

# 仿生自组装纳米复合薄膜的制备与摩擦行为研究

张晟卯<sup>1</sup>, 高永建<sup>1</sup>, 张治军<sup>1</sup>, 党鸿辛<sup>1,2</sup>, 刘维民<sup>2</sup>, 薛群基<sup>2</sup>

(1. 河南大学 润滑与功能材料重点实验室, 河南 开封 475001;

2. 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, 甘肃 兰州 730000)

**摘要:** 利用分子自组合法在玻璃表面制备未聚合与聚合(丙烯酸十二醇酯/二氧化硅)有机-无机有序交替的层状纳米复合薄膜, 并对其摩擦学行为进行了探讨. 结果表明: 未聚合或聚合薄膜的结构类似于海洋贝类的贝壳结构, 与钢球对摩时都有较好的减摩性, 摩擦系数仅为 0.1; 而聚合薄膜的抗磨性能大幅提高, 其失效循环次数为未聚合薄膜的 6 倍

**关键词:** 分子自组装; 纳米复合; 仿生; 薄膜; 摩擦特性

**中图分类号:** O 647. 1

**文章标识码:** A

**文章编号:** 1004-0595(2001)05-0485-03

近年来有序分子膜的摩擦学性能的研究已成为摩擦学领域的前沿课题之一, 但研究内容大多局限于自组装单层膜和 LB 膜<sup>[1-7]</sup>. 而针对类似海洋贝类贝壳结构的有序有机-无机纳米复合膜的摩擦学研究还未见文献报导. 自组装单层膜的膜厚调节范围有限, 且对底材和成膜原料要求苛刻, 而 LB 膜本身是热力学不稳定体系且力学性质较差, 且需要昂贵的拉膜设备, 故其应用受到了很大限制. 仿生自组装有序有机-无机纳米复合膜具有力学性质优异、制备方法简单、化学成分可控以及膜厚可调等诸多优点<sup>[8]</sup>, 可望成为新的薄膜润滑材料. 本文作者采用分子自组合法制备了未聚合及聚合的仿生有机-无机有序交替的纳米复合薄膜, 初步考察了其微观结构和摩擦学性能, 并对其微观摩擦磨损机理进行了探讨.

## 1 实验部分

### 1.1 薄膜制备

组装前驱物的制备过程为<sup>[8]</sup>, 先将 0.1 mol 硅酸四乙酯溶于 30 mL 乙醇, 加入 0.1 mol 二次离子水和少量盐酸, 于 60 °C 下反应 90 min. 加入 100 mL 乙醇, 0.4 mol 二次离子水, 0.008 mol 2-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷, 0.021 mol 十六烷基三甲基溴化铵, 0.016 mol 丙烯酸十二醇酯, 0.002 mol 丙烯酸己二醇酯, 0.002 mol 偶氮二异丁腈. 基片为普通载玻片, 在浓硫酸和体积分数为 30% 的过氧化氢混合液中超声清洗 1 h, 用蒸馏水充分漂洗后, 依次用

超纯水和无水异丙醇超声清洗 20 min, 将其干燥后放入上述所制备的组装前驱物中, 采用浸涂法, 在 38.5 cm<sup>2</sup>/min 的拉膜速度下成膜. 将浸涂成膜后的基片置于烘箱中, 在大气中 120 °C 下加热 3 h 引发聚合, 自然冷却后即得到聚合薄膜. 将拉膜后不经加热的样品记为未聚合薄膜, 将拉膜后经加热的样品记为聚合薄膜.

### 1.2 摩擦试验

在静动摩擦系数测定仪上进行摩擦试验, 试验条件为法向载荷 3 N, 行程 10 mm, 室温 ( $RH = 40\% \sim 44\%$ ), 速度 20 cm<sup>2</sup>/min. 摩擦系数由记录仪自动记录. 用涂层被磨穿时的滑动循环次数表示涂层的耐磨寿命. 当摩擦系数突然升高时, 认为涂层已经磨穿. 偶件试样选用  $\phi 3$  mm 的 GCr15 轴承钢球. 试验前所有试样均在丙酮中超声清洗 15 min, 然后热风吹干. 用 JSM 5600LV 型扫描电子显微镜观察摩擦后的薄膜表面形貌.

