

C₆₀复合LB膜的摩擦学行为

杨光红 张兴堂 徐军 蒋晓红 张平余* 杜祖亮*

(河南大学特种功能材料重点实验室, 开封 475001. * 联系人, E-mail: zld@henu.edu.cn)

摘要 采用LB技术, 利用不同链长的脂肪酸及胺的组合对C₆₀进行限域, 制备了C₆₀复合LB膜. 对复合膜的微观形貌以及微摩擦学和宏观摩擦学性质进行了比较研究. 结果发现, 在限域体系C₆₀复合LB膜中, C₆₀存在两种结构, 一种是尺寸分布在150~230 nm之间的聚集体, 另一种是尺寸小于20 nm的小聚集体. 微摩擦学研究表明, 大C₆₀聚集体对应较高的摩擦力, “棘轮效应”明显; 小C₆₀聚集体则显现出“微滚动”效应, 具有很低的摩擦力. 宏观摩擦学研究表明, 大C₆₀聚集体主要起支撑载荷和耐磨作用, 并随其分散性的提高及粒径的减小, C₆₀复合LB膜的耐磨寿命大幅度提高; 而小C₆₀聚集体主要起减摩作用. C₆₀复合LB膜的摩擦系数随载荷的增大而降低, 具有和边界润滑膜相似的摩擦系数-载荷关系.

关键词 C₆₀复合LB膜 聚集体 摩擦学行为 微滚动效应 棘轮效应

C₆₀作为碳的第三种同素异形体, 自从1985年被Kroto等发现以来, 一直受到材料科学工作者的关注. 其独特的结构赋予了它一些特殊性质^[1~4], 如: 优良的光导电能^[1], 掺杂金属的C₆₀具有超导性^[2,3]等等. 在摩擦学领域, 由于其分子级的球形结构, 超强的抗压能力和硬度, 较低的表面能及很好的化学稳定性, 被认为可能成为新一代超级润滑材料^[5]. 然而, 研究表明^[5~8], 纯C₆₀薄膜并不具备人们预期的良好的润滑性能, 而与其他物质复合能显著降低C₆₀薄膜的摩擦系数, 提高磨损寿命^[5]. 1992年, Williams等^[9]用AA酸来辅助C₆₀成膜, 沉积了C₆₀/AA LB多层膜. 但在这类复合膜中, C₆₀分子易发生团聚, 得到的往往是尺度为几百纳米的大C₆₀团聚体. 为了控制C₆₀在膜中的聚集, 实现C₆₀分子的超级润滑, 人们作了许多努力^[10~14]. 本实验室对C₆₀-脂肪酸复合LB膜的宏观摩擦性能进行了研究^[15~18]. 结果表明, C₆₀的加入可以显著提高复合膜的耐磨寿命, 而且发现复合LB膜摩擦性能的提高与C₆₀在膜中的排布及分散性密切相关. 为进一步提高C₆₀的分散性, 我们利用酸碱缔合的方法通过分子链长的不同组合设计出独特的分子“限域阱”^[19,20], 实现了C₆₀的良好分散. 同时利用原子力/摩擦力显微镜(AFM/FFM)对C₆₀复合分子膜的微观形貌及微摩擦学性质进行了研究^[20,21]. 结果表明, 有C₆₀存在的地方对应于低摩擦力, 其原因在于在微摩擦过程中, 特殊聚集的C₆₀可能发生“微滚动”效应. 然而, 对C₆₀发生“微滚动”的条件, 不同C₆₀聚集体的微摩擦学性质以及微结构和微摩擦学性质对复合LB膜的宏观摩擦学性能的影响等方面, 还缺

乏深入系统的研究.

本文通过改变分子“限域阱”的尺寸得到了不同聚集结构的C₆₀复合LB膜, 利用AFM/FFM对这些复合膜的微结构及微摩擦学性质进行了系统研究, 探究了C₆₀聚集体发生“微滚动”效应的条件. 同时还利用微摩擦学实验系统对复合膜的宏观摩擦学性能进行了比较研究, 讨论了不同C₆₀聚集体的微结构和微摩擦性质对其宏观摩擦性能的影响.

1 实验

1.1 材料

C₆₀购自北京大学化学与分子工程学院, 纯度为99.9%; 山嵛酸(BA), 花生酸(AA), 硬脂酸(SA), 十八胺(OA)均为日本东京化成试剂, 纯度为EP级; 将它们均溶解在经重新蒸馏的氯仿中, 并在C₆₀溶液中加入少量甲苯以增加C₆₀溶解度. 基底选用经亲水处理的硅片和云母片.

