

不同基底上离子液体薄膜的制备及其摩擦学性能的研究*

于波^{1,2}, 郭志光^{1,2}, 高平¹, 周峰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 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院研究生院 北京 100039)

摘要:采用旋涂的方法在不同基底上制备离子液体(1-烯丙基-3-己基咪唑六氟磷酸盐)薄膜,用 PF-PM 动静摩擦试验机评价了薄膜的摩擦学性能。羟基化基底和乙烯基化基底上制备的薄膜同钢球对摩时,具有很低的摩擦因数和很长的耐磨寿命,该薄膜有可能作为低载荷下的减摩抗磨防护涂层。

关键词:离子液;薄膜;摩擦

中图分类号: O484, TG115.58

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2005)02-0031-04

Preparation and Tribological Performance of Ionic Liquid Films on Various Substrates

YU Bo^{1,2}, GUO Zhi-guang^{1,2}, GAO ping¹, ZHOU Feng¹

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The ionic liquid films were prepared on various substrates by spin-coating method. The tribological performance of the films sliding against GCr15 steel ball were investigated using a dynamic static friction coefficient measurement apparatus with a ball-on-plate configuration. Very good friction-reduction and wear-resistance properties of the films on the hydroxyl-terminated and vinyl-terminated substrates were exhibited. Under low load, it is possible to be used as a friction-reducing and wear-resistant coating.

Key words: ionic liquid; film; friction

0 引言

薄膜润滑材料有希望用来解决微机电系统(MEMS)和空间机械的润滑问题,引起越来越多的关注^[1~4]。全氟聚醚(PFPE)作为成熟产品,已经在相关领域得到了广泛应用^[5,6]。但是全氟聚醚容易在摩擦过程中催化降解,而且价格昂贵,所以寻找价格相对低廉,摩擦学性能优越的替代品是很有必要的。作为一种优良的润滑剂,硅油、磷腈、离子液体等有希望在一定范围内作为全氟聚醚的替代品^[7~9]。室温离子液体(RTIL)作为润滑油使用,已经证实具有优异的摩擦学性能^[9],同时离子液体优良的物理化学性质(高温稳定性、低蒸气压、不可燃性、与其他有机溶剂的良好互溶性等)和相对

低廉的价格也使离子液体具备了成为全氟聚醚替代品的潜质。将离子液体涂覆到摩擦副的表面制备成有机润滑薄膜,有可能发展出解决 MEMS 和空间润滑的新途径,尚未见相关的研究报道。文中考察了离子液体(1-烯丙基-3-己基咪唑六氟磷酸盐)薄膜的摩擦学性能以及基底处理对摩擦学性能的影响。

1 试验部分

1.1 试验材料

甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(MPTMS)为分析纯试剂,离子液体 1-烯丙基-3-己基咪唑六氟磷酸盐用文献方法合成^[10],红外:3 160 cm⁻¹和 3 100 cm⁻¹为不饱和碳氢特征吸收峰,839 cm⁻¹为阴离子 PF₆⁻ 中 P-F 键的吸收峰。

1.2 基底预处理

将单晶硅片放在丙酮中超声清洗 10 min,除去

收稿日期:2004-12-13; 修回日期:2005-01-07

基金项目:*国家自然科学基金(50405040) 科技部 863(2002AA302609) 创新群体基金

作者简介:于波(1973-),男(汉),山东烟台人,硕士生。

表面的有机污染物。然后用Piranha溶液(体积比为7:3的98%浓硫酸/30%过氧化氢)在90℃下浸泡2 h,得到羟基化的基底^[11]。将羟基化的硅片取出,氮气吹干后,用MPTMS自组装修饰得到乙烯基化的表面。将清洁的单晶硅片在40%的 NH_4F 溶液中浸泡10 min,除去硅片表面的氧化层后得到硅氢化表面。

将离子液体(1-烯丙基-3-己基咪唑六氟磷酸盐)溶于二氯甲烷中配制成0.5%(w/w)溶液,用匀胶机在不同基底上旋涂制膜,转速为3 000 r/min,然后将薄膜在120℃下热处理2 h。

采用CA-A型接触角测定仪测量薄膜的水接触角;在Gaertner model L116C型椭圆偏光仪上测量薄膜厚度,采用He-Ne激光光源($\lambda = 632.8 \text{ nm}$),掠射角为 70° ,椭圆仪测定薄膜折光率为2.100;红外分析采用Bruker公司IFS165v/S型红外光谱仪。

