

# 润滑膜全氟聚醚的稳定性\*

李欣† 胡元中 王慧 陈辉

(清华大学摩擦学国家重点实验室, 北京 100084)

(2006 年 10 月 12 日收到, 2006 年 11 月 12 日收到修改稿)

采用基于粗粒珠簧模型的分子动力学模拟方法, 考察了非极性和极性全氟聚醚(perfluoropolyether, PFPE)膜在固体表面的稳定性. 随着时间推移, 非极性 PFPE 膜的表面形貌没有明显变化, 呈现稳定的状态, 而强极性 PFPE 膜的部分润滑分子发生局域集聚, 使润滑膜的表面粗糙度随时间而增大, 呈现不稳定的状态. 通过比较具有不同极性端基 PFPE 润滑膜的表面形貌变化, 结果发现, 极性端基与极性端基的作用是导致润滑膜不稳定的根本原因, 极性端基与固体表面的作用对润滑膜稳定性影响不大.

关键词: 全氟聚醚膜, 分子动力学模拟, 稳定性

PACC: 7115Q, 6815

## 1. 引言

为实现磁头磁盘驱动系统更高的记录密度, 磁头磁盘界面间隙将减小至纳米量级, 如 7—10 nm<sup>[1]</sup>. 在如此小的间隙下, 纳米润滑膜的稳定性非常重要. 商用纳米润滑剂为全氟聚醚(perfluoropolyether, PFPE), 化学结构式为  $X[(OCF_2CF_2)_p-(OCF_2)_q]_n-O-X$  ( $p/q \approx 2/3$ ), 端基  $X$  为  $-CF_3$  (非极性),  $-CF_2CH_2OH$  (极性) 和  $-CF_2CH_2CHOHCH_2OH$  (强极性)<sup>[2]</sup>. 大量实验和模拟表明, 纳米润滑膜会在某些地方收缩形成液滴, 发生不稳定的现象, 这将大幅度减小磁头磁盘间的有效间隙, 使空气轴承不能正常工作<sup>[3,4]</sup>. 本文采用基于粗粒珠簧模型的分子动力学模拟方法<sup>[5,6]</sup>, 考察了非极性 PFPE 膜、极性润滑膜和强极性润滑膜在固体表面的稳定性, 并详细讨论了润滑膜不稳定的现象和机理.

## 2. 模型和模拟方法

采用粗粒珠簧模型<sup>[7-9]</sup>, 如图 1 所示. PFPE 分子由一串单体组成, 这些单体通过有限扩展非线性弹性势连接:

$$U_{FENE}(r) = \begin{cases} -\frac{1}{2}kR_0^2 \ln\left[1 - \left(\frac{r-l_0}{R_0}\right)^2\right], & |r-l_0| \leq R_0, \\ \infty, & |r-l_0| > R_0, \end{cases} \quad (1)$$

其中  $r$  为键长,  $l_0$  为平衡键长,  $R_0$  为最大扩展范围,  $k$  为弹簧常数. 所有非成键单体通过截断平移的 Lennard-Jones 势作用

$$U_{LJ}(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + 0.004 \right], & r \leq 2.5\sigma, \\ 0, & r > 2.5\sigma, \end{cases} \quad (2)$$

其中  $\sigma$  为单体直径,  $\epsilon$  为能量势阱深度. 所有单体与固体表面通过 9-3 Lennard-Jones 势作用:

$$U_{b-substrate}(z) = \begin{cases} \epsilon_w \left[ \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{z}\right)^9 - \frac{3}{2} \left(\frac{\sigma}{z}\right)^3 \right], & z > 0, \\ \infty, & z < 0, \end{cases} \quad (3)$$

其中  $z$  为单体与固体表面的距离,  $\epsilon_w$  为单体与固体表面作用的能量势阱深度. 对于极性 PFPE, 还需要考虑端基(PFPE 分子链中两端的单体)与端基和端基与固体表面之间的附加作用

\* 国家自然科学基金(批准号 50390060), 国家重点基础研究发展规划(批准号 2003CB716201)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号 20060003025)资助的课题.