1.2 LB膜的制备

在法国LB-105型LB槽上提拉. 以电导率为0.1 μS/cm去离子水溶液为亚相, [C₆₀] = 2×10⁻⁴ mol/L, [BA] = [AA] = [OA] = [SA] = 1×10⁻³ mol/L. 按一定比例取C₆₀, SA, BA, OA, 或C₆₀, SA, AA, OA各溶液, 使混合溶液的摩尔比为2:3:3:4. 用微量进样器取一定混合溶液铺展于亚相表面, 挥发30 min后开始压膜, 最大压膜速度为3 cm/min. 室温时在40 mN/m表面压力下单分子膜转移至新解离的云母片上, 7层膜转移至经亲水处理的硅片上.

1.3 摩擦学研究

宏观摩擦学性能测试在 UMT-2 摩擦试验仪上进行, 载荷分别选用 0.5, 1, 2, 3, 4 N. 滑动速度为 500 mm/min, 接触形式为点接触. 对偶为 440-C 不锈钢球 ($\varnothing = 4$ mm), 每次试验前均经丙酮超声处理 10 min. 对磨形式为往复滑动. 实验环境为大气, 室温. 相对湿度为 $55 \pm 5\%$. 测试数据均采用 3 次测量结果的平均值.

样品微结构形貌和微观摩擦学研究在 Seiko Instruments Inc 的 SPA 400 型原子力显微镜上进行.

2 结果与讨论

2.1 C_{60} 复合体系的微观形态

C_{60} 的分散状态直接影响着其减摩抗磨能力的好坏^[15~18]. 利用酸碱缔合方法, 通过分子链长的不同组

合设计的分子“限域阱”^[19~21]结构能显著提高 C_{60} 的分散性. 图 1 分别给出了纯 C_{60} 膜, C_{60} /AA 复合 LB 膜及两种限域体系 LB 膜的形貌图. 可以看出, 脂肪酸链及限域阱的出现能有效改善 C_{60} 的聚集状态. 图 1(c) 和(d)的对比表明, 在 C_{60} /SA/AA/OA 复合 LB 中, C_{60} 聚集体具有最小的粒径和最好的分散性, 聚集体的尺度分布在 150~230 nm 之间, 而在 C_{60} /SA/BA/OA 体系中 C_{60} 聚集体尺度稍大. 两种限域体系对 C_{60} 分散性的影响是由脂肪酸链自聚能力的不同而引起的^[20]. 对图中没有大颗粒的平坦区域仔细观察还发现, 在图 1(c) 中这些平坦区域由尺寸小于 20 nm 的更小的颗粒组成(如图 1(c)的插图), 图 1(d)中也同样存在这种细小的聚集结构, 这显然是由于特殊设计的复合体系对 C_{60} 限域的结果. 在先前的工作中我们曾对此做了较详细的讨论^[20].