1.3 摩擦磨损测试

采用DF-PM型静-动摩擦试验机(日本协和株式会社)评价薄膜的摩擦磨损性能。接触形式为球面点接触,运动形式为单向滑动,滑动速度为160 mm/min,行程为7 mm。法向负荷为0.5~3.0 N,对偶为 $\phi 3 \text{ GCr15}$ (AISI52100)钢球,试验环境为大气,室温,相对湿度为 $(50 \pm 5)\%$ 。用JSM-5600LV型扫描电子显微镜(SEM)观察薄膜及对偶钢球的

磨痕表面形貌及元素面分布。

2 结果与讨论

2.1 性能表征

图1给出了在3种不同的基底上涂覆的薄膜的表面形貌。从图像中可以看出,羟基化基底上涂覆的离子液体薄膜比较均匀,乙烯基化基底上的离子液体薄膜更为均匀,说明了该种离子液体在这两种基底上具有较好的润湿性。推测可能离子液(1-烯丙基-3-己基咪唑六氟磷酸盐)薄膜与羟基化的基底之间存在较强的氢键作用力和范德华力,薄膜与乙烯基化基底之间存在较强的范德华力。在硅氢化的基底上离子液体分布明显很不均匀,说明该离子液在硅氢化的基底上润湿性较差。表面羟基化硅片的接触角小于 5° ,表面乙烯基化硅片的接触角 97° ,表面硅氢化硅片的接触角为 93° 。测得羟基化和乙烯基化的表面上离子液体薄膜的静态水接触角 76° ,硅氢化表面上离子液体薄膜的接触角 50° ,厚度均为20 nm。推测离子液体能够在羟基化表面和乙烯基化表面上均匀分布,而在硅氢化表面润湿性太差,无法使薄膜均匀分布在基底表面,所以致使硅氢化表面暴露于空气中很快生成 SiO_2 氧化层,导致了接触角下降。

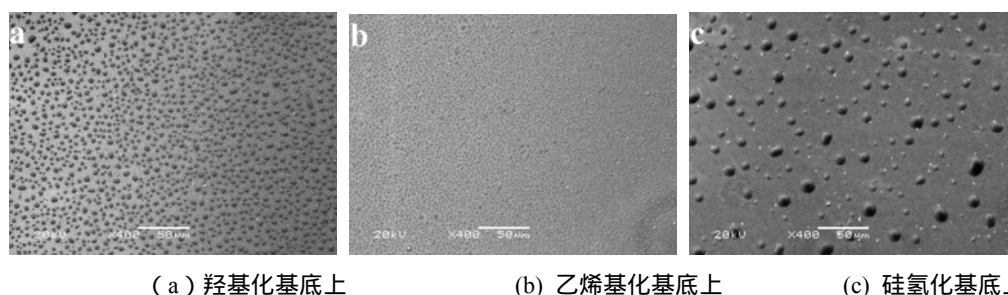


图1 薄膜在3种不同基底上的表面形貌

Fig.1 SEM morphologies of IL films on three kinds of substrate

2.2 摩擦学性能

图2给出了在3种不同的基底上,速度为160 mm/min和相对较小的载荷(0.5~3.0 N)下,摩擦因数随滑动次数的变化关系。从图2a和图2b中可以看出,在羟基化基底上和乙烯基化的基底上离子液体薄膜具有良好的耐磨寿命和较低的摩擦因数。在羟基化基底上薄膜的摩擦因数在0.06~0.1之间,而在乙烯基化的基底上薄膜的摩擦因数在0.06~0.08之间,在滑动过程之初随着载荷的增加,摩擦

因数有减小的趋势,之后随着滑动时间的推移,摩擦因数呈现相当稳定的状态。在羟基化基底和乙烯基化基底上制备的离子液体薄膜具有优良的耐磨损能力。在载荷为2 N,速度为160 mm/min的条件下在静动摩擦试验机上经过10 000次滑动过程,摩擦因数仍然低于0.1,而且薄膜没有被磨穿的迹象。结合图1中给出的离子液体薄膜的表面形貌可以看出,离子液体在表面上均匀分布,估计离子液体分子跟基底材料存在相对较强的作用力。图2c给出

了硅氢化基底上离子液体薄膜的摩擦学数据,从图中可以看出,在硅氢化基底上,该薄膜与 GCr15 钢球对摩时的摩擦因数明显较前两种基底大,而且耐磨寿命也明显下降。结合图 1c 可以看到硅氢化的