† E-mail: lixin02@mails.tsinghua.edu.cn

$$U_{\text{eb-ch}} = \begin{cases} -\epsilon_{\text{ec}} \exp\left(-\frac{r-r_0}{d}\right), & r \geq r_0, \\ \infty, & r < r_0, \end{cases} \quad (4)$$

$$U_{\text{eb-substrate}} = \begin{cases} -\epsilon_{\text{ew}} \exp\left(-\frac{z-z_0}{d}\right), & z \geq z_0, \\ \infty, & z < z_0, \end{cases} \quad (5)$$

其中  $d$  为短程相互作用的典型长度,  $\epsilon_{\text{ec}}$  和  $\epsilon_{\text{ew}}$  分别为端基与端基作用的能量势阱深度和端基与固体表面作用的能量势阱深度.

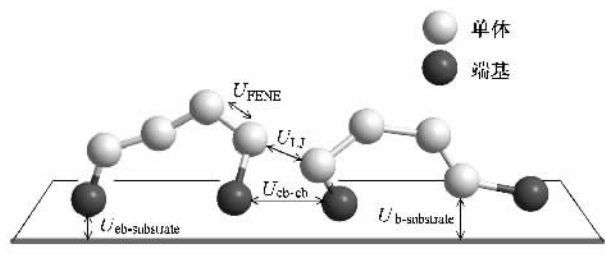


图 1 粗粒珠簧模型<sup>[7]</sup>

通过正则系综下的分子动力学模拟研究 PFPE 膜的稳定性. 模拟单元在  $(x, y)$  方向取二维周期性边界条件, 而在  $z$  方向取足够的高度以形成自然的气液界面. 通过 5 阶预测校正算法积分经典牛顿运动方程, 时间步长为  $dt = 0.0001\tau$ , 其中  $\tau = \sigma(m/\epsilon)^{0.5}$ , 计算步数为  $3 \times 10^5$ . 采用 Nose-Hoover 链方法保持平均温度在  $T = 1.0\epsilon/k_B$ ,  $k_B$  为 Boltzmann 常数.

### 3. 计算结果及讨论

图 2 给出非极性 PFPE 在固体表面的表面形貌随时间的演化过程. 为了定量描述表面形貌, 计算了润滑膜膜厚和均方根粗糙度. 当计算步数  $t = 0$  时, 润滑膜膜厚为  $2.46\sigma$ , 表面粗糙度为  $0.51\sigma$ . 当  $t = 100000$  时, 润滑膜膜厚为  $2.49\sigma$ , 表面粗糙度为  $0.58\sigma$ . 当  $t = 300000$  时, 润滑膜膜厚为  $2.53\sigma$ , 表面粗糙度为  $0.56\sigma$ . 随着时间推移, 润滑膜表面始终相对光滑, 相对于聚合物长度没有明显的改变, 即呈现稳定的状态.

图 3 给出强极性 PFPE 在固体表面的表面形貌随时间的演化过程, 该结果与 Xu 的实验结果一致<sup>[3]</sup>. 当  $t = 0$  时, 润滑膜膜厚为  $2.46\sigma$ , 表面粗糙度为  $0.51\sigma$ , 润滑膜表面光滑. 当  $t = 100000$  时, 润滑膜膜厚为  $2.44\sigma$ , 表面粗糙度为  $1.07\sigma$ , 部分润滑剂分子发生局域集聚, 表面粗糙度明显增大. 当  $t = 300000$  时, 润滑膜膜厚为  $2.37\sigma$ , 表面粗糙度为  $1.49\sigma$ , 润滑剂分子发生集聚程度增加, 表面粗糙度进一步增大, 并出现部分区域膜厚为零、表面裸露的现象, 润滑膜不稳定程度加剧. 综上所述, 强极性 PFPE 膜的部分润滑剂分子发生局域集聚, 使润滑膜的表面粗糙度随时间而增大, 并出现部分区域膜厚为零、表面裸露的现象, 呈现不稳定的状态.

