

有机小分子染料和聚阳离子分子超薄膜的制备 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 制备了以有机小分子染料酸性红 18 为阴离子、以聚烯丙基氯化铵和聚乙烯亚胺为聚阳离子的分子沉积膜,用紫外可见分光光度计、接触角测定仪和椭圆偏振光测厚仪对所制备的超薄膜进行了表征.用 DF-PM 型动-静摩擦系数精密测定装置考察了超薄膜的摩擦学性能,采用扫描电子显微镜对薄膜的磨痕表面进行了观察.结果表明,所制备的超薄复合沉积膜具有良好的减摩和耐磨性能.

关键词 聚烯丙基氯化铵, 聚乙烯亚胺, 酸性红 18, 分子沉积膜, 摩擦学性能

利用 LB 技术可以实现单层内分子的紧密堆积及多层(可达几百层)的有序排列,从而实现有机薄膜的功能化.但 LB 膜中单层与基底以及层与层之间依靠较弱的范德华力相结合,故其热稳定性和力学性能不佳;同时, LB 成膜技术对设备的要求较高,这限制了 LB 技术的应用.采用化学吸附分子自组装,经由含特殊端基的长链烃在适当衬底上的化学吸附,可以实现单分子层组装,从而制得具有良好有序性和选择性以及较好的力学和热稳定性能的自组装薄膜.但采用这种化学吸附自组装方法制备的多层膜易出现结构缺陷,试验的可重现性亦较差^[1].近年来,自组装超薄膜由于其结构简单及制备过程较易控制等特点而引起人们极大的兴趣^[2].Decher 等提出了由带相反电荷的聚电解质在液/固界面通过静电作用交替沉积形成多层膜的技术.该技术具有制备简单、设备要求低、成膜不受基片形状和大小限制、薄膜的热稳定性和机械稳定性良好等优点^[3],适用于人工合成聚电解质^[4]、蛋白质、DNA、胶体微粒、无机薄层及有机小分子等多种物质的成膜^[5].本文作者利用该技术制备了以有机小分子染料酸性红 18 为阴离子、以聚烯丙基氯化铵和聚乙烯亚胺为聚阳离子的分子沉积膜,表征了薄膜的结构并考察了其摩擦学性能.

1 实验部分

1.1 试剂

聚烯丙基氯化铵(PAH, $M_w = 70000$)和聚乙烯亚胺(PEI, $M_w = 50 \sim 60000$)为 Aldrich 公司试剂,酸性红 18(Acid red 18, 简记为 AR18, $M_w = 604.48$)购于天津兴华福利化工厂,其余试剂为分析纯,未进一步处理. PAH、PEI 和 AR18 的结构式如图 1 所示.

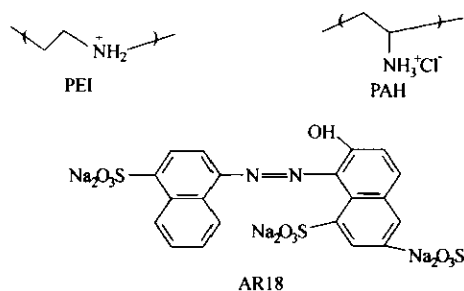


Fig. 1 Schematic diagram of the structure of PEI, PAH and AR18

1.2 基片的处理和分子超薄膜的制备

将石英玻璃或单晶硅片置于 98% H_2SO_4 与 30% H_2O_2 (7:3 V/V) 的混合液中于 80℃ 下浸渍处理 40 min,取出后用蒸馏水洗净;再浸入 H_2O : H_2O_2 : $NH_3 = 5:1:1$ (V/V/V) 的混合液中于 80℃ 下浸渍处理 20 min,取出后用蒸馏水洗净,氮气吹干,即得到成膜待用基片.

* 2002-01-25 收稿, 2002-03-28 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 50175105); ** 通讯联系人

1.2.1 PEI-(AR18/PAH)_n 薄膜的制备 ①将经过上述处理程序的基片浸入 5 mg/mL 的 PEI 溶液中放置 20 min,取出后用蒸馏水洗净,氮气吹干;②将经过步骤①处理后的基片浸入 6.04 mg/mL 的 AR18 溶液中放置 20 min,取出后用蒸馏水洗净,氮气吹干;③再将经过步骤②处理后的基片浸入 1.27 mg/mL 的 PAH 溶液中放置 20 min,取出后用蒸馏水洗净,氮气吹干,重复循环步骤②和③即可制得所需的 PEI-(AR18/PAH)_n 多层超薄膜。

