

文章编号: 1005-0523(2005)04-0169-04

LB膜的摩擦学性能研究概述

王卫, 何忠义, 黄晓东, 熊丽萍

(华东交通大学 基础科学学院, 江西 南昌 330013)

摘要: 对LB膜技术在摩擦学中的研究和应用进行了综述, 介绍了几种LB技术等方面的最新研究成果.

关键词: LB膜; 摩擦学; 研究

中图分类号: R318.7; TH117.2

文献标识码: A

1 前言

LB(Langmuir-Blodgett)技术是将气液界面上的单层膜通过物理机械作用转移到固体基片上, 得到有序单层或多层膜. LB膜^[1]与其他膜相比有以下特点: 1)膜的厚度可以从零点几纳米至几纳米; 2)高度各向异性的层状结构; 3)理论上具有几乎没有缺陷的单分子层膜. LB膜技术在材料学、光学^[2]、电化学^[3]和生物仿生学^[4]等领域显示了巨大的理论价值和应用潜力.

LB膜除了在上述诸多领域的广泛应用前景外, 近年来, 在摩擦学领域的研究及其应用越来越受到重视. 早在20世纪20年代有研究报道在固体表面上的单分子膜用来降低两金属表面之间的滑动摩擦系数, 20世纪六十年代, Kuhn首次将具有光致变色特性的螺吡喃引入LB膜, 把分子设计的思想引入LB膜的设计, 被认为是LB技术的划时代的工作. 20世纪80年代, 随着纳米科技特别是纳米摩擦学的发展, 利用LB等技术制备分子有序体系超薄膜的研究, 成为摩擦学研究的前沿之一, 受到各国学者的广泛关注.

我们知道, 纳米摩擦学的核心内容是从原子、分子水平上揭示摩擦、磨损本质, 以期进一步发展

纳米润滑技术. 覆盖在固体表面上的分子排列有序而结构致密的单分子层或由若干单分子重叠而成的多分子层膜的有序分子膜可望成为新一代优秀的润滑材料. 依据成膜机理不同有序分子膜^[5]可分为LB(Langmuir-Blodgett)膜, 自组装膜(Self-Assembled Monolayer, SAM), 分子沉积膜(Molecular Deposition Film, MDF), 分子束外延生长膜, 高取向固体有序膜以及剪切诱导有序膜等. 由于具有膜厚易于控制、制备过程简单、缺陷少、可引入具有特殊功能的基团等特点, 所以LB膜受到各国学者的广泛注意而成为最为活跃的研究前沿.

2 LB膜的摩擦学特性

随着现代计算机技术的飞速发展, 使得磁盘向高密度、大容量和高速度的方向发展, 由于磁头和磁记录体之间的摩擦而产生磨损, 需要在磁记录体表面涂覆一层质地均匀且性能稳定的超薄润滑层. 对此, 应用硬脂酸LB膜及脂肪酸钡盐和钙盐LB膜已有相关研究报道^[6].

Seto等^[7]将LB膜作为金属薄膜磁记录介质的保护层, 发现只需要一层脂肪酸(C₁₆~C₂₂)钡盐单分子层就可以使金属薄膜的摩擦系数由0.8降低到0.2, 但层数增多却无更明显的效果. 日本国立工业

收稿日期: 2005-04-12

基金项目: 江西省科技厅项目(0330063)和华东交通大学校立基金资助项目(303063)

作者简介: 王卫(1961-), 男, 江西九江人, 副教授.

化学实验室已经研制出了含过氟烷基链的聚合物 LB 膜. 这种膜不溶于溶剂, 具有优良的耐蚀性、绝缘性和润滑性, 为实现磁记录技术中多分子膜超薄润滑开辟了道路.

Bowden 等^[8]发现, 在不锈钢表面分别沉积的硬脂酸和胆甾醇多分子膜, 摩擦系数的降低幅度与大量使用硬脂酸时几乎相同, 因此, 对于边界润滑只要几个单分子层即可.

文献^[9]曾报道钢表面用癸烷润滑时, 低速时的摩擦系数随速度的增加而迅速减小, 至“滑动”时摩擦系数随速度的变化比较平缓, 当速度增大时, 摩擦的波动减小.

河野彰夫等的研究表明, 当层数大于 1 时, 在给定的负荷范围内, 摩擦系数与负荷基本无关, 这同经典理论相一致. 而在一层单分子膜的情况下, 当负荷很小时, 用 LB 膜润滑之金属表面的摩擦的摩擦系数随负荷的增大而减小^[9], 对于这种现象, 未见非常合理的解释.

