第 49 卷第 6 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 6
2021 年 6 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　June，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200747

凹凸棒石增强环氧树脂的摩擦性能

王　伟[1]，张利刚[2]，赵福燕[2]，车清论[1]，张建军[1]，白志民[3]，张　嘎[2]

(1. 青岛理工大学机械与汽车工程学院，山东 青岛 266033；
2. 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 730000；
3. 中国地质大学(北京)材料科学与工程学院，北京 100083)

摘　要：采用离子液体和硅烷偶联剂对凹凸棒石纳米粉体进行表面功能化改性，进而制备了功能化改性凹凸棒石增强环氧树脂复合材料。利用 TRM-1000 销-盘摩擦磨损试验机，系统研究了干摩擦条件下不同功能化改性凹凸棒石增强环氧树脂材料与轴承钢共同作为摩擦对偶的摩擦学性能，结合摩擦表面的微观形貌表征和界面摩擦化学分析，阐释了其摩擦学机理。结果表明：表面功能化改性可显著抑制凹凸棒石的团聚、提高其在树脂基体中的分散以及与树脂基体的结合；填充质量分数为 3%离子液体功能化改性凹凸棒石，环氧树脂复合材料的耐磨性显著提升，较纯环氧树脂提高了 60%；在界面形成的铁氧化物和硅氧化物基转移膜，避免了摩擦副的直接接触并显著提高界面承载能力，是提高材料润滑性能和降低磨损的关键。

关键词：凹凸棒石；摩擦功能矿物材料；环氧树脂；耐磨性能；干摩擦
中图分类号：TH117.3　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2021)06–1222–08
网络出版时间：2021–04–06



Tribological Properties of Epoxy Reinforced with Attapulgite

WANG Wei[1], *ZHANG Ligang*[2], *ZHAO Fuyan*[2], *CHE Qinglun*[1], *ZHANG Jianjun*[1], *BAI Zhimin*[3], *ZHANG Ga*[2]
(1. School of Mechanical and Automotive Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, Shandong, China;
2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;
3. School of Materials Science and Engineering, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Attapulgite (ATP) nano-powder was functionalized by ionic liquid (IL) and silane coupling agent, and then functional ATP reinforced epoxy (EP) composite was prepared. The tribological properties of the composite rubbing against GCr15 bearing steels were investigated under dry friction conditions in a model TRM-1000 pin-on-disc tribometer. The tribological mechanism was analyzed based on the characterization of interfacial microstructures and tribo-chemical reactions. The results show that the surface functionalization of ATP significantly restrains the agglomeration and promotes its uniform dispersion in the resin. Moreover, the maximum wear resistance is achieved by filling EP with functionalized ATP modified by IL (3%, in mass fraction). The wear resistance is enhanced by 60%, compared to neat EP. Iron oxide and silicon oxide-based tribofilm formed at the friction interface mitigated the direct contact of the friction pairs, thus improving the wear resistance of EP materials. It is indicated that ATP could be used as a promising friction functional mineral filler in wear-resistant polymer.

Keywords: attapulgite; friction functional mineral materials; epoxy; wear resistance; dry friction

凹凸棒石(ATP)，又称坡缕石(Pal)，是一种天然晶质水合镁铝硅酸盐矿物，广泛分布于我国江苏、安徽、甘肃、贵州等地[1]，储量丰富。ATP 的理论化学式为 $Si_8Mg_5O_{20}(OH)_2(OH_2)_4\cdot 4H_2O$，基本结构单

收稿日期：2020–09–30。　修订日期：2020–11–17。
基金项目：国家重点基础研究发展规划项目(2017YFB0310703)；山东省重点研发计划项目(2019CSF109094)。
第一作者：王　伟(1995—)，男，硕士研究生。
通信作者：张建军(1978—)，男，博士，教授。
张　嘎(1977—)，男，博士，研究员。

Received date: 2020–09–30.　**Revised date:** 2020–11–17.
First author: WANG Wei (1995–), male, Master candidate.
E-mail:15688886179@163.com
Correspondent author: ZHANG Jianjun (1978–), male, Ph.D., Professor;
ZHANG Ga (1977–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: yoyojjzh@163.com; gzhang@licp.cas.cn

元由间接反转排列的硅氧四面体层和非连续排列的八面体层连接而成，其中，2 个连续的四面体层中间夹一层八面体层，形成 2:1 型的“三明治”层链状结构。此外，在层链状结构内部，因硅氧四面体顶点氧原子指向不一致，导致 ATP 内部形成了丰富的孔道结构[2]，可作为理想的吸附材料用于废水处理[3]。

ATP 独特的结构和性能引起了摩擦学者的关注，并进行了系列的探索研究。Nan 等[4]发现将 ATP 作为矿物润滑油(150SN)的添加剂具有良好的减摩抗磨特性，ATP 的存在可促进界面转移膜的形成，同时提高润滑剂的承载能力。Wang 等[5]设计制备了钼点缀的 ATP 纳米片，研究表明该纳米片可显著增强基础油的润滑性能，有效降低金属材料的摩擦磨损，分析发现摩擦过程功能化 ATP 纳米片可参与界面摩擦化学反应，产生金属氧化物及二硫化钼，抑制摩擦副的直接接触。

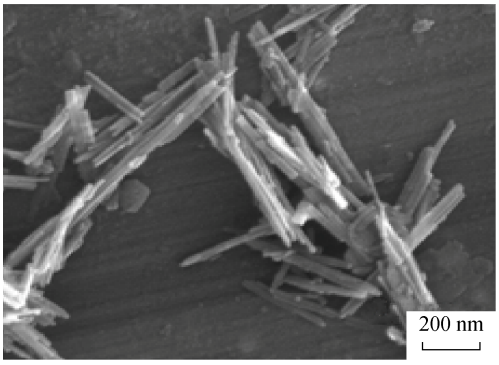
近年来，研究者将 ATP 引入聚合物中，考察了其对基体材料性能的影响规律[6]。Xu 等[7]发现热处理后的 ATP 纳米粉体与聚氨酯基体具有良好的界面结合，并提高了材料的力学性能。而在环氧树脂引入 ATP/氧化石墨烯混合填料，可显著增强树脂的拉伸性能和断裂韧性。此外，Lai 等[8]研究了室温下酸处理 ATP 填充聚四氟乙烯(PTFE)的摩擦学性能，结果表明酸处理 ATP 可促进钢环表面转移膜的形成，极大地提高复合材料的耐磨性能，磨损率降低数个数量级。