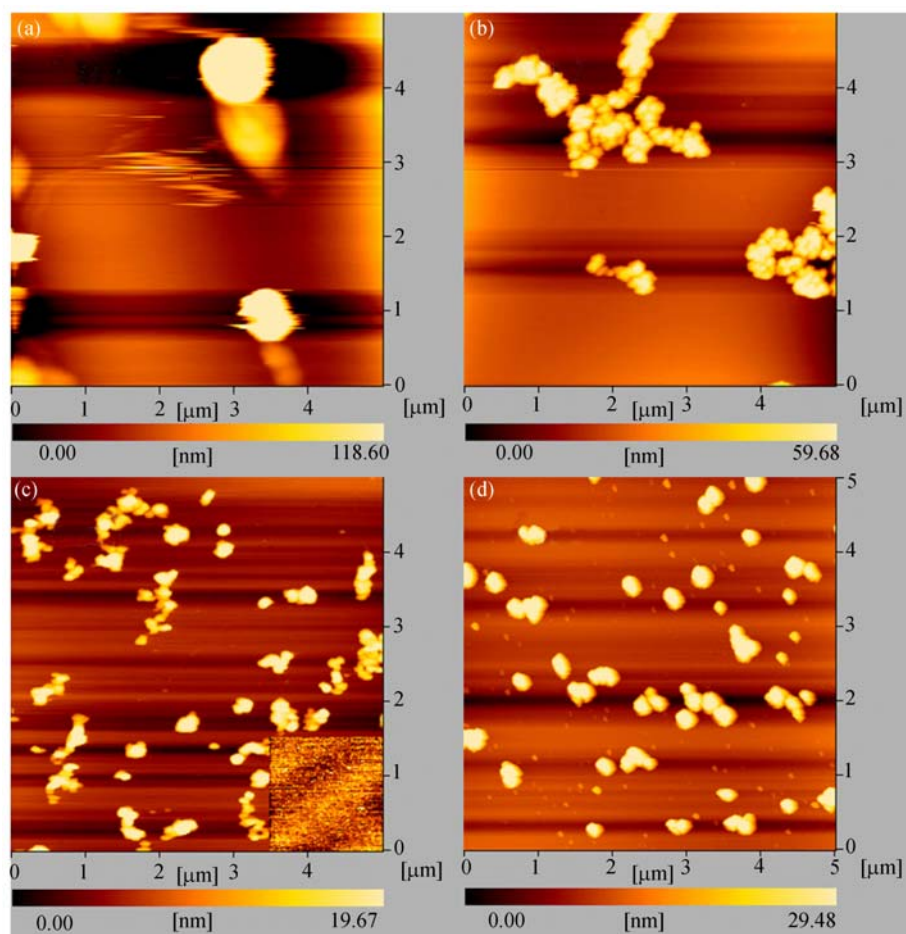


图 1 云母片上纯 C_{60} 膜和 C_{60} 复合 LB 膜的形貌图

(a) 纯 C_{60} 膜, (b) C_{60} /AA-LB 膜, (c) C_{60} /SA/AA/OA-LB 膜, (d) C_{60} /SA/BA/OA-LB 膜

2.2 两种尺寸不同的 C_{60} 聚集体的微观摩擦性质

选择 C_{60} /SA/AA/OA 体系对这两类 C_{60} 聚集体的

微观摩擦性质分别进行考查. 图 2(a)和(b)给出了大粒径 C_{60} 聚集体的形貌和摩擦力图像. 从图 2(a)和(b)可以看出, 在较大范围内($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$), C_{60} 聚集体分散均匀, 形貌像和摩擦力像有很好的对应关系, 即有大 C_{60} 聚集体的地方, 对应高摩擦力. 同时还发现, 摩擦力像表现出左右灰度的不对称性, 即和原子力针尖扫描方向相对的一侧较亮, 而相向的一侧较暗. 为仔细比较形貌和摩擦力的对应关系, 我们对单个 C_{60} 聚集体作了形貌和摩擦力轮廓分析. 图 2(c)和(d)清楚地表明摩擦力轮廓明显不对称, 和AFM针尖扫描方向相对的一侧, 摩擦力轮廓较高, 而相向的一侧较低. 文献指出^[22,23], 在AFM针尖滑动过程中, 表面形貌起伏对相应悬臂的扭曲度影响很大. Mkinson和

Bhushman^[22,23]曾提出“棘轮效应”来说明其影响. 在表面凸起的尺寸远大于针尖尺寸的情况下, 针尖沿凸起爬升和滑离时, 对应微悬臂在垂直于其轴向的平面内的扭曲是不同的, 沿凸起爬升时, 因凸起坡度引起的扭曲和摩擦力引起的扭曲方向相同, 对检测到的切向力有增大作用; 而沿凸起下滑时, 因以上两种因素引起的扭曲方向相反, 总的切向力减小. 这就造成爬升时检测到的切向力高而下滑时切向力较低的不对称情况. 在实际摩擦学研究中常把切向力信号当作摩擦力来处理, 从图 2(d)可以看出由形貌变化所引起的摩擦力轮廓的不对称.

