MPTS/Mg 分子膜的制备及摩擦学性能的研究

刘明

（通辽职业学院，内蒙古 通辽 028000）

摘 要：目的 通过在金属镁表面自组装 MPTs 分子膜，改善金属镁的耐摩擦性。**方法** 采用自组装成膜技术，以 MPTS 为自组装溶质，使其浸入到溶剂中制备成自组装分子膜溶液，然后吸附于镁基体表面。通过扫描电子显微镜(SEM)和自动椭圆偏振测厚仪测试了在金属镁片形成的 MPTS 分子膜的形貌及膜厚范围，并进行了详细的分析。**结果** 随着自组装时间的延长，膜的致密性逐渐增强，力学性能得到很大的改善。当反应时间为 5 min 时，MPTS 组装处于初期膜生长阶段，膜层比较疏松、多孔，此时的自组装膜还没有起到缓释作用；当反应时间延长到 60~80 min 时，反应逐步趋于完全；当成膜时间达到 80 min 时，已在金属镁表面形成了比较致密有序且质地均匀的 MPTS 自组装分子膜。**结论** 通过自组装成膜技术，在金属镁表面形成性能优良的膜层，随着自组装时间的延长，膜的致密性逐渐增强，其耐摩擦性能得到进一步的完善，且其受力均匀。

关键词：MPTS；自组装分子膜；镁片；摩擦性能

中图分类号：TH117 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2016)10-0103-05

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.10.016

Preparation and Tribological Properties of MPTS/Mg Self-assembled Monolayers

LIU Ming

(Tongliao Vocational College, Tongliao 028000, China)

ABSTRACT: The work aims to improve abrasion resistance of magnesium metal by self-assembling MPTs monolayers on the surface of magnesium metal. It was immersed in a solvent to prepare self-assembled monolayer solution with MPTS as self-assembled solute by taking advantage of self-assembled monolayer technology, and then was adsorbed on the surface of magnesium substrate. Morphology and film thickness range of MPTS monolayer formed on the surface of magnesium metal were tested by using scanning electron microscope (SEM) and auto ellipsometer and analyzed in details. With the extension of the self-assembly duration, the film compactness increased gradually and the mechanical performance improved significantly. When the reaction time was 5 min, MPTS assembly was in the initial film growth stage and film was relatively loose and porous. At this moment, self-assembled film had no sustained release effect. When the reaction time extended to 60~80 min, the reaction was gradually complete. When film formation time reached 80 min, the compact, orderly and even MPTS self-assembled monolayer formed on the surface of magnesium metal. A film layer of excellent performance forms on the surface of magnesium metal in virtue of self-assembled monolayer technology. With the extension of self-assembly duration, compactness of the film

收稿日期：2016-02-29；修订日期：2016-07-04

Received：2016-02-29；**Revised**：2016-07-04

作者简介：刘明（1980—），男，硕士，讲师，主要研究方向为纳米材料。

Biography：LIU Ming(1980—), Male, Master, Lecturer, Research focus: development of nano-materials.

increases gradually, abrasion resistance further improves, and the film is stressed uniformly.

KEY WORDS: MPTS; SAMs; magnesium sheets; tribological property

自组装技术是在金属表面以基本的结构单元通过自发作用而形成的有序分子膜结构的过程，无须人为地进行控制与调节[1—2]，同时，这一过程不需要环境施加额外的能量。一般是将金属基体材料浸入到含有自组装分子的溶液中，靠自发的物理化学反应强烈地吸附在金属基体上，形成分子取向规整和排列紧密的有序单分子膜层，在制备过程中无需特殊的字眼装置，其与金属结合力强且具有极高的稳定性[3—6]。

自组装分子膜性质的颇多优点非常适合摩擦学特性的研究[8—11]，因此其诸多优点在摩擦学研究中也发挥出极大的优势，近年来在化学、生物传感器、机械工程、光学以及表面工程等多个领域有着广泛的应用，尤其是在金属表面处理过程中更是重要的应用方向之一[12]。周志丹等[13]采用自组装技术在单晶硅表面制备出 MPTS 自组装膜，证明其具有良好的耐磨性，并且自组装时间为 1 h 时，表面光滑、耐磨性能最佳。刘正春等[14]采用溶剂抽提法制备出 MPTS 自组装膜，所得到的自组装膜均匀、致密，能有效地避免与腐蚀性介质的接触。现代的表面分析测试技术（扫描电子显微镜和自动椭圆偏振测厚仪等）为在分子和原子尺度上观察基体表面现象及其物理化学性能的改变提供了有效手段，并极大地推动了 SAMs 的摩擦学研究[15—17]。

