

C₆₀-聚苯乙烯 LB 膜摩擦学性能的初步研究*

史 兵 王吉会 钱林茂 雒建斌

(清华大学)

黄 兰 洪 翰

(北京大学)

摘 要 介绍了 C₆₀-聚苯乙烯(C₆₀-Pst)LB 膜的部分研究结果: 合成方法、LB 膜制备、用原子力/摩擦力显微镜测试的 C₆₀-聚苯乙烯 LB 膜的表面微观形貌及轻载荷下的摩擦力等微观摩擦学性能。

关键词 C₆₀-聚苯乙烯(C₆₀-Pst) LB 膜 原子力/摩擦力显微镜(AFM/FFM)

Klein^[1,2]等制成极性端头不同的聚苯乙烯长链纳米润滑膜,并用表面力仪研究其摩擦特性及润滑机理,介绍了一种能够产生超低摩擦具有“分子刷”结构的纳米润滑膜。Koinkar^[3]等用原子力/摩擦力显微镜(AFM/FFM)测定了不同长链有机分子 LB 膜的微观摩擦学性能,并与其宏观摩擦学状态比较;研究了环境湿度、气体氛围及扫描速度对微观摩擦磨损性能的影响。

C₆₀的 LB 膜技术已经用于制作光学和超导材料^[4-6]。研究表明在气/液界面单层的 C₆₀分子膜对振动很敏感,容易内聚而难于向基体转移,较难成膜,因而需要将 C₆₀分子修饰成具有双亲性行为的化合物:如形成 C₆₀(C₃H₆NR)(R = H₍₁₎, R = C₆H₅(₂), o-C₆H₄NO₂(₃), o-C₆H₄NMe₂(₄))^[7],才有利于其成膜。实际上修饰过的材料并非真正的双亲分子。Obeng 等认为尽管 C₆₀分子不具有双亲性,但仍可在气/液表面形成稳定的 Langmuir 膜,并可转移到基体上形成 LB 膜^[8]。关于 C₆₀LB 膜的摩擦学性能,薛群基^[9]等在两层有机化合物间加入 C₆₀作层间化合物。C₆₀被长链有机化合物有序化的程度越高,其减摩抗磨性能越好;C₆₀/硬脂酸 LB 膜的摩擦学性能要好于单纯 C₆₀和硬脂酸 LB 膜。

本文报道在合成的 C₆₀的聚苯乙烯化合物基础上,制成 C₆₀-聚苯乙烯(C₆₀-Pst)LB 膜,并用 CSPM-930a 型原子力/摩擦力显微镜^[10,11]观察测试了其微观形貌,及极轻载荷下的摩擦学特性。