薛群基, 张军^[8]选择了硬脂酸、花生酸和二十二酸的镉盐 LB 膜在钢球表面润滑作为研究对象, 结果表明, 碳链长度的改变并不影响单分子膜中分子的密排结构. 当 LB 膜层数大于 3 层时, 层数的增加对降低摩擦系数无明显贡献, 当单分子膜累积层数为 3—7 时即可显著降低摩擦系数, 这说明两相相对运动的摩擦副间的摩擦实际上是发生在 LB 膜层间的内摩擦, 如果 LB 膜的累积层数太大时, 由于外加负荷和剪切运动的作用, 有可能导致膜结构坍塌破坏, 反而造成不利的影 响. 从摩擦实验结果可以看出, 当加入金属离子后, LB 膜的摩擦特性得到改善. 是因为金属离子(尤其是 Cd^{2+}) 的加入可以提高亚相表面 Langmuir 膜的有序化程度, 从而改善脂肪酸 LB 膜的累积层周期结构, 使得摩擦特性得以改善.

LB 膜在基层的吸附状态和强度主要依赖于基层的物理和化学特性^[10], 这些能够影响摩擦学性能. 例如, 羧酸在玻璃上的吸附强于在钢铁上的吸附, 在玻璃上的摩擦系数大约是在钢铁表面的一半. 硫醇在金表面是以共价键的形式存在, 但是以物理吸附在云母上, 结果是前者的摩擦学性能好于后者.

不管是玻璃基体还是铝基体, 脂肪酸 LB 膜均可显著降低其摩擦系数. LB 膜的摩擦学性能取决于脂链“刚性”与“柔性”的统一. 与脂链长度相同的脂肪酸相比, 18 胺和 18 硫醇的抗磨性能较差, 主要是

因为它们的极性基团与基体的结合强度与脂肪酸存在一定的差异.

红外显微镜的结果分析结果证明, 脂肪酸 LB 膜在摩擦过程中, 由于摩擦使脂肪酸碳氢链之间的有规则排列出现紊乱, 同时膜接近失效时膜痕上的脂肪酸大量减少, 并且 LB 膜在摩擦过程中向对偶表面转移.

磨痕表面微区 XPS 研究结果表明, 二十酸 LB 膜在摩擦过程中, 脂肪酸 LB 膜经历向偶件的转移、有序化程度减弱、氧化或分解等结构变化, 使得经一定次数摩擦后其 C—H 链的比例降低, 极性基团的比例显著增加.

由于 LB 膜中分子与基片仅靠物理吸附发生作用, 同层膜分子间及相邻分子间的作用力均为范德华力, 因此膜对化学环境、热、外压和时间等的稳定性差. 除此以外, 成膜物质、载体表面状态、亚相的性能和气—液界面的化学反应等都对 LB 膜的摩擦特性有直接影响.

提高 LB 膜热稳定性和力学性能的一条途径就是放弃有机长链分子, 寻找用 LB 技术可以成膜的其它材料. 聚合物便是其中之一. 利用聚合物制备 LB 膜有两者方式: 一种是用单体拉膜后引发聚合^[11]; 另一种是用聚合物直接拉膜. 在聚合物 LB 膜中人们研究最多的是具有良好的热稳定性和耐磨性等优点的聚酰亚胺. 聚酰亚胺 LB 膜具有与其它 LB 膜明显不同的摩擦特性. 主要体现在摩擦起始阶段, 粘滑现象较为严重, 经过一段较短的稳定期后摩擦系数开始下降, 然后动静摩擦系数逐步接近, 摩擦系数进一步减小, 再经过一个较长的平稳期后, 摩擦系数迅速上升, 无过渡期发生, 说明聚酰亚胺 LB 膜在摩擦过程中的失效发生在瞬间.

张军等^[12]研究了聚合后的 23 烯酸 LB 膜摩擦系数较 23 烯酸 LB 膜有所增加. 但聚合后, 由于其内聚强度的提高使 LB 膜的承载能力及其耐磨性得到改善. 双炔酸 LB 膜经紫外光照聚合后与未聚合 LB 膜相比, 抗承载能力及耐磨寿命均提高. 是因为聚合后因其强度的增加使得单分子膜承载能力及抗磨性提高, 在摩擦力作用下膜结构不易破坏.

