

摩擦导致的聚合物表层微观结构改变

段芳莉 王明 刘静

Microstructure changes of amorphous polymer film induced by friction

Duan Fang-Li Wang Ming Liu Jing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 066801 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.066801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.066801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I6>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纳米级随机粗糙表面微观滑动摩擦力的计算研究

Study on micro sliding friction of randomly nanorough surface

物理学报.2013, 62(10): 106801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.106801>

0.5Ba(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O₃-0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ 压电薄膜的摩擦、磨损性能

Friction and wear performance of the 0.5Ba(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O₃-0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ piezoelectric film

物理学报.2013, 62(6): 066802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.066802>

石墨烯层间纳米摩擦性质的第一性原理研究

First-principles study of nanoscale friction between graphenes

物理学报.2012, 61(10): 106801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.106801>

射频功率对辉光聚合物薄膜结构与光学性质的影响

Influence of radio frequency power on the structure and optical properties of glow discharge polymer films

物理学报.2012, 61(10): 106804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.106804>

用于 1053nm 高功率脉冲激光的有序介孔减反射膜

Ordered mesoporous antireflective films for 1053 nm high power pulse laser

物理学报.2012, 61(20): 206802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.206802>

摩擦导致的聚合物表层微观结构改变*

段芳莉[†] 王明 刘静

(重庆大学, 机械传动国家重点实验室, 重庆 400030)

(2014年8月13日收到; 2014年10月16日收到修改稿)

应用大规模分子动力学方法, 模拟了锥形探头在非晶态聚合物薄膜表面的滑动摩擦过程, 研究了摩擦导致的聚合物薄膜表层微观结构改变, 以及探头与基体间黏着作用、滑动速度和分子链长度对基体表层微观结构改变的影响. 当探头与基体之间为黏着作用时, 摩擦导致基体表面滑痕区域的键取向沿滑动方向重新取向, 导致表层分子链回转半径沿滑动方向伸长, 并且这些表层微观结构的改变程度随滑动速度的减小而增大. 在摩擦导致结构改变的过程中, 链端单体和链中单体的贡献作用不同, 形成了不同的分子链拉伸变形机制. 当样本缠结度较大或探头滑动速度较小时, 相比于链中单体, 探头对链端单体的拖曳作用使更多分子链发生拉伸变形. 研究还发现, 在探头与聚合物薄膜系统中, 使薄膜表层微观结构发生改变是摩擦能量耗散的重要途径.

关键词: 非晶态聚合物, 摩擦行为, 微观结构, 分子动力学模拟

PACS: 68.35.Af, 68.35.bm, 68.35.Ct

DOI: 10.7498/aps.64.066801

1 引言

聚合物(和聚合物纳米复合)材料作为表面薄膜材料被应用在微纳机电系统中, 研究聚合物薄膜的摩擦行为与分子层面结构形态之间的关系, 将有助于设计制备具有优良摩擦学性能的聚合物薄膜材料^[1-6].

在实验方面, Maeda等^[7]应用表面力仪研究了聚合物与聚合物之间的黏着和摩擦机理, 他们利用紫外线辐射改变聚合物表层分子链的结构形态, 研究发现从交联表面到自由链端表面的转变, 使聚合物与聚合物之间的黏着滞后和摩擦力显著地增大. Chen等^[8]通过采用不同分子量的聚合物来改变表层链端单体数量, 发现随着分子量的减小(即表面链端数量的增大), 聚合物与聚合物之间的黏着和摩擦力都增大. 最近, Ghorbal和Ben Brahim^[9]应用原子力显微镜研究了不同分子量聚合物在潮湿环境下的黏着和摩擦行为, 研究发现不同的黏着、摩擦行为与不同的能量耗散模式相联

系. 应用分子动力学方法, Dai等^[10,11]模拟了聚合物与聚合物之间的滑动摩擦过程, 发现随着滑动界面上分子链扩散和缠结程度的增大, 摩擦行为发生了从规则黏滑到动态滑动行为的转变, 并导致了摩擦系数的增大. Yew等^[12]进一步考察了聚合物密度和分子量的影响, 研究发现聚合物密度和分子量的不同, 将影响聚合物与聚合物之间滑动界面上分子链的相互扩散和渗透, 从而影响界面黏着力和系统的摩擦系数. 可以看到, 针对聚合物与聚合物之间的滑动摩擦, 关于滑动界面上分子链结构形态对系统黏着、摩擦行为的影响已有一些研究工作. 但是, 在摩擦作用下聚合物薄膜的分子层面变形机制及其与摩擦行为的关系等方面, 目前只有很少的工作. Solar等^[13-15]应用分子动力学方法模拟了锥形刚性探头在非晶态聚合物表面的划痕过程, 研究了在不同温度、探头粗糙度和探头/基体间相互作用等条件下, 摩擦所导致的键取向、链构象和应力分布的改变, 研究发现存在一个与探头相临近的滑痕区域, 在滑痕区域内键取向和分子链构象发生显

* 中央高校基本科研业务费(批准号: CDJZR12248801)和国家自然科学基金(批准号:50875271)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: fduan@cqu.edu.cn

著改变.

