

# 分子沉积聚合物膜的制备及其摩擦学性能研究

高水英, 余来贵\*

(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)

**摘要:** 以聚对磺酸钠苯乙烯(PSS)为聚阴离子、聚烯丙基氯化氨(PAH)为聚阳离子交替沉积制备了多层聚合物纳米复合膜,用热分析仪考察了这两种体相聚合物的热稳定性,采用紫外-可见光谱仪、椭圆偏振光测厚仪、接触角测量仪等分析了复合膜的性能,用DF-PM型动静摩擦系数精密测定装置考察了其摩擦学性能。结果发现,所制备的聚合物复合膜具有一定的减摩作用,原因是单晶硅表面沉积聚合物超薄膜可以降低表面的粘着力,对硅表面具有微观修饰作用,从而降低其同钢对摩时的摩擦系数;单晶硅表面分子沉积聚合物纳米复合膜的摩擦学特性同超薄膜的层数相关,沉积层数较多的超薄膜的耐磨寿命较长,并因加热处理而得到明显改善。

**关键词:** 聚合物; 分子沉积膜; 接触角; 摩擦学性能

**中图分类号:** TE357 **文献标识码:** A

## 1 引言

分子沉积膜(molecular deposition films)简称MD膜,是近十几年迅速发展起来的一类新型自组装超薄膜<sup>[1]</sup>,是通过有机(无机)阴、阳离子的静电相互作用组装而成的有序纳米级薄膜。分子沉积膜具有制备工艺简单、与基体的结合力强、热稳定性和长期稳定性好、经济、无毒、无污染、成膜不受基体形状和面积限制等优点。用这种方法自组装形成的聚合物纳米复合膜在光电器件<sup>[2]</sup>、表面改性<sup>[3]</sup>及非对称渗透膜<sup>[4]</sup>等领域获得了广泛的研究。但目前对分子沉积聚合物纳米薄膜的摩擦学性能研究还较少,因此,有必要开展MD膜的摩擦学性能及润滑机理的研究。本工作选用成膜结构和成膜机理已得到较为深入研究的聚对磺酸钠苯乙烯(PSS)和聚烯丙基氯化氨(PAH)作为聚阴离子和聚阳离子,制备了相应的聚合物分子沉积膜,并对其结构和摩擦学性能进行了表征和考察,期望为该类药物分子沉积膜的摩擦学应用提供实验依据。

## 2 实验

### 2.1 试剂

聚对磺酸钠苯乙烯(PSS,  $MW = 7 \times 10^4$ )、聚烯

丙基氯化氨(PAH,  $MW = 7 \times 10^4$ )及3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APS)均为Aldrich公司分析纯试剂,其它试剂亦均为分析纯试剂。

### 2.2 基片的处理和聚合物纳米复合膜的制备

将载玻片或单晶硅片在80℃的98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(体积比7:3)的混合液中浸渍40 min,用蒸馏水洗净,然后在H<sub>2</sub>O:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:NH<sub>3</sub>=5:1:1(体积比)的溶液中,于40℃下浸渍30 min,用蒸馏水洗净,氮气吹干;再在5%(体积分数)3-氨基丙基三乙氧基硅烷水溶液中浸渍18 h。将经过上述处理程序的基片浸入0.1 mol/L HCl溶液中进行彻底质子化处理,取出后浸入2.0 g/L的PSS溶液中20 min,取出后用蒸馏水洗净,氮气吹干;然后再浸入1.25 g/L的PAH溶液中20 min,取出后用蒸馏水洗净,氮气吹干。循环以上过程,即可制得不同厚度的多层聚合物纳米复合膜。对4层和8层(PSS/PAH)复合膜进行加热处理,加热条件分别为:30 min升温至150℃,保温30和60 min;30 min升温至180℃,保温60 min。

### 2.3 体相聚合物热稳定性分析及薄膜的结构表征

采用PERKIN-ELMER型热分析仪考察体相聚合物的热稳定性,升温速率为10℃/min。采用玻璃基片作为载体,在上海分析仪器厂生产的751G型分

\* 通讯联系人, E-mail: mexb@ns.lzb.ac.cn

收稿日期: 2001-07-25; 修回日期: 2002-01-14.