Suzuki 等^[13]的研究表明在单分子层上涂覆一层聚合物层, 可使其摩擦系数由 0.6 减少到 0.1. 在聚合物中添加金属或金属氧化物制成的取向膜, 不仅其导电性能得到了明显的改善, 而且其化学稳定性和力学性能及摩擦学性能均有很大程度的提高. Tokuji Miyashita 等^[14]研究了聚十五氟辛基丙烯酸酯

在水表面形成的稳定单层,并且把此单层成功地以LB膜形式沉积在一硬盘上,证明此3层的LB膜在实际上可以作为硬盘的润滑剂。

大量已发表的研究结果表明, LB膜作为薄膜润滑成功应用于工程实际的两个关键难点是设法提高其负荷承载能力或机械稳定性和提高膜基结合强度。纯LB膜不能完全胜任现代工况对其的要求,所以在LB膜中引入具有特殊功能的基团以满足特定工况要求的研究越来越受到重视。

3 纳米微粒 LB 膜摩擦学行为

有机分子LB膜的稳定性较差,影响了其在摩擦学领域的应用,而近年来随着纳米科技的发展,超微粒的研究也日益受到人们的关注而得到迅猛发展。超微粒^[8]一般是无机颗粒,性能稳定,在整个体系中无规则堆积,不易单独成膜,而长链两亲分子可形成聚集规整的有序分子膜,但热稳定性及力学稳定性又不如无机物膜,因此将两者复合是一种行之有效的办法。

余来贵等^[15]的研究结果表明,表面修饰纳米微粒LB膜可显著降低金属基体的摩擦系数,与脂肪酸LB膜相比,MoS₂纳米微粒LB膜可承受更高负荷及具有更优异的耐磨性能,其耐磨寿命比硬脂酸LB膜高数百倍以上。通过红外和XPS的分析,MoS₂-DDPLB膜在摩擦过程中由于剪切力的作用,经历了有序化减弱及纳米微粒表面修饰剂的部分分解等摩擦化学变化。摩擦后的磨痕形貌分析结果显示,在磨痕的边缘形成Mo、S的富集。说明在摩擦力作用下,其表面修饰剂发生分解而使MoS₂微粒暴露于表面,同时被挤压到磨痕边缘,而分解后的MoS₂无机纳米核则起到承载负荷及抗磨作用。

不同金属基体对MoS₂-DDP纳米微粒LB膜摩擦学性能影响研究表明,Cu基体上LB膜耐磨寿命最佳,其中较Ag基体提高100倍以上,这应归因于LB膜与Ag基体的结合较弱。

表面修饰LaF₃纳米微粒LB膜^[16],同样表现出优异的抗磨性能,AFM观察表明,其纳米微粒均匀分布于膜的表面。双炔酸与原位形成的CdS纳米微粒复合LB膜^[17]可显著提高双炔酸LB膜的抗磨性能。磨痕表面原子力显微镜观察结果显示纳米微粒分布于LB膜表面,而经一定次数摩擦后其磨痕表面仍可见纳米微粒存在。由于纳米微粒起了承载及抗磨作用,从而此LB膜在摩擦过程中表现出优异

的耐磨性能。

4 C₆₀LB膜摩擦学行为

C₆₀分子具有低的表面能、高度对成、弱的分子间键合以及高的承载能力,被认为是新一代超级润滑材料^[18]。阎逢元^[8]等研究了C₆₀的摩擦相变现象,并发现将C₆₀作为润滑油添加剂具有极压和减摩作用。

薛群基等的研究表明,含C₆₀/C₇₀LB膜,其摩擦系数随着滑动速度增加而增加,随负荷增加而减小。但摩擦系数随负荷或速度的变化幅度不大,说明C₆₀/C₇₀LB膜的负荷承载能力和速度适应性较好。纯C₆₀LB膜的摩擦,摩擦系数随速度和负荷的变化趋势同C₆₀/C₇₀混合粉的情形相同,其数值也很接近,摩擦系数与其它润滑膜(如流体润滑膜或MoS₂、石墨膜等)相比显得较大,但LB膜的层数对摩擦系数的影响并无明显规律。

在C₆₀或C₆₀/C₇₀中加入适量的长链有机分子,如脂肪酸,其摩擦系数值明显小于单纯C₆₀/C₇₀LB膜的值,但比脂肪酸LB膜的摩擦系数大,但其耐磨寿命却远远高于任何一种单一体系,提高约十倍。这说明C₆₀与脂肪酸分子之间存在协同效应。它可归因于混合膜中C₆₀分子通常的聚集体被分割成纳米尺度以及脂链中的C₆₀分子在摩擦中的承载作用。