因此，本文以 MPTS 为自组装溶质，将其浸入到活性溶剂中制备成自组装分子膜溶液，将其吸附于镁基体表面。考察镁基体表面膜层的微观形貌和理化性质的变化情况，进而优化膜层的制备过程，找到最佳的制备工艺条件。通过测定摩擦力与载荷的关系曲线，对膜层力学性能进行系统的研究。

1 自组装分子膜的制备

1.1 药品和仪器

MPTS，AR，东京化成工业株式会社；氨水，AR，天津市化学试剂三厂；镁片，深圳市科天贸易有限公司；无水乙醇，AR，沈阳市华工试剂厂；触针式粗糙度测量仪，JB-6C，洛阳新和精密测控有限公司；自动椭圆偏振测厚仪，SGC-2，天津港东科技发展股份有限公司。

1.2 镁片表面 MPTS 自组装单分子膜的制备

1.2.1 基底预处理工艺

将镁片切割成 10 mm×10 mm×1 mm 的正方体若干，按以下方法进行处理。

1）将镁基片在自来水冲洗后，用去污粉溶液浸泡 25 h，在去离子水中超声振荡清洗 10 min。

2）经丙酮、乙醇和二次去离子水分别进行 3~5 次淋洗，烘干，紫外光照 40 min。

3）将镁片浸入 Pirahan 溶液（$V(H_2SO_4)$∶$V(H_2O_2)$=70∶30）中，80 ℃下浸泡 20 min，而后用去离子水冲洗。

4）将镁片放入氨水和双氧水混合体系中，经 70 ℃环境下处理 20 min，取出后用去离子水反复冲洗。

5）在盐酸和双氧水混合体系中，经 85 ℃环境下处理 10 min，而后用去离子水冲洗，高纯氮气吹干，紫外光照 30 min，备用。

1.2.2 反应溶液的配制

1）取 50 mL 经减压蒸馏的苯作溶剂，加 2 滴 MPTS 制得自组装溶液。

2）将处理好的 4 块镁片同时迅速浸入组装液中，静置。

3）取出后分别用苯、丙酮清洗，去离子水淋洗。而后采用高纯氮气吹干，置于烘箱中在 120 ℃下放置 30 min。

2 MPTS 自组装分子膜的表征分析

2.1 镁片表面成膜形貌及成膜厚度随时间的变化

图 1 为镁片表面 MPTS 形貌在自组装时间为 5 min 时的特征。

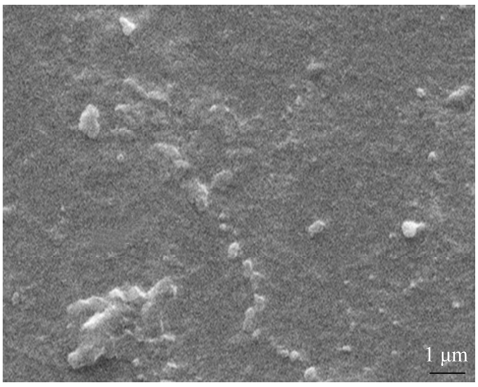


图 1　自组装时间为 5 min 时的镁片表面形貌
Fig.1 Surface morphology of magnesium at 5 min self-assembled time

由图 1 可以看出，当自组装时间为 5 min 时，MPTS 自组装液与镁基体的吸附过程刚刚开始，此时正处于膜初期生长阶段，形成的膜层不完整，所以基体表面清晰可见有大量“岛”状物和一些团聚物，此时膜层生长情况受自身和环境影响很大。

图 2 为镁片表面 MPTS 形貌在自组装时间为 60 min 时的扫描电子显微镜图像。由图 2 可以看出，随着自组装时间的延长，膜层逐步趋于完善，当自组装时间为 60 min 时，镁片表层已变得非常平坦，团聚物和“岛”状体几乎消失，基本上属于反应的后期阶段，此时膜层厚度有所变小，但是膜层有序、致密、稳定。