凹凸棒石作为增强相可大幅提升聚合物材料的力学性能和摩擦学特性。然而，目前该领域的研究还处于起步阶段，凹凸棒石对聚合物材料摩擦学性能的影响作用规律缺乏系统的研究，尤其纳米复合材料的摩擦学机理尚未明确。环氧树脂作为一种强度高、防腐性及承载能力优良的聚合物材料，在微电子工业具有广泛的应用。随着相关运动器件的小型化，需要通过功能性填料来改善纯环氧树脂本身的韧性及其摩擦学性能才能满足越来越苛刻的工况要求。本工作采用离子液体和硅烷偶联剂对 ATP 纳米颗粒进行表面功能化改性，促进其在环氧树脂中的均匀分散，并在干摩擦条件下，研究功能化改性 ATP 填充环氧树脂与 GCr15 轴承钢对磨时的摩擦学性能，结合磨损表面的微观形貌表征和摩擦化学分析，深入探讨摩擦学机理。该研究可为进一步拓展凹凸棒石等矿物材料在耐磨聚合物材料开发和应用方面提供新的思路与途径。

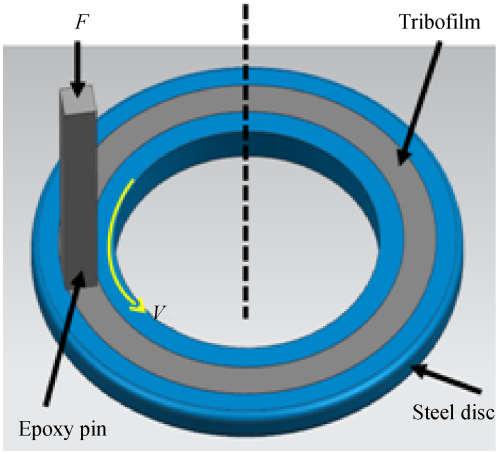
1　实验

1.1　材料制备

双酚 A 型环氧树脂(WSR-618，100g 环氧树脂中含 0.51 mol 环氧基团)由南通星辰合成材料有限公司生产。经精细加工的 ATP 纳米粉体由兰州化学物理研究所环境材料与生态化学研究发展中心提供(利用高速搅拌、超声、对辊、冷冻、球磨、高压均质技术、有机溶剂处理、改性剂处理，详见文献[1])，棒晶长约 0.2~1.0 μm，直径约 20~70 nm，如图 1a 所示。固化剂 3，3'-二氯-4，4'-二氨基二苯基甲烷(MOCA)购于科聚亚上海有限公司。离子液体(IL，1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 [BMIM]PF_6)和硅烷偶联剂(KH550)均购于国药集团化学试剂有限公司。



(a) SEM image of ATP



(b) Schematic diagram of pin-on-disc

图 1　凹凸棒石(ATP)的形貌和销–盘摩擦实验示意图

Fig. 1　Morphology of attapulgite (ATP) and schematic diagram of pin-on-disc configuration

复合材料制备具体步骤为：将 ATP 纳米粉体置于 80 ℃烘箱中干燥 5 h，去除吸附的水分。称取一定质量 ATP 超声分散于去离子水中，在搅拌过程中

逐滴加入一定比例的 IL，其中 ATP 与 IL 的质量比为 5:1。在 80 ℃水浴下充分搅拌混合，反应 24 h 后，离心、干燥、研磨得到白色的 IL 功能化改性 ATP(样品 ATP-IL)。采用同样的方法制备 KH550 改性的 ATP 材料(样品 ATP-KH550)。取一定量的环氧树脂(EP)和功能化改性 ATP，在真空高速搅拌机(CN-10，VMA-Getzmann，德国)中 1 500 r/min 搅拌 1 h，使 ATP 在环氧树脂中充分均匀地分散。再加入所需化学计量的、预先在 120 ℃烘箱熔化的 MOCA 作为固化剂，在 60 ℃恒温水浴、真空条件下 1 500 r/min 搅拌 30 min 后，转入 PTFE 材质的模具中，在 120 ℃鼓风干燥箱中固化 6 h 得到功能化改性 ATP 增强 EP 复合材料(样品 EP/3ATP-IL、样品 EP/3ATP-KH550)，其原料配比如表 1 所示，其中纯 EP 以及未改性 ATP 增强的 EP 复合材料(样品 EP/1ATP、样品 EP/3ATP 和样品 EP/5ATP)采用与上述同样的方法制备。

表 1 ATP 增强环氧树脂(EP)复合材料的原料配比

Table 1 Raw material ratio of ATP reinforced epoxy (EP) composite

Sample	Mass fraction/%			
	EP	ATP	ATP-IL	ATP-KH550
EP	100.0			
EP/1ATP	99.0	1		
EP/3ATP	97.0	3		
EP/5ATP	95.0	5		
EP/3ATP-IL	97.0		3	
EP/3ATP-KH550	97.0			3

IL is ionic liquid.