本文应用大规模分子动力学方法,模拟了锥形探头在非晶态聚合物薄膜表面的滑动摩擦过程,研究了摩擦导致的聚合物薄膜表层微观结构的改变,主要考察了聚合物表面的分子链取向和结构形态的改变,研究了探头与基体间黏着作用、滑动速度和分子链长度对基体表层微观结构改变的影响.本文研究将有助于揭示摩擦作用下聚合物薄膜的分子层面变形机理,为良好摩擦学性能的聚合物薄膜设计制备提供理论依据.

2 模拟方法

2.1 非晶态聚合物薄膜的制备

采用珠簧模型描述聚合物单体之间的作用.同一条链上相邻单体之间应用谐波弹簧势进行计算:

$$U_{\text{bond}}(r) = \frac{1}{2}k_{\text{bond}}(r - r_0)^2, \quad (1)$$

其中, r 表示两个相邻单体之间的距离,键刚度 $k_{\text{bond}} = 555.5\epsilon\sigma^{-2}$,平衡键长 $r_0 = 0.967\sigma$.而同一条链上不相邻单体间和不同链上的单体之间用 Lennard-Jones12/6 (LJ 12-6) 势进行近似计算:

$$U_{mm}(r) = \begin{cases} 4\epsilon_{mm} \left[\left(\frac{\sigma_{mm}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{mm}}{r} \right)^6 \right] + C & r < r_C, \\ 0 & r \geq r_C, \end{cases} \quad (2)$$

其中, r 表示两个非成键单体之间的距离,长度参数 $\sigma_{mm} = \sigma$,能量参数 $\epsilon_{mm} = \epsilon$,能量平移常数 $C = 0.02684\epsilon$,截断半径 $r_C = 2.3\sigma$.这里,珠簧模型采用 Lennard-Jones 无量纲单位,与国际单位的换算关系如下:长度单位 $\sigma \approx 0.5 \text{ nm}$,能量单位 $\epsilon \approx 1.2 \times 10^{-20} \text{ J}$,时间单位 $\tau \approx 1.9 \text{ ps}$,温度单位 $\epsilon k_B^{-1} \approx 850 \text{ K}$, k_B 为玻尔兹曼常数.

非晶态聚合物薄膜的制备过程分两步进行.第一步是制备高温下 ($T = 1.0\epsilon k_B^{-1}$) 达到弛豫平衡的熔融态聚合物薄膜.聚合物薄膜的初始结构应用蒙特卡罗方法生成,由蒙特卡罗方法生成一条条相互独立的、自回避随机行走链,将它们随机放在模拟盒子里.这里的模拟盒子在上下表面具有自由边条,在四周边界具有周期性边条.由于不同随机行走链上的单体可能占据同一空间位置,运用能量最小化方法,使模拟盒子中所有单体之间彼此排斥

开.然后,采用分子动力学模拟方法,在NVT(固定粒子数、体积、温度)系综下 ($T = 1.0\epsilon k_B^{-1}$) 以时间步长 0.005τ 对模拟系统进行充分弛豫.在系统弛豫的同时,在薄膜的上下表面附近各加一个刚性墙(单体与墙的作用由LJ 12-6势描述),并以相同的速度同时移动这两面墙.当两面墙之间的空间使得聚合物薄膜密度达到实验值范围时,固定墙的位置并进行充分弛豫.在达到弛豫平衡之后去掉上表面墙,再次进行系统弛豫使其恢复自由边条下的表面粗糙形貌,从而得到 $T = 1.0\epsilon k_B^{-1}$ 下达到弛豫平衡的熔融态聚合物薄膜.第二步,将上述熔融态薄膜结构快速冷却,制备低温下 ($T = 0.2\epsilon k_B^{-1}$) 的非晶态聚合物薄膜.这里采用了NVT系综将系统温度从1.0降低到 $0.2\epsilon k_B^{-1}$,其中冷却速率为 $2.05 \times 10^{-5}\epsilon k_B^{-1}\tau^{-1}$,时间步长为 0.005τ .在温度降低到 $0.2\epsilon k_B^{-1}$ 之后,保持系统温度不变进行充分弛豫,从而制备得到 $T = 0.2\epsilon k_B^{-1}$ 时的玻璃态聚合物薄膜样本.

制备了两种分子链长度的非晶态聚合物薄膜样本,分别称为长链样本和短链样本.长链样本包含900条链,每条链有128个单体;短链样本包含1800条链,每条链有64个单体.对于这里采用的珠簧模型,Everaers等^[16]计算出缠结长度为65(即两个缠结之间的单体个数),因此在短链样本中分子链之间基本不发生缠结,而长链样本的分子链形成了一定程度的缠结.对于短链样本和长链样本,我们采用了相同的单体数(共115200个单体),相同的模型尺寸(分别为 $L_x = 60\sigma$, $L_y = 90\sigma$ 和 $L_z = 23.4\sigma$),从而具有相同的密度(约为 $0.91 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).在后文中把组成一条分子链头尾的两个单体称为链端单体把其余的单体称为链中单体.