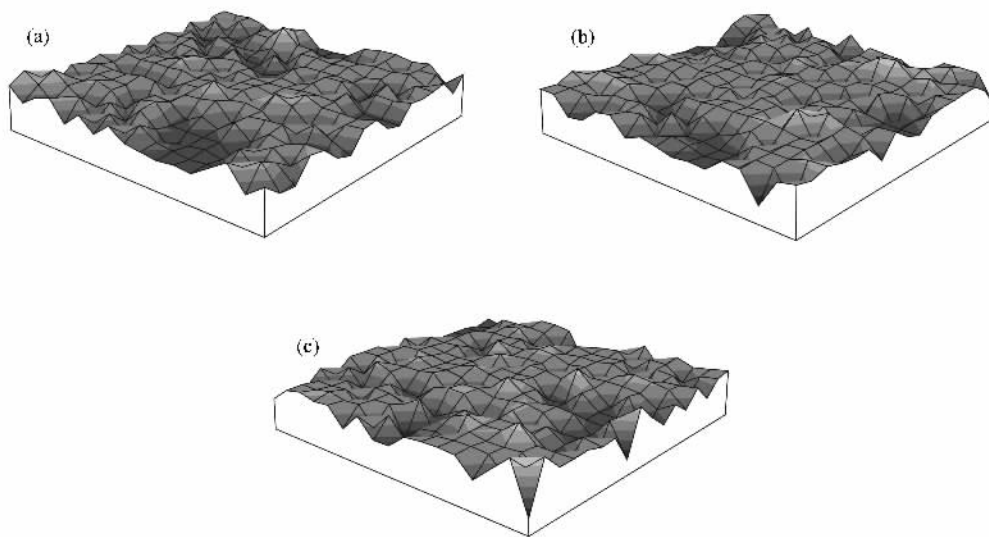


图 2 非极性 PFPE 在固体表面的表面形貌 (相互作用参数  $\epsilon_{\text{ec}} = \epsilon_{\text{ew}} = 0, \epsilon_{\text{w}} = 20\epsilon$ ) (a)  $t = 0$  (b)  $t = 100000$  (c)  $t = 300000$

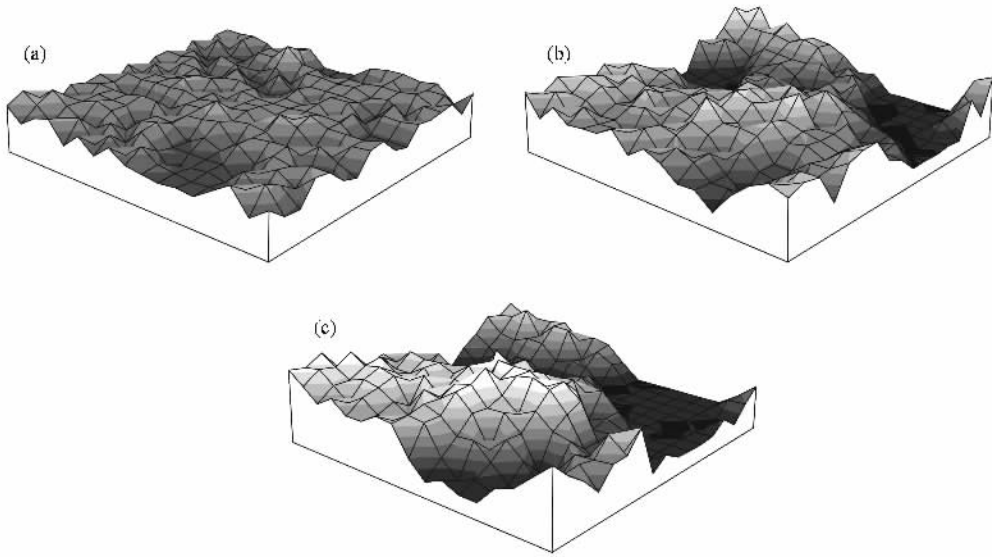


图3 强极性 PFPE 在固体表面的表面形貌(相互作用参数  $\epsilon_{ee} = 10\epsilon$ ,  $r_{ew} = 8\epsilon$ ,  $r_{ww} = 20\epsilon$ ) (a)  $t = 0$  (b)  $t = 100000$ ; (c)  $t = 300000$

图4 给出具有不同极性端基的 PFPE 在固体表面的表面形貌. 一方面, 固定极性端基与固体表面作用为  $\epsilon_{ew} = 8\epsilon$ , 考查极性端基与极性端基作用对润滑膜稳定性的影响. 当  $t = 300000$  时, 极性端基与极性端基作用为  $\epsilon_{ee} = 5\epsilon$  的润滑膜表面粗糙度为  $0.57\sigma$  (图 4(a)), 极性端基与极性端基作用为  $\epsilon_{ee} = 8\epsilon$  的润滑膜表面粗糙度为  $0.91\sigma$  (图 4(b)), 极性端基与极性端基作用为  $\epsilon_{ee} = 10\epsilon$  的润滑膜表面粗糙度为  $1.49\sigma$  (图 4(c)). 通过比较具有不同极性端基与极

