

聚苯乙烯纳米微球单层膜的制备、表征及其力学性能的研究*

王元元, 郭 丹

(清华大学 摩擦学国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 通过对硅片基底亲水处理和改善纳米微球胶体溶液与硅片基底之间的浸润性, 利用毛细管制得单层紧密排列的聚苯乙烯纳米微球, 探讨了成膜机理与关键因素, 和与其它方法相比, 制样成功率高, 操作简单, 成膜速度快。利用 AFM 对纳米微球的力学性质进行了研究, 着重分析了 AFM 力曲线的测量过程与分析方法, 建立了 AFM 针尖与纳米微球之间的接触模型并测得室温下 200 nm 聚苯乙烯纳米微球的弹性模量为 3.400 ± 0.492 GPa。

关键词: 纳米微球; 单层膜; AFM 力曲线; 弹性模量

中图分类号: TG156.88; TB114.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2010)02-0086-04

The Fabrication of PP-nanoparticles Monolayer and the Measurement of Elastic Properties

WANG Yuan-yuan, GUO Dan

(State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract: In order to obtain monolayer of polystyrene nanoparticles, hydrophilicity treatment to silicon substrate and the improvement of the surface wettability of the nanoparticles colloidal suspension has been used. The film forming mechanics and key factors were also investigated in this paper. Compared with other methods, it is more convenient and more likely to be successful. Besides, AFM was employed to measure the mechanical properties of the PP-nanoparticles due to its capability of locating individual particle precisely and applying ultra low loads on the nanospheres. Moreover, the experiment results show that the elastic modulus of 200 nm-diametered nanoparticles is 3.400 ± 0.492 GPa.

Key words: nanoparticles; monolayer; AFM force-displacement curve; elastic modulus

0 引 言

良好密排的单层纳米微球膜因其独特的光学和电磁性能, 在表面工程, 功能材料, 微纳器件和催化化学等领域正受到越来越多的关注, 相应的许多实际工程及设备需要用到大面积的纳米微球有序结构的单层膜^[1]。目前在制备纳米微球单层膜的各种技术中, 利用纳米微球胶体溶液得到高度致密排列的单层膜这一方法最为普遍。这一类制备方式主要有两种: 浸涂法和旋转涂层法。前者是将基片沉浸在胶体溶液中一段时间, 然后以某个速度垂直或倾斜一定角度的方式撤回; 后者则是将含有纳米微球的胶体溶液滴在基片上, 然后利用高速转盘带动基片旋转, 利用离心力将纳米微球分散^[2-3]。另一

类常用的方法是 LB 膜技术^[4], 此方法通常用于制备位于气/液界面的微球层。然而, 上述方法是实际应用过程中是存在一些问题的, 包括对单层薄膜制造相对缓慢, 制膜面积较小, 对设备要求较高, 不易控制等问题。此外, 由于纳米颗粒尺寸极小, 给其力学特性的测试带来了许多困难^[5-7]: 如何在一超硬的基底上将纳米颗粒分散 (纳米颗粒极容易团聚); 如何对纳米颗粒精确定位以对其施加非常小的作用力 (1~1 000 nN); 如何测量纳米颗粒的微小变形量 (0~10 nm) 以及接触模型的建立及计算等问题。

文中通过对硅基底表面改性及纳米颗粒溶液的分析制备了单层的纳米颗粒薄膜, 并利用 AFM 提出了一种全新的对纳米颗粒特性测试的研究方法。

1 试验方法

1.1 试 剂

收稿日期: 2010-01-18; 修回日期: 2010-02-24

基金项目: *国家自然科学基金项目(50775121、50730007)

作者简介: 王元元(1985—), 男(汉), 安徽阜阳人, 硕士生。

双氧水 (H_2O_2)、浓硫酸 (H_2SO_4)、氯仿、丙酮和乙醇均为分析纯, 试验用水为去离子水。试验所用聚苯乙烯纳米微球购自深圳纳微科技有限公司, 制备方法为反相微乳液方法, 其粒径分布较为均匀, 粒径大小为 $193.8 \pm 3.4 \text{ nm}$ 。