1.2 摩擦学性能测试

采用德国 Wazau 公司的 TRM-1000 销–盘摩擦磨损试验机对 EP 树脂材料的摩擦磨损性能进行评价。销–盘摩擦磨损试验机摩擦副结构示意图如图 1b 所示，其中，聚合物样品销的尺寸为 4 mm×4 mm×12 mm，对磨 GCr15 轴承钢盘(GB/T18254–2016，LS2542)的内径为 25 mm，外径为 42 mm。摩擦副的接触面积为 4 mm×4 mm，钢盘的旋转直径为 33 mm。试验条件为：室温，滑动速率 1 m/s，压强 1 MPa，测试时间 3 h。为了确保试验样品表面形貌以及粗糙度的一致性，每次试验前，将钢盘和聚合物样品用碳化硅砂纸(磨粒平均粒径 13 μm)打磨至平均粗糙度(R_a)约为 0.25 μm，并在丙酮溶液中超声 5 min，去除残余在样品表面的油渍和磨屑。摩擦系数由摩擦试验设备在运行中自动记录。聚合物试样的磨损率[W_s，$mm^3/(N·m)$]通过式(1)计算：

$$W_s=\Delta m/(\rho FL) \quad (1)$$

式中：Δm 为试验前后材料的质量损失(mg)；ρ 为材料的密度(mg/mm^3)；F 为施加在聚合物销上的正压力(N)；L 为总滑动距离(m)。每组样品进行 3 次试验(钢环不重复使用，每次测试之后重新更换新的钢环)，取其平均值作为测试结果。

1.3 微观形貌及化学成分表征

利用高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM，Tecnai G2 TF20，美国 FEI)表征 EP 复合材料切片中 ATP 的分布和微观形貌，考察 ATP 在基体中的分散状态。采用 Fourier 变换红外光谱(FTIR，Nicolet 6700，美国 Thermo Fisher Scientific)对功能化改性 ATP 的表面化学状态进行分析，利用微机控制电子万能材料试验机(CTM-50G，上海协强仪器制造有限公司)，按照 GB/T 1041-2008 标准测试材料的压缩性能，每个样品测试 3 次并取平均值。借助场发射扫描电子显微镜(FE-SEM，Mira3，捷克 Tescan，工作电压 10 kV)对比观察纯 EP 和 ATP 填充 EP 复合材料断面的微观形貌。使用光学显微镜(Axio Imager A2m，德国 Zeiss)和扫描电子显微镜观察 EP 材料和钢环磨损表面的微观形貌，并通过能量色散 X 射线光谱仪(EDS，Energy 350，美国 Oxford)分析钢环表面转移物质的元素组成，同时结合多功能 X 射线光电子能谱仪(XPS，ESCALAB 250Xi，美国 Thermo Fisher Scientific)分析钢环表面转移膜中元素的化学状态。

2 结果与讨论

2.1 ATP 的表面功能化改性分析及其在 EP 基体中的分散

图 2 为 2 种表面功能化改性 ATP 与天然未改性 ATP 的红外光谱。对于 KH550 改性 ATP，在 2 935 cm^{-1} 处出现来自 KH550 的—CH_3 特征峰[9]，表明 KH550 在 ATP 表面形成了物理吸附或与 ATP 发生了部分接枝。另外样品 ATP-KH550 中 ATP 其他主要特征峰没有发生明显变化，说明 KH550 与 ATP 之间的交联并没有明显改变 ATP 表面的基本化学状态。而使用 IL 功能化改性后，ATP 的特征峰则发生了明显变化。通过分析样品 ATP–IL 的红外光谱可以发现，IL 在 850 cm^{-1} 处的 P—F[10]官能团特征峰和咪唑环上 1 573 cm^{-1} 处 C=N 键[11]的振动峰都出现在样品 ATP-IL 的红外光谱，证明 IL 与 ATP 间发生了化学接枝反应。而样品 ATP-IL 在 3 600 cm^{-1} 处—OH 特征峰强度相对于未改性 ATP 的明显减弱，也表明 ATP 表面被 IL 覆盖或 IL 与 ATP 中大量的—OH 发生了部分反应。

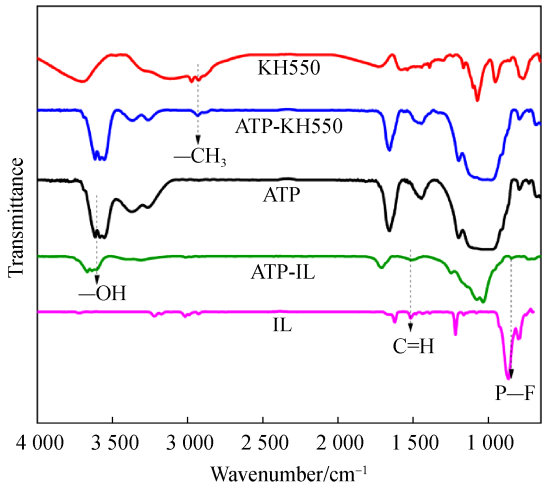


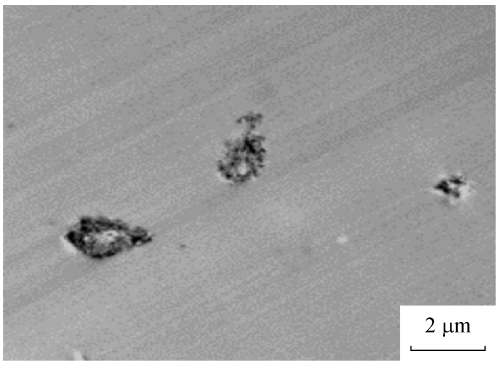
图 2　ATP，IL，样品 ATP-IL 以及 KH550，样品 ATP-KH550 的红外光谱

Fig. 2　Fourier transformed infrared spectra of ATP, IL, ATP-IL sample and KH550, ATP-KH550 samples

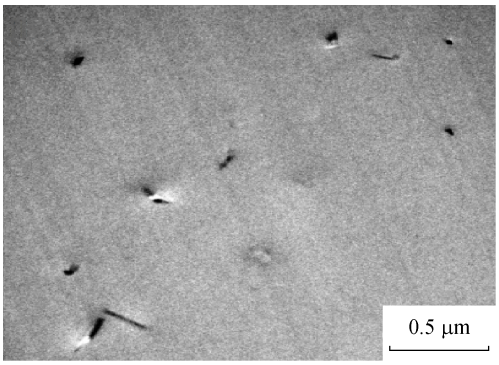
图 3 为 3%ATP 增强 EP 材料的 TEM 照片。由图 3 可见，由于天然 ATP 的棒晶平行、紧密堆叠成棒晶束，易于团聚[12]，未改性天然 ATP 在 EP 中主要以聚集体的形式存在(图 3a)，表明未改性天然 ATP 在 EP 中的分散效果不好。采用 IL 和 KH550 表面改性后，ATP 表面接枝的相关基团[13]通过“空间位阻”[14]作用不仅可以抑制 ATP 自身的团聚，而且可提高 ATP 与 EP 基体间的交联，从而使 ATP 填料呈现纳米尺度、均匀分散的状态(图 3b 和图 3c)并强化其与基体的结合。