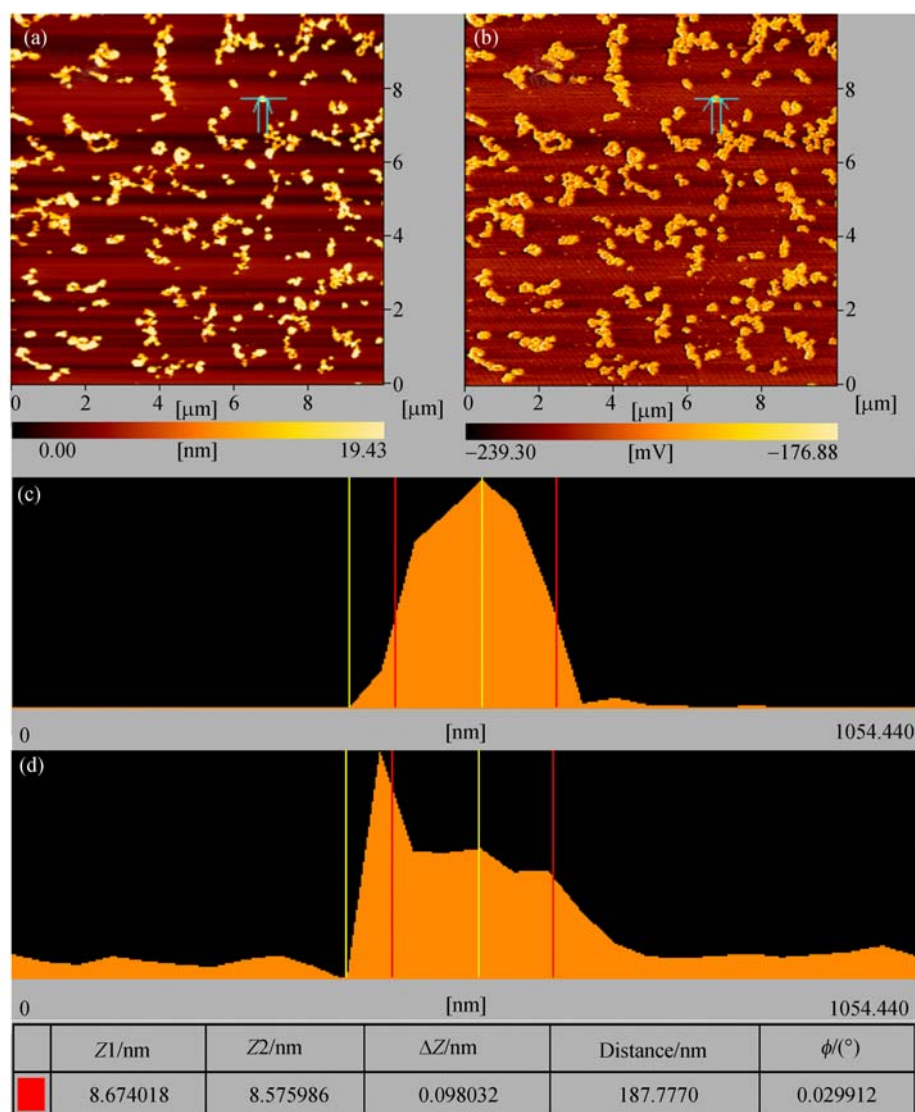


图 2 云母基片上单层 C_{60} /SA/AA/OA复合LB膜的表面形貌(a)、摩擦力图像(b)及单个聚集体的形貌(c)和摩擦力轮廓(d)

而复合体系中小C₆₀聚集体则表现出完全不同的摩擦学特性. 图 3(a)和(b)分别为C₆₀/SA/AA/OA复合LB膜中小C₆₀聚集体所在区域(即图 2(a)中的平坦区域)的微观形貌和摩擦力像, 图 3(c)和(d)分别为选定位置的剖面图. 可以看出, 形貌像中较亮的地方对应摩擦力像中的较暗处, 即低摩擦区. 图 3(c)和(d)更清晰地表明, 这些小聚集体的形貌和摩擦力轮廓有很好的对应关系, 即在C₆₀聚集体的地方显现出较小的摩擦力. 我们知道, 在C₆₀聚集体的周围区域是SA/AA/OA的长脂肪链分子^[20], 由于所谓的“刷子效应”, 长脂肪链分子有序膜具有很低的摩擦系数^[24], 而C₆₀本身的摩擦系数较高^[5~8], 下面的宏观摩擦实验也清楚地表明长链脂肪酸LB膜比C₆₀自身的摩擦系数要低

(见图 4). 这里小C₆₀聚集体摩擦力的大幅度降低, 意味着C₆₀分子发生了某种“微滚动”, 体现了所谓“分子轴承”效应, 这与我们先前工作所观察到的现象一致^[16~19]. 由于小C₆₀聚集体的粒径和针尖的曲率半径相当, 约 20 nm左右, 这超出了“棘轮效应”的作用范围, 从图 3(d)可以看出, 摩擦力的不对称消失, “微滚动”起主导作用.