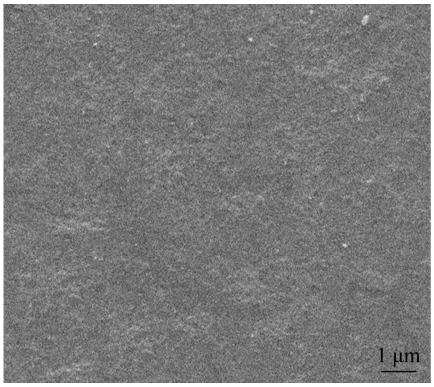


图 2　自组装时间为 60 min 时的镁片表面形貌
Fig.2 Surface morphology of magnesium at 60 min self-assembled time

图 3 为镁片表面 MPTS 形貌在自组装时间为 80 min 时的扫描电子显微镜图像。由图 3 可以看出，当自组装时间为 80 min 时，镁片表面非常光滑，看不到团聚物和“岛”状体，这时反应已经完成，膜层性质非常稳定，得到均匀、致密的自组装分子膜。

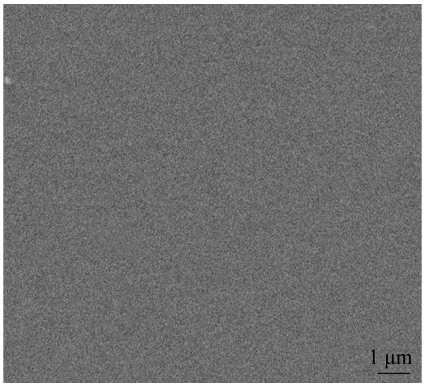


图 3　自组装时间为 80 min 时的镁片表面形貌
Fig.3 Surface morphology of magnesium at 80 min self-assembled time

由图 1—3 可以看出，随着组装时间的延长，镁片表面的“岛”状物和团聚物逐渐减少，当自组装时间为 80 min 时，在镁片表面看不到“岛”状物，表明反应已经基本完全。成膜厚度随着反应的进行，逐渐变薄且更加致密。

2.2　MPTS 自组装分子膜摩擦学特性的研究

2.2.1　摩擦力与扫描速率的关系

图 4—6 为 MPTS 自组装分子膜的摩擦力与扫描速率的关系曲线。随着组装时间的延长，镁片表面的形貌逐渐改变且薄膜厚度也随之变化。

图 4 为自组装分子膜在成膜时间为 5 min 时的摩擦力与扫描速率的关系曲线。从图 4 可以看出，自组装时间为 5 min 时，摩擦力随扫描速率的增大变化很不规律，因此摩擦力数据的变化波动幅度较大，由此可见，MPTS 自组装分子膜的摩擦特性极不稳定。这是因为在成膜 5 min 时，MPTS 自组装分子膜还处在“岛”式和“块”状结构增长阶段，膜表面的结构不均匀。

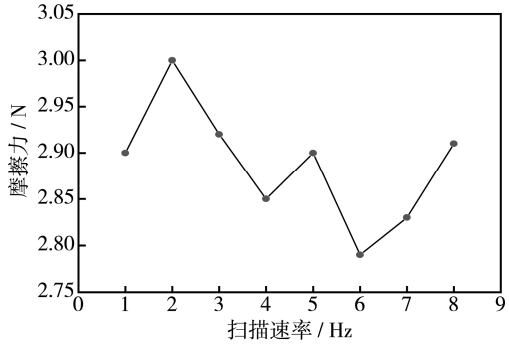


图 4　自组装时间为 5 min 时 MPTS 自组装分子膜的摩擦力与扫描速率的关系曲线
Fig.4 MPTS self-assembled monolayer and scanning rate of friction graph at 5 min self-assembled time

图 5 是成膜时间为 60 min 时 MPTS 自组装分子膜的扫描速率曲线。由图 5 可以看出，各数据点之间的变动幅度小且均匀，摩擦力呈上升趋势，这是由于成膜时间达到 60 min 时，已形成了比较致密有序且质地均匀的 MPTS 自组装分子膜。而在 6.0~7.0 Hz 区域出现下滑曲线，是因为此区域有“块”状团聚现象所致。

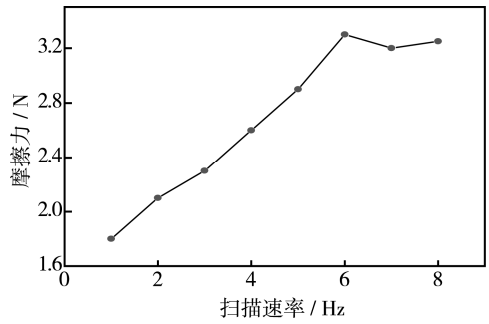


图 5　自组装时间为 60 min 时 MPTS 自组装分子膜的摩擦力与扫描速率的关系曲线

Fig.5 MPTS self-assembled monolayer and scanning rate of friction graph at 60 min self-assembled time

