

长链羧酸单分子层膜的制备和性能*

任嗣利^{1,2} 杨生荣¹ 王博¹ 赵亚溥² 刘维民¹

- (1. 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
2. 中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室)

摘要 首次在涂敷 PEI 的玻璃表面上制备了癸酸及全氟癸酸的单分子层膜。研究了成膜机理及摩擦特性。结果表明,脱水剂 DCCD 促进了癸酸或全氟癸酸与 PEI 酰胺化的反应,导致两种羧酸在 PEI 表面产生了靠化学键(酰胺键)连接的稳定的单分子层膜。摩擦、磨损实验表明,单分子层有机膜的摩擦特性受膜的组成、表面能及有序性和堆积密度的重要影响。表面能越低,有序性和堆积密度越高,摩擦系数越低。与碳氢化合物相比,碳氟化合物形成的有序膜具有更高的强度和抗磨性能。

关键词 超薄膜 摩擦特性 脂肪酸 聚乙烯亚胺

分类号 TB383, O484

文章编号 1005-3093(2002)01-0046-05

PREPARATION AND TRIBOLOGY STUDIES OF ALKYL CARBOXYLIC ACID MONOLAYER FILMS ON PEI-COATED GLASS SUBSTRATE

REN Sili^{1,2} YANG Shengrong^{1**} WANG Bo¹ ZHAO Yapu² LIU Weimin¹

(1. State key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000

2. State key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

* Supported by national natural science foundation of China No.50023001. Manuscript received Apr 20, 2001; in revised form Jun 27, 2001.

** To whom correspondence should be addressed, Tel: (0931)8274695, E-mail: renlili@163.net

ABSTRACT Monolayer film of n-Alkanoic acid expected to be an excellent lubricant for micro-machines was successfully prepared on PEI-coated glass substrate for the first time. The results of Contact-angle measurement and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) showed that n-Alkanoic acid chemically attached to the functional surface of PEI coatings. As a result, steady monolayer film of n-Alkanoic acid was prepared in the presence of a covalent amide bond between carboxylic group in n-Alkanoic acid and the primary or secondary amine groups in PEI. The lower surface energy generated lower friction forces and well-ordered and high packing densities of organic films corresponded to excellent properties of tribology.

KEY WORDS ultra-thin films, tribological properties, fatty acids, PEI

微电子机械系统或微型机械具有体积小、能耗低、集成度和智能化程度高等特点^[1],其中的静电力和摩擦力是应该优先考虑的因素^[2]。在这种系统中“接触”和“分离”交替发生,粘着或锁嵌(locking)成

* 国家自然科学基金重点资助项目 50023001。2001年4月20日收到初稿;2001年6月27日收到修改稿。
本文联系人:杨生荣,兰州市730000,中国科学院兰州化学物理研究所

为影响其机械性能的重要因素^[3]。传统润滑剂已不适用于微型机械, 需要研制具有良好润滑作用、低表面能及抗粘着的有机超薄膜。已经有 LB 成膜技术^[4]、自组装单分子膜 (SAMs) 成膜技术^[5,6] 和分子沉积 (MD) 成膜技术^[7] 等几种有机超薄膜的制备方法。LB 膜制备条件复杂、与基底结合弱, SAMs 膜的制备对基底具有特殊的依赖性, MD 膜的有序性差、表面能高, 使其应用受到限制。聚乙烯亚胺 (PEI) 在玻璃及单晶硅等固体表面具有很好的吸附性, 与基底的结合方式主要是氢键和范德华力, 每条 PEI 分子链与基底的结合点多, 因此结合力强、稳定性高^[8]。支链型 (B-PEI) PEI 含有高密度的胺基并能与羧酸、酰氯或酸酐等物质发生酰胺化反应^[8~10]。利用这一反应在涂敷聚合物 PEI 的基底表面上制备了具有低表面能且稳定有序的脂肪酸或其衍生物的单分子层膜^[11]。本文进一步研究了这一体系的成膜机理、结构及摩擦特性。