1.2.2 (PEI/AR18)_n 多层超薄膜的制备 将经过前述处理程序的基片浸入 5 mg/mL 的 PEI 溶液中放置 20 min,取出后用蒸馏水洗净,氮气吹干;然后浸入 6.04 mg/mL 的 AR18 溶液中放置 20 min,取出后用蒸馏水洗净,氮气吹干;重复循环以上步骤即可制得所需的 (PEI/AR18)_n 多层超薄膜。

1.3 薄膜结构表征

紫外可见光谱分析在 8453 型分光光度计上进行;采用日本协和科学株式会社制造的 CA-A 型接触角测量仪测量蒸馏水在薄膜表面的接触角;采用 LI16-E 型椭圆偏振光测厚仪测定薄膜的厚度,所用波长为 632.8 nm,有机物的折光指数为 1.54.采用美国 Kevex 公司的 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 分析观察薄膜的磨痕表面形貌。

1.4 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 (φ3 mm) 对摩时的摩擦磨损性能 (温度 18℃,相对湿度为 28%),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滑动次数来评价薄膜的耐磨寿命。

2 结果与讨论

2.1 薄膜结构表征

将一个 PEI 或 PAH 和一个 AR18 单层组成的复合沉积膜的层数计为 1 层,图 2 和图 3 分别示出了 (AR18/PAH)_n 和 (AR18/PEI)_n 复合沉积膜的紫外可见吸收光谱图,其中图 2(a)和图 3(a)所示为不同层数的复合沉积膜的紫外可见吸收光谱图,图 2(b)和图 3(b)所示为复合沉积膜在不同波长下的吸光度与层数的关系图.可以看出,随着复合沉积膜层数的增大,吸光度逐渐增大 (图 2a 和图 3a);在不同波长下,吸光度均随薄膜层数的增加而线性地增大 (图 2b 和图 3b). 这表明所制备

的复合沉积膜具有良好的纵向分布特性。
对复合沉积膜的厚度进行分析发现,在 (AR18/PAH)_n 复合薄膜中,单层 AR18 的厚度为

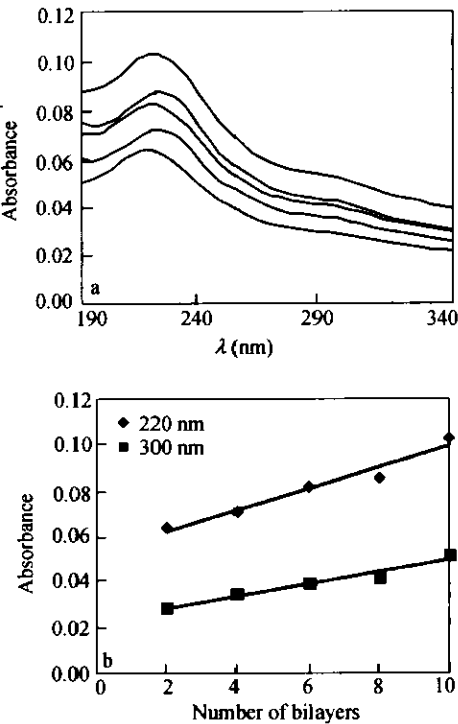


Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of (AR18/PAH)_n films with different number of bilayers

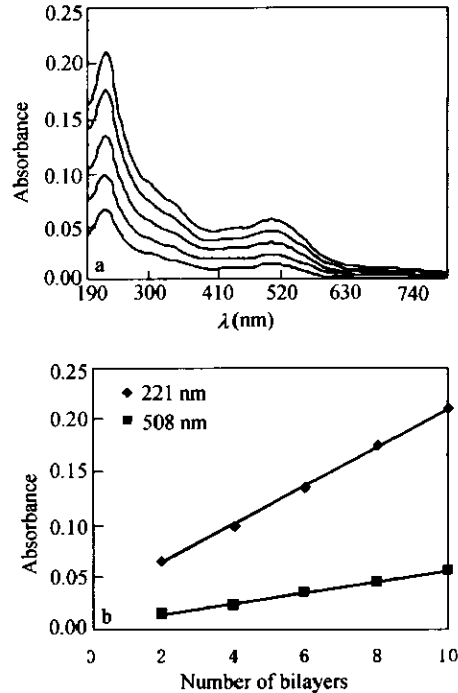


Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of (PEI/AR18)_n films with different number of bilayers

1.31 nm, 单层 PAH 的厚度为 0.74 nm; 而在 (PEI/AR18)_n 复合薄膜中, 单层 PEI 的厚度为 1.00 nm, 单层 AR18 的厚度为 1.04 nm. 据此推测 AR18/PAH 复合薄膜的厚度为 2.05 nm, 而 PEI/AR18 复合薄膜的厚度为 2.04 nm.