从图 2 和图 3 的分析可以得出: C₆₀聚集体是否表现出“微滚动”效应, 和其尺寸有着密切的关系. 只有当C₆₀聚集体尺寸很小(<20 nm)时, “微滚动”效应才能发生, C₆₀聚集体显现出很低的摩擦力, 这时“微滚动”效应决定膜的微摩擦学性质; 当C₆₀形成几百纳米的大聚集体时, 由于C₆₀分子间的聚集作用, 聚集

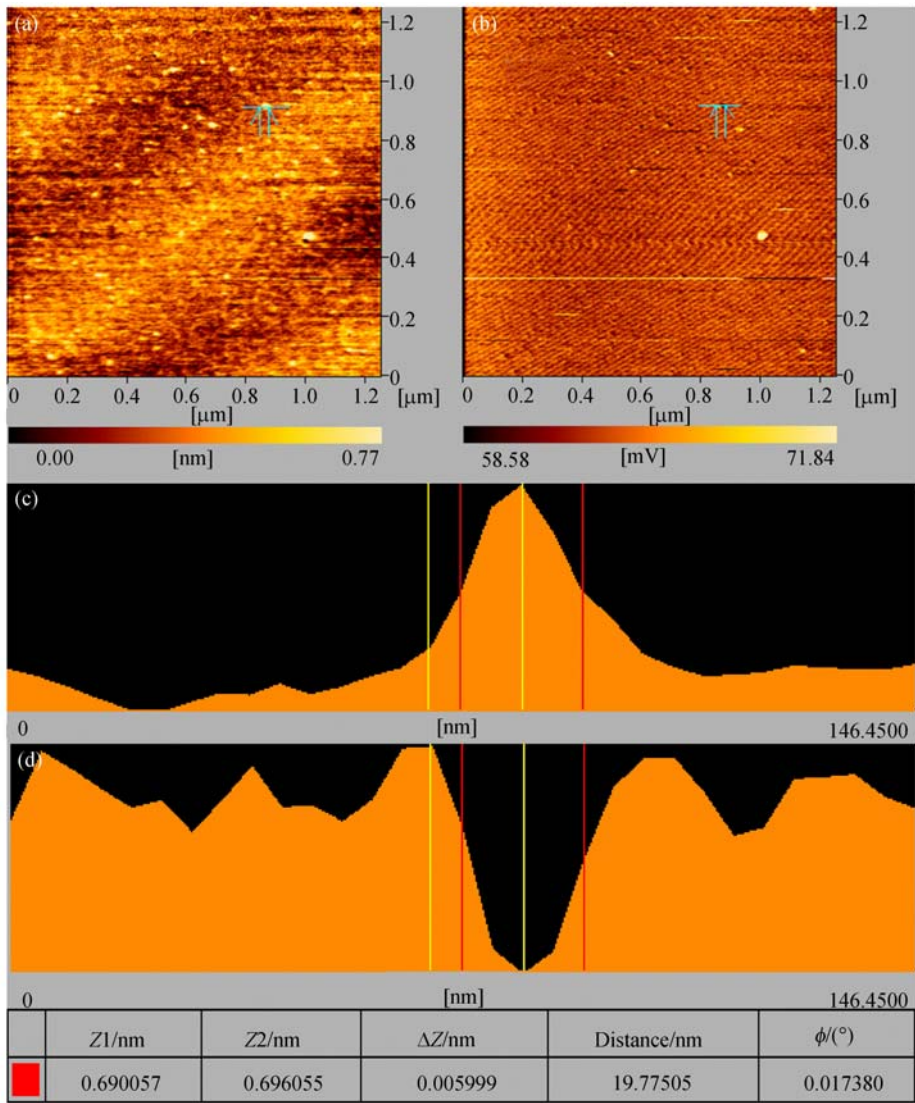


图 3 云母基片上单层C₆₀/SA/AA/OA复合LB膜微区表面形貌(a)、摩擦力图像(b)及单个聚集体的形貌(c)和摩擦力轮廓(d)