1 实验方法

实验用原料: 聚乙烯亚胺 (PEI, $M_w=50\sim60000$), 50% 水溶液; 全氟癸酸 (PFDC), 纯度高于 98%; 癸酸 (DC) 及 N, N'-二环己基碳二酰亚胺 (DCCD) 均为分析纯, 重结晶提纯后使用, 十六烷, 纯度高于 98%。将作为基底的载玻片在温度为 90 °C 的 Piranha 溶液 ($H_2SO_4:H_2O_2=7/3$ (体积比)) 中清洗 30min, 用蒸馏水漂洗后立即浸入浓度为 0.2% 的 PEI 水溶液中浸泡 15min, 取出后, 用蒸馏水漂洗后用高纯 N_2 气吹干, 立即浸入不含有和含有脱水剂 DCCD 的癸酸或全氟癸酸十六烷稀溶液 (分别为 2×10^{-3} mol 和 0.5×10^{-3} mol) 中, 在室温 (25~30 °C) 下反应 24 h, 取出后依次在无乙醇及丙酮中超声处理 1min 除去表面的物理吸附物, 得到长链羧酸单分子层膜。

在室温 (25~30 °C) 和相对湿度为 40%~45% 的条件下, 用接触角测定仪 (CA-A, 日本协和科学株式会社研制), 采用黄色光照射, 测量样品的水接触角 (在每个样品上至少测量 3 个不同点, 取其平均值)。用 PHI-5702 型多功能 X 射线光电子能谱仪测量样品的光电子能谱, 用 $Mg-K_{\alpha}$ 线作激发源, 激发功率为 350W, 通过能量 29.35eV, 腔内真空度小于 1×10^{-6} Pa, 以聚合物 PEI 中 C1s 的电子结合能 284.6 eV 为校准能级。在室温下在动摩擦系数测定仪上进行摩擦实验, 法向载荷 0.5N 行程为 7mm, 摩擦速率为 9cm/min, 摩擦对偶选用直径为 3mm 的 GCr15 轴承钢球, 测量时相对湿度 (RH) 为 40%~45%。

2 结果与讨论

2.1 长链羧酸单分子层膜的结构

从表 1 可以看出, 吸附有 PEI 的玻璃表面在溶液中与长链羧酸反应后水接触角明显增大, 接触角的变化反映了表面组成的改变, 表明 PEI 在玻璃表面及两种羧酸在 PEI 表面已成功地吸附, 并形成了稳定的有机单分子层膜。反应条件对长链羧酸在 PEI 表面的吸附有重要的影响, 采用未加入脱水剂 DCCD 的羧酸溶液形成的单分子层膜表面的接触角只有大约 60°, 成膜效果较差, 加入 DCCD 后, 成膜效果明显改善, 接触角增大到 90° 左右, 表明羧酸与 PEI 之间可能发生了酰胺化反应, DCCD 的加入促进了

表 1 玻璃表面及其表面修饰有机膜后的水接触角

Table 1 Water contact angles on surfaces of glass and its modified organic films

Film type	Glass	PEI/Glass	Monolayers/PEI/Glass			
			Decanoic acid	Perfluorodecanoic acid		
Contact angle/(°)	15.6	31.0	*63.6	93.2	*66.3	89.4

* Represents the contact angles on the monolayer film prepared in the absence of DCCD in the reacting solution

这一反应的进行并导致化学吸附和成膜性的提高。

文献 [12] 给出的金属铝、铜及银基底上高度有序的癸酸 SAMs 表面的接触角接近 110° ，而本文的结果只有大约 90° ，表明两种羧酸虽已在 PEI 表面发生了吸附但形成的单分子层膜的有序性并不理想。其原因可能是：首先，PEI 是一种大分子物质在玻璃表面吸附后，胺基在 PEI 表面上的有序性及分布密度较低，而且只有其中的伯胺和仲胺基团才能参与反应 (PEI 中伯、仲及叔胺基的比例为 1:2:1^[10])，这样必然影响到在其上构筑单分子层膜的有序性；其次，PEI 中的胺基与羧酸的反应可能并不彻底。

碳氟化合物比碳氢化合物形成的有机表面具有更低的表面能^[2]，即前者比后者应具有更高的接触角。本文使用的两种羧酸碳链长度相同，然而前者比后者形成的单分子层膜表面的接触角还低，说明全氟癸酸单分子层膜的成膜性及有序性相对要低一些。