## 2 结果与讨论

### 2.1 薄膜的结构

图 1 示出了未聚合和聚合后的样品的 X 射线衍射 (XRD) 图谱. 可见: 图 1(a) 中在  $2\theta = 2.70^\circ$  处有一非常尖锐的衍射峰 ( $d = 3.27$  nm), 并在  $2\theta = 5.32^\circ$  处伴有它的二级衍射峰, 说明未聚合的样品具有非常好的层状结构, 层间距为 3.27 nm; 图 1(b) 中的 2 个峰分别位于  $2\theta = 2.65^\circ$  处 ( $d = 3.33$  nm) 和  $2\theta = 5.22^\circ$

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29771010).

收稿日期: 2000-11-07; 修回日期: 2001-04-10/联系人张治军

作者简介: 张晟卯, 男, 1975 年生, 博士研究生, 主要从事仿生薄膜的制备及其摩擦学性能的研究



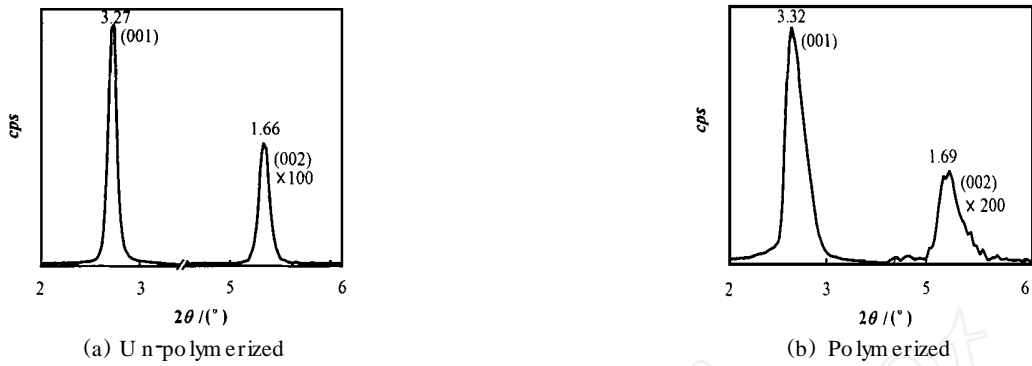


Fig 1 XRD pattern of un-polymerized sample and polymerized sample

图 1 聚合前后薄膜的 XRD 图谱

处,说明聚合后的样品也具有明显的层状结构

图 2 示出了聚合后样品的 XPS 溅射深度分布图。可以看出,无机硅的含量随溅射时间呈现出规则的高低变化,这表明样品是有机-无机有序交替的层状结构。据此我们认为,这种材料的形成过程为:首先硅酸四乙酯水解为线型二氧化硅胶体,然后尾部含有双键的偶联剂偶连在二氧化硅胶体的表面上。在拉膜过程中,随着溶剂的蒸发表面活性剂自组装成层状胶束。由于表面活性剂的极性端与二氧化硅之间存在较

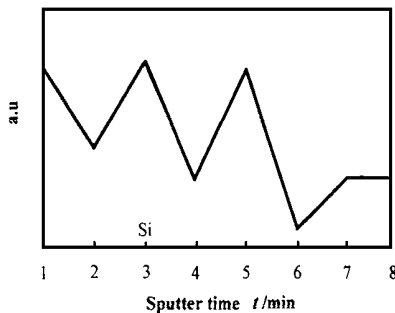


Fig 2 XPS sputter depth profile of polymerized sample

图 2 聚合样品的 XPS 溅射深度分布图

强的界面相互作用,二氧化硅吸附在表面活性剂的极性端,然后在胶束的亲水区内形成二维网状结构,偶联剂的尾端与含有双键的有机物在表面活性剂自组装双层膜间有序排列<sup>[8]</sup>,然后引发有机聚合后将这种结构固定下来。