1.2 基底的处理

因硅片具有优秀的机械性能与电磁性能组合 ($E_{(110)}=169 \text{ GPa}$), 以硅片作为基体制备单层膜。在对硅片进行亲水处理前先后用氯仿, 丙酮及乙醇等有机溶剂对硅片各超声清洗30 min后, 将体积比为1:1的双氧水溶液 (30%) 与浓硫酸 (98%) 混合配成硅片的亲水液, 将清洗后的硅片没入亲水液并 90°C 水浴加热1.5 h后取出备用。

1.3 纳米微球单层膜制备

用乙醇将聚苯乙烯纳米微球的胶体溶液稀释至一定浓度后, 对其超声振动3 min, 以减小溶液中纳米微球团聚现象。再以毛细管抽取胶体溶液后, 滴定在进行过亲水处理的表面上, 待有机溶剂挥发后, 得到均匀铺展的较大面积的纳米微球单层微球。

1.4 单层微球薄膜的观察与测试

用 FEI 的场环境电子扫描显微镜 Quanta 200 FEG 对制备纳米颗粒单层膜进行观察及测量。用 Veeco 的 Dimension V 原子力显微镜对纳米微球进行 AFM 力曲线的测量。针尖型号为 NT-DMT DCP11, 针尖涂层为 DLC 膜, 其曲率半径为 60 nm, 力常数经热谐振法标定为 8.323 N/m 。

2. 结果与分析

2.1 硅片表面的亲水处理

纯净的硅片表面由于具有的表面能较低, 表现为疏水性, 这对于纳米微球单层膜的制备极为不利。要提高硅片表面的亲水性和表面能, 需要采用较强氧化剂, 使得硅片表面形成 SiO_x 的过渡层。过渡层的形成过程是以 O 原子被硅片表面吸附开始的微观化学吸附过程, 硅片表面因化学极性的作用而存在非桥键的羟基 (-OH)。由于羟基是亲水基, 易于物理吸附水而形成氢键, 使得硅表面具有亲水性。

采用 H_2SO_4 及 H_2O_2 的混合溶液对硅片处理后, 其表面接触角为 8° [8], 远远低于处理之前。

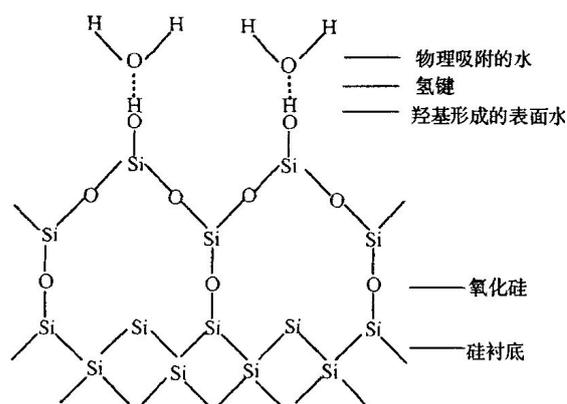


图1 硅亲水表面结构模型

Fig.1 Model of hydrophilic silicon surface structure

2.2 单层微球的铺展

液滴在固体表面上的铺展是由固-气、固-液和液-气三个界面张力所决定的。如图2所示:

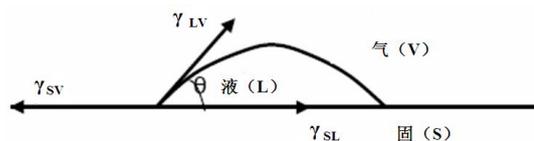


图2 液滴在平滑表面上的接触角

Fig.2 Contact angle of droplets on the smooth surface

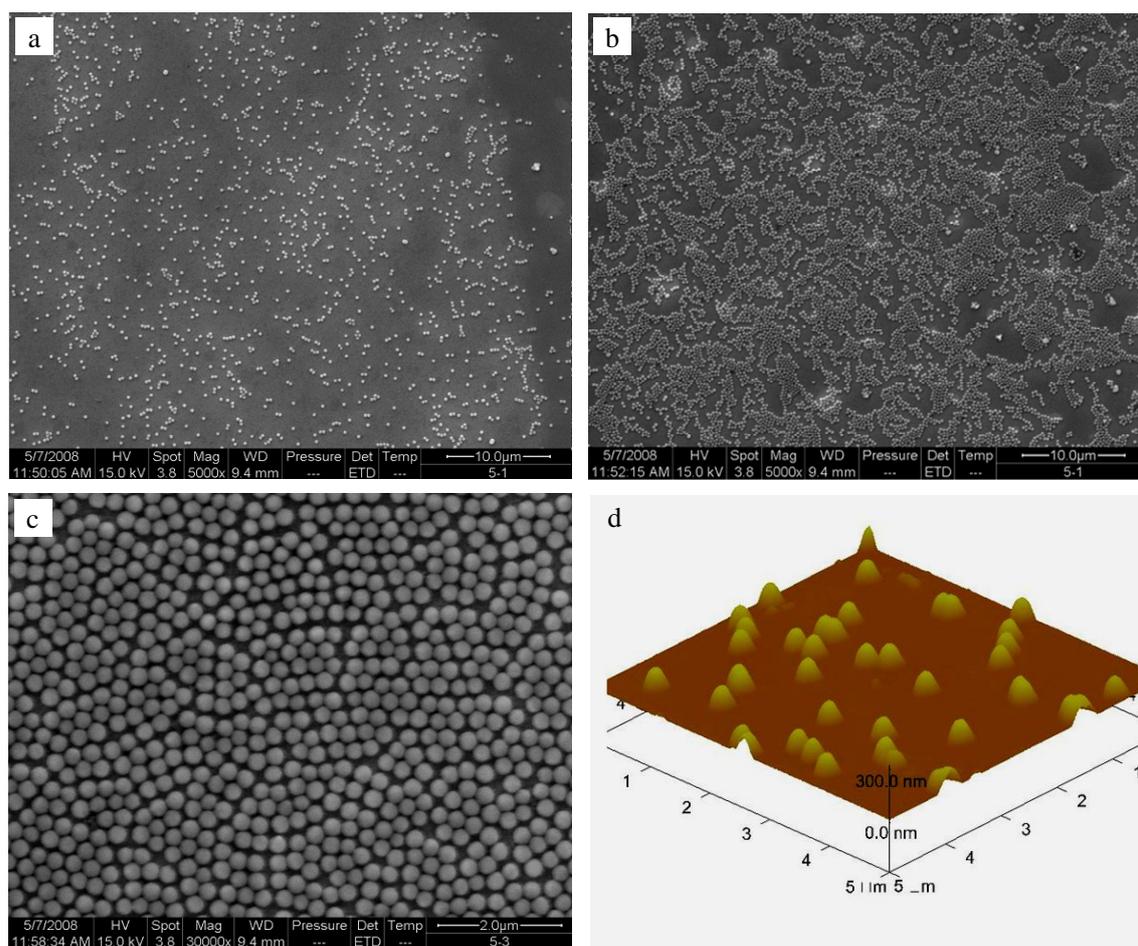
$$F = \gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (1)$$

式中 F 一润湿张力; γ_{SL} 一液体对其本身蒸汽的界面张力; γ_{SV} 一固气之间的界面张力; γ_{SL} 一固液之间的界面张力; θ 一接触角。

由式子可以看出, 铺展张力除了与接触角有直接关系外, 与液滴本身的性质也有极大的关系。由于乙醇具有很大的易挥发性和较之水更强的极性, 乙醇的气液界面张力也较大, 因此在本试验中采用乙醇来稀释纳米微球, 以达到更好的铺展性, 得到单层的纳米微球。