2.2 摩擦过程模拟

探头与聚合物单体之间的作用仍应用LJ 12-6势计算:

$$U_{tm}(r) = \begin{cases} 4\epsilon_{tm} \left[\left(\frac{\sigma_{tm}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{tm}}{r} \right)^6 \right] + C & r < r_C, \\ 0 & r \geq r_C, \end{cases} \quad (3)$$

其中, r 表示探头原子与聚合物单体之间的距离, $\sigma_{tm} = \sigma$, $\epsilon_{tm} = \epsilon$, $C = 0.02684\epsilon$.这里采用了和(2)式中单体与单体之间作用相同的势参数,但

是通过改变截断半径实现了探头与基体之间的两种作用情形: 排斥作用和黏着作用. 当截断半径 $r_C = 1.12\sigma$ 时, 探头与基体之间只有排斥作用; 当截断半径 $r_C = 2.3\sigma$ 时, 探头与基体之间包含有吸引作用, 可形成探头与基体之间的黏着. 在后文中把这两种截断半径下的作用情形分别称为排斥作用和黏着作用.

图 1 是模拟探头在非晶态聚合物表面滑动摩擦过程的分子模型. 采用了半锥角为 45° 的刚性锥形探头. 探头由体心立方晶体切制而成, 其锥形尖部被进一步切制成球形, 以使得探头与基体之间有合适的接触.

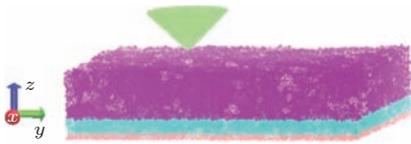


图 1 (网刊彩色) 探头在非晶态聚合物表面滑动的模拟模型

在模拟滑动过程之前, 模拟了以载荷控制方式发生的探头与基体间的接触过程. 首先将探头置于距基体表面大于截断半径的位置, 然后以一定的加载速率对探头施加载荷, 在每次施加载荷后对系统进行充分弛豫, 使系统达到该载荷下的平衡态结构. 摩擦过程的模拟是在模拟接触过程获得的各个载荷下平衡态结构的基础上进行, 给探头施加一个 y 方向的恒定速度, 使探头沿 y 方向运动, 在滑动过程中保持作用在探头上的法向载荷和水平速度不变. 接触过程和滑动过程的模拟都采用 NVE(固定原子数、体积、能量) 系综. 如图 1 所示, 聚合物薄膜分成三层: 固定层、控温层和牛顿层. 对于控温层, 采用 Langevin 控温方法将其温度控制在 $0.2\epsilon k_B^{-1}$ 左右. 固定层的单体在每一个时间步通过弹簧力 $\mathbf{F} = -k_{\text{attach}}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i0})$ 将其束缚在初始位置附近, 式中 \mathbf{R}_i 是单体 i 在某一时刻的位置, \mathbf{R}_{i0} 是单体 i 在模拟开始时的初始位置, 束缚刚度 $k_{\text{attach}} = 10\epsilon\sigma^{-2}$. 模拟使用了由美国 Sandia 国家实验室开发的大规模分子模拟软件 LAMMPS [17].

2.3 微观结构表征

我们将应用键取向参数和分子链回转半径来表征摩擦导致的聚合物微观结构改变. 非晶态聚合物的键取向参数 P_2 , 应用下述 2 次 Legendre 多项式

进行计算 [13]:

$$P_2 = (3 \langle \cos^2 \theta_i \rangle - 1) / 2, \quad (4)$$

式中, θ_i 是键 i 与参考方向之间的夹角, $\langle \rangle$ 表示系综平均. 当 $P_2 = 1$ 时, 表示键取向方向平行于参考方向; 当 $P_2 = -0.5$ 时, 表示键取向方向垂直于参考方向; 当 $P_2 = 0$ 时, 表示键取向处于完全无规取向状态. 在后面的键取向参数计算中, 采用滑动方向 (y 方向) 为参考方向. 为了清楚地表现出摩擦导致的键取向变化, 只统计了基体表面滑痕区域内的所有键, 以探头所在位置为参考点统计区域范围为 $\Delta x = 10\sigma, \Delta z = 5\sigma$.

本文关心摩擦导致的分子链形态改变, 因此计算了分子链回转半径在滑动方向 (y 方向) 的分量 R_g^2, yy , 计算公式如下:

$$R_g^2, yy = \sum_{j=1}^{N_p} (y_j - y_{\text{cm}})^2 / N_p, \quad (5)$$

其中, y_{cm} 表示分子链的质心位置 y 坐标, y_j 表示该分子链上单体 j 的 y 坐标, N_p 表示一条分子链上的单体数. 为了计算回转半径分量 R_g^2, yy 在基体厚度方向的变化, 我们将聚合物基体沿膜厚方向以每层 1σ 厚度划分为 23 层. 通过计算每条链的质心坐标 $(x_{\text{cm}}, y_{\text{cm}}, z_{\text{cm}})$, 根据每条链的质心坐标 z_{cm} 判断该链属于哪一层, 然后计算出每一层中所有分子链的回转半径分量 R_g^2, yy 平均值, 由此来表征聚合物薄膜在每一层的回转半径.