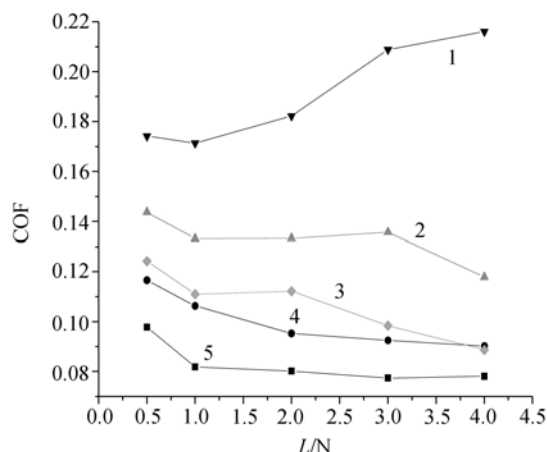


图4 纯C₆₀膜和C₆₀复合LB膜摩擦系数(COF)随载荷(L)的变化

滑动速度: 500 mm/min. 1, 纯C₆₀膜; 2, C₆₀/AA-LB膜; 3, AA-LB膜;
4, C₆₀/SA/AA/OA-LB膜; 5, C₆₀/SA/BA/OA-LB膜

体的局部或整体做微滚动都不可能, 这时实际上表现的是C₆₀本身的摩擦特性. 同时由于颗粒尺度已远大于探针, “棘轮效应”已明显显现. 可见, 控制C₆₀在膜中的聚集状态是改善膜的微摩擦学性质的关键因素. 而且C₆₀在膜中的聚集结构同样对其宏观摩擦学特性有着决定性的影响.

2.3 复合LB膜的宏观摩擦学性能

图4给出了纯C₆₀膜, C₆₀/AA LB膜, AA LB膜, C₆₀/SA/AA/OA LB膜及C₆₀/SA/BA/OA LB膜的摩擦系数随载荷的变化关系. 曲线1表明, 随着载荷的增大, 纯C₆₀膜的摩擦系数从0.17增加到0.21, 而文献中报道的在常温下, 单纯C₆₀材料的摩擦系数大于0.2^[5,6,25], 在高载荷下, 两者较接近. AA LB膜及不同C₆₀复合LB膜的摩擦系数随着载荷的增加而降低. Yoshizawa等^[26]指出, 对边界润滑膜摩擦系数随载荷的增加而降低. AA LB膜是定义上的边界润滑膜, 符合边界润滑膜的摩擦系数-载荷关系. 对不同的C₆₀复合LB膜来说, 尽管有C₆₀存在层与层之间, 但各层仍是有序的固态吸附膜, 其摩擦力随载荷的变化也应遵循边界润滑膜的特征, 即摩擦系数随载荷的增大而降低.

比较图4曲线1~3看到, C₆₀/AA复合LB膜的摩擦系数小于纯C₆₀膜, 而大于AA LB膜. 从微形貌和微摩擦性能分析可知, 在C₆₀/AA复合LB膜中, C₆₀聚集体的尺寸相对于纯C₆₀膜已明显减低, 但仍有几百纳米. 这些大尺寸聚集体并不具有微观的减摩性能. 宏观测试时, 在摩擦力和剪切力共同作用下, 这些聚集

体在脂肪酸膜层间还会发生切向移动而引起一定的能量耗散, 使C₆₀/AA复合LB膜摩擦系数大于AA LB膜的摩擦系数; 但由于C₆₀聚集体的尺寸相对于纯C₆₀膜已明显减低, 使其摩擦系数相对纯C₆₀膜大幅度减低.

图4曲线2, 4, 5的对比表明, 限域体系的宏观摩擦系数进一步减小. 一方面, 由于限域阱的存在, 大C₆₀聚集体的粒径大大减小; 另一方面, 限域阱对小C₆₀聚集体(<20 nm)形成较好的限域, 使其脱附几率降低, 实现其所谓的“微滚动”效应, 减小摩擦, 使其具有比长链脂肪链LB膜更低的摩擦系数. 另外, 从图1(c)和(d)的比较可以看出, C₆₀/SA/BA/OA复合LB膜中小C₆₀聚集体的数量相对较多, 宏观润滑效果更明显, 因而表现出更低的摩擦系数. 可见, C₆₀复合LB膜中, 小聚集体的数量直接决定着膜的宏观减摩特性.