为得到高密度排列的纳米微球单层膜, 研究了不同胶体溶液浓度对纳米微球成膜的影响。选取质量分数分别为 0.3%, 0.5% 和 1% 的浓度值进行纳米微球薄膜的制备, 并使用 SEM 和 AFM 对纳米微球单层膜进行了观测, 结果如图3所示。

比较不同浓度下微球的排布特征, 可见在质量分数为 0.3% 和 0.5% 时得到的样品虽然单层排布, 当其密度比较低, 不足以成膜, 而在质量分数达到 1% 时, 得到微球致密排列的单层纳米微球薄膜。



(a) 质量分数 0.3% (b) 质量分数 0.5% (c) 质量分数 1% (d) 纳米颗粒 AFM 照片

图 3 聚苯乙烯纳米微球单层排布的 SEM 照片与 AFM 照片

Fig.3 Pictures of monolayer of nanoparticles using SEM and AFM

据此可通过减小硅片表面的接触角,改善胶体溶液与硅片表面的浸润性能以及调整胶体溶液的浓度来控制纳米微球薄膜阵列的密度。

2.3 纳米微球的力学性能

根据赫兹接触理论,当两弹性体接触时,其变形可由下式给出:

$$h^{3/2} = \frac{3F}{4R^{*1/2}E^*} \quad (2)$$

$$\text{式中: } R^* \text{--当量曲率半径 } \frac{1}{R^*} = \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2} \quad (3)$$

$$E^* \text{--当量弹性模量, } \frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \quad (4)$$

其中 R_1 , R_2 为 AFM 针尖和纳米微球的半径, ν_1 , ν_2 则是两者的泊松比。考虑到镀 DLC 膜针尖的弹性模量远大于纳米微球的弹性模量 ($E_1 \gg E_2$), 可以得到:

$$E_2 = \frac{3F(1-\nu_2^2)}{4h^{3/2}} \left(\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2} \right)^{1/2} \quad (5)$$

图 4 则是 AFM 针尖与纳米颗粒接触的等效示意图。将 AFM 悬臂梁等效为一弹簧, 则其挠度变化 d 可以表示为: $d = D - D'$, 再有图 4 分析可得: 微球的压入深度 h 为: $h = z - d$; 式中 z 是压电陶瓷驱动的伺服电机下降的行程, 考虑到系统在不同温度下的热漂移, 通过 AFM 针尖施加在纳米微球上的力可以表示为: $F = k_c(d - d_0)$; 式中 k_c 是悬臂梁的力常数 (弹性系数), 这样就建立了将 AFM 力曲线向压深-位移曲线转换的方法。

图 5 为针尖作用于微球正上方时的力曲线。由 A 点出发, 此时针尖与微球并没有接触, 针尖在压电陶瓷驱动下不断下行到距离微球一定距离时, 由于范德华力、静电力以及水合力 (试验常温空气中完成) 的作用而跳跃至表面在 B 处接触; 有 B 点

开始随着梁变形的不断增大，微球的变形也越来越大，至 C 点处达到最大值，此后针尖开始回撤。但由于粘附的作用在 D 点之前针尖与微球一直没有脱开，随后在梁的弯曲作用下针尖与表面脱开，完成一次力曲线的测量^[9]。

图 6 则是由 AFM 力曲线转化而来的载荷与压深曲线。由图 5 中的力曲线可以明显得看到在针尖

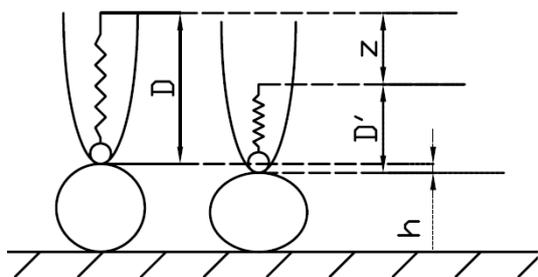


图 4 AFM 针尖压入示意图

Fig.4 Schematic drawing for relative positions of the tip and the particle during the indentation process