3 结果与讨论

3.1 摩擦导致的表层微观结构改变

图 2 是当探头与基体之间分别为排斥或黏着作用时长链样本和短链样本的摩擦力随载荷的变化, 其中滑动速度为 $0.01\sigma\tau^{-1}$. 为了消除边界效应的影响, 根据 Bucaille 等 [18] 提出的准则确定了最大压入深度为 7.03σ . 由此, 在排斥作用情形, 载荷范围取为 $20\epsilon\sigma^{-1} - 460\epsilon\sigma^{-1}$; 而在黏着作用情形, 载荷范围取为 $20\epsilon\sigma^{-1} - 260\epsilon\sigma^{-1}$. 由图可知, 在排斥作用和黏着作用两种情形下, 摩擦力与载荷之间基本上都呈现为线性关系. 与排斥作用下的良好线性关系相比, 黏着作用下的数据点表现出的线性规律略差一些, 这里以黏着作用下长链样本的数据来说明. 在图 2 中, 黏着情形下长链样本的数据点在载荷 $160\epsilon\sigma^{-1}$ 附近有一个跳变. 我们发现载荷-摩擦

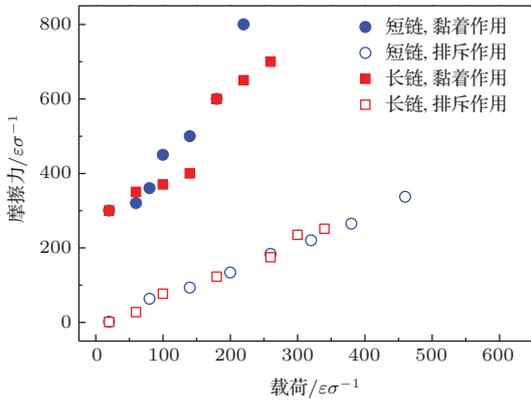


图2 (网刊彩色) 黏着和排斥作用下摩擦力与载荷的关系

力曲线的这种跳变现象与相应的接触过程载荷-压入深度曲线的变化行为相联系, 推测是摩擦界面剪切强度的变化导致了载荷 $160\epsilon\sigma^{-1}$ 附近摩擦力的跳变. 根据黏着情形下长链样本的载荷-压入深度曲线(本文未给出), 在载荷 $160\epsilon\sigma^{-1}$ 附近, 随着载荷的增大压入深度并没有明显的变化, 说明探头与基体之间的接触面积变化不大, 但为了抵抗外载荷, 这时探头与基体间的接触压力将会明显增大. 接触压力的增大, 可能导致探头与基体之间的剪切强度显著改变, 从而使摩擦力发生显著增大, 导致载荷-摩擦力曲线在载荷 $160\epsilon\sigma^{-1}$ 附近的跳变. 由于我们在探头与基体之间采用了较大的黏着强度, 黏着作用显著的影响了探头与基体之间的摩擦行为, 表现为黏着情形下的零载荷摩擦力大于零, 并且黏着情形下的摩擦力和摩擦系数都显著地大于排斥情形.

图3 是当探头与基体之间分别为排斥或黏着作用时, 在滑动前和滑动一个周期后聚合物基体表面滑痕区域的键取向参数分布. 滑动前指的是已达到载荷平衡, 但还没有开始滑动, 探头静止在 $y = 30\sigma$ 时; 滑动后指的是探头滑动了一个周期(一个模拟盒子长度)回到 $y = 30\sigma$ 时. 这里载荷为 $220\epsilon\sigma^{-1}$, 速度为 $0.01\sigma\tau^{-1}$. 在滑动过程之前, 键取向参数 P_2 都在零附近变化, 表示分子链键取向是各向同性的. 当探头在聚合物表面滑动一个周期之后, 在长链样本和短链样本中, 排斥作用下的 P_2 值都只是略有增大, 而黏着作用下的 P_2 值却发生了显著变化, 短链样本和长链样本的键取向参数 P_2 分别达到 0.33 和 0.23. 也就是说, 在排斥作用下, 摩擦没有导致表面滑痕区域键取向发生显著变化, 没有形成择优取向; 而在黏着作用下, 摩擦导致表面滑痕区域键取向沿滑动方向重新取向, 形成了沿

滑动方向的择优取向. 另外需要说明的是, 图中黏着情形下的滑动后键取向分布曲线, 在 $y = 30\sigma$ 附近键取向参数明显地小于其他区域. 这是因为在滑动一个周期后探头静止在 $y = 30\sigma$ 处, 探头压入使得其下方的键取向基本处于无规取向状态.