接触角测量是对表面变化敏感的一种分析手段, 图 4 示出了蒸馏水分别在 (AR18/PAH)_n 和 (PEI/AR18)_n 复合沉积膜表面接触角随薄膜层数变化的关系曲线. 如图 4(a) 所示, 蒸馏水在 PEI 薄膜表面的接触角为 8°, 沉积 AR18 单层后接触角增大至 51°, 再沉积 PAH 单层后接触角进一步增大至 60.7°; 此后随着沉积层数的增加, 接触角在 70° (AR18 薄膜) 至 75° (PAH 薄膜) 范围内交替增大和减小. 如图 4(b) 所示, 蒸馏水在 PEI 薄膜表面的接触角为 25°, 沉积 AR18 单层后薄膜的接触角增大至 54°; 沉积第 2 层 PEI 单层后薄膜的接触角为 48.5°, 而沉积第 2 层 AR18 单层后薄膜的接触角增大为 58.5°; 沉积第 3 层 PEI 单层后薄膜的接触角降低为 51.5°, 而沉积第 3 层 AR18 单层后薄膜的接触角降低为 50°. 总体而言, 随着基片 PEI 单层和 AR18 单层的交替沉积, 接触角呈现交替增大和减小的变化趋势. 这种接触角的变化归因于薄膜表面组成的改变.

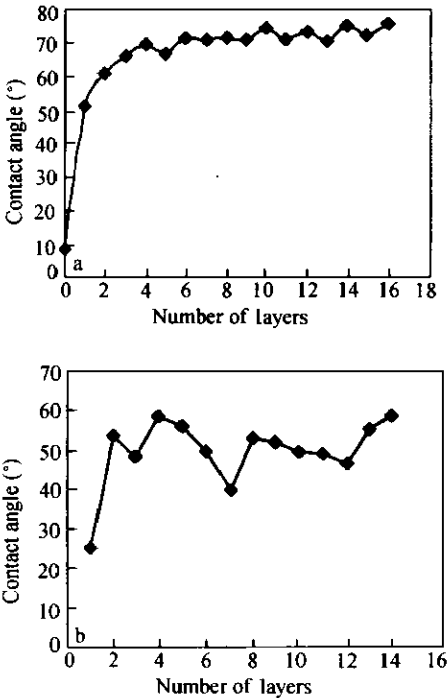


Fig. 4 Variation in the contact angle of distilled water on the ultra-thin film with the layer number
a) PEI-(AR18/PAH)_n; b) (PEI/AR18)_n.

2.2 摩擦学性能测试

图 5 示出了载荷分别为 0.5 N 和 1 N 而滑动速度为 153 mm/min 时, 单晶硅表面 (AR18/PAH)_n 复合沉积膜同 GCr15 钢球对摩时的摩擦系数随滑动次数变化的关系曲线. 可见在较低载荷 (图 5a) 下, 4 层复合膜的起始摩擦系数为 0.26, 随着滑动次数的增加, 摩擦系数逐渐有所降低并稳定于 0.22, 当滑动次数达到 1500 次时, 摩擦系数依然稳定于 0.22 附近. 8 层复合膜的起始摩擦系数为 0.34, 随着滑动次数的增加, 摩擦系数逐渐降低, 当滑动次数达到 615 次时, 摩擦系数降低为 0.30; 当滑动次数达到 635 次时, 摩擦系数增大为 0.44; 而当滑动次数达到 638 次, 摩擦系数迅速增大至 0.60, 可以认为此时超薄膜已经被磨穿. 在 1 N 载荷 (图 5b) 下, 4 层复合膜的起始摩擦系数为 0.28, 当滑动次数达到 65 次时, 摩擦系数稳定于 0.2, 而当滑动次数达到 175 次时, 摩擦系数迅速增大到 0.60. 相应的 8 层复合膜的起始摩擦系数为 0.26, 随着滑动次数的增加, 摩擦系数逐渐减小至 0.18, 当滑动次数达到 130 次时, 摩擦系数又逐渐增大, 并在滑动次数为 170 次时迅速增大至 0.60. 由此可见, 所制备的单晶硅表面 (AR18/PAH)_n 复合超薄膜在较低载荷下具有一定的减摩抗磨性