表面上离子液体的分布很不均匀,而且表面含有的大量硅氢键减弱了离子液体分子与基底材料的结合力,这就造成了在硅氢化基底上制备的离子液体薄膜摩擦学性能较差。

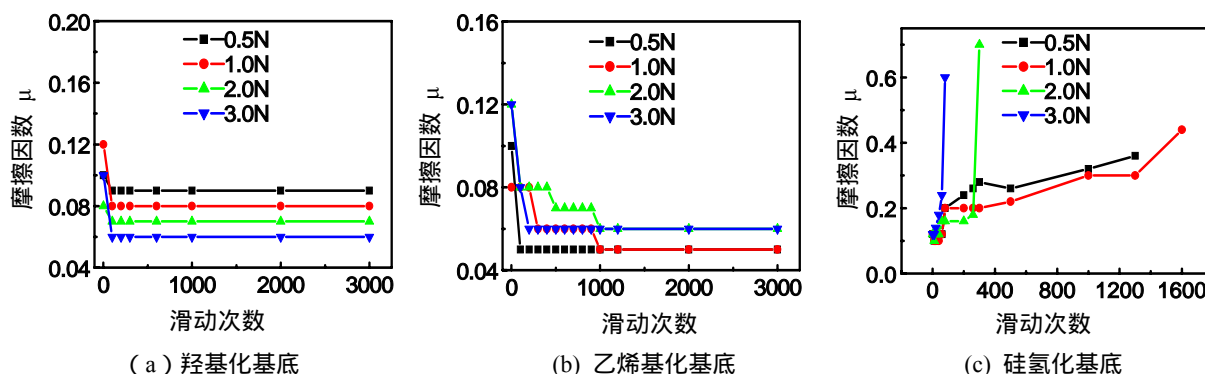
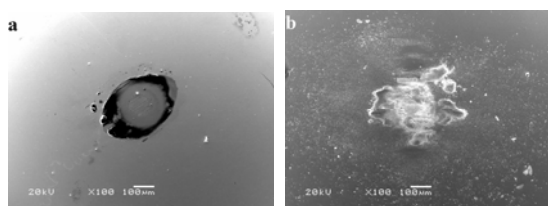


图 2 3 种不同的基底上薄膜的摩擦因数随滑动次数的变化关系

Fig.2 Variation of friction coefficient of films on various substrate with sliding cycles

图 3 给出了经历了滑动摩擦过程之后对偶钢球的表面形貌。图 3a 是钢球在羟基化基底上涂覆的离子液薄膜上滑动 3 000 次之后的表面形貌,可以看出在磨斑周围磨屑呈现出规则的椭圆状堆积,显然是滑动摩擦过程中离子液薄膜形成迁移膜附着在钢球表面所致。钢球的磨损非常轻微,磨斑的直径在 50 μm 左右,磨损体积无法测量。钢球在乙烯化基底的基底上滑动 3 000 次之后的表面形貌跟图 3a 基本相同。图 3b 给出的是钢球在硅氢化的基底上滑动 1 600 次之后的表面形貌,可以看出在磨斑处有大量的磨屑不规则堆积,很明显在滑动摩擦的过程中发生了很严重的磨损。



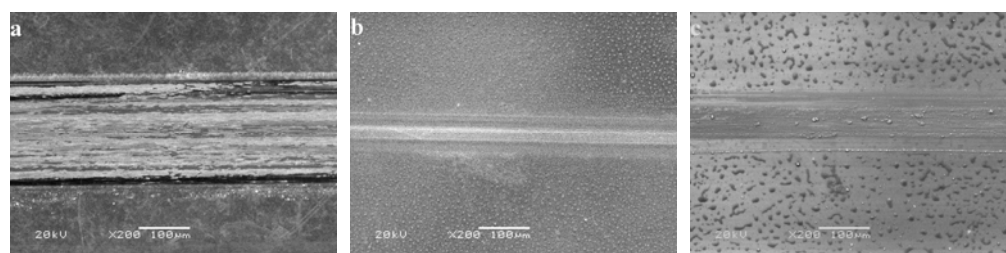
(a) 羟基化基底上的薄膜 (b) 硅氢化基底上的薄膜

图 3 对偶钢球与 2 种基底上的薄膜对摩之后的表面形貌
Fig.3 SEM morphologies of worn steel ball sliding against films on hydroxyl-terminated substrate (a) and hydrogen-terminated substrate (b)

图 4 给出了空白基底和不同基底上的薄膜经历一定的滑动次数之后表面的磨损状况。图 4a 是空白单晶硅片与 GCr15 钢球对摩 100 次后表面的磨损状况,可以看出磨损处出现很明显的犁沟,基底材