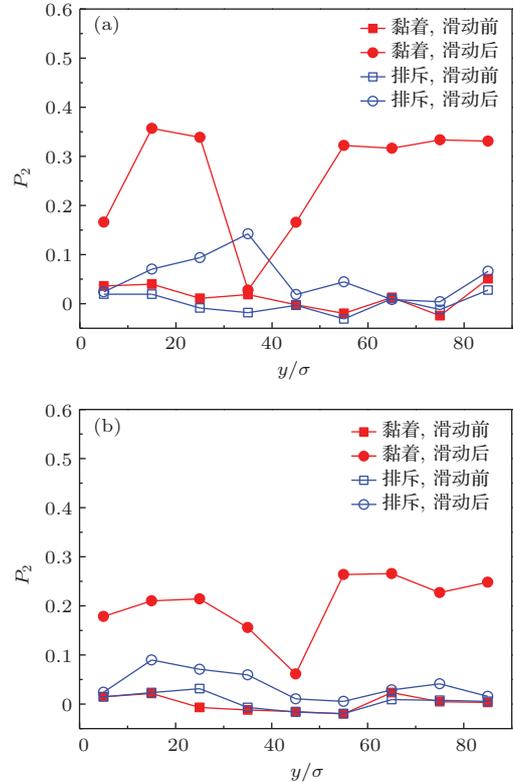


图3 (网刊彩色) 黏着和排斥作用下表面滑痕区域的键取向参数分布 (a) 短链样本; (b) 长链样本

图4 给出了当探头与基体之间分别为排斥或黏着作用时在滑动前和滑动一个周期后聚合物分子链回转半径沿膜厚方向的变化, 其中载荷为 $220\epsilon\sigma^{-1}$, 速度为 $0.01\sigma\tau^{-1}$. 在滑动过程之前, 在几乎整个膜厚范围内(除了上下表面附近), 短链样本和长链样本的分子链回转半径 R_g^2, yy 都变化不大, 取值分别为 5.67 和 $11.36\sigma^2$. 当探头在聚合物基体表面滑动一个周期之后, 在排斥作用下两种样本的分子链回转半径 R_g^2, yy 都没有发生明显变化; 然而在黏着作用下, 基体表层区域的分子链回转半径 R_g^2, yy 显著增大, 并且越靠近表面 R_g^2, yy 值越大, 短链样本和长链样本的最大 R_g^2, yy 分别达到 73.91 和 $95.86\sigma^2$, 是滑动前分子链回转半径的 13.03 和 8.44 倍. 也即排斥条件下的摩擦作用没有导致基体分子链形态发生显著改变; 而在黏着作用下, 摩擦导致基体表层分子链回转半径显著增大, 形成了基体表层分子链形态沿滑动方向的显著伸长.

本文只给出了排斥作用情形与黏着作用情形的比较, 因为当探头与基体之间从排斥作用转变为较强的黏着作用时, 将导致摩擦力的显著增大, 同时也将导致表层微观结构改变程度的显著增大. 我们也在探头与基体之间分别为排斥或黏着作用条件下, 考察了增大外载荷对表层微观结构改变的影响, 发现在两种作用情形下, 外载荷增大都必然导致摩擦力增大, 并且也导致表层微观结构的改变程度增大.

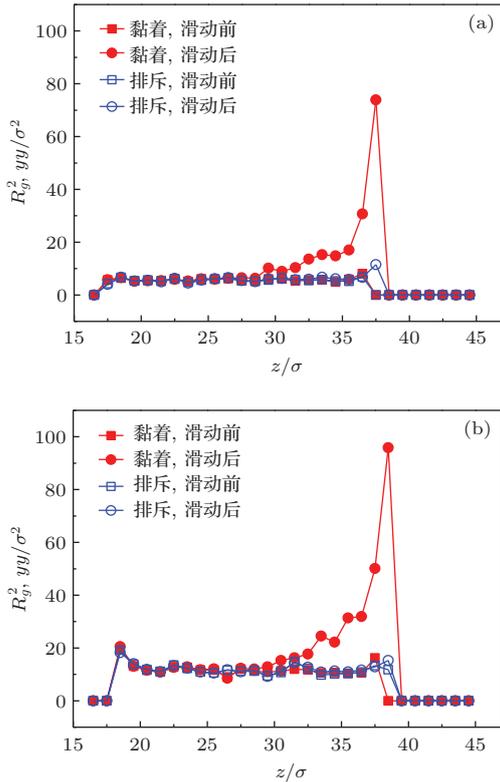


图4 (网刊彩色) 黏着和排斥作用下回转半径沿基体膜厚方向的变化 (a) 短链样本; (b) 长链样本

3.2 滑动速度对表层微观结构的影响

在后面的研究中, 我们只关注了探头与基体之间为黏着作用的情形. 图5是在黏着作用下短链样本和长链样本的摩擦力随滑动速度的变化曲线, 其中载荷为 $220\epsilon\sigma^{-1}$. 由图可知, 对于两种样本摩擦力与滑动速度之间都呈现为对数线性关系, 随着滑动速度的减小, 摩擦力以对数线性形式增大. 这种现象反映了聚合物基体的黏弹特性, 滑动速度的减小使得聚合物分子链有更多时间发生变形弛豫^[19].

图6比较了不同滑动速度下表面滑痕区域的键取向分布, 其中速度分别为 $0.1, 0.01\sigma\tau^{-1}$ 和 $0.001\sigma\tau^{-1}$, 载荷为 $220\epsilon\sigma^{-1}$. 尽管在各个滑动速度下, 表面滑痕区域都发生了沿滑动方向的键重新取