2.2　ATP 对 EP 复合材料压缩性能的影响

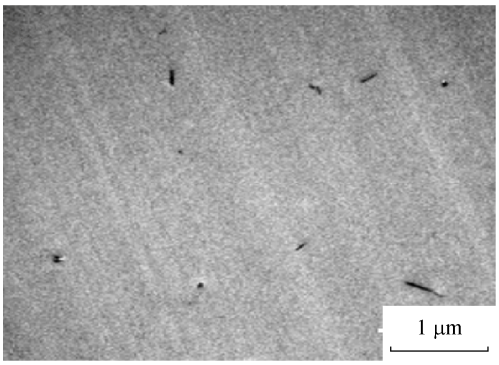
图 4 为纯 EP 和 ATP 增强 EP 复合材料的压缩强度对比结果。相比纯 EP(压缩强度约为 116 MPa)，采用 ATP 填充后复合材料的抗压缩性能均有所提高，尤其当 ATP 的填充质量分数为 3%时，EP 复合材料的抗压强度达到 123 MPa，相对于纯 EP 材料压缩强度提高了约 6%。而经过 IL 改性后的 ATP 填充 EP 材料，其压缩强度进一步提高，比纯 EP 材料提高了约 8.6%，这是因为 EP 属于脆性材料[15]，在外力作用下很容易在基体内部出现微裂纹并快速扩散，最终导致材料发生脆性断裂[6]，而纳米填料 ATP 的比表面积大且均匀分散在 EP 中，可有效抑制微裂纹的发生和扩展，通过 IL 进行表面功能化改性后，增强了 ATP 与 EP 树脂之间的界面结合，进一步提高了复合材料的压缩强度。而过量的 ATP(添加质量分数为 5%)由于分散性变差甚至发生团聚而成为新的应力集中点，在外部压力下其压缩强度反而变低。相比于 IL，添加 KH550 改性后的 ATP 对 EP



(a) EP/3ATP sample



(b) EP/3ATP-IL sample



(c) EP/3ATP-KH550 sample

图 3　填充 3%ATP 在 EP 中的分布

Fig. 3　TEM images of EP filled with 3% ATP

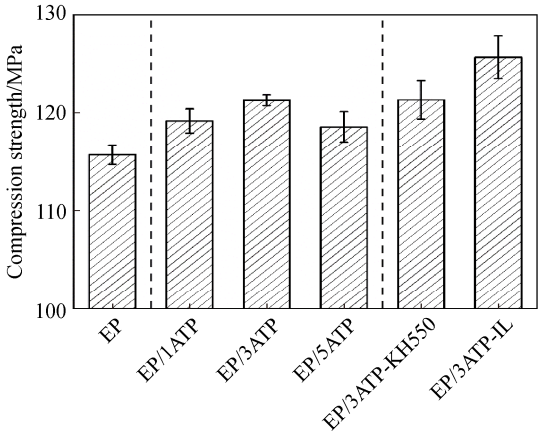
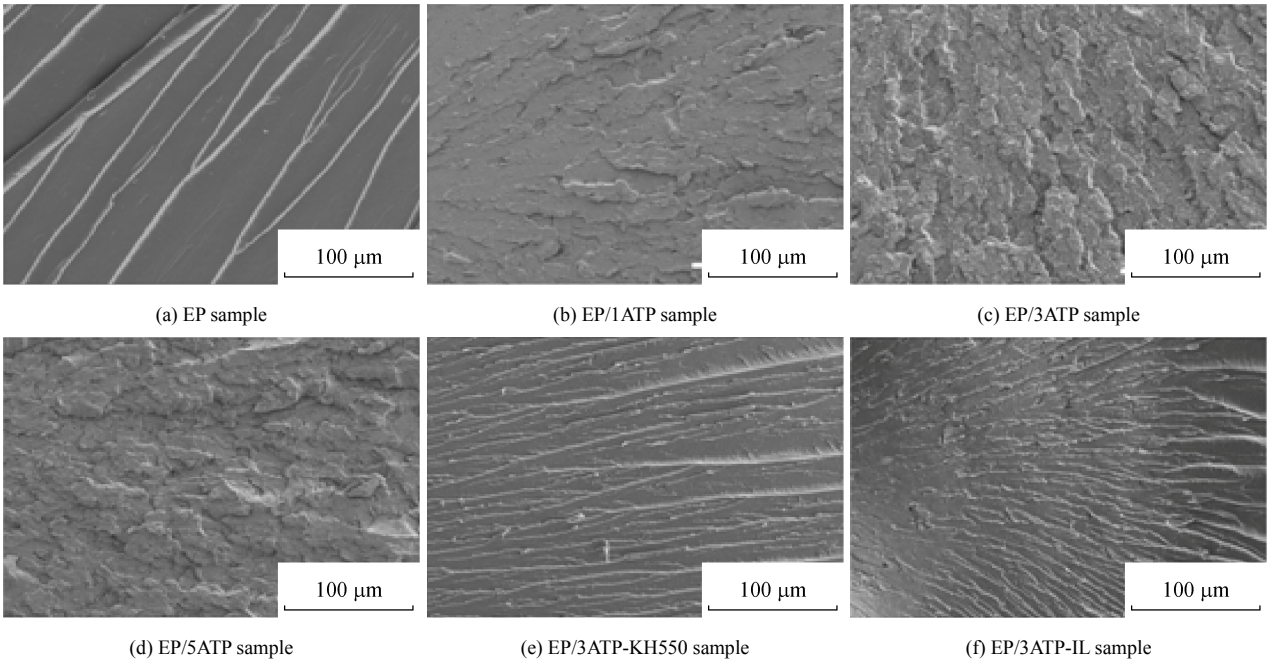