料表面发生了很严重的切削磨损。图 4b 给出的是在羟基化基底上的薄膜经历了 3 000 次滑动摩擦之后的磨损状况,薄膜表面只有轻微的擦伤痕迹,推测发生了非常轻微的疲劳磨损,乙烯化基底上的薄膜经历滑动摩擦之后的情况与之非常相似。图 4c 给出了硅氢化基底上的薄膜经历了 1 600 次滑动摩擦之后的表面形貌。可以看出基底表面出现了轻微的犁沟,并伴有少量的磨屑出现,硅氢化基底上离子液薄膜的摩擦学性能显然不如在羟基化基底和乙烯化基底上的薄膜。

图 5 给出了钢球在羟基化基底薄膜上滑动 3000 次后磨斑处的 EDS。根据 Fe, C, P 3 种元素的 EDS 可以看出在发生滑动摩擦的过程中,发生了薄膜中的离子液向对偶钢球转移的情况。正是由于离子液转移到对偶钢球上,促使对偶钢球和单晶硅片之间在滑动摩擦过程中形成了实际的薄膜与薄膜之间的对摩,从而降低了摩擦因数。在滑动摩擦过程中,薄膜中的离子液体分子中的咪唑环中的氮原子与硅片表面的氢原子之间可能存在氢键的作用力,而烯丙基与乙烯基的硅片之间可能存在的范德华力使薄膜能够比较牢固的附着在单晶硅片的表面,同时咪唑环上 N-己基的较长碳链具有良好的柔顺性,这些条件促成了离子液体 1-烯丙基-3-己基咪唑六氟磷酸盐在羟基化基底和乙烯化基底上具有较低的摩擦因数和较长的耐磨寿命。



(a) 空白基底

(b) 羟基化基底上的薄膜

(c) 硅氢化基底上的薄膜

图4 3种基底磨损后的磨斑表面形貌

Fig.4 SEM morphologies of worn track on silicone wafer (a) and films on hydroxyl-terminated substrate (b) and hydrogen-terminated substrate (c)



图5 对偶钢球磨斑处元素面分布

Fig.5 Distribution of Fe, C and P on the worn steel ball

3 结 论

(1) 在羟基化基底上和乙烯基化基底上涂覆的离子液体薄膜能够有效地改善基底材料的摩擦磨损性能,而在硅氢化基底上涂覆的离子液体薄膜的摩擦学性能较差。

(2) 在滑动摩擦的过程中,离子液体形成的润滑薄膜能够很快在摩擦对偶上形成转移膜,将摩擦对副材料有效地隔离开来。

参考文献:

- [1] Komvopoulos K. Surface engineering and microtribology for microelectromechanical systems [J]. Wear, 1996, 200: 305-327.
- [2] Tsukruk VV. Molecular lubricants and glues for Micro- and Nanodevices [J]. Adv Mater, 2001, 13: 95-108.
- [3] 邓昭, 饶文琦, 任天辉, 等. 微机电系统的微观摩擦学研究进展 [J]. 摩擦学学报, 2001, 21(6): 494-498.
- [4] 徐滨士, 欧忠文, 马世宁, 等. 纳米表面工程基本问题及其进展 [J]. 中国表面工程, 2001, 14(3): 6-12.
- [5] Caporiccio G, Flabbi L, Marchionniand G, et al. The properties and applications of perfluoropolyether lubricants [J]. J Synth Lubr 1989; 6 (2): 133-149.
- [6] Waltman R J. Computer-modeling study of the interactions of Zdol with amorphous carbon surface [J]. Langmuir 1999, 15: 6470-6483.
- [7] Liu W M, Zhou F, Yu L G, et al. Preparation and tribological investigation of thin silicone films [J]. Journal of Materials Research, 2002, 17: 2357-2362.
- [8] Liu W M, Ye C F, Zhang Z F, et al. Relationship between molecular structures and tribological properties of phosphazene lubricants [J]. wear, 2002, 252: 394-400.
- [9] Ye C F, Liu W M, Chen Y X, et al. Room temperature ionic liquids: a kind of novel versatile lubricant [J]. Chem Comm 2001, 1: 244.
- [10] Bonhote P, Dias A, Papageorgiou N, et al. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts [J]. Inorganic Chemistry, 1996, 35: 1168-1178.
- [11] Schreiber F. Structure and growth of self-assembling monolayers [J]. Prog Surf Sci 2000; 65: 151-257.

作者地址: 兰州市中科院兰州化学物理研究所 730000
固体润滑国家重点实验室

Tel: (0931)4968079 E-mail: yuboar@yahoo.com.cn