光光度计上进行紫外-可见分光光度分析. 采用 L116-E 型偏振光测厚仪测定聚合物纳米复合膜的厚度, 所用波长为 632 nm, APS 的折光指数为 1.42, 聚合物 PSS 和 PAH 的折光指数为 1.54. 采用日本协和科学株式会社生产的 CA-A 型接触角测量仪, 在 20~25℃ 和相对湿度 40%~50% 下, 测定蒸馏水与聚合物纳米复合膜的接触角, 取至少 5 个不同点的平均值.

### 2.4 摩擦学性能测试

在 DF-PM 型动静摩擦系数精密测定装置上考察薄膜与 GCr15 钢球 (直径 3 mm) 对摩时的摩擦磨损性能, 选用载荷分别为 0.5、1、2 及 3 N, 滑动速度为 0.17~2.33 mm/s 连续可调, 摩擦副接触形式为点接触单向滑动, 以摩擦系数急剧增大时所对应的往复次数来评价薄膜的耐磨寿命.

### 3 结果与讨论

两种体相聚合物的热失重 (TGA) 曲线如图 1 所示. 可以看出, PAH 的第一分解温度为 315.3℃, 而 PSS 的第一分解温度为 435.3℃. 据此可以推测, 将其对应的分子沉积膜分别加热至 150℃ 和 180℃, 不会导致这两种聚合物的分解.

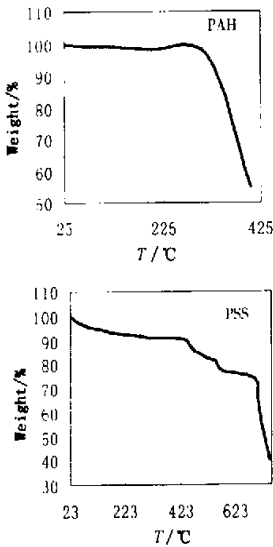


图1 PAH 和 PSS 的热失重曲线  
Fig.1 TGA curve of PAH and PSS

在单晶硅基体上, 不同薄膜表面的厚度测量结果如表 1 所示. 其中 PSS 单层的厚度为 0.45 nm, PAH 单层厚度为 1.9 nm, 而 PSS/PAH 双层薄膜的

厚度为 2.35 nm.

表1 单晶硅基体表面上不同薄膜的厚度  
Table 1 Thickness of various thin films on silicon single crystal substrate

Surface	Film thickness/nm
SiO <sub>2</sub>	2.0
APS	0.58
PSS	0.45
PAH	1.9

图 2 示出了 MD 薄膜的紫外-可见分光光度分析结果. 可以看出, 薄膜的吸光度随薄膜层数的增加而线性增大, 说明 MD 薄膜具有良好的纵向均匀性.

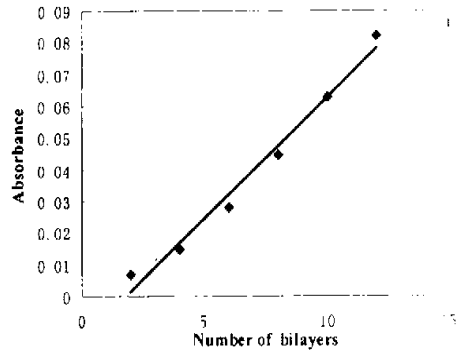


图2 不同层数薄膜的吸光度与层数的关系  
Fig.2 Plot of absorbance at 300 nm versus the number of PSS/PAH bilayer

接触角测量是对表面变化敏感的一种分析手段, 根据 Young 方程<sup>[5]</sup>:

$$\Delta W = \gamma_l \cdot (1 + \cos\theta)$$

其中,  $\Delta W$  为粘附功;  $\gamma_l$  为液气界面张力;  $\theta$  为接触角. 因此, 通过测量接触角可以得到液体在固体表面铺展时的粘附功.