图 4　ATP 增强 EP 复合材料的压缩强度

Fig. 4　Compression strength of EP composites filled with various contents of ATP

的压缩强度的提高并不显著，可能是由于不同的表面改性剂对于增强纳米颗粒和树脂基体之间的界面结合表现出了不同的效果。图 5f 和图 5e 的断面形貌也表明样品 EP/3ATP-IL 呈现出比样品 EP/3ATP-KH550 更加密集的断裂条纹(即发生韧性断裂[16])，从而使样品 EP/3ATP-IL 表现出更高的压缩强度。

图 5 为 ATP 增强 EP 复合材料的断面微观形貌。由图 5a 可见，纯 EP 断面呈典型的波浪形，定向断口条纹，表面光滑而整齐，呈现明显的脆性断裂特征[16]。而填充不同含量 ATP 的 EP 复合材料的断面表现出完全不同的形貌。通过 ATP 增强 EP 树脂基体后，复合材料断面呈现许多大小不一的小片段单元[17](图 5b～图 5d)，断面出现大小不一的韧窝，表明材料脆性断裂的情况得到缓解。进一步结合图 5e 和图 5f，由于 EP 中 ATP 的表面功能化改性提高了 ATP 和 EP 树脂基体之间的结合，断裂条纹的密度增加，表明功能化改性 ATP 的加入分散了基体内部的应力集中[15]，抑制微裂纹扩展[16]，消耗了断裂能量，从而提高了 EP 材料的韧性与强度。



(a) EP sample (b) EP/1ATP sample (c) EP/3ATP sample

(d) EP/5ATP sample (e) EP/3ATP-KH550 sample (f) EP/3ATP-IL sample

图 5 ATP 增强 EP 复合材料断面形貌

Fig. 5 Fracture surfaces of ATP toughed EP composites

2.3 EP 复合材料的摩擦磨损性能

图 6 为干摩擦条件下与轴承钢对磨时 EP 复合材料的摩擦系数与磨损率。天然 ATP 和功能化改性 ATP 的加入对 EP 复合材料的摩擦系数影响不明显，摩擦系数基本保持在 0.9 左右。加入 ATP，尤其是加入功能化改性 ATP，对复合材料耐磨性能的提高具有显著作用。由图 6 可见，随着 ATP 填充量的增加，EP 复合材料的磨损率呈现先降低后略微升高的趋势，其中，当 ATP 添加量为 3% 时，磨损率达到最低，为 1.47×10^{-5} mm^3/(N·m)，相比纯 EP[2.95×10^{-5} mm^3/(N·m)]降低了 50%。而随着 ATP 纳米颗粒含量增加到 5%时，EP 复合材料的磨损率略微升高，这是由于树脂基体中高含量的纳米颗粒在摩擦过程中过量释放到摩擦界面，造成了磨粒磨损[18]，导致复合材料耐磨性能的降低。因此，纳米颗粒的含量不但能够影响复合材料的力学性能，对其摩擦学性能也有重要的影响。基于以上试验结果，本工作后续试验选择以添加 3% ATP 的复合材料为主要研究对象，对其功能化改性及其填充树脂的摩擦学性能进行研究。

由图 6 可见，相比样品 ATP-KH550，样品 ATP-IL 对 EP 材料耐磨性能的提高作用更明显，推断与 IL 改性 ATP 和 EP 树脂间的相容性和结合强度提高有关。样品 EP/3ATP-IL 的磨损率为 1.18×10^{-5} mm^3/(N·m)，相比纯 EP 降低了 60%。而且经过 KH550 和 IL 改性后的 ATP 填充 EP 复合材料的摩擦系数均低于未改性 ATP 填充的复合材料，其原因主要是均匀分散的 ATP 在摩擦过程中更易于发生界面转移，从而提

高摩擦界面的承载能力。同时，改性后 ATP 表面存在的官能团更易于促进金属对偶表面生成高性能的转移膜，最终降低配副的摩擦磨损。

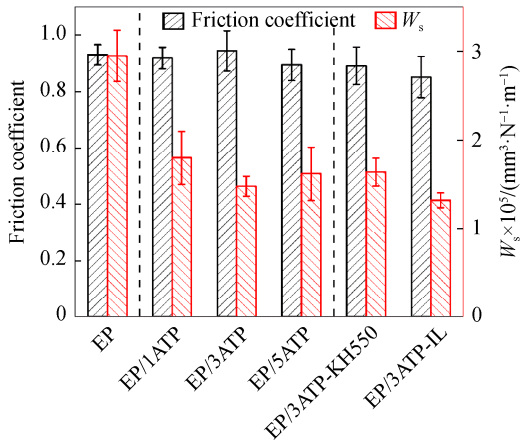
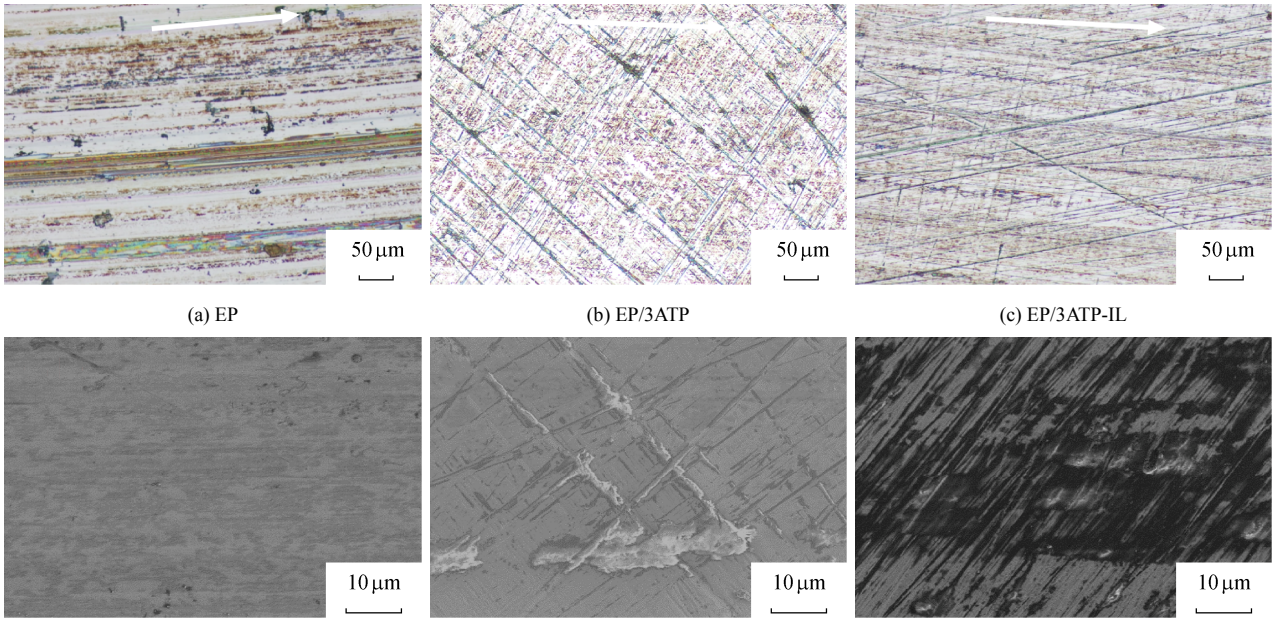


