

原位纳米颗粒掺杂分子沉积膜的纳米摩擦学行为

郭岩宝, 王德国*, 张嗣伟

中国石油大学(北京)机电工程学院, 北京 102249

* 联系人, E-mail: wdg@cup.edu.cn

2009-03-02 收稿, 2009-08-02 接受

国家自然科学基金(批准号: 50575151)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2007CB607604)和清华大学摩擦学国家重点实验室开放基金资助项目

摘要 利用分子沉积技术在石英和玻璃基底上制备了含有 Cu^{2+} 的聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)/聚丙烯酸(PAA)分子沉积膜, 然后将不同层数的分子沉积膜浸入到刚刚配制的硫化钠水溶液中. CuS 纳米颗粒在分子沉积膜中原位生成, 从而制备原位纳米颗粒掺杂分子沉积膜. 利用紫外-可见光谱、XPS 及原子力显微镜(AFM)对原位纳米颗粒掺杂分子沉积膜进行表征, 并利用 AFM 研究了膜的纳米摩擦学性能. 结果表明原位纳米颗粒掺杂分子沉积膜具有较小的摩擦力和较高的耐磨寿命.

关键词

分子沉积膜
纳米颗粒
原位
纳米摩擦学

随着微机电系统(MEMS)和高密度磁记录技术的高速发展, 其摩擦副的接触距离在纳米量级(1~100 nm)^[1,2]. 结构尺寸微型化以后, 构件表面积相对增大, 表面效应增强, 并且构件间的间隙又处在纳米量级, 摩擦和黏着等摩擦学问题将严重影响 MEMS 产品的可靠性. 因此, 解决 MEMS 的摩擦学问题成为保证其使用性能和提高其使用寿命的关键环节. 近 20 年来发展起来的分子有序膜润滑技术正顺应了这种需要, 并有望成为解决这一关键问题的重要手段之一^[3].

分子沉积(MD)技术是近十几年来迅速发展起来的一种新型的制备单层或多层分子超薄膜的技术^[4,5], 它是通过化合物阴、阳离子之间的静电相互作用组装而成的多层有序纳米级薄膜, 这种膜称为分子沉积(MD)膜. 与 Langmuir-Blodgett (LB)膜和自组装膜(SAF)相比, 其具有结合强度高、热稳定性和力学稳定性好、制备简单、不受基体形状的限制、无毒无污染、层数不限, 单层厚度可控等优点. 前期研究结果表明, 分子沉积膜具有一定的减摩作用归因其能够降低表面的黏着力, 并对表面具有微观修饰作用, 但

其耐磨性一直没有得到很好解决^[6,7]. 其主要原因是由于薄膜之间以弱的静电力为成膜机制导致该薄膜的结合强度较低. 纳米颗粒作为润滑油(脂)添加剂能够提高润滑性能^[8], 将纳米颗粒复合到有序分子膜中亦能改善薄膜的润滑性能和抗磨性^[9]. Zhang 等人^[10]研究了石墨和 TiO_2 与聚合物的复合分子沉积膜, 并对其适当的加热处理以增加膜的结合强度.

Dante 等人^[11], Joly 等人^[12]在聚电解质多层膜中原位生成了纳米颗粒, 这一技术降低了首先制备纳米颗粒分散溶液再与聚合物复合成膜方法的制备难度, 并能有效地控制纳米颗粒的团聚现象. 本文利用分子沉积技术首先制备了含有 Cu^{2+} 的 PDDA/PAA 多层分子沉积膜, 然后在硫化钠溶液中原位生成 CuS 纳米颗粒. 这些膜与基底和 PDDA/PAA 膜相比, 具有较小的摩擦力, 且原位掺杂纳米颗粒后提高了分子沉积膜的耐磨寿命.

1 实验部分

1.1 实验药品

聚二烯丙基二甲基氯化铵(poly diallyl dime-

引用格式: 郭岩宝, 王德国, 张嗣伟. 原位纳米颗粒掺杂分子沉积膜的纳米摩擦学行为. 科学通报, 2009, 54: 3390~3394

Guo Y B, Wang D G, Zhang S W. Nanotribological behaviors of *in situ* nanoparticle doped molecular deposition films. Chinese Sci Bull, 2009, 54, doi: 10.1007/s11434-009-0574-8

thylammonium chloride, PDDA, 20wt%, $M_w = 100000 \sim 200000$), 聚丙烯酸(poly acrylic acid, PAA, 45wt%, $M_w \approx 30000$)购置于美国 Aldrich 公司, 其化学结构如图 1 所示. 30% H_2O_2 , 98% H_2SO_4 , 无水乙醇, 丙酮, 氯仿, 石油醚等均购置于北京化学试剂公司, 以上药品均为分析纯. 石英片和玻璃片作为实验中的基底. 实验中所有用水均为二次去离子水($>18 M\Omega cm$, Millipore Milli-Q).