图 6 是成膜时间为 80 min 时 MPTS 自组装分子膜的扫描速率曲线。由图 6 可以看出，反应时间为 80 min 时，成膜状态已经结束，从图 6 中还可以看出，随着扫描速率的增加，所受摩擦力非常光滑且幅度非常小，膜状态非常稳定且质地均匀，此时自组装分子膜起到很好的抗摩擦性能。

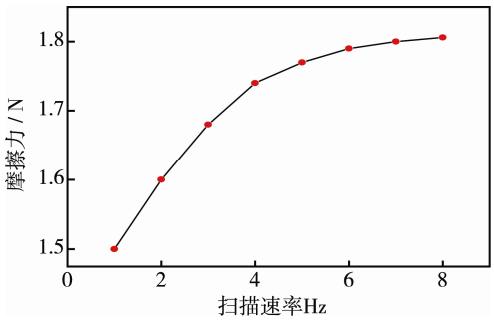


图 6　自组装时间为 80 min 时 MPTS 自组装分子膜的摩擦力与扫描速率的关系曲线

Fig.6 MPTS self-assembled monolayer and scanning rate of friction graph at 80 min self-assembled time

2.2.2　摩擦力与载荷的关系

采用蒸馏水冲洗干净镁片。在镁片表面制备出 MPTS 分子膜，使其成膜时间分别为 5、60、80 min，并将它们分别进行摩擦试验。使用横向力显微镜测试 MPTS 分子膜的摩擦系数与输出电压（载荷）之间的关系。

限定恒定扫描速率为 2.95 Hz，输出电压为 1.7~5.4 V 的测量范围。

图 7 为 MPTS 自组装分子膜的摩擦力与输出电压的关系曲线。由图 7 可知，成膜时间为 5 min 和 60 min 时，摩擦力出现下滑点，受力不均匀且较大，说明此时还属于膜层的生长阶段，膜层表面出现一定的“块”状或“岛”状团聚物。当成膜时间为 80 min 时，由于成膜已经达到尾声阶段，所以受力均匀且变化规律，这与摩擦力与扫描速率的关系结论相一致。

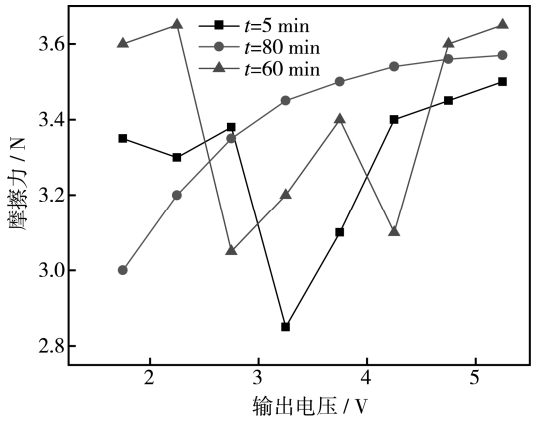


图 7　MPTS 自组装分子膜的摩擦力与输出电压的关系曲线

Fig.7 MPTS self-assembled monolayer and scanning rate of friction graph

3　结论

自主装时间处于 5 min 时，MPTS 组装处于初期膜生长阶段，膜层比较疏松、多孔，此时的自组装膜还没有起到缓释作用。当自组装时间延长到 60~80 min 时，反应逐步完全，当成膜时间达到 80 min 时，已在金属镁表面形成了比较致密有序且质地均匀的 MPTS 自组装分子膜。

参考文献

[1] ARAMAKI K, SHIMURA T. Self-Assembled Monolayers of Carboxylate Ions on Passivated Iron for Preventing Passive Film Break-down[J]. Corrosion Science, 2004, 46: 313—328.

[2] CIOBANU M, KINCAID H A, JENNINGS G K, et al. Photo-system I Paterning Imaged by Scanning Electrochemical Microscopy[J]. Langmuir, 2005, 21 (2): 692—698.

[3] ZHANG S, SUN D, FU Y. Toughness Measurement of Thin Films: A Critical Review[J]. Surface and Coatings

Technology, 2005, 198(1): 74—84.