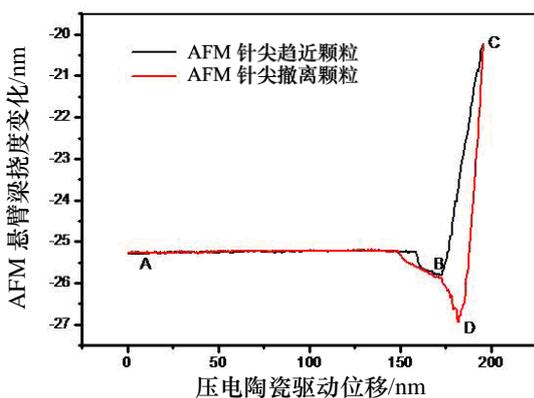


图 5 纳米微球的 AFM 力曲线

Fig.5 The force-displacement curves accorded on the nanoparticles

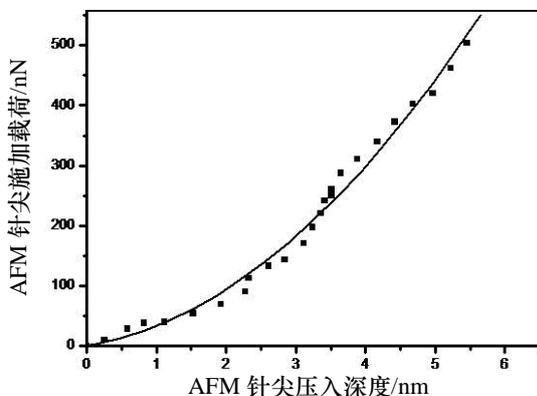


图 6 纳米微球的载荷压深曲线

Fig.6 The force-indentation curves transferred from the force-displacement curves

与颗粒表面存在比较明显的粘附作用，其 pull-off 作用力 (<20 nN) 远小于针尖对颗粒做施加的载荷，在计算微球弹性模量时将其忽略；另一方面为得到颗粒准确的弹性模量，通过控制下压力使得颗粒变形量 (<6 nm) 来保证颗粒的变形均处于弹性变形阶段。由图 4 所示赫兹接触模型计算得到 200 nm 聚苯乙烯微球的弹性模量为 3.400 ± 0.492 GPa。

3 结 论

(1) 通过提高硅片基底表面的亲水性，改善纳米微球胶体溶液与基底之间的铺展性等手段，用毛细管蘸涂方法获得较大面积的，均匀致密聚苯乙烯纳米微球单层膜。

(2) 聚苯乙烯纳米微球与 AFM 针尖表面存在比较明显的 pull-off 作用力 (<20 nN)，但远小与针尖所施加作用力 (400~1000 nN)。

(3) 利用 AFM 对聚苯乙烯微球的力学特性进行了研究，运用赫兹接触理论建立起 AFM 针尖与微球之间的接触模型，测得室温下聚苯乙烯微球的弹性模量为 3.400 ± 0.492 GPa。

参考文献：

[1] Hu M, Chujo S, Nishikawa H, et al. Spontaneous formation of large-area monolayers of well-ordered nanoparticles via wet coating process [J]. J. Nanopart. Res., 2004, (6): 479-487.

[2] Dimitrov A S, Nagayama K. Steady-state unidirectional convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays [J]. Chem. Phys. Lett., 1995, 243:462-468.

[3] Takashi Ogi, Luis Balam Modesto-Lopez, Ferry Iskandar, et al. Fabrication of a large area monolayer of silica particles on a sapphire substrate by a spin coating method [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2007, 297: 71-78.

[4] Szekeres M, Kamalin O, Schoonheydt R A, et al. Ordering an optical properties of monolayers and multilayers of silica spheres deposited by the Langmuir-Blodgett method [J]. J. Chem. Mater., 2002, 12: 3268-3274.

[5] Zou M, Yang D. Nanoindentation of silica nanoparticles

(下转第94页)