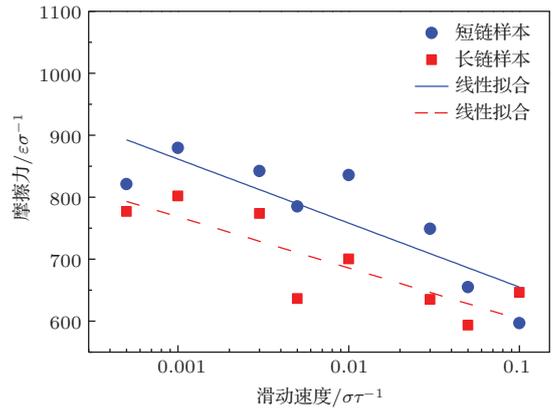


图5 (网刊彩色) 黏着作用下摩擦力与滑动速度的关系

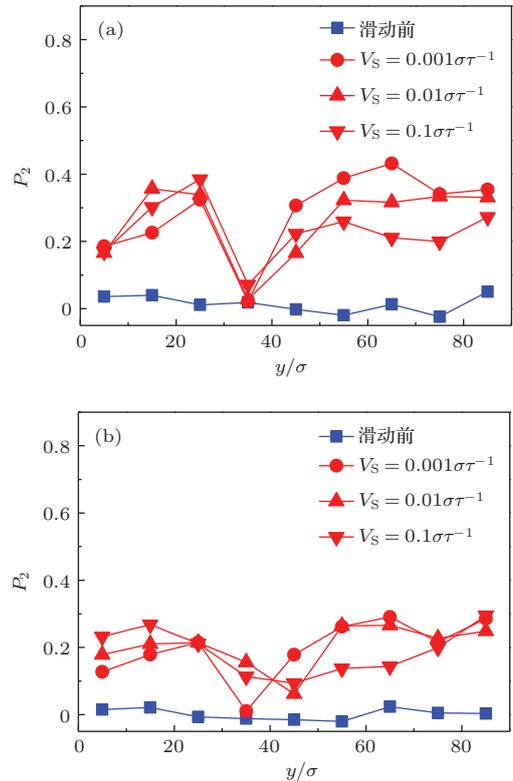


图6 (网刊彩色) 不同滑动速度下表面滑痕区域的键取向参数分布 (a) 短链样本; (b) 长链样本

向, 但是不同滑动速度下的键重新取向程度不同. 随着滑动速度减小, 表面滑痕区域键取向参数 P_2 略有增大, 表明当滑动速度较小时, 表面滑痕区域沿滑动方向发生重新取向的程度更大. 在滑动一个周期后, 短链样本和长链样本的键取向参数 P_2 分别达到 $0.15-0.35$ 和 $0.1-0.25$. 图7比较了不同滑动速度下基体 y 方向回转半径 R_g^2, yy 沿膜厚方向的变化. 与键取向分布的变化规律相类似, 表层区域分子链回转半径的增大幅度, 随着滑动速度的减小而增大, 当滑动速度从 $0.1\sigma\tau^{-1}$ 减小到 $0.001\sigma\tau^{-1}$ 时, 短链样本的 R_g^2, yy 最大值分别达到

$52.13\sigma^2$, $73.91\sigma^2$ 和 $105.7\sigma^2$, 为滑动前回转半径的 9.19, 13.03 和 18.64 倍; 而长链样本的 R_g^2, yy 最大值分别达到 $47.58\sigma^2$, $95.86\sigma^2$ 和 $114.58\sigma^2$, 为滑动前回转半径的 4.19, 8.44 和 10.09 倍.

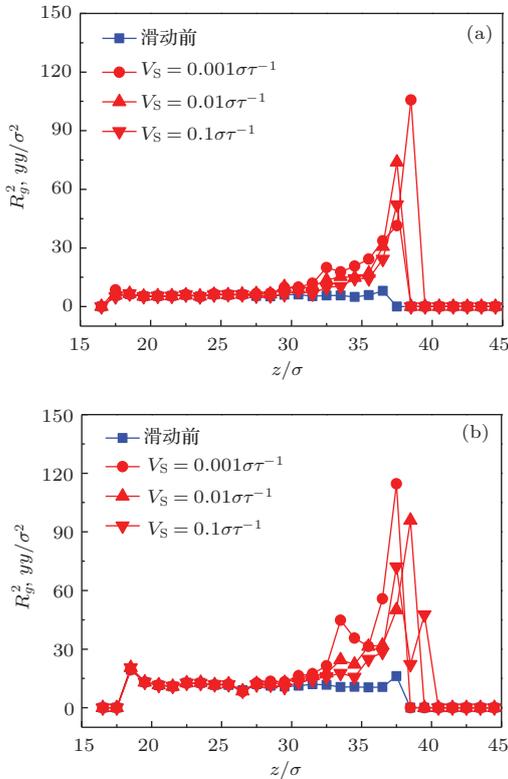


图7 (网刊彩色) 不同滑动速度下回转半径沿基体膜厚方向的变化 (a) 短链样本; (b) 长链样本

结合 3.1 和 3.2 小节的结果可看到, 无论是改变探头与基体之间的载荷还是两者之间的滑动速度, 当系统的摩擦力较大时, 摩擦导致的聚合物表层微观结构改变程度也较大. 摩擦力大小与表层微观结构改变程度的良好相关性, 说明在探头与聚合物薄膜系统中, 使薄膜表层微观结构发生变化是摩擦能量耗散的重要途径. 本文采用了两种分子链长度的样本, 它们具有的不同缠结性态必然影响到摩擦行为与微观结构的变形机制. 从前面的结果可看到, 在相同载荷和速度条件下, 短链样本比长链样本的表层微观结构的改变程度更大. 这是因为长链样本的分子链之间相互缠结, 分子链变形受到与它相缠结分子链的制约, 因而比短链样本更难发生形态结构的改变.