C₆₀的聚集结构同样显著影响着复合膜的宏观抗磨性质. 图5是几种C₆₀膜耐磨寿命的对比. 可以看出, C₆₀/AA复合LB膜的磨损寿命远大于无序C₆₀膜和AA LB膜耐磨寿命之和. 纯C₆₀一般具有较强的负荷承载和抗磨能力, 但由于其自聚力强且与基底结合较弱, 纯C₆₀膜容易遭到破坏而被磨损^[5]. C₆₀引入AA LB膜后, 被分散包覆在AA的长链介质中, 这样使C₆₀聚集体的粒径尺度减小, 成膜性能以及膜基结合强度都会得到很大提高, 从而膜的抗磨能力得到大的改善. 而对于AA有序分子膜而言, C₆₀的加入一方面可以起到承载负荷的作用, 减小AA分子膜在同样负荷下的形变, 减弱膜的破坏程度; 另一方面又作为添加剂分散在膜中, 对横向的剪切力起到分散、弛豫的作用, 这两方面的结果使C₆₀复合膜的抗磨能力显著增强. 我们注意到, 当膜中大C₆₀聚集体的粒径进一步减小, 分散性进一步提高时, 其抗磨能力进一步增强(如图5(c), (d)和(e)), 但与C₆₀/AA相比, 两种限域体系的抗磨能力的提高没有其减摩能力提高的幅度大(对比图4和5). 这表明, 复合膜中大C₆₀聚集体主要起着支撑载荷和抗磨的作用. 而两种限域体系中, C₆₀/SA/AA/OA具有更好的抗磨性能(如图5(d)和(e)), 这和该体系中大C₆₀聚集体具有最好的分散性及更小的聚集粒径紧密相关. 当然, 复合膜中C₆₀分散性的改善仍然能进一步提高膜的宏观抗磨性能, 其最优优化条件需要作进一步细致的工作.

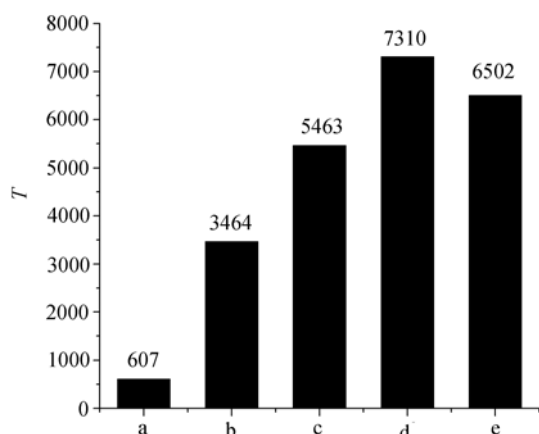


图 5 纯C₆₀膜和C₆₀复合LB膜的磨损寿命(T)

(a) 纯C₆₀膜, (b) AA-LB膜, (c) C₆₀/AA-LB膜, (d) C₆₀/SA/AA/OA-LB膜, (e) C₆₀/SA/BA/OA-LB膜. 载荷 0.5 N, 滑动速度 500 mm/min

3 结论

利用LB技术得到了不同聚集结构的C₆₀复合有序分子膜. 在C₆₀/SA/AA/OA和C₆₀/SA/BA/OA复合体系中, C₆₀聚集体存在两种结构, 一种是粒径分布在150~230 nm之间的大聚集体, 另一种是粒径小于20 nm的小聚集体. 微摩擦学分析表明, 大C₆₀聚集体表现出块体材料的特征, 不具有微观减摩作用. 由于其尺寸远大于AFM针尖曲率半径, C₆₀聚集体受“棘轮效应”的影响较显著, 在摩擦力轮廓上表现出左右不对称性; 小C₆₀聚集体则可实现“微滚动”效应, 起到分子轴承作用, 使摩擦力显著降低.

宏观摩擦学研究表明, C₆₀复合LB膜的摩擦系数随载荷的增大而降低, 具有和边界润滑膜相似的摩擦系数-载荷关系. 在C₆₀复合LB膜中, 大C₆₀聚集体主要起支撑载荷和耐磨作用, 随着聚集体分散性的提高和尺寸的减小, 复合膜的耐磨寿命获得提高; 而粒径小于20 nm的C₆₀聚集体主要起减摩作用.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 90306010, 20371015 和 20571024)和教育部新世纪人才支持计划资助项目.