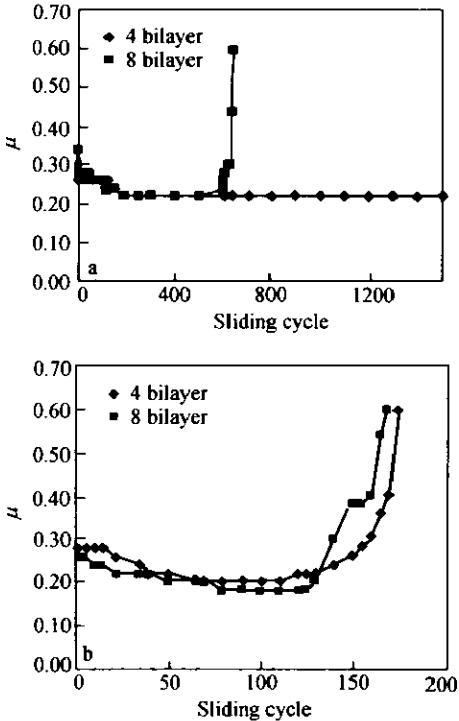


Fig. 5 Friction coefficients versus cycle in sliding of (AR18/PAH)_n film on Si against GCr15 steel
a) P = 0.5 N; b) P = 1 N

能,但仍难以满足微型器件的润滑和抗磨要求。

图6示出了载荷分别为0.5 N和1 N而滑动速度为153 mm/min时,单晶硅表面(PEI/AR18)₄复合沉积膜同GCr15钢球对摩时的摩擦系数随滑动次数变化的关系曲线。在0.5 N载荷下,4层复合膜的起始摩擦系数为0.28,随着滑动次数的增加,摩擦系数逐渐降低并稳定于0.16,当滑动次数达到1308次时,摩擦系数增大至0.30,此后摩擦系数迅速增大至0.60;8层复合膜的起始摩擦系数为0.36,随着滑动次数的增加,摩擦系数逐渐降低并稳定于0.20,而当滑动次数达到880次时,摩擦系数迅速增大至0.6。在1 N载荷下,4层和8层复合膜的起始摩擦系数分别为0.24和0.36,随着滑动次数的增加,摩擦系数均稳定于0.18附近,相应的4层复合超薄膜的失效循环次数为655次,而8层复合超薄膜的失效循环次数达2000次以上。由此可见,单晶硅表面(PEI/AR18)₄复合沉积膜具有良好的减摩和抗磨性能,是潜在的微型器件的润滑和抗磨薄膜材料。

所制备的两种超薄膜具有良好的减摩和抗磨

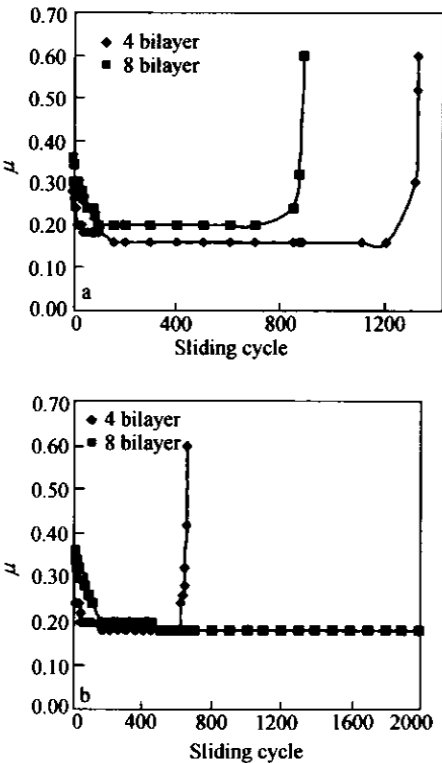


Fig. 6 Friction coefficients versus cycle in sliding of (PEI/AR18)₄ film on Si against GCr15 steel
a) $P = 0.5\text{ N}$; b) $P = 1\text{ N}$

性能的原因可能在于,酸性红18含有刚性介晶基团,可形成液晶态的层状结构^[6],从而使得超薄膜的有序性和规整性得以提高。实际上,AR18分子长轴方向的长度为1.10 nm,短轴方向的长度为0.80 nm^[7],从薄膜厚度测量结果可以推测,AR18分子在多层膜中沿长轴方向排列,其与聚合物分子自组装后,形成一种液晶离聚物,液晶离聚物的液晶态分子具有自发形成垂面排列取向的性质,即液晶聚合物本身具有表面活性剂(垂面)的性质^[8]。这对改善自组装超薄膜的减摩和抗磨性能极为有利。