3.3 链中单体和链端单体的不同作用

通过对摩擦所导致的被拉伸分子链类型的统计分析, 我们进一步考察了样本缠结度和滑动速度

对分子链变形机制的影响. 探头在聚合物表面的滑动, 导致部分滑痕区域分子链发生伸长变形. 我们以模拟盒子在 y 方向的右端边界为参考边界, 考察当探头滑动一个周期后被拉伸变形后位置超过参考边界的分子链段, 统计其分子链个数, 并根据分子链段中包含的链端单体个数, 将统计出来的分子链进行分类. 在这些变形后位置超出参考边界的分子链段中, 有的只含有链中单体, 有的既含有链中单体又含有链端单体. 按照所含链端单体数可分为三种类型: 0 型, 1 型和 2 型, 其中 0 型链表示被拉出分子链段只含有链中单体, 1 型链表示其含有 1 个链端单体, 2 型链表示其含有 2 个链端单体. 图 8 比较了短链样本和长链样本中三种类型链所占被拉出总链数的比例, 给出了三种类型链所占比例随滑动速度的变化. 这里探头与基体之间为黏着作用, 载荷为 $220\epsilon\sigma^{-1}$.

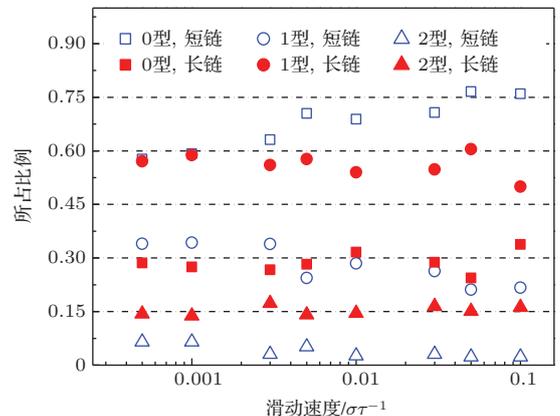


图8 (网刊彩色) 三种类型链所占比例随滑动速度的变化

在短链样本和长链样本中, 三种类型链所占比例的相对大小表现出不同规律. 对于短链样本, 在被拉出的三种类型链中 0 型链所占的比例最大, 达 58%—76%, 其次是 1 型链, 所占比例为 22%—34%, 2 型链所占比例很小 (约 2%—7%). 而对于长链样本, 1 型链所占比例最大, 达 50%—61%, 其次是 0 型链, 所占比例为 24%—34%, 并且 2 型链也占有较大比例 (约 14%—17%). 也就是说, 在被拉出的分子链中, 对于短链样本, 其 58%—76% 的分子链只包含链中单体; 而对于长链样本, 其 50%—61% 的分子链包含 1 个链端单体. 由此可推测, 在摩擦导致分子链拉伸变形的过程中, 由于样本缠结程度的不同, 导致在不同样本中链中单体和链端单体所起的作用不同. 在短链样本中, 分子链之间基本不发生缠结, 探头通过拖曳链中单体就可以使分子链

之间发生相对滑移, 形成分子链拉伸变形, 因而 0 型链占被拉出链的大多数. 而在长链样本中, 分子链之间的相互缠结程度较大, 与链中单体相比, 探头通过拖曳链端单体才更容易使分子链发生相对滑移和伸长变形, 因而 1 型链占被拉伸链的大多数. 另外, 长链样本中 2 型链所占比例显著地大于短链样本, 也进一步支持了这一推测. 这些结果表明, 当样本缠结度较大时, 在分子链变形过程中链端单体所起作用更大, 因此聚合物样本的缠结度影响了摩擦过程中分子链的拉伸变形机制.

由图 8 还可知在不同滑动速度下三种类型链所占比例的变化. 随着滑动速度的减小, 长链样本的 1 型链比例略有增大. 与之相比, 滑动速度对短链样本的影响作用显著. 当速度从 $0.1\sigma\tau^{-1}$ 减小到 $5 \times 10^{-4}\sigma\tau^{-1}$ 时, 短链样本 0 型链的比例显著减小 (从 76% 减小为 58%), 同时 1 型链和 2 型链所占比例明显增大, 分别从 22% 和 2% 增大到 34% 和 7%. 这些结果表明, 当滑动速度较小时, 链端单体在分子链拉伸变形过程中起着更为重要的作用. 这是因为滑动速度的减小导致探头与基体单体之间有更多的接触时间, 链端单体具有的更大活性表现出来, 使其比链中单体更易与探头形成有效的黏着, 从而使得更多分子链通过对链端单体的拖曳而发生拉伸.