1 实验方法

1.1 C₆₀-聚苯乙烯(C₆₀-Pst)的合成

C₆₀由电弧法制备,经氧化铝柱分离提纯,纯度 > 99.9%; 苯乙烯用 1mol Na₂CO₃ 水溶

* 国家自然科学基金资助项目 59675034, 1997年5月14日收到。

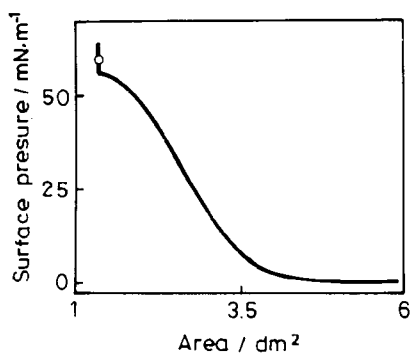
本文联系人: 王吉会, 北京市 100084, 清华大学摩擦学国家重点实验室

液充分洗涤除去阻聚剂后,再用蒸馏水洗涤, CaCl₂ 干燥过夜,减压蒸出立即使用; 甲苯经浓硫酸洗涤除噻吩,依次用蒸馏水, 1molNa₂CO₃ 水溶液, 蒸馏水洗涤, CaCl₂ 干燥过夜, 钠沙存在下回流 8h 后蒸出使用. C₆₀ 与苯乙烯按设定比例溶于定量的甲苯中, 加入适量的催化剂, 60℃ 反应 10h, 加入含盐酸的甲醇终止反应. 用蒸馏水洗涤反应液至无金属离子洗出后, 用大量甲醇沉淀, 沉淀经真空干燥得聚合物粉末. 其分子量及分子量分布用 Waters401 凝胶色谱仪测定; 热失重曲线估算、热失重分析在 Shimadzu700TG 分析仪上完成. 样品主要参数见表 1, 其中 M_n 为数均分子量、 M_w 为重均分子量、 d 是 M_w 与 M_n 的比值.

表 1 部分 C₆₀-Pst 参数

Table 1 Some parameters of the selected materials

Materials No.	C ₆₀ / mg · g ⁻¹	M_n	M_w	d
1211A	0	2800	9000	3.2
1211B	20	2800	9200	3.3
1212A	145	2700	8800	3.3

图 1 C₆₀-Pst LB 膜的 π -A 曲线Fig.1 The π -A diagram of C₆₀-Pst LB film at air / water interface(20℃)

1.2 LB 膜的制备

用东南大学研制的 LB 膜拉膜系统制 LB 膜. 体系为气 / 液界面. 配制 C₆₀-Pst 的三氯甲烷溶液, 分散到亚相表面. 亚相为去离子水, 基体为单晶硅(100). 基体暴露在空气中时会在表面形成一层较薄的氧化膜, 需先将单晶硅片放入洗液洗涤浸泡, 然后用去离子水冲洗; 再经三氯甲烷浸泡后, 用去离子水冲洗. 压缩速度为 20mm · min⁻¹, 拉膜速度为 2mm · min⁻¹. 在保持 56mN · m⁻¹ 的表面压力下拉膜. 由膜压曲线(图 1)可见: 在 C₆₀-Pst 分子中, 由于 C₆₀ 分子的作用, 表面修饰了一条或多条聚苯乙烯长链分子. 分子排列比较有序, 从而使 C₆₀-Pst 分子有较好的被压缩性能. 因而尽管 C₆₀-Pst 不是典

型的双亲分子, 但仍可在气 / 液界面形成稳定的 LB 膜. 采用 LB 膜制膜技术将 C₆₀-Pst 分子转移到固体表面, 制备出单层及多层的 LB 膜.

1.3 微观摩擦学性能测试

利用原子力 / 摩擦力显微镜, 在横力模式下观察 LB 膜的表面形貌, 并测量其摩擦力; 通过改变参考电流 I_{ref} , 测量极轻载荷下的摩擦力. 微悬臂为弹性系数 0.38N · m⁻¹ 的 Si₃N₄.

2 实验结果与讨论

2.1 表面形貌

从 AFM / FFM 的测试结果(图 2)可以看到: LB 膜基本上紧密, 分子排列基本有序. 这与 LB 膜的 π -A 曲线(图 1)的结果一致; C_{60} -Pst 分子虽有较好的成膜性能, 但部分区域仍有缺陷, 如图 2(d)中的小黑块. 多层 LB 膜要比单层 LB 膜排列紧密, 成膜质量好. 同时可观察到在一层 LB 膜中存在因 C_{60} 自聚而形成的球形微凸体; 但这种现象, 在多层膜中不明显.