图 6　EP 复合材料的摩擦系数与磨损率

Fig. 6　Friction coefficients and wear rates of EP composites

2.4　转移膜形貌及成分

纯 EP、样品 EP/3ATP 和样品 EP/3ATP-IL 与轴承钢对磨后，钢环表面的微观形貌如图 7 所示。由图 7 可见，与纯 EP 对磨后，钢环表面有深的、沿摩擦方向的犁沟形成(图 7a)，表明 EP 基体对钢环表面造成严重的刮擦，钢环表面几乎未发生物质转移(图 7a)，相应地导致 EP 树脂发生严重的磨损(图 6)。而添加天然 ATP 后，ATP 在钢环表面通过摩擦物理和摩擦化学作用形成光滑平整的修复层[8](图 7b)，表现出良好的抗磨效果，避免摩擦副的严重磨损(见图 7e)。对于样品 EP/3ATP-IL 对磨的钢环，在摩擦界面形成了连续的(图 7c)、具有一定厚度的转移膜(图 7f)，可以有效避免摩擦副的直接接触，在提高润滑性能的同时降低磨损，这说明 IL 功能化改性 ATP 更能促进摩擦表面形成具有优良摩擦学性能的转移膜。



(a) EP　(b) EP/3ATP　(c) EP/3ATP-IL

(d) EP　(e) EP/3ATP　(f) EP/3ATP-IL

图 7　与纯 EP、样品 EP/3ATP 和样品 EP/3ATP-IL 对磨后钢环表面的光学显微镜照片(a~c)和扫描电镜照片(d~f)

Fig. 7　Optical micrographs (a–c) and SEM micrographs (d–f) of steel surfaces after rubbing with pure EP, EP/3ATP, EP/3ATP-IL samples

为了进一步揭示摩擦界面发生摩擦化学反应，对与样品 EP/3ATP-IL 对磨的钢环表面进行了 EDS 面扫描元素分析，结果如图 8 所示。由图 8 可见，样品 EP/3ATP-IL 在界面压力作用下，钢环表面的转移物质填充原始沟槽后继续在钢环表面铺展，形成一层连续且具有一定厚度的转移膜。EDS 结果表明对磨钢环表面有 Fe、C、O、Si 以及少量 Al 元素存在，其中 C 元素主要来自 EP 树脂基体，而 Si、Al 元素均来源于 ATP，说明在摩擦过程中，ATP 发生了界面转移形成了转移膜。

通过上述结果可以推断，界面转移膜的存在，承担了摩擦过程中的大部分载荷，有效避免摩擦副的直接接触，从而降低了材料的磨损。在此基础上，利用 XPS 进一步分析转移膜的化学状态。摩擦后钢环表面的元素组成(Fe、O、C、Si 和 Al)、价态和能谱等如图 9a 所示，其中，C 1*s* 能谱中

284.7、286.2 eV 和 288.5 eV 处的谱峰(图 9b)，分别代表 EP 基体中的 C—C、C—N 和 C=O 键[18]。结合 O 1*s*(图 9c)和 Fe 2*p*(图 9d)能谱的拟合结果，证明在钢环表面有铁氧化物的存在。709.3 eV 和 710.7 eV 及 723.8 eV 处的 Fe 2*p* 峰证明有 FeO[19]和 Fe_2O_3[20]生成，而 712.3 eV 处的 Fe 2*p* 谱峰表明 FeOOH[4]的存在。O 1*s* 中 529.8、530.3、531.8 eV 和 532.5 eV 处的谱峰，分别对应 FeO、Fe_3O_4、FeOOH、SiO_X[4]。以上结果证实干摩擦过程中钢环表面发生了摩擦氧化。同时需要指出的是，102.4 eV 处的 Si 2*p* 峰对应于源自 ATP 的 SiO_X[21]，75.9 eV 处的 Al 2*p* 峰为 Al_2O_3。