4 结 论

应用大规模分子动力学方法模拟了锥形探头在非晶态聚合物薄膜表面的滑动摩擦过程, 研究了摩擦导致的聚合物薄膜表层微观结构的改变, 以及探头与基体间黏着作用、滑动速度和分子链长度对基体表层微观结构改变的影响. 当探头与基体之间为排斥作用时, 探头摩擦导致的基体表层微观结构的改变不显著. 但是, 当探头与基体之间存在黏着作用时, 摩擦使得聚合物表层微观结构发生显著变化, 表现为表面滑痕区域化学键沿滑动方向重新取向, 以及基体表层部分分子链沿滑动方向明显伸长. 并且, 随着滑动速度的减小, 表层滑痕区域键取向和表层回转半径的改变程度增大. 这种现象反映了聚合物基体的黏弹特性对摩擦行为与微观结构演变的影响. 另外, 在摩擦导致结构改变的过程中, 由于链端单体和链中单体贡献作用的不同, 形

成了不同的分子链拉伸变形机制. 当样本缠结度较大时, 相比于链中单体, 探头通过拖曳链端单体更容易使分子链发生相对滑移和伸长变形. 当滑动速度较小时, 链端单体具有的更大活性表现出来, 更多分子链通过对链端单体的拖曳而发生拉伸. 研究还发现, 当表层微观结构的改变程度较大时, 探头与基体之间的摩擦力也较大, 说明在探头与聚合物薄膜系统中, 使薄膜表层微观结构发生改变是摩擦能量耗散的重要途径.

参考文献

- [1] Chen L, Yang B P, Zhang J Y 2014 *J. Adhes. Sci. Technol.* **28** 1725
- [2] Liu Y M, Sinha S K 2013 *Wear* **300** 44
- [3] Chen G L, Zheng X, Huang J, Si X L, Chen Z L, Xue F, Massey S 2013 *Chin. Phys. B* **22** 115206
- [4] Balzer B N, Micciulla S, Dodoo S, Zerball M, Gallei M, Rehahn M, von Klitzing R, Hugel T 2013 *Acs. Appl. Mater. Inter.* **5** 6300
- [5] Zhang Z H, Li H P, Han K 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 158701 (in Chinese) [张兆慧, 李海鹏, 韩奎 2013 物理学报 **62** 158701]
- [6] Zhang Z H, Han K, Cao J, Wang F, Yang L J 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 028701 (in Chinese) [张兆慧, 韩奎, 曹帆, 王帆, 杨丽娟 2012 物理学报 **61** 028701]
- [7] Maeda N, Chen N H, Tirrell M, Israelachvili J N 2002 *Science* **297** 379
- [8] Chen N H, Maeda N, Tirrell M, Israelachvili J 2005 *Macromolecules* **38** 3491
- [9] Ghorbal A, Ben Brahim A 2013 *Polym. Test.* **32** 1174
- [10] Dai L, Satyanarayana M N, Sinha S K, Tan V B C 2011 *Langmuir* **27** 14861
- [11] Dai L, Satyanarayana N, Sinha S K, Tan V B C 2013 *Tribol. Int.* **60** 53
- [12] Yew Y K, Minn M, Sinha S K, Tan V B C 2011 *Langmuir* **27** 5891
- [13] Solar M, Meyer H, Gauthier C 2013 *Eur. Phys. J. E* **36** 29
- [14] Solar M, Meyer H, Gauthier C, Fond C, Benzerara O, Schirrer R, Baschnagel J 2012 *Phys. Rev. E* **85** 021808
- [15] Solar M, Meyer H, Gauthier C, Benzerara O, Schirrer R, Baschnagel J 2011 *Wear* **271** 2751
- [16] Everaers R, Sukumaran S K, Grest G S, Svaneborg C, Sivasubramanian A, Kremer K 2004 *Science* **303** 823
- [17] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [18] Bucaille J L, Gauthier C, Felder E, Schirrer R 2006 *Wear* **260** 803
- [19] Tocha E, Schoenherr H, Vancso J 2009 *Soft Matter* **5** 1489

Microstructure changes of amorphous polymer film induced by friction*

Duan Fang-Li[†] Wang Ming Liu Jing

(State Key Laboratory of Mechanical Transmissions, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

(Received 13 August 2014; revised manuscript received 16 October 2014)

Abstract

The sliding friction between a rigid tip and an amorphous polymer film is studied using large scale molecular dynamics simulation. We focus on the changes of surface microstructure on the polymer film caused by friction, and study the effects of the interaction between tip and substrate, the sliding speed and the molecular chain length on the change of surface microstructure. When there is an adhesive force between tip and substrate, the bond reorientation caused by friction occurs in the sliding region of polymer substrate, and radius of gyration of the molecular chains on the surface layer of polymer substrate elongates along the sliding direction. Moreover, the extent of surface microstructure changes increases with the decrease of sliding speed. During the process of microstructure changes caused by friction, the chain loops and chain ends make different contributions, leading to different deformation mechanisms of molecular chain. The drag action between the tip and chain end monomers plays a more important role in making molecular chains deformation, when the degree of entanglement of polymer substrate becomes greater or when the sliding speed of tip becomes lower. Our results also show that change of surface microstructure is a key mode of friction energy dissipation in this tip and polymer film tribology system.

Keywords: amorphous polymer, friction behavior, microstructure, molecular dynamics simulation

PACS: 68.35.Af, 68.35.bm, 68.35.Ct

DOI: [10.7498/aps.64.066801](https://doi.org/10.7498/aps.64.066801)

* Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. CDJZR12248801) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50875271).

[†] Corresponding author. E-mail: flduan@cqu.edu.cn