性端基作用的 PFPE 润滑膜的表面形貌, 我们发现随着极性端基与极性端基作用的增强, 润滑膜的表面粗糙度明显增大. 当  $\epsilon_{ee} > 8\epsilon$  时, 润滑膜出现部分区域膜厚为零、表面裸露的现象, 呈现不稳定的状态. 另一方面, 固定极性端基与极性端基作用为  $\epsilon_{ee} = 5\epsilon$ , 考查极性端基与固体表面作用对润滑膜稳定性的影响. 当  $t = 300000$  时, 极性端基与固体表面作用  $\epsilon_{ew} = 8\epsilon$  的润滑膜表面粗糙度为  $0.57\sigma$  (图 4(a)), 极性端基与固体表面作用  $\epsilon_{ew} = 80\epsilon$  的润滑膜表面

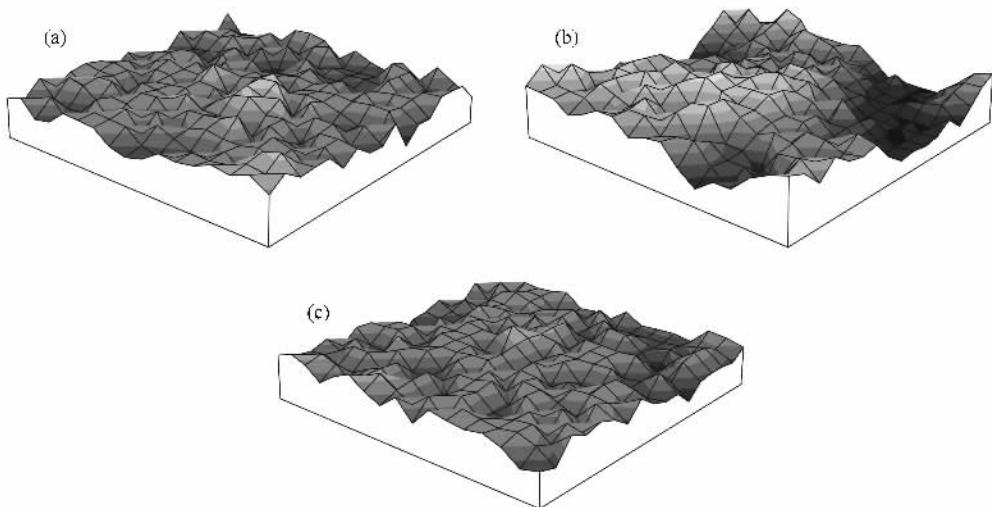


图4 具有不同极性端基的 PFPE 在固体表面的表面形貌,  $t = 300000$  (a)  $\epsilon_{ee} = 5\epsilon$ ,  $r_{ew} = 8\epsilon$ ,  $r_{ww} = 20\epsilon$ ; (b)  $\epsilon_{ee} = 8\epsilon$ ,  $r_{ew} = 8\epsilon$ ,  $r_{ww} = 20\epsilon$ ; (c)  $\epsilon_{ee} = 5\epsilon$ ,  $r_{ew} = 80\epsilon$ ,  $r_{ww} = 20\epsilon$

粗糙度为  $0.50\sigma$  (图 4(c)). 通过比较具有不同极性端基与固体表面作用的 PFPE 润滑膜的表面形貌, 我们发现极性端基与固体表面的作用对润滑膜稳定性影响不大.

在润滑膜发生不稳定的过程中, 极性端基与极性端基的强相互作用至关重要. 图 5 给出强极性 PFPE 的单体和端基在  $XY$  平面内的分布随时间的演化过程. 当  $t = 0$  时, 润滑剂 PFPE 的单体和端基分布均匀, 润滑膜表面光滑. 当  $0 < t < 100000$  时, 随着时间的推移, 部分相邻的极性端基由于端基与端基的强相互吸引作用而聚集到一起, 从而在润滑膜内部形成很多分散的核. 相应地, 单体受到极性端基的作用, 也逐渐聚集在极性端基核的周围. 从而润滑膜内部出现润滑剂分子分布不均匀的现象, 润

滑膜表面变粗糙度. 当  $100000 < t < 300000$  时, 相邻的极性端基核相互连接长大, 端基局域密度进一步增大, 形成明显的团簇. 相应地, 单体也聚集在极性端基团簇的周围, 进一步加剧了润滑剂分子分布的不均匀. 润滑膜表面粗糙度进一步增大, 并出现部分区域膜厚为零、表面裸露的现象. 总之, 由于端基与端基的强相互吸引作用, 极性端基的局域密度逐渐增大, 经历了成核、长大的过程, 最终形成明显的团簇结构. 端基的分布不均必然导致润滑剂分子的分布不均, 从而使整个润滑膜经历成核、长大的过程, 最终导致了润滑膜的不稳定. 即极性端基与极性端基间的强相互作用导致了润滑剂极性端基的集聚, 而润滑剂极性端基的集聚导致了润滑膜的不稳定.

