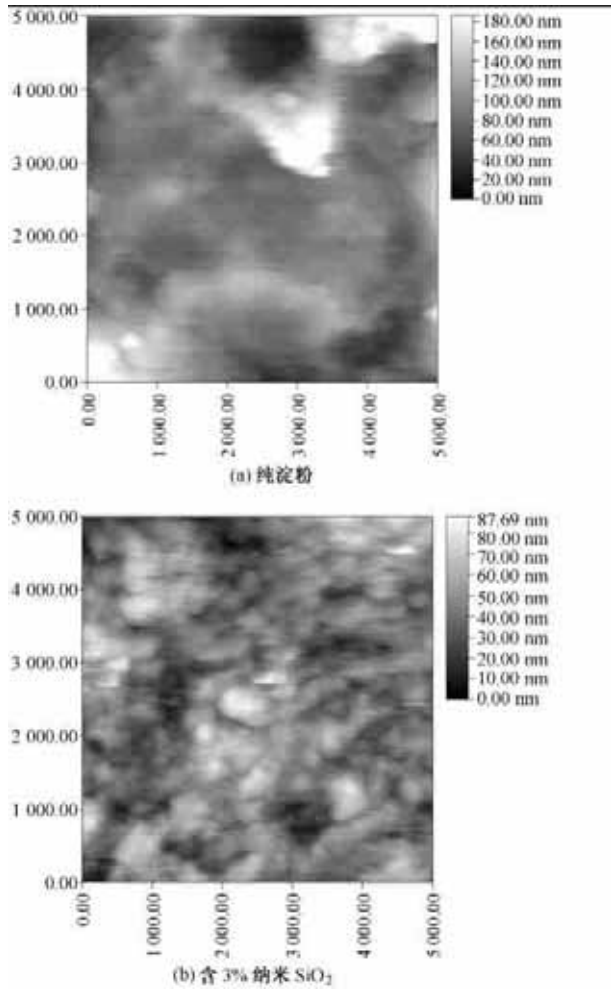


图 2 磨损前浆膜表面的 AFM 接触模式扫描照片

匀不规则凸起,见图 2(b)。这是因为纯淀粉浆膜是由结构单一的淀粉链状大分子相互缠结而成,所以成膜的结构较为均匀,表面较为平整;而含 3% 纳米 SiO₂ 的淀粉浆膜中含有纳米粒子,并且被淀粉大分子包覆着均匀地分散在浆膜中,进而与淀粉大分子链相互结合成为立体网状,大幅度提高了浆膜的强度,并使其耐磨性也有所提高。

2.2.2 用视频变焦显微镜对浆膜磨损表面形貌分析

用视频变焦显微镜观察样品,采用同轴照明的

方式,获取浆膜磨痕表面照片。图 3 为不同浆膜在恒温恒湿条件下由耐磨试验机磨损后磨痕表面的视频变焦显微镜照片。

由图 3(a) 可看出,纯淀粉浆膜有明显的划痕和犁沟,同时还有大量的片状粘着剥落迹象,呈现典型的粘着磨损特征;含 6% 纳米 SiO₂ 淀粉浆膜表面的划痕和犁沟更为明显,但是只有少量的小颗粒状的粘附剥落,表现出典型的磨料磨损特征,见图 3(c); 相比而言,在含 3% 纳米 SiO₂ 淀粉浆膜的表面,无论是划痕、犁沟还是粘着磨损,较图 3(a) 和图 3(c) 的浆膜都是最为微小的,见图 3(b)。这就说明这 3 种不同的浆膜在受到磨料磨损时,磨损表面的磨粒磨损程度以图 3(b)、图 3(a)、图 3(c) 的顺序增强;粘着磨损以图 3(b)、图 3(c)、图 3(a) 的顺序逐渐增强。根据以上现象分析认为,纯淀粉浆膜与磨料接触时,在法向应力和切向应力作用下,表层材料率先发生塑性变形和微断裂,在摩擦过程中从基体分离,形成磨损颗粒,主要表现出粘附磨损特征;含 6% 纳米 SiO₂ 的浆膜由于纳米粒子含量过高,产生团聚,使 SiO₂ 颗粒的体积增大,甚至尺寸不再是纳米级,而且磨损脱落的含纳米粒子的磨屑在摩擦过程中向表面转移并积聚,对摩擦面的刮削亦增大,使磨损体积增大,主要表现出磨粒磨损特征;当纳米 SiO₂ 含量适当(3%)时,其在淀粉基体中均匀分散,并同基体形成较强的界面结合,加上 SiO₂ 本身硬度非常大,填入淀粉后,使浆膜的表面硬度增加,抗粘附磨损和磨料磨损的能力都得到提高。

2.2.3 用 SEM 对浆膜磨损表面形貌分析

将磨损后的试样放入真空镀膜机中镀金,再用扫描电镜观察试样磨痕表面的微观结构,见图 4。

磨损后的 3 个浆膜表面都成类似层状或鳞片状排列,方向与磨料摩擦方向平行,表现出接触(表面)疲劳磨损特征。“鳞片”数量以图 4(a)、图 4(c)、图 4(b) 的顺序逐渐减少,但塑性变形却逐渐增大。这是