参 考 文 献

- Jeunghye P, Dongho K. Comparative study on photoinduced electron transfer from N, N-Dimethylaniline(DMA) and 4, 4'-Methylenebis(N, N-Dimethylaniline)(BDMA) to C₆₀ and C₇₀ in toluene. J Phys Chem, 1994, 98 (48): 12715~12719[DOI]
- Haddon R C. Electronic Structure, conductivity, and superconductivity of alkali metal doped C₆₀. Acc Chem Res, 1992, 25 (3): 127~133[DOI]
- Gunnarsson O. C₆₀-the hole story. Nature, 2000, 408: 528~529[DOI]

- Stephens P W, Cox D, Lauher J W et al. Lattice structure of the fullerene ferromagnet TDAE-C₆₀. Nature, 1992, 355: 331~332[DOI]
- Zhao W, Tang J, Puri A, et al. Tribological properties of fullerenes C₆₀ and C₇₀ microparticles. J Mater Res, 1996, 11(11): 2749~2756
- Thundat T, Warmack R J, Ding D, et al. Atomic force microscope investigation of C₆₀ adsorbed on silicon and mica. Appl Phys Lett, 1993, 63 (7): 891~893[DOI]
- Blau P J, Haberman C E. An investigation of the microfrictional behavior of C₆₀ particle layers on aluminum. Thin Solid Films, 1992, 219: 129~134[DOI]
- Mate C M. Nanotribology studies of carbon surfaces by force microscopy. Wear, 1993, 168: 17~20 [DOI]
- Williams G, Pearson C, Bryce M R, et al. Langmuir-Blodgett films of C₆₀. Thin Solid Films, 1992, 209: 150~152[DOI]
- Ren S I, Yang S H, Zhao Y P. Preparation and tribological studies of C₆₀ thin film chemisorbed on a functional polymer surface. Langmuir, 2004, 20(9): 3601~3605[DOI]
- Huang L, Chen J Y, Cao T B, et al. Investigation of microtribological properties of C₆₀-containing polymer thin films using AFM/FFM. Wear, 2003, 255: 826~831[DOI]
- Seunghwan L, Young S S, Randall L T, et al. Structural characterization and frictional properties of C₆₀-terminated self-assembled monolayers on Au(111). Thin Solid Films, 2000, 358: 152~158[DOI]
- Vladimir V, Everson M P, Lander L M, et al. Nanotribological properties of composite molecular films: C₆₀ anchored to a self-assembled monolayer. Langmuir, 1996, 12(16): 3905~3911[DOI]
- Jiang G C, Guan W C, Zheng Q X. A study on fullerene-acrylamide copolymer nanoball—a new type of water-based lubrication additive. Wear, 2005, 258: 1625~1629[DOI]
- 薛群基, 张军, 等. 分子有序体系超薄膜及其在摩擦学中的应用. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1996. 35~51
- Xue Q J, Zhang J. Friction and wear mechanisms of C₆₀/stearic-acid Langmuir-Blodgett films. Tribology International, 1995, 28(5): 287~291[DOI]
- 张军, 薛群基, 杜祖亮, 等. C₆₀-硬脂酸LB膜的润滑特性. 科学通报, 1994, 39(7): 612~614
- 张军, 薛群基, 杜祖亮, 等. 富勒烯 LB 膜结构与其摩擦学性能. 中国科学, B 辑, 1995, 25(3): 253~257
- Zhang P Y, Lu J J, Xue Q J, et al. Microfrictional behavior of C₆₀ particles in different C₆₀ LB films studied by AFM/FFM. Langmuir, 2001, 17(7): 2143~2145[DOI]
- 蒋晓红, 张兴堂, 李蕴才, 等. C₆₀ Langmuir-Blodgett膜的微结构形态. 物理化学学报, 2005, 21(2): 209~213
- 张平余, 杜祖亮, 薛群基. C₆₀ LB膜的原子力显微镜表征. 电子显微学报, 2001, 20(4): 370~371
- Ruan A J, Bhushan B. Atomic-scale and microscale friction studies of graphite and diamond using friction force microscopy. J Appl Phys, 1994, 76(9): 5022~5035[DOI]
- Sriram S, Bhushan B. Topography-induced contributions to friction forces measured using an atomic friction force microscope. J Appl Phys, 2000, 88(8): 4825~4831[DOI]
- Du Z L, Zhang J, Zhu Z Q, et al. The lubrication properties of LB films of cadmium salt of long chain fatty acid. Synthetic Lubrication, 1994, 10(4): 323~330
- Bhushan B, Gupta B K, Garrett W, et al. Sublimed C₆₀ films for tribology. Appl Phys Lett, 1993, 62(25): 3253~3255[DOI]
- Yoshizawa H, Chen Y L, Israelachvili J. Fundamental mechanisms of interfacial friction. 1. Relation between adhesion and friction. J Phys Chem, 1993, 97(16): 4128~4140[DOI]

(2005-09-07 收稿, 2006-02-15 接受)