张平余等^[5]通过酸碱缔合以及不同脂链链长设计SA/OA/AA体系分子“限域阱”,制备出分散性能优异且有序性良好的C₆₀/SA/AA/OA LB膜,较所研究的其它C₆₀LB膜表现出最优的耐磨性能,表明,通过选择更好限域作用又与C₆₀间相互作用较弱的有机分子制膜是获得低摩擦高耐磨C₆₀LB膜的有效途径。

5 展望

虽然LB技术提供了在分子水平上利用人工控制的排布方式组建分子聚集体的可能性,但是距离大规模的实用阶段还有很长一段路要走。要把LB膜在摩擦学领域得到更好的应用,以下几方面值得进一步深入研究:1)改进膜材料的设计、合成和制备工艺,研究更为稳定,高强度的LB膜以满足实际应用需要;2)通过合成、离子交换、无机物插入或有机物插入,向膜中引入特殊功能的基团,以制备分子级超薄润滑膜;3)开展LB膜的摩擦机理研究;4)

研制新型的测试设备,发展新的表征技术.

随着计算机技术、空间技术和精密机械设计等的迅速发展,对超薄润滑的需求势必日趋迫切,故此预料 LB 膜在摩擦学领域中的应用定能得到相应的发展,这将成为各国致力于 LB 技术的科学家们在在本世纪不懈努力的方向.

参考文献:

- [1] 毕亚东,韩恩山,张西慧.LB膜技术的应用研究进展[J].化工进展,2002,(12):894—902.
- [2] Hiroaki Tachibana, Fumiyasu Sato, Mutsuyoshi Matsumoto. Hybrid Langmuir-Blodgett films of APT and cyanine with binary output modes[J]. Thin Solid Films, 2000, (372): 237—239.
- [3] 华炳增,胡文云,陈衍珍,等.硬脂酸 LB 膜对甲醇的电催化氧化[J].电化学,1997,3(3):282—286.
- [4] L. Pastorino, T. S. Bezina, V. I. Troitsky, et al. Application of monolayer engineering for immobilization of penicillin G acylase [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2002, (23): 289—293.
- [5] 张平余.分子有序超薄膜摩擦学研究,中国科学院兰州化学物理研究所博士论文[C],2000年.
- [6] 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,1996.
- [7] J. Seto, T. Nagai, C. Ishimoto, et al. Frictional properties of magnetic media coated with Langmuir-Blodgett films[J]. Thin Solid Films, 1985, (134): 101—108.
- [8] Bowden FP, Lenben L. The friction and lubrication of films[J]. Phil Trans A 1939; 239: 1—3.

- [9] F. P. Bowden, D. Tabor 著,陈绍澧等译,固体的摩擦与润滑[M].北京:机械工业出版社,1982.
- [10] Siwei Zhang, Huiqing Lan. Developments in tribological research on ultrathin films [J]. Tribology International, 2002, 35, 321—327.
- [11] 朱业湘,余滨.全国第一界 LB 膜学术讨论会论文集[C].开封:1988.
- [12] Qunji Xue, Jun Zhang. Friction and wear mechanisms of C_{60} /stearic-acid Langmuir-Blodgett films[J]. Tribology International, 1995, (28): 287—291.
- [13] M. Suzuki and Y. Saotome, M. Yanagisawa. Characterization of monolayer and bilayer (polymer/monolayer) structures for their use as a lubricant [J]. Thin solid Films, 1988, (160): 453—462.
- [14] Fengqiu Fan, Tokuji Miyashita. Tribology of fluorinated polymer Langmuir-Blodgett films on hard disk [J]. Thin Solid Films, 2003, 434: 239—243.
- [15] Laigui Yu, Pingyu Zhang, Zuliang Du. Tribological behavior and structural change of the LB film of MoS_2 nanoparticles coated with dialkyldithiophosphate [J]. Surface and Coating Technology, 2000, (130): 110—115.
- [16] 张平余,薛群基. LaF_3 纳米微粒 LB 膜摩擦学行为研究[J].电子显微学报,2000,(4):591—592.
- [17] 张平余,戴树玺,蒋晓红等.第四届全国“超细颗粒制备应用”研讨会[C].开封:2000.
- [18] J. A. Harrison, D. W. Brenner, C. T. White et al. Atomistic mechanisms of adhesion and compression of diamond surfaces [J]. Thin Solid Films, 1991, (206): 213—219.

Tribology Performance Study of LB Film

WANG Wei, HE Zhong-yi, HUANG Xiao-dong, XIONG Li-ping

(School of Natural Science, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: The research and development of LB film applied in the tribology were briefly discussed in this paper. Several search viewpoints of this field were also suggested.

Key words: LB film; tribology; research