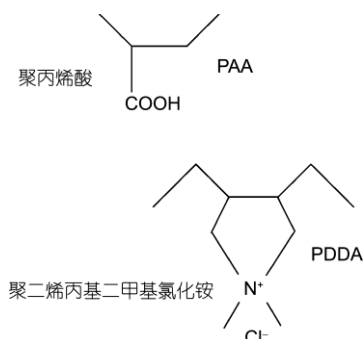


图 1 聚二烯丙基二甲基氯化铵和聚丙烯酸的化学结构式

1.2 仪器设备

紫外-可见分光光度计(Unico 公司, UV-2102)用于对分子沉积膜进行紫外光谱分析; X 射线光电子能谱仪(XPS, PHI-5300); Topometrix Explorer 2000 原子力显微镜(AFM)用来表征分子沉积膜的表面形貌和研究纳米摩擦学行为.

1.3 分子沉积膜的制备

基底的处理: 首先利用甲苯和石油醚擦拭石英或玻璃片, 去除表面污染物; 然后在丙酮/氯仿/无水乙醇(体积比 3 : 3 : 1)的混合溶液中超声处理 30 min; 取出用二次去离子水冲洗后放入 80℃的 H_2SO_4/H_2O_2 (体积比 70 : 30)混合溶液中 60 min 以去除基底表面的有机和无机杂质物质并使表面羟基化, 处理后苯在其表面收缩, 而水在其表面分散开来, 表现为亲水特性. 通过以上方法处理好的基底用大量去离子水冲洗并利用氮气吹干备用.

MD 膜的制备: 在室温下分别配制 2 g/L 的 PDDA 聚电解质水溶液, 1 g/L 的 PAA 聚电解质水溶液, 及浓度为 1 mmol/L 的 $CuCl_2$ 水溶液.

将羟基化处理的石英或玻璃基底浸入到上述配置好的 PDDA 溶液中 20 min, 取出后在二次去离子水中漂洗 3 次; 然后浸入到上述配置好的 PAA 溶液中 20 min, 取出后在二次去离子水中漂洗 3 次(一层

PDDA 和一层 PAA 记为 1 双层); 再浸入到 $CuCl_2$ 溶液中 2 min 以在 PAA 层的羧基($-COOH$)上吸附 Cu^{2+} [13]. 重复以上步骤可得到多层含有 Cu^{2+} 的聚电解质多层膜结构, 并保障最外层为 PDDA 膜层.

将上述制备的含有 Cu^{2+} 的分子沉积膜浸入到新鲜配制的 1 mmol/L Na_2S 水溶液中 30 min, 使得膜中 Cu^{2+} 与 S^{2-} 结合生成 CuS 纳米颗粒, 其原位生长示意图如图 2 所示. 取出后利用去离子水清洗掉残渣并氮气吹干. 将这种原位纳米颗粒掺杂的分子沉积膜标记为 $((PDDA/PAA)-CuS)_n/PDDA$, 其中 n 为双层膜数.

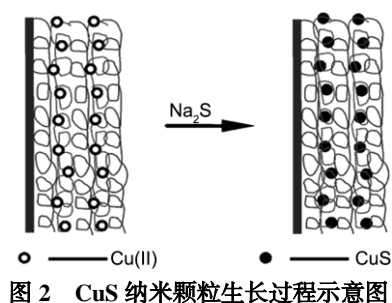


图 2 CuS 纳米颗粒生长过程示意图

2 结果及讨论

2.1 紫外-可见光谱分析

石英基底上不同层数原位 CuS 纳米颗粒掺杂的 PDDA/PAA 分子沉积膜的紫外光谱如图 3 所示. 可以看到随着层数的增加, 分子沉积膜的紫外吸收强度增加, 图 3(b)为不同层数的分子沉积膜在 242 nm 波长处的吸收强度, 从图中可以看到其近似为一条直线, 说明吸收强度随着层数 $n(1 \sim 5)$ 线性增加, 表明分子沉积膜具有很好的纵向均匀性.