[4] LIU H, VIEJO F, GUO R X. Microstructure and Corrosion Performance of Laser-annealed Electroless Ni-W-P Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204: 1549—1555.

[5] ZIELINSKA K, STANKIEWICZ A, SZCZYGIE I. Electroless Deposition of Ni-P-Nano-ZrO_2 Composite Coatings in the Presence of Various Types of Surfactants[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 377: 362—367.

[6] 徐慧, 王新颖, 刘小育. 聚苯胺/聚吡咯复合薄膜的制备及其抗腐蚀性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(2): 127—131.
XU Hui, WANG Xin-ying, LIU Xiao-yu. Preparation and Performance of Composite Film of PANI/PPY[J]. Corrosion Sci Prot Technol, 2012, 24(2): 127—131.

[7] WANG Y, SHI Z Q, HUANG Y, et al. Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials[J]. Phys Chem C, 2009, 113 (30): 13103—13107.

[8] HUANG J , LIU Y , YUAN J H, et al. Al/Al_2O_3 Composite Coating Deposited by Flame Spraying for Marine Applications: Alumina Skeleton Enhances Anti-corrosion and Wear Performances[J]. J Thermal Spray Technol, 2014, 23(4): 676—683

[9] MICHELETTO R, YOKOKAWA M, SCHROEDER M, et al. Real Time Observation of Transis Isomerization on Azobenzene SAM Induced by Optical Near Field Enhancement[J]. Applied Surface Science, 2004, 228(14): 65—270.

[10] 曾华智, 王海, 沈军. 梯度基体负偏压真空多弧离子镀沉积 TiN 涂层及其力学性能[J]. 表面技术, 2016, 45(2): 79—83.
ZENG Hua-zhi, WANG Hai, SHEN Jun. Arc Ion Plating with Gradient Bias Voltage Deposition and Mechanical Properties of TiN Coatings[J]. Surface Technology, 2016, 45(2): 79—83.

[11] 薛守庆. 聚吡咯/聚苯胺复合型导电聚合物防腐蚀性能[J]. 应用化学, 2013, 30(2): 203—207.
XUE Shou-qing. Inhibition Performance of PPy/Pani Composite Conductive Polymers[J]. Chinese J Appl Chem, 2013, 30(2): 203—207.

[12] OLAD A, NOSRATI R. Preparation and Corrosion Resistance of Nanostructured PVC/Zno-Polyaniline Hybrid Coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(1): 113—118.

[13] 周志丹, 徐磊华, 刘金龙. 沉积时间对 MPTS 自组装膜摩擦学性质的影响[J]. 润滑与密封, 2011, 36(9): 51—54.
ZHOU Zhi-dan, XU Lei-hua, LIU Jin-long. The Effect of Sedimentary Time on Tribological Proparation for Self-assembled Films[J]. Lubrication Engineering, 2011, 36(9): 51—54.

[14] 刘正春, 何农跃, 陈真诚, 等. 采用溶剂抽提法制备 3-巯丙基三甲氧基硅烷自组装单层膜[J]. 中南大学学报, 2009, 40(3): 608—613.
LIU Zheng-chun, HE Nong-yue, CHEN Zhen-cheng, et al. Self-assembled Monolayers of 3-Mercaptopropy- Ltrimethoxysilane by Solvent-Extracting[J]. Journal of Central South University 2009, 40(3): 608—613.

[15] AKBARINEZHADA E, EBRAHIMIA M, SHARIFA F, et al. Synthesis and Evaluating Corrosion Protection Effects of Emeraldine Base Pani/Clay Nanocomposite as a Barrier Pigment In Zinc-Rich Ethyl Silicate Primer[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 70: 39—44.

[16] POPOVIĆ M M, GRGUR B N. Electrochemical Synthesis and Corrosion Behavior of Thin Polyaniline-Benzoate Film on Mild Steel[J]. Synthetic Metals, 2004, 143(2): 191—195.

[17] 廖强强, 岳忠文, 朱忠伟, 等. 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵自组装膜对铜的缓蚀作用[J]. 物理化学学报, 2009, 25(8): 1655—1661.
LIAO Qiang-qiang, YUE Zhong-wen, ZHU Zhong-wei, et al. Corrosion Inhibition Effect of Self Assembled Monolayers of Ammonium Pyrrolidine Dithiocarbamate on Copper[J]. Acta Phys Chim Sin, 2009, 25(8): 1655—1661.