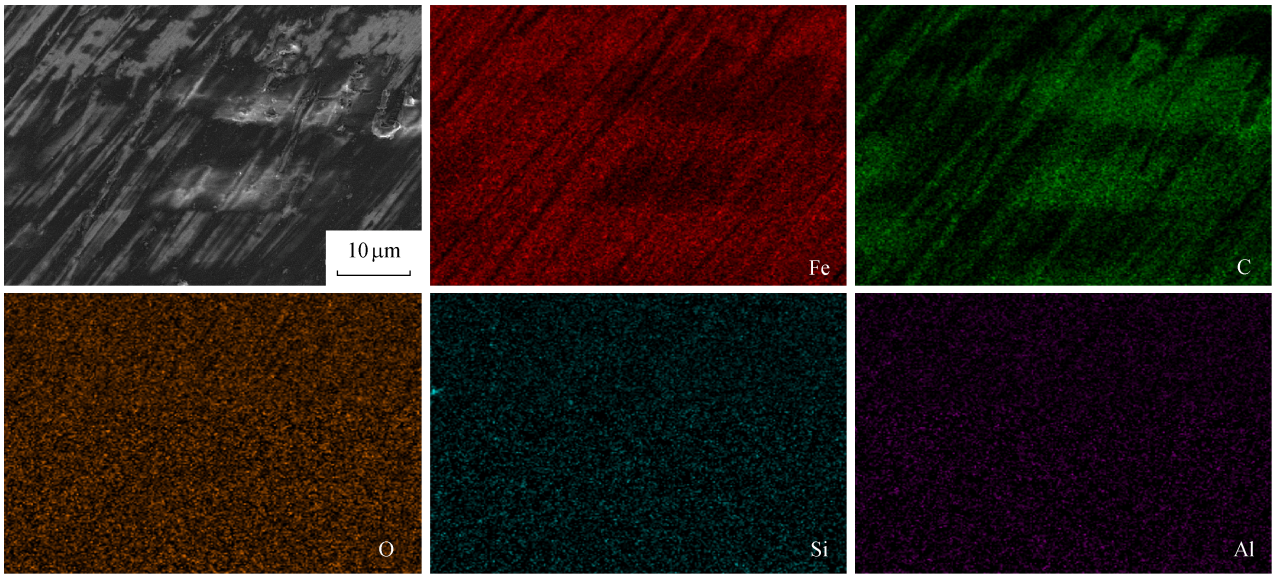


图 8 与样品 EP/3ATP-IL 对磨后钢环表面形貌及其元素面分布图

Fig. 8 SEM micrograph and EDS mappings of steel surface after rubbing with EP/3ATP-IL

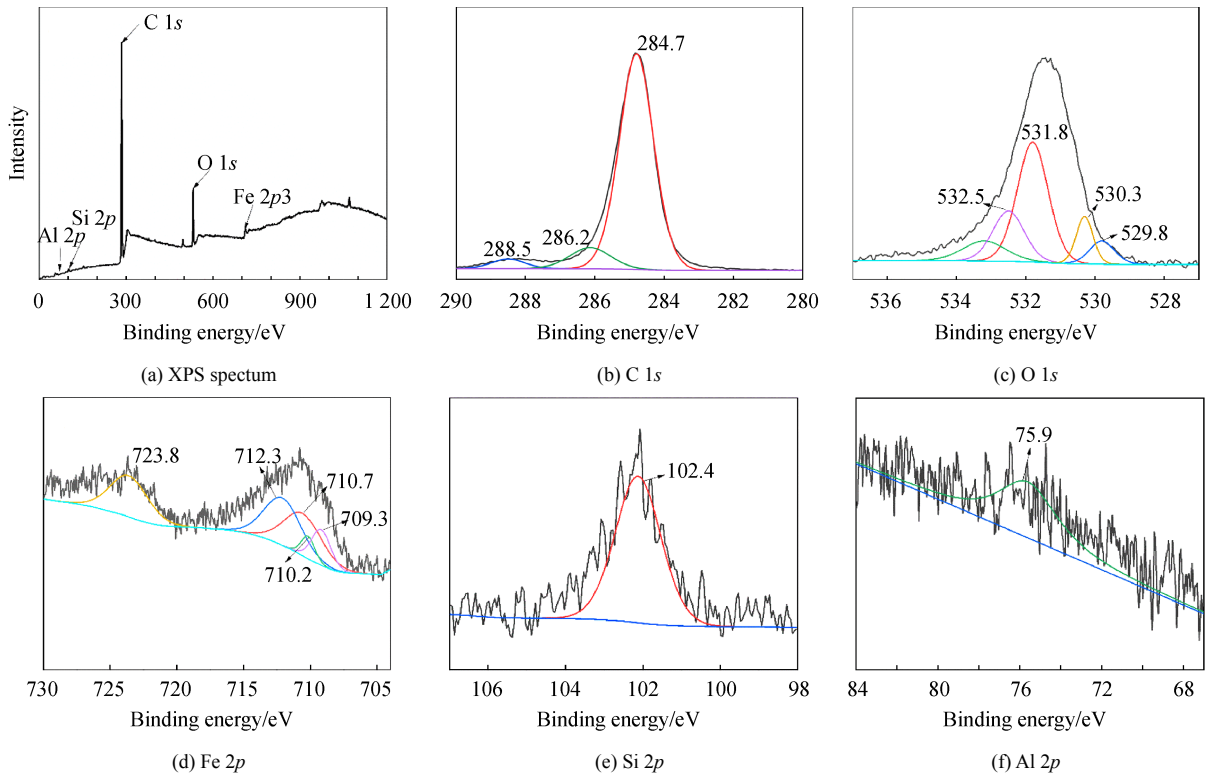


图 9 与样品 EP/3ATP-IL 对磨后钢环表面的 XPS 谱

Fig. 9 XPS spectra of steel surface after rubbing with EP/3ATP-IL sample

XPS 分析结果表明，干摩擦过程中，ATP 的层链状晶体结构在摩擦剪切力的作用下，不断吸收摩擦产生的能量，沿 Si(或 Al、Fe)—O 四、八面体解离，由于层状结构的剪切滑移特性，起到了减轻摩擦副损伤的作用。解离后晶体结构中的活性 O 在摩擦热作用下进一步与摩擦副表面的 Fe 键合，形成铁氧化物和硅氧化物基转移膜，牢固地附着在摩擦对偶表面，显著提高了界面承载能力和减摩抗磨性能。