2.2 XPS 分析

为了进一步验证在 PDDA/PAA 分子沉积膜中原位生成 CuS 纳米颗粒, 利用 X 射线光电子能谱(XPS)对复合膜进行元素分析. 利用 PHI-5300X 射线光电子能谱仪采用 Al 靶($Al K\alpha$, $h\nu = 1486.6 eV$)、分析腔内真空度为 $1.333 \times 10^{-6} Pa$ 对原位纳米颗粒掺杂分子沉积膜进行分析, 所有的结合能利用 $C1s = 284.8 eV$ 做基准进行标定. 图 4 为典型的 $Cu2p$ 和 $S2p$ 的 XPS 谱图, 图 4(a)中利用 XPS 处理软件对 932.5, 933 eV 进行拟合, 其在 933 eV 处的峰值可能是由于在水溶液中形成少量 $Cu(OH)_2$ 而引起的. 图 4(b)在 162 eV 处的峰值为典型的 $S2p$ 的 XPS 谱图, 证明在膜中存在 -2 价的 S.

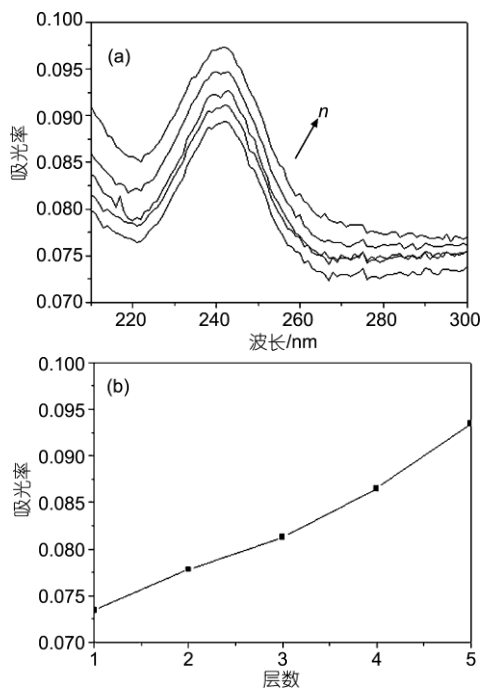


图3 (a)不同层数的原位纳米颗粒掺杂分子沉积膜的紫外光谱; (b)242 nm处的紫外吸收强度随层数 n 的变化

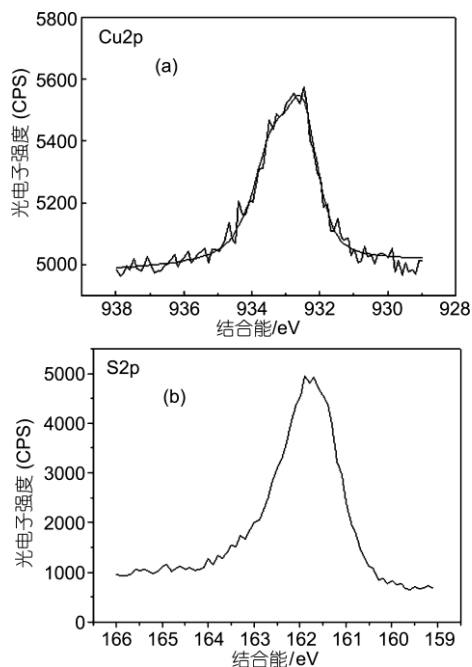


图4 Cu2p(a)和S2p(b)的XPS谱图

2.3 AFM 分析

(i) 表面形貌分析. 利用 TMX2000 型原子力显微镜的接触模式测试了分子沉积膜的表面形貌, 图 5 中给出了 PDDA/PAA 及原位 CuS 纳米颗粒掺杂分子沉积膜的表面形貌. 图 5(a)为无纳米颗粒掺杂时

(PDDA/PAA)₂/PDDA 的 AFM 图像, 图中显示了聚电解质分子在基底上的吸附, 由图 5(b), (c)分别为((PDDA/PAA)-CuS)₂/PDDA, ((PDDA/PAA)-CuS)₃/PDDA 的 AFM 图像, 从中可以看到原位纳米颗粒掺杂分子沉积膜的表面粗糙度高于 PDDA/PAA 分子沉积膜, 纳米颗粒均匀地分散于分子沉积膜中, 其粒径范围大概为 10~35 nm, 由于 AFM 探针的放大效应, 其实际纳米颗粒粒径小于图中所示^[14]. 由上述 AFM 图像、紫外可见光谱及 XPS 分析, 在聚电解质分子沉积膜中原位生成了 CuS 纳米颗粒.