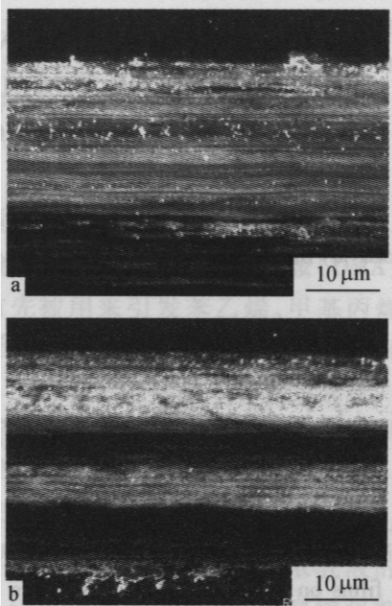


Fig. 7 SEM micrographs of worn surface of (PEI/AR18)₄ and (AR18/PAH)₄ films sliding against GCr15 steel (Load 1 N, speed 153 mm/min, RH28%)
a) (PEI/AR18)₄ (665 cycles); b) (AR18/PAH)₄ (175 cycles)

图7所示为(PEI/AR18)₄和(AR18/PAH)₄薄膜与GCr15钢球对摩时的磨痕形貌SEM照片。可见2种超薄膜同钢对摩时均呈现粘着磨损和塑性变形特征,而在(AR18/PAH)₄超薄膜的磨痕边缘区域可见一定程度的脆性破裂剥落迹象。显然,图7所示的2种超薄膜的磨损表面形貌特征同其相应的减摩抗磨性能相一致。换言之,尽管图7(b)中的滑动次数仅为175次,相应的薄膜磨损表面的破坏迹象却仍然较为明显,这同图4所示的摩擦磨损试验结果相一致。

REFERENCES

- 1 Sun Qilong(孙启龙), Wang Chaoyang(王朝阳), Tong Zhen(童真). *J Func Polym(功能高分子学报)*, 2000, 13(3): 332 ~ 336
- 2 Ulman A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. Boston: Academic Press, 1991. 1 ~ 43
- 3 Decher G, Hong J D, Ber Bursen-Ges. *Phys Chem*, 1991, 95: 1430 ~ 1433
- 4 Cheng Hao(成昊), Tuo Xinlin(庾新林), Gao Weiwei(高巍伟), Wang Xiaogong(王晓工). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (1): 96 ~ 101
- 5 Wu Tao(吴涛), Zhang Xi(张希). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2001, 22(6): 1057 ~ 1065
- 6 Shen Jiacong(沈家骢), Zhang Xi(张希), Sun Yipeng(孙铁鹏). *Progress in Natural Science(自然科学进展)*, 1997, 7(1): 1 ~ 6
- 7 Ariga K, Lvov Y, Kunitake T. *J Am Chem Soc*, 1997, 119(9): 2224 ~ 2231
- 8 Ma Jianbiao(马建标), Li Chenxi(李晨曦). *Functional Polymer Materials(功能高分子材料)*. Beijing(北京): Chemistry Industry Press(化学工业出版社), 2000. 278 ~ 280

PREPARATION AND INVESTIGATION OF THE TRIBOLOGICAL BEHAVIOR OF SMALL MOLECULAR WEIGHT ORGANIC DYE AND POLYCATION ULTRA-THIN FILMS

GAO Shuiying, YU Laigui

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

Abstract Polyelectrolyte ultra-thin multilayers were prepared on single crystal silicon by alternative deposition of acid red 18 as anion and poly(ethylenimine) and poly(allylamine hydrochloride) as polycations. The films were characterized by means of ultra violet-visible light absorption spectrometry and contact angle measurement. The thickness of the ultra-thin self-assembled films was determined with an ellipsometric thickness tester. The friction and wear behavior of the ultra-thin films under one-way dry sliding against AISI-52100 steel was examined on a DF-PM friction coefficient measurement apparatus in a ball-on-block configuration. As the results, the deposition of the ultra-thin films on the single crystal Si leads to alternate variation in the contact angles of distilled water thereon. Both the two kind of ultra-thin films show good friction-reducing and antiwear behavior in sliding against the steel at a relatively low load, while the tribological behavior of the films is dependent on the bilayer numbers of the films. The ultra-thin film of eight bilayers made from poly(ethylenimine) and acid red 18 records a low friction coefficient in sliding against the steel even above a sliding cycle of 2000. Thus it might be a potential candidate as the friction-reducing and wear-resistant ultra-thin film material for some micro devices.

Key words Poly(allylamine hydrochloride), Poly(ethylenimine), Acid red 18, Molecular deposition film, Tribological behavior