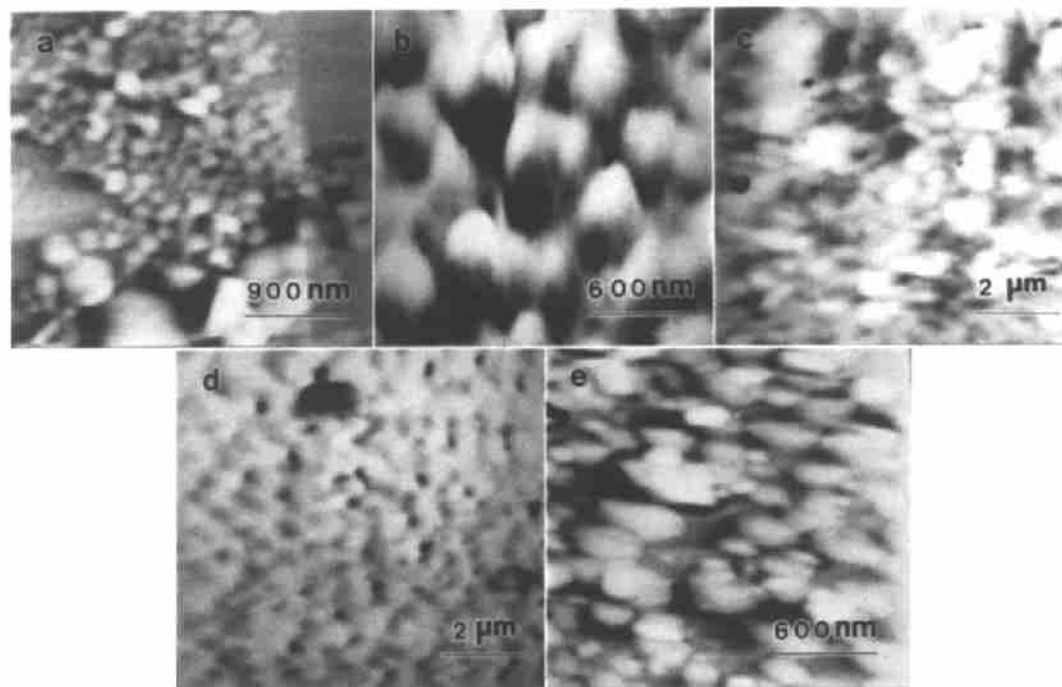


图 2 C_{60} -Pst LB 膜的表面形貌

Fig.2 Surface morphology of C_{60} -Pst LB films, (a) 1 layer; (b) 7 layers; (c) 17 layers; (d) 6 layers; (e) 10 layers

2.2 微摩擦性能

图 3 表明 1 层 C_{60} -Pst LB 膜的摩擦力稍大于同样载荷下 10 层 LB 膜的摩擦力. 10 层膜的摩擦学性能略优于 1 层膜. 原因是 10 层 LB 膜成膜质量及结合强度高于 1 层 LB 膜, 缺陷也较 1 层 LB 膜要少.

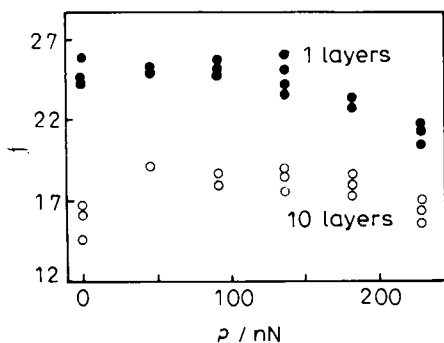


图 3 1层和10层C₆₀-Pst LB膜的摩擦力(f)-载荷(P)曲线

Fig.3 Diagram of friction force (f) vs load (p) for one and ten layer LB film

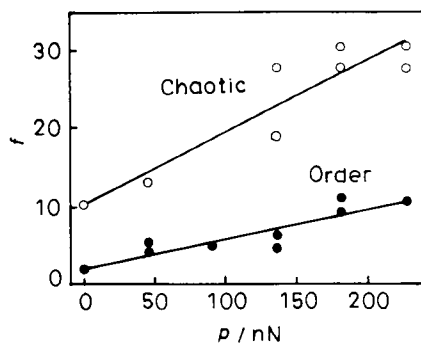


图 4 7层有序和无序C₆₀-Pst LB膜的摩擦力(f)-载荷(P)曲线

Fig.4 Diagram of friction force (f) vs load (p) for ordered and chaotic film with 7 layers