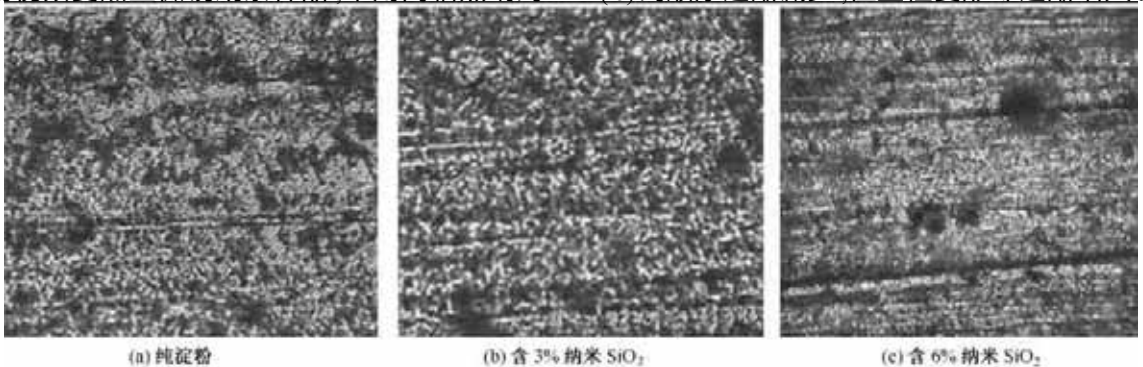


图 3 浆膜磨痕表面的视频变焦显微镜照片 (× 700)

因为,纯淀粉浆膜强度相对较低,在磨料的反复作用下,易产生疲劳,所以在 SEM 照片上可以看到大量的鳞片剥落和点蚀痕迹,见图 4(a);当纳米材料粒子加入过量(6%)时,部分粒子产生团聚,使浆膜结构存在应力集中源,即结构缺陷处,成为了疲劳磨损裂纹的发源地,也就是磨屑剥落处,但是并不是所有的纳米

粒子都团聚,所以比纯淀粉浆膜疲劳磨损程度较轻,见图 4(c);加入适量(3%)的纳米粒子,能使浆膜的结构更致密,强度提高,即使在磨料变化应力的反复作用下,浆膜也不易产生微裂纹,只是将浆膜表面材料挤压到两边,产生沟槽,并不容易产生磨屑,所以在 SEM 照片上反应出较大的塑性变形,见图 4(b)。

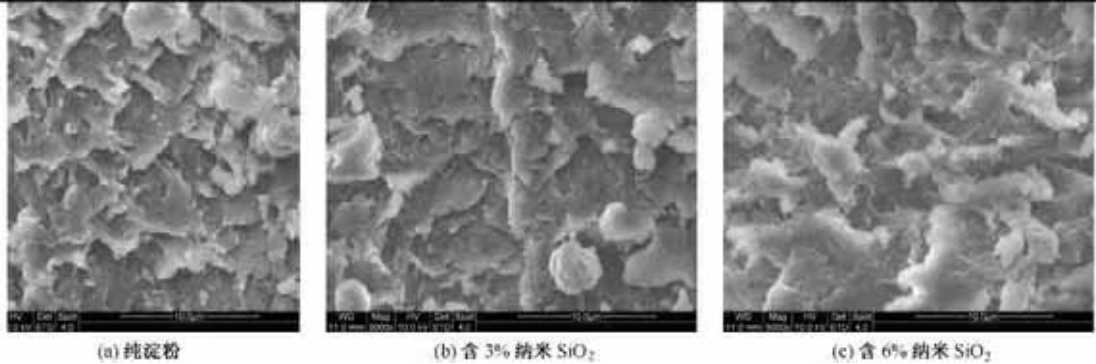


图 4 浆膜磨损表面的 SEM 照片($\times 5\ 000$)

应当指出,在实际的磨损现象中,通常是几种形式的磨损同时存在,而且一种磨损发生后往往诱发其它形式的磨损,但是不同的条件变化,造成磨损的主次不同,所以在结合照片分析时,主要是针对表现出的最主要磨损特征展开分析。

3 结 论

1) 纳米 SiO_2 作为填料可以有效地改善淀粉浆膜的耐磨性能。

2) 当纳米 SiO_2 含量为 3% 时,相应浆膜的耐磨性能最好,这是由于此时纳米填料同淀粉基体之间可以形成较强的界面结合。

3) 用 AFM、视频变焦显微镜、SEM 分别对复合浆料浆膜进行了微观结构和摩擦表面的研究,耐磨

性能数据与照片结果分析相一致。

FZXB

参考文献:

- [1] 周永元. 纺织浆料的现状与发展[J]. 棉纺织技术, 2000, 28(7): 5 - 9.
- [2] 余旺苗, 陈旭炜. 纳米材料及其在纺织工业中的应用[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2001, 27(6): 123 - 127.
- [3] 黄志杰, 左美祥. 纳米 SiO_2 的应用[J]. 上海建材, 1999, (4): 21 - 22.
- [4] 蔡亮珍, 杨挺. 纳米 SiO_2 在聚合物领域中的应用[J]. 现代塑料加工应用, 2002, 14(6): 20 - 22.
- [5] Yan F Y, Xue Q J, Wang X B. Tribological action of metallic fillers in poly(tetrafluoroethylene) composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(9): 1832 - 1840.