3　结论

1) IL 可与 ATP 发生接枝反应促进二者的结合，而 KH550 只是部分接枝或物理吸附在 ATP 表面。ATP 的功能化改性有利于抑制其自身团聚，促进其在树脂中均匀分散，并通过抑制树脂内部微裂纹的发生和扩展，提高 EP 复合材料的韧性与强度。ATP 的填充量为 3%时可提高 EP 的压缩强度约 6%，而 ATP 经过 IL 改性后填充的 EP 材料，其压缩强度进一步提高，比纯 EP 提高了约 8.6%。

2) ATP 填充后可显著改善 EP 复合材料的耐磨性能，相比 KH550，IL 功能化改性 ATP 可更好地提高其与 EP 树脂材料间的相容性和结合强度，大幅提高复合材料的耐磨性能，其磨损率相比纯 EP 材料降低了 60%。

3) IL 功能化改性 ATP 填充的 EP 复合材料与轴承钢环对磨后，在界面形成了铁氧化物和硅氧化物基转移膜，避免摩擦副的直接接触并显著提高界面承载能力，在提高润滑性能的同时降低磨损。

参考文献:

[1] 郑茂松, 王爱勤, 詹庚申. 凹凸棒石黏土应用研究[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.

[2] BRADLEY W F. The structure scheme of attapulgite[J]. Am Mineral, 1940, 25(6): 405–410.

[3] LUO Z, FANG Q, XU X, et al. Attapulgite nanofibers and graphene oxide composite membrane for high-performance molecular separation[J]. J Colloid Interface Sci, 2019, 545: 276–281.

[4] NAN F, XU Y, XU B, et al. Effect of natural attapulgite powders as lubrication additive on the friction and wear performance of a steel tribo-pair[J]. Appl Surf Sci, 2014, 307: 86–91.

[5] WANG K, WU H, WANG H, et al. Tribological properties of novel palygorskite nanoplatelets used as oil-based lubricant additives[J]. Friction, 2021, 9: 332–343.

[6] WANG R, LI Z, LIU W, et al. Attapulgite-graphene oxide hybrids as thermal and mechanical reinforcements for epoxy composites[J]. Compos Sci Technol, 2013, 87: 29–35.

[7] XU B, HUANG W, PEI Y, et al. Mechanical properties of attapulgite clay reinforced polyurethane shape-memory nanocomposites[J]. Eur Polym J, 2009, 45(7): 1904–1911.

[8] LAI S Q, LI T S, LIU X J, et al. A study on the friction and wear behavior of PTFE filled with acid treated nano-attapulgite[J]. Macromol Mater Eng, 2004, 289(10): 916–922.

[9] 徐庆, 张慎靖, 王斌, 等. 硅烷偶联剂对凹凸棒土的化学改性[J]. 石化技术与应用, 2008(6): 523–525.
XU Qing, ZHANG Shenjing, WANG Bin, et al. Pet Tech Appl (in Chinese), 2008(6): 523–525.

[10] FAN X, WANG L. Ionic liquids gels with *in situ* modified multiwall carbon nanotubes towards high-performance lubricants[J]. Tribol Int, 2015, 88: 179–188.

[11] ZHAO F, ZHANG L, LI G, et al. Significantly enhancing tribological performance of epoxy by filling with ionic liquid functionalized graphene oxide[J]. Carbon, 2018, 136: 309–319.

[12] DRITS V A, SOKOLOVA G V. Structure of palygorskite[J]. Sov Phys Crystallogr, 1971, 16: 183–185.

[13] 严春杰, 刘意, 李珍, 等. 粘土硅酸盐矿物改性技术研究现状[J]. 矿产保护与利用, 2018(5): 139–142.
YAN Chunjie, LIU Yi, LI Zhen, et al. Conserv Util Miner Resour (in Chinese), 2018(5): 139–142.

[14] 许珂敬, 杨新春, 刘风春, 等. 高分子表面活性剂对氧化物陶瓷超微颗粒的分散作用[J]. 中国陶瓷, 1999(5): 3–5.
XU Kejing, YANG Xinchun, LIU Fengchun, et al. Chin Ceram (in Chinese), 1999(5): 3–5.

[15] 张保龙, 唐广粮, 由英才, 等. 功能基化介晶高聚物增韧环氧树脂性能研究—材料断裂面形态结构与力学性能的关系[J]. 高分子学报, 1999(1): 3–5.
ZHANG Baolong, TANG Guangliang, YOU Yincai, et al. Acta Polym Sin (in Chinese), 1999(1): 3–5.

[16] 汤龙程. 纳米颗粒改性环氧树脂的断裂行为及其和纤维的界面性能研究[D]. 合肥：中国科学技术大学, 2011.
TANG Longcheng. Study on fracture behaviours of epoxy resin modified with nanoparticles and the fiber/matrix interfacial properties (in Chinese, dissertation). Hefei: University of Science and Technology of China, 2011.

[17] 杨安, 赵丹, 吴雅琴, 等. 聚酰亚胺改性环氧树脂的力学性能测试和断面显微形貌观察[J]. 口腔材料器械杂志, 2016, 25(1): 9–13.
YANG An, ZHAO Dan, WU Yaqin, et al. Chin J Dental Mater Device (in Chinese), 2016, 25(1): 9–13.

[18] 季秋龙, 章明秋, 荣敏智, 等. 纳米碳化硅填充环氧树脂复合材料的摩擦磨损特性[J]. 复合材料学报, 2004, 21(6): 14–20.
JI Qiulong, ZHANG Mingqiu, RONG Minzhi, et al. Acta Mater Compos Sin (in Chinese), 2004, 21(6): 14-20.

[19] NAN F, XU Y, XU B, et al. Tribological behaviors and wear mechanisms of ultrafine magnesium aluminum silicate powders as lubricant additive[J]. Tribol Int, 2015, 81: 199–208.

[20] NAN F, XU Y, XU B, et al. Effect of Cu nanoparticles on the tribological performance of attapulgite base grease[J]. Tribol T, 2015, 58(6): 1031–1038.

[21] 尹艳丽, 于鹤龙, 王红美, 等. 不同结构层状硅酸盐矿物作为润滑油添加剂的摩擦学性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(2): 299–308.
YI Yanli, YU Helong, WANG Hongmei, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(2): 299–308.