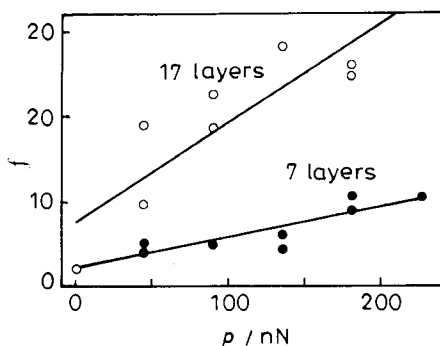


图 5 奇数层C₆₀-Pst LB膜的摩擦力(f)-载荷(P)曲线

Fig.5 Curves of friction force (f) vs load (P) for odd layers

图 4 表明有序程度高的区域的摩擦力明显低于同样载荷下有序程度差的区域. 排列有序程度高的区域, 膜分子排列整齐, 长链分子之间的缠绕较少, 表面形貌平整, 没有 C₆₀ 分子自聚的团块存在, 因而在摩擦过程中, 分子间的碰撞较少, 摩擦力也就较小. 而有序程度差的膜, 由于膜凹凸不平, 摩擦过程中摩擦力相应就会增大.

7 层 C₆₀-Pst LB 膜的摩擦力小于同样载荷下 17 层 C₆₀-Ps LB 膜(图 5). 其原因在于 C₆₀-Pst 分子链较长, LB 膜的层数较多, 摩擦时施加的剪切力会造成 LB 膜结构坍塌, 膜分子排列有序程度降低, 摩擦力明显增加. 结果是多层膜的外层在摩擦时发生分子迁移, 产生微小的磨损槽. 说明 LB 膜的层数多, 其性能并不一定就越好, 实际起作用的是基体上最初的几个分子层.

参 考 文 献

1. J.Klein, E.Kumacheva. *Nature*, **370**, 25(1994)
2. H.Yoshizawa. *Science*, **259**(26), 1305(1993)
3. V.N.Koinkar, B.Bhushan. *J.Vac.Sci.Technol.* **A14**(4), 2378(1996)
4. Dejian Zhou, Liangbing Gan, Chuping Luo. *J. Phys. Chem.* **100**, 3150(1996)
5. G.G.Siu, Liu Yulong. *Thin Solid Films*, **274**, 147(1996)
6. L.Bulhoes, Y.S.Obeng, A.J.Bard.*Chem.Mater.* **5**, 110(1993)
7. Chuping Luo, Chunhui Huang. *J. Phys Chem.* **100**, 16685(1996)
8. Y.S.Obeng, A.J.Bard.*J.Am.Chem.Soc.* **113**, 1050(1991)
9. 薛群基, 张 军. 分子有序体系超薄膜及其在摩擦学中的应用, (沈阳, 辽宁科技出版社, 1996) p.120
10. 路新春, 温诗铸, 雒建斌, 赵 磊. *科学通报*, **41**(10), 885(1996)
11. 路新春, 温诗铸, 孟永刚, 黄 平. *科学通报*, **41**(19), 1753(1996)

MICROTRIBOLOGICAL STUDIES OF C₆₀-PST LB FILMS USING AFM / FFM

SHI Bing WANG Jihui QIAN Linmao LUO Jianbin
(*Tsinghua University*)

HUANG Lan HONG Han
(*Peking University*)

ABSTRACT C₆₀-Pst was prepared and its Langmuir-Blodgett films (LB films) were made at the air / water interface. Microtribological studies were performed on LB films of C₆₀-Pst using Atomic Force Microscope / Friction Force Microscope (AFM / FFM). The LB film formation ability, surface profile and microtribological characteristics of C₆₀-Pst were studied.

KEY WORDS C₆₀-Pst Langmuir-Blodgett films (LB films) Atomic Force Microscope / Friction Force Microscope (AFM / FFM)

Correspondent: WANG Jihui, State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084