我们针对蒸馏水与聚合物纳米复合膜的接触角测量结果如图 3 所示. 可见, 蒸馏水与洁净基片的接触角接近零, 沉积 APS 后接触角上升至 18° 左右, 沉积聚合物复合膜后, 接触角大于 20°; 随着薄膜层数的增加, 接触角增大. 这说明薄膜表面状态与组成随其层数的增大而有所变化. 当薄膜的层数达到一定值后, 接触角保持不变, 此时基体表面聚合物分子的吸附作用达到平衡. Mate 等人指出<sup>[6]</sup>, 对于基体表面沉积的数纳米厚的薄膜, 其粘附功被分为两部分,

其中一部分直接与薄膜起作用,另一部分则通过超薄膜与基体发生作用.据此,他们提出了经验公式:

$$\cos\theta_{\text{water}} = a_w + \frac{b_w}{(L/L_w)^3 + 1}$$

式中,  $a_w$  为水与无限厚的薄膜表面的作用力;  $b_w$  为水在润滑和无润滑表面作用力的差;  $L$  为薄膜的厚度;  $L_w$  为水的屏蔽距离,一般为 2.0 ~ 4.7nm. 因此,当薄膜层数较小时,接触角受基片的影响较大. PSS 单层比 PAH 单层具有更好的润湿性,故蒸馏水在 PAH 单层表面的接触角相对较大,而 PAH 单层(厚 1.9 nm)受到复合薄膜中 PSS 单层(厚 0.45 nm)的影响,这使得二者与水的接触角相近.

图 4 为单晶硅及其表面未经加热处理的聚合物纳米复合膜同钢球对摩时的摩擦系数随滑动次数变化的关系曲线(负荷 0.5 N,滑动速度 90 mm/min).可以看出,单晶硅表面沉积聚合物纳米复合膜可以降低摩擦系数,表现出一定的润滑作用.从接触角测

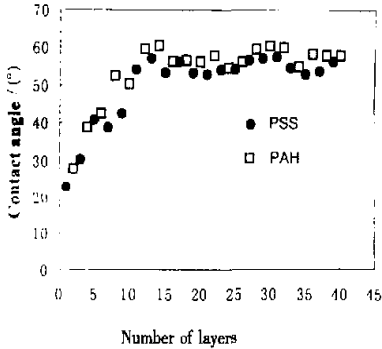


图3 薄膜表面水接触角随薄膜层数变化的关系曲线

Fig. 3 Variation in the contact angle with the number of layers

量结果也可以得知,水与洁净基片的接触角接近零.沉积 APS 后接触角上升为 18°左右,沉积聚合物复合膜后接触角大于 20°,说明沉积聚合物超薄膜可以降低基体表面的粘着力,对表面具有微观修饰作用.沉积层数较多的超薄膜的耐磨寿命较长,摩擦系数则相差不大.其中未经加热处理的超薄膜的耐磨寿命较短,这可能与复合膜的层间结合力不强及水汽的影响有关.而经加热处理后(见图 6),聚合物超薄膜的摩擦系数及其波动均明显减小,而耐磨寿命明显延长.其内在原因有待于进一步研究.

将 1 个 PSS/PAH 双层的沉积层数计为 1 层,1 层的厚度为 2.35 nm,则 4 层沉积膜厚度为 9.4 nm,8 层的沉积膜的厚度为 18.8 nm.图 5 示出了单晶硅表面经 30 min 升温至 150℃,并保温 60 min 后的沉积膜与 GCr15 钢球对摩时的摩擦系数随载荷和速度变化的关系曲线.可见层数不同的 2 种薄膜的起始摩擦系数均较高,随后摩擦系数明显降低,当载

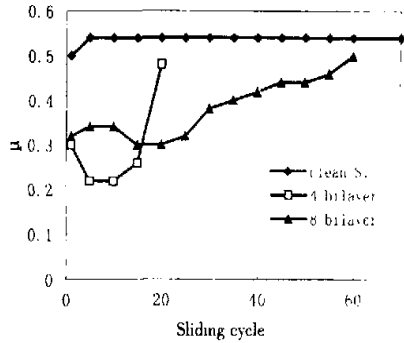


图4 单晶硅及其表面未加热处理聚合物超薄膜同 GCr15 钢对摩时的摩擦系数随滑动次数变化的关系曲线

Fig. 4 Variations in the friction coefficients of silicon single crystal and polymeric ultrathin films without heating against GCr15 steel with sliding cycle