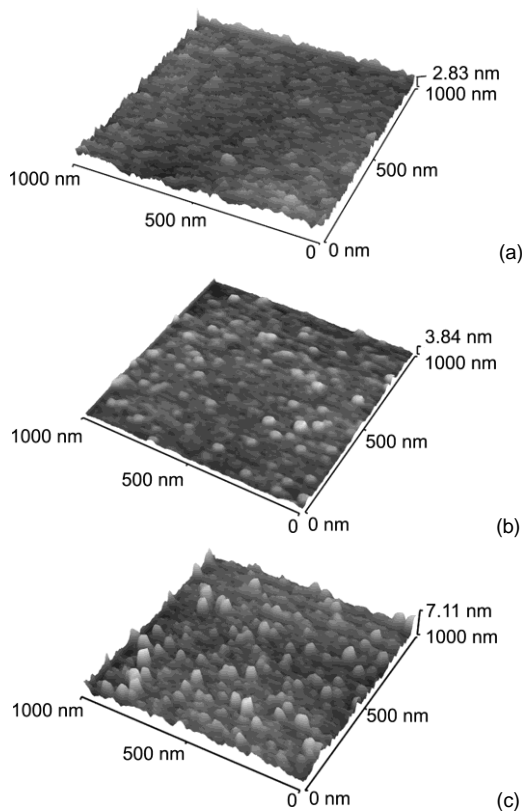


图5 分子沉积膜的 AFM 图像

(a) 无纳米颗粒掺杂时(PDDA/PAA)₂/PDDA 的 AFM 图像; (b) ((PDDA/PAA)-CuS)₂/PDDA 的 AFM 图像; (c) ((PDDA/PAA)-CuS)₃/PDDA 的 AFM 图像

(ii) 纳米摩擦学. 利用 AFM 在横向力模式下研究膜的纳米摩擦、磨损、黏着性能. 表 1 列出了基底、PDDA/PAA 分子沉积膜及原位纳米颗粒掺杂 PDDA/PAA 分子沉积膜的平均表面粗糙度、硬度、相对摩擦力. 从表 1 可以看到纯净的玻璃表面的粗糙度较小, 原位掺杂 CuS 纳米颗粒后分子沉积膜的表面粗糙度增加, 这是由于纳米颗粒使得表面突起(如 AFM 图像图 5(b),(c)所示). 分子沉积膜的硬度低于基

表 1 样品的平均表面粗糙度、硬度和相对摩擦力

样品	玻璃基底	(PDDA/PAA) ₃ / PDDA	((PDDA/PAA)-CuS) ₃ / PDDA
硬度/nA	17.34	7.9	9.8
粗糙度/nm	7.52	13.4	20.1
相对摩擦力/nA	9.2	4.9	3.6

底的硬度，原位掺杂 CuS 纳米颗粒后其硬度有所提高，这是由于纳米颗粒分布于聚合物矩阵结构中起到如轴承一样的支撑作用，使得膜的承载能力提高^[15]。纯净玻璃表面的摩擦力最大，这很可能是由于纯净玻璃表面在清洗后带有一定的电荷，从而造成摩擦过程中对探针的黏附，增大了表面的摩擦力；表面修饰 PDDA/PAA 分子沉积膜后摩擦力减小，原位掺杂纳米颗粒后虽然其表面粗糙度有所增大，但其摩擦力进一步减小。

为了考察原位掺杂纳米颗粒分子沉积膜的耐磨性能，利用 AFM 采用多次扫描的方法，对膜进行测试，实验载荷为 10 nA，扫描速率为 10 μm/s，行扫描间距为 2 nm。计算其平均面磨损深度作为其磨损量值，图 6 为 PDDA/PAA 分子沉积膜及原位掺杂纳米颗粒 PDDA/PAA 分子沉积膜的面磨损量随着扫描次数的变化关系，随着扫描次数的增加分子沉积膜的磨损量增加，原位掺杂纳米颗粒的分子沉积膜的磨损量低于 PDDA/PAA 分子沉积膜，在 90~100 次的扫描过程中，PDDA/PAA 的面磨损量基本不变，可以认为膜基本上已经被破坏；而原位掺杂纳米颗粒分子沉积膜没有被破坏，面磨损量随着扫描次数增加继续增加。图 7 给出了磨损后原位掺杂纳米颗粒分子沉积膜的表面形貌，由左侧图中可以看到有部分的纳米颗粒聚集，这是由于在反复扫描的过程中，部分纳米颗粒从聚合物矩阵结构中脱落堆积产生，右侧图