## 2.2 薄膜的摩擦特性

薄膜的减摩抗磨性能测试结果如图 3 所示(钢球对载玻片的摩擦系数为 0.78<sup>[9]</sup>)。可见:无论是未聚合薄膜还是聚合薄膜,与钢球对磨时,摩擦系数仅为 0.1,而且两者摩擦系数相同,这是由于这 2 种材料均具有层状结构所致。对于未聚合薄膜,在循环次数为 180 次时,摩擦系数突然升高,表明其已被磨穿;而聚

合后薄膜在循环次数为 1 100 次时才被磨穿,其耐磨

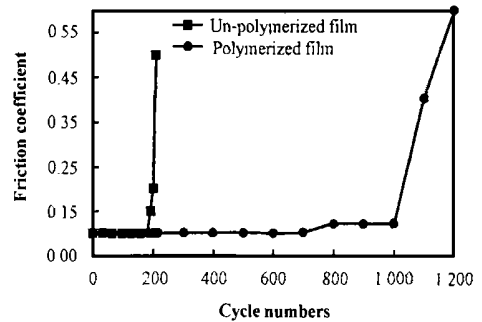


Fig 3 Friction curve of two films

图 3 聚合与未聚合薄膜的摩擦曲线

寿命明显提高。这是由于聚合使得其强度提高所致。图 4 所示为载玻片、未聚合和聚合薄膜与钢球对磨时的磨痕表面形貌 SEM 照片。从图 4(a)可见,在 3 N 载荷下经 17 次循环后,载玻片表面发生严重断裂并形成大量磨粒,这与其较高的摩擦系数及磨损相对应。这是由于载玻片组分复杂,杂质及缺陷较多,易发生断裂所致<sup>[9]</sup>。由图 4(b 和 c)可见,未聚合和聚合薄膜磨痕表面都比较光滑,未见断裂和犁沟,仅伴有少量的磨粒。这是因为薄膜材料具有独特的有机无机交替层状结构,从而使得其磨损机理发生改变所致。换言之,薄膜材料与钢球对磨时不是由于断裂而引起磨损,而是由于材料的层层剥落而引起磨损。比较而言,图 4(c)中的磨痕宽度比图 4(b)的窄得多,这是由于聚合后薄膜强度提高,从而导致其耐磨性提高所致。

## 3 结论

a 用分子自组装法在载玻片上制备的未聚合与聚合丙烯酸十二醇酯二氧化硅有机-无机有序交替的层状纳米复合薄膜与钢球对磨时都表现出较好的减摩性能,摩擦系数仅为 0.1。

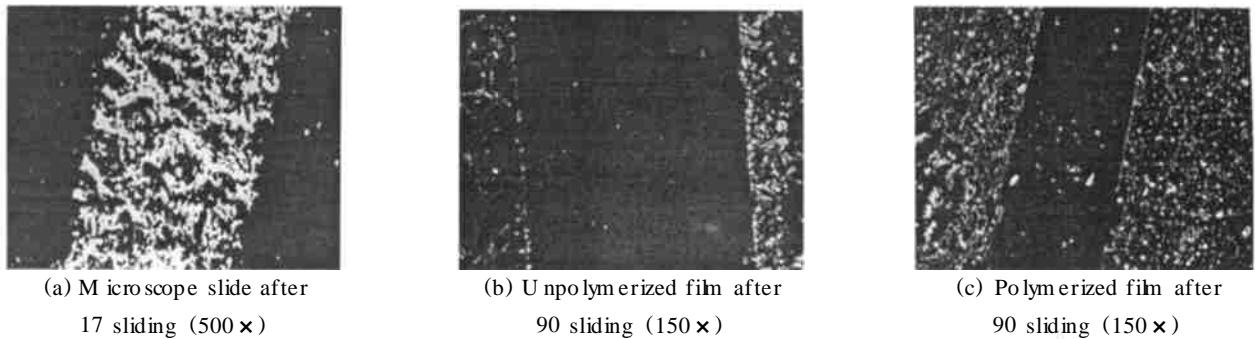


Fig 4 SEM picture of microscope slide, unpolymerized film and polymerized film against steel