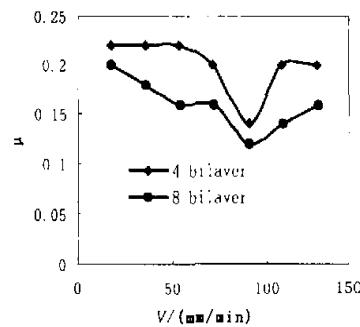
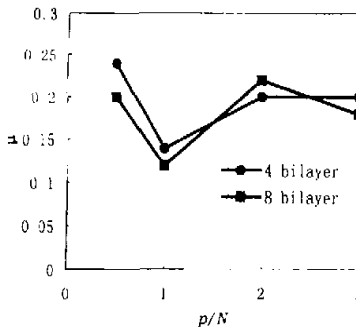


图5 摩擦系数随负荷及滑动速度变化的关系曲线(150℃下加热处理 1 h)

Fig. 5 Friction coefficients as functions of load and sliding velocity (Heat-treated at 150℃ for 1 h)

荷为 1 N 时, 摩擦系数达到最低值; 此后, 随着载荷的继续增大, 摩擦系数有所上升. 在相同的载荷下, 层数不同的两种薄膜的摩擦系数相差不大. 速度对摩擦系数的影响则较为复杂, 与相同的载荷条件下相比, 在相同的速度下层数不同的两种薄膜的摩擦系数的差异较大.

图 6 为单晶硅表面经不同条件加热处理后的聚合物纳米复合膜同钢球对摩时的摩擦系数随滑动次数变化的关系曲线 (负荷 1 N, 滑动速度 90 mm/min). 当在 30 min 内加热至 150°C 并保温 30 min 时, 摩擦系数随滑动次数的增加出现明显波动, 摩擦系数表现出周期性降低现象, 其原因在于摩擦热作用下聚合物膜表面由玻璃态转变为粘流态而造成软

化及流动<sup>[7]</sup>. 当在 30 min 内加热至 150°C 并保温 1 h 时, 复合膜的耐磨寿命明显延长. 值得注意的是, 当保温时间较短时 (30 min), 加热处理对层数不同的两种复合膜的摩擦学性能的影响明显不同. 换言之, 加热处理后的 4 层复合膜的起始摩擦系数较高, 且随滑动次数的增加而明显增大, 而加热处理后的 8 层复合膜的起始摩擦系数较低, 随滑动次数的增加其增大幅度响应较小. 经 180°C 下加热处理后, 聚合物复合膜的耐磨寿命同样优于未经加热处理的薄膜, 但其耐磨寿命的提高幅度比 150°C 下加热处理薄膜的小. 其原因可能在于, 随着温度的升高, 基片表面原有的吸附水蒸发, 使得薄膜的结构和形态发生改变, 而温度过高则可能使表面膜发生断裂<sup>[8]</sup>.