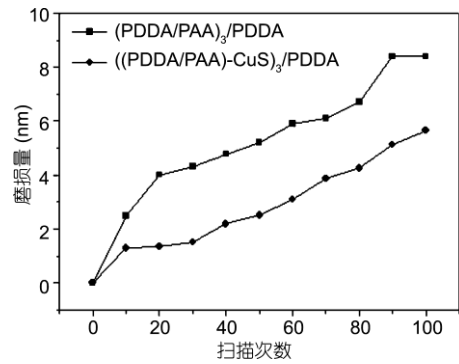


图 6 表面磨损量随扫描次数的变化关系

为相应的表面波动曲线。

由以上的分析表明，原位掺杂纳米颗粒分子沉积膜具有低的摩擦力和较高的耐磨寿命，这是由于纳米颗粒的掺杂使得分子沉积膜的承载能力提高^[15]，同样能够减小往复扫描过程中聚合物链的流动性提高其承受往复剪切形变的能力^[16]。

为了进一步考察原位纳米颗粒在减摩中的作用及摩擦力变化的原因，对有无原位纳米颗粒掺杂的分子沉积膜表面形貌、硬度及摩擦力像中随机的一组数据进行分析。图 8 分别为(PDDA/PAA)₃/PDDA 及((PDDA/PAA)-CuS)₃/PDDA 的表面形貌、硬度及摩擦力随扫描路径的变化曲线。图 8(a)可以看出，聚电解质 PDDA/PAA 分子沉积膜表面形貌、摩擦力和硬度之间呈现不完全的对应关系，主要表现为摩擦力的变化滞后于硬度及表面形貌的变化，表面形貌的变化又滞后于硬度的变化。同时还可以看出，摩擦力的变化取决于硬度和形貌的变化：一方面，摩擦力的变化趋势与形貌的变化相近，另一方面，摩擦力对硬度的变化非常灵敏，硬度的微小变化导致摩擦力的波动。在 AFM 探针扫描的过程中，表面对探针的黏着使得摩擦力的变化