图 4 空白玻璃片及未聚合和聚合薄膜与钢球对磨的磨损形貌 SEM 照片

b. 聚合薄膜的抗磨性能大幅提高, 其失效循环次数为未聚合薄膜的 6 倍

#### 参考文献:

- [ 1 ] 薛群基, 张军. 分子有序体系超薄膜及其在摩擦学中的应用 [M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1995.
- [ 2 ] 张平余, 薛群基, 张治军, 等. WS<sub>2</sub> 纳米微粒 LB 膜摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 1996, 16(3): 272-276.
- [ 3 ] 张平余, 薛群基, 刘维民, 等. 不同金属基体上 MOS<sub>2</sub> 纳米微粒 LB 膜摩擦学行为研究[J]. 摩擦学学报, 1999, 19(2): 112-116.
- [ 4 ] 张平余, 齐尚奎, 薛群基, 等. 脂肪酸及表面修饰 MOS<sub>2</sub> 纳米微粒 LB 膜在摩擦过程中结构变化的 XPS 研究[J]. 摩擦学学报, 2000, 20(3): 211-213.
- [ 5 ] 张俊彦, 杨生荣, 薛群基. 硅烷自组装膜及硅烷/二氧化钛复合

膜的 XPS 表征与摩擦性能研究[J]. 摩擦学学报, 2000, 20(4): 241-243.

- [ 6 ] Klein J, Perahia D, Warburg S. Forces between polymer bearing surfaces undergoing shear. Nature[J], 1991, 352: 143.
- [ 7 ] Noy A, Frisbie C D, Rozsnyai L F, *et al*. Chemical Force Microscopy: Exploiting Chemically Modified Tips To Quantify adhesion, Friction, and Functional Group Distributions in Molecular Assemblies. J Am Chem Soc[J]. 1995, 117(7): 943-7 951.
- [ 8 ] Sellinger A, Weiss P, Nguyen A. *et al*. Continuous self-assembly of organic-inorganic nanocomposite coatings that mimic nacre. Nature[J]. 1998, 394: 256-260.
- [ 9 ] 刘维民, 张文光, 张兆敏, 等. 二氧化钛薄膜材料的制备及摩擦学研究. 摩擦学学报[J], 1999, 19(2): 166-168.

## The Preparation and Tribological Properties of Biomimetic Self-assembly Organic-inorganic Nanocomposite Films

ZHANG Sheng-mao<sup>1</sup>, GAO Yong-jian<sup>1</sup>, ZHANG Zhi-jun<sup>1</sup>, DANG Hong-xin<sup>1,2</sup>,  
LU Weimin<sup>2</sup>, XU E Qun-ji<sup>2</sup>

(1. Lubrication and Functional Material Laboratory, Henan University, Kaifeng 475001, China;

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

**Abstract:** The organic-inorganic ordered biomimetic nanocomposite films were prepared by means of molecular self-assembly method. The friction-reducing behavior of the films sliding against SA E-52100 steel was examined on a dynamic-static coefficient procession measurement apparatus at ambient conditions. The worn surface morphologies of the films were observed with a scanning electron microscope. The depth distribution of the elements along the worn film surfaces was determined by means of X-ray photoelectron spectroscopy. As the results, both polymerized and un-polymerized films have good friction-reducing properties. The friction coefficients of the films sliding against steel is as low as 0.1 which is considerably lower than that for microscope slide (0.78). Moreover, the polymerized film has longer antiwear life than the un-polymerized one. This is attributed to the improvement of the structure and strength after polymerization.

**Key words:** molecular self-assembly; nanocomposite; biomimetic; thin film; friction behavior