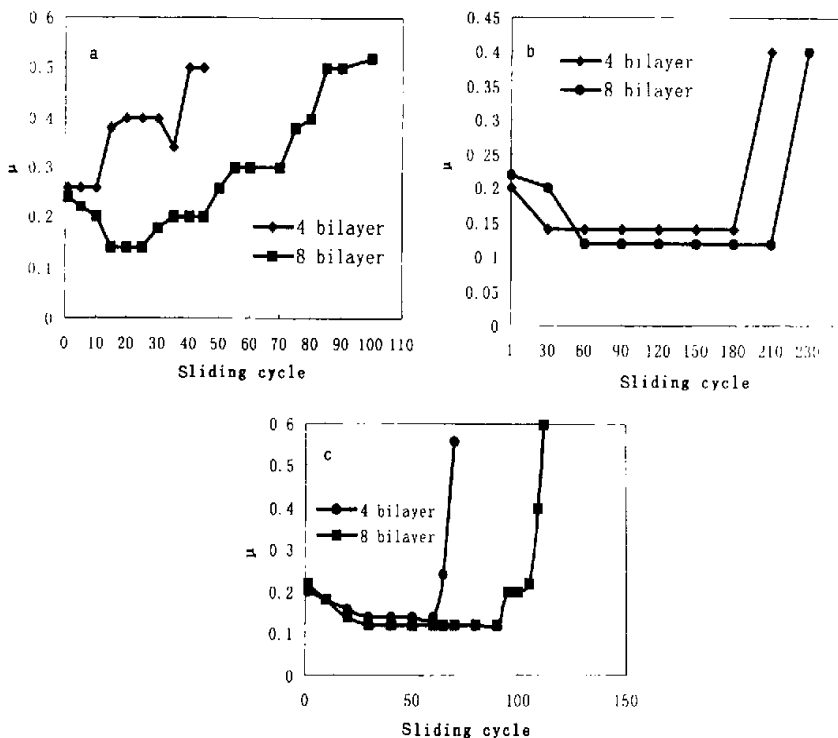


图 6 摩擦系数随滑动次数变化的关系曲线 (聚合物超薄膜经不同条件下加热处理)

a. 150°C, 30 min; b. 150°C, 60 min; c. 180°C, 60 min

Fig. 6 Variation in the friction coefficients with sliding cycle (Heat-treated at different conditions)

### 4 结 论

1. 采用分子沉积技术, 可以在单晶硅表面制得 PSS 和 PAH 聚合物纳米复合多层有序超薄膜.

2. 在单晶硅表面沉积聚合物超薄膜可以降低表面的粘着力, 对硅表面具有微观修饰作用, 从而降低

其同钢对摩时的摩擦系数.

3. 单晶硅表面分子沉积聚合物纳米复合膜的摩擦学特性同超薄膜的层数相关, 并因加热处理而得到明显改善. 沉积层数较多的超薄膜的耐磨寿命较长, 而适宜的加热处理可以明显提高超薄膜的耐磨寿命. 其内在原因有待于进一步研究.

## 参 考 文 献

- [1] Shen Jiacong (沈家聰), Zhang Xi (张希), Sun Yipeng (孙铁鹏). *Progress in Natural Science* (自然科学进展), 1997, **7**: 1
- [2] Ferreira M, Rubner M F. *Macromolecules*, 1995, **28**: 7107
- [3] Hsieh M C, Farris R J, McCarthy T J. *Macromolecules*, 1997, **30**: 8453
- [4] Levasalmi J M, McCarthy T J. *Macromolecules*, 1997, **30**: 1752
- [5] Zhao Zhenguo (赵振国). *Chemical Research and Application* (化学研究与应用), 2000, **12**: 370
- [6] Mate C M, Wu J H. *Polym. Prepr.*, 1998, **39**: 1141
- [7] Dong Guangneng (董光能), Li Jian (李健), Xie Youbai (谢友柏), *et al. Tribology* (摩擦学学报), 2000, **20**: 226
- [8] Grosse I, Estel K. *Colloid Polym Sci.*, 2000, **278**: 1000

## Molecular Deposition Polymeric Nanocomposite Films and Their Tribological Properties in Sliding against Steel

Gao Shuiying, Yu Laigui\*

(State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

**Abstract** Multilayer polymeric nanocomposite films were prepared by alternative deposition of poly(sodium 4-styrenesulfonate) (coded as PSS) as polycation and poly(allyamine hydrochloride) (coded as PAH) as polyanion. Thermal gravimetric analysis was used to examine the bulk thermal stability of the polymers, while UV-visible absorption spectrometry, ellipsometry measurement and contact angle measurement were conducted to characterize the films. The friction and wear behavior of the polymer ultra-thin films sliding against SAE-52100 steel was examined on a DF-PM ball-on-block one-way reciprocating friction and wear test rig, with emphasis on the effect of heat-treatment of the tribological behavior of the films. As the results, the tested polymeric molecular deposition films records reduced friction coefficient. The friction reduction effect of ultrathin films is attributed to surface adhesion reduction and surface micro-modification. Therefore it reduces the friction coefficient of silicon single crystal sliding against SAE-52100 steel. Tribological behavior of polymeric nanocomposite films on silicon single crystal is correlative with the number of bilayers. The antiwear life of the molecular deposition films with more number of bilayers is longer than fewer bilayer films. Their antiwear life is considerably increased after proper heat-treatment.

**Key words** Polymer, Molecular deposition film, Contact angle, Tribological behavior

\* To whom correspondence should be addressed, E-mail: mcxb@ns.lzb.ac.cn