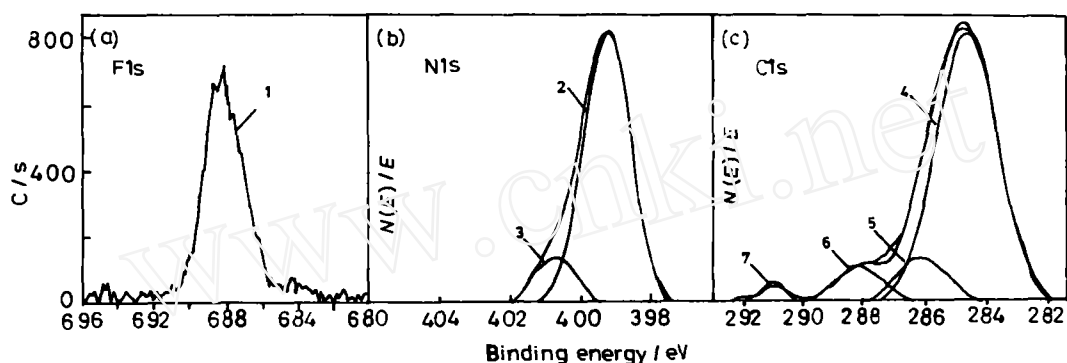


图 1 全氟癸酸在 PEI 表面上形成单层膜后的高分辨扫描谱

Fig.1 XPS spectra of Perfluorodecanoic acid Monolayer on PEI coated substrate

在图 1 中 688.3 eV 处的强 F1s 峰对应全氟癸酸中的 F(C-F*) (图 1a)。399.3 eV 处的强峰对应 PEI 膜内胺基的 N(C-N*) (图 1b)，表明 PEI 膜内还存在大量未参与反应的胺基。而 400.7 eV 处的弱峰则对应新生成的酰胺基团 (O=C-N*) 中的 N，羰基的吸电子效应使 N 的结合能向高场位移了 1.4 eV，这与文献 [10] 的结果一致。图 1c 中共有四种 C1s 化学状态出现：284.6 eV 处的单峰对应 PEI 膜中 C 元素 (N-C*)；286.1 eV 处的峰对应酰胺基团相连的 C(O=C-N-C*)，羰基通过与胺基的共轭吸电子诱导效应使 C 的电子结合能向高场位移了 1.5 eV；羰基碳 (O=C*-N) 的信号峰出现在 288.1 eV 处；由于 F 的强负电性，使与之相连的 C(C*-F) 的信号峰出现在 291.0 eV 处。这些结果表明，全氟癸酸在 PEI 表面发生了化学吸附，进一步证实酰胺化反应已经发生。

2.2 长链羧酸单分子层膜的摩擦特性

从图 2 可以看出，表面污染膜被除去后，基片的摩擦系数便迅速上升到 0.81 左右，吸附有 PEI 聚合物膜的表面摩擦系数降至 0.21，摩擦 13 次后开始逐渐增大，表明聚合物膜已发生严重的磨损，45 次后已被磨穿。当 PEI 表面上化学吸附一层长链羧酸单分子层膜后 (在制备过程中不加 DCCD 时)，摩擦系数并没有降低反而略有升高 (相对 PEI 表面)，而且也没有提高膜的磨损寿命；而加入 DCCD 后制备的单分子层膜表面摩擦系数显著降低 (0.12 左右)，全氟癸酸单层膜的磨损寿命也提高到 20 次左右。

可见，摩擦系数与表面的组成、结构及润湿性 (表面能) 有密切的关系。当考虑对偶面间分子相互作用 (即粘着力) 时，Amonton 定律为^[13,14]：

$$F_f = \mu F_n + f_0$$

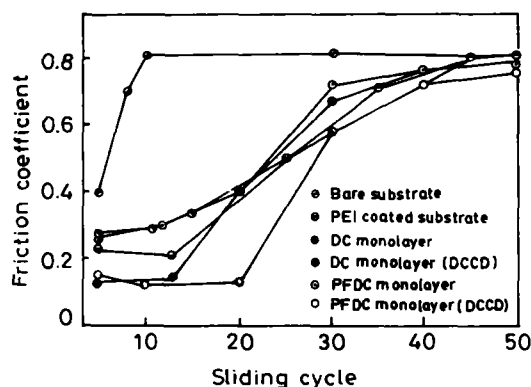


图 2 玻璃基底及其表面上修饰有机膜后摩擦系数与摩擦次数的关系

Fig.2 Variation of the friction coefficient of various films with sliding cycle

其中第二项与对偶面之间粘着力(分子间的相互作用力)的大小有关。在一般情况下,固体表面的润湿性越高(接触角越小)表面能越高,粘着力越大^[14],形成的摩擦力越大。表 1 中的接触角数据表明玻璃表面和 PEI 表面具有较高的表面能。在对偶面之间形成比较高的粘着力,因而摩擦力较高。当在 PEI 表面形成良好的羧酸单层膜后(加 DCCD 的情况下),接触角显著增大,其表面能大大下降,摩擦过程中形成的粘着力较低,因此摩擦系数变小。