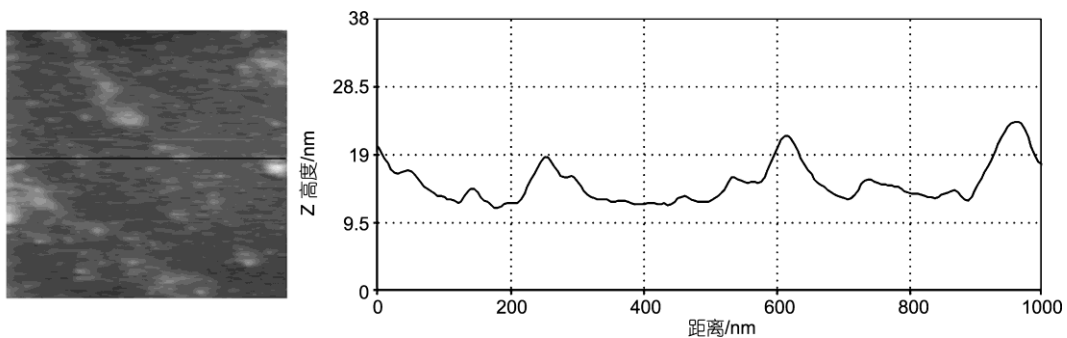


图 7 磨损后膜的表面 AFM 图像及波动曲线

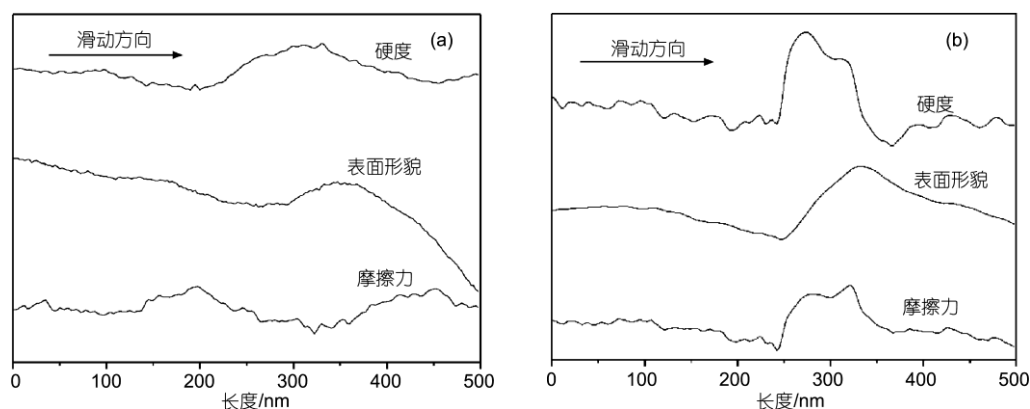


图8 分子沉积膜表面形貌、硬度及摩擦力的变化关系

(a) (PDDA/PAA)₃/PDDA; (b) ((PDDA/PAA)-CuS)₃/PDDA

滞后硬度及表面形貌的变化;而当探针划过硬度变化的区域时,由于薄膜表面的塑性变化使得摩擦力有较大的变化.在图8(b)中同样可以看到摩擦力的变化趋势与硬度及表面形貌的变化相近,且与图8(a)相比没有明显的滞后于硬度及表面形貌的变化,这些是由于原位纳米颗粒分散于聚合物的矩阵结构中起到了支撑的作用,并减小了扫描过程中探针划过时聚合物链的流动性,从而使得分子沉积膜的表面黏附作用减小而引起的.

3 结论

本文利用分子沉积技术与原位生长方法在石英及玻璃基底上成功地制备了原位 CuS 纳米颗粒掺杂分子沉积膜.利用原子力显微镜研究了膜的纳米摩擦学行为,结果表明纳米颗粒在聚合物薄膜中起到轴承的作用,提高了薄膜的承载能力并使得聚合物链的流动性减小提高其承受往复剪切形变的能力,从而使得原位掺杂纳米颗粒分子沉积膜具有较小的摩擦力和较高的耐磨寿命.

参考文献

- 1 王德国,冯大鹏,兰葱清.分子沉积膜的制备与应用.机械工程材料,2003,27:1—3
- 2 胡晓莉,张晨辉,雒建斌,等.磁头表面聚甲基丙烯酸氟代辛酯分子膜的制备及其摩擦学特性.科学通报,2005,50:2422—2426
- 3 Zhang S W, Lan H Q. Developments in tribological research on ultrathin films. Trib Inter, 2002, 35: 321—327[doi]
- 4 Decher G, Hong J D, Schmitt J. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: I Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surface. Thin Solid Films, 1992, 210—211: 831—835[doi]
- 5 Decher G. Layered nanoarchitectures via directed assembly of anionic and cationic molecules. Comprehensive Supramol Chem, 1996, 9: 507—528
- 6 王强斌,高芒来,张嗣伟.分子沉积膜的纳米摩擦特性.中国科学 B 辑:化学,2000,30:361—366
- 7 Wang Q B, Gao M L, Zhang S W. Tribological application of molecular deposition (MD) films. Mater Sci Engin C, 1999, 10: 127—129[doi]
- 8 Kang X H, Wang B, Zhu L, et al. Synthesis and tribological property study of oleic acid-modified copper sulfide nanoparticles. Wear, 2008, 265: 150—154[doi]
- 9 杨光红,张兴堂,徐军,等. C₆₀ 复合 LB 膜的摩擦学行为.科学通报,2006,51:654—659
- 10 Zhang S W, Feng D P, Wang D G. Tribological behaviors of composite molecular deposition films. Trib Inter, 2005, 38: 959—965[doi]
- 11 Dante S, Hou Z, Risbud S, et al. Nucleation of iron oxy-hydroxide nanoparticles by layer-by-layer polyionic assemblies. Langmuir, 1999, 15: 2176—2182[doi]
- 12 Joly S, Kane R, Radzilowdki L, et al. Multilayer nanoreactors for metallic and semiconducting particles. Langmuir, 2000, 16: 1354—1359[doi]
- 13 Caykara T, Inam R. Determination of the competitive adsorption of heavy metal ions on poly(N-vinyl-2-pyrrolidone/acrylic acid) hydrogels by differential pulse polarography. J Appl Polymer Sci, 2003, 89: 2013—2018[doi]
- 14 彭昌盛,宋少先,谷庆宝.扫描探针显微技术理论与应用.北京:化学工业出版社,2007.53—77
- 15 杨岭,罗宇飞,贾欣茹,等.PAMAM 树枝状高分子自组装膜的微摩擦性能研究.高分子学报,2004,5:780—784
- 16 Arrighi V, McEwen I J, Qian H, et al. The glass transition and interfacial layer in styrene-butadiene rubber containing silica nanofiller. Polymer, 2003, 44: 6259—6266[doi]