有机膜的有序性及堆积密度对其摩擦特性有重要的影响。不加 DCCD 制备的羧酸单分子层膜,其有序性和堆积密度非常低,因而导致较高的摩擦系数;加入 DCCD 使两种羧酸单分子层膜成膜性好,有序性及堆积密度高,具有良好的润滑作用,使摩擦系数降低。

由于癸酸和全氟癸酸两种单分子层膜表面的表面能相近(接触角相近)而具有相似的摩擦系数。但是,全氟癸酸单层膜能明显地提高磨损寿命,表明碳氟化合物比碳氢化合物组成的有序膜具有更高的膜强度和更好的抗磨性,与文献 [15] 的结果一致。

3 结 论

在用 PEI 涂敷的玻璃表面上制备癸酸及全氟癸酸的单层膜时,脱水剂 DCCD 促进了两种羧酸与 PEI 酰胺化反应的进行,使成膜质量提高。有机膜的表面能越低,有序性和堆积密度越高,则摩擦系数越低。碳氟化合物比碳氢化合物组成的有序膜具有更高的膜强度和更好的抗磨性。

参 考 文 献

- 1 Wen Shizhu(温诗铸). *Nanotribology*(纳米摩擦学). (Beijing(北京), Qinghua University Press(清华大学出版社), 1998)p.1
- 2 U.Srinivasan, M.R.Houston, R.T.Howe, R.Maboudian, *Journal of Microelectromechanical Systems*, **7**, 252(1998)
- 3 P.J.Chen, R.M.Wallace, *J.Vac.Sci.Technol.A*, **16**, 700(1998)
- 4 Xue Qunji(薛群基), Zhang Jun(张 军), *Molecular Ordered Ultra-thin Films and Their Applications in Tribology* (分子有序体系超薄膜及其在摩擦学中的应用) (Shenyang(沈阳), Liaoning Scientific Press(辽宁科学技术出版社), 1996)p.6
- 5 A.Ulman, *Chem.Rev.*, **96**, 1533(1996)
- 6 S.R.Yang(杨生荣), S.L.Ren(任嗣利), J.Y.Zhang(张俊彦), X.S.Zhang(张绪寿), *Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报), **22**(3), 470(2001)
- 7 Y.H.Wei(魏益海), X.L.Ni(倪筱玲), Y.Z.Liu(刘勇洲), Y.Zhu(朱 岩), X.Z.He(何小振), Z.H.Peng(彭正合), *Journal of Functional Materials*(功能材料), **10**, 1233(1998)
- 8 S.L.Ren(任嗣利), S.R.Yang(杨生荣), J.Q.Wang(王金清), S.K.Qi(齐尚奎), Y.P.Zhao(赵亚博), *Acta Chim. Sinica*(化学学报), (in press) (出版中)
- 9 M.Gao, B.Richter, K.Stefar, *Adv.Mater.*, **9**, 802(1997)
- 10 J.J.Chance, W.C.Purdy, *Langmuir*, **13**, 4487(1997)
- 11 S.L.Ren(任嗣利), S.R.Yang(杨生荣), Q.J.Xue(薛群基), *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报), **17**(2), 97(2001)

-
- 12 Y.T.Tao, *J.Am.Chem.Soc.*, **115**, 4350(1993)
 - 13 V.V.Tsukruk, V.N.Blivnyuk, *Langmuir*, **14**, 446(1998)
 - 14 S.L.Ren(任嗣利), S.R.Yang(杨生荣), J.Y.Zhang(张俊彦), X.S.Zhang(张绪寿), *Tribology(摩擦学学报)*, **20**(5), 395(2000)
 - 15 Y.H.Liu, F.Evans, Q.Song, *Langmuir*, **12**, 1235(1996)

www.cnki.net