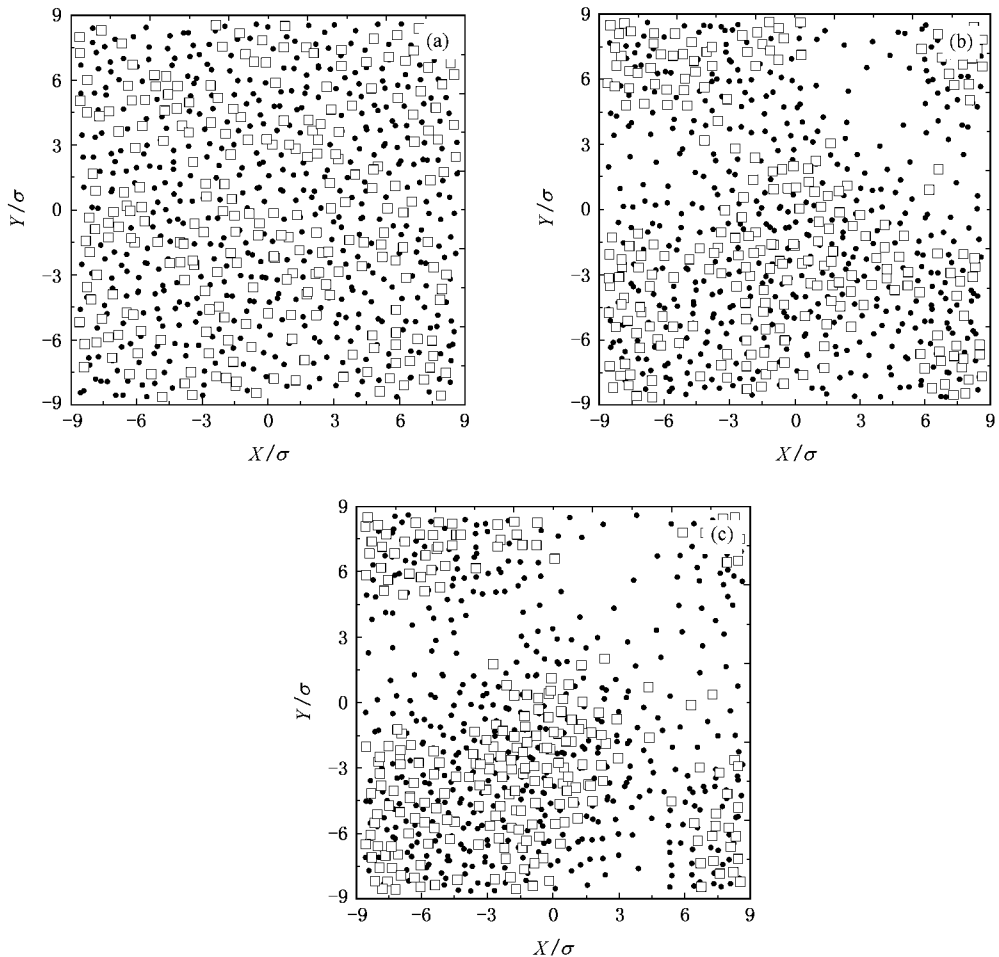


图 5 强极性 PFPE 的单体和端基在  $XY$  平面内的分布随时间的演化过程(点和方块分别代表 PFPE 单体和端基, 相互作用参数  $\epsilon_{ee} = 10\epsilon$ ,  $\epsilon_{ew} = 8\epsilon$ ,  $\epsilon_{ww} = 20\epsilon$ ) (a)  $t = 0$  (b)  $t = 100000$  (c)  $t = 300000$

## 4. 结 论

通过分子动力学模拟的方法研究了非极性和极性全氟聚醚膜在固体表面的稳定性. 随着时间推移, 非极性 PFPE 膜的表面形貌没有明显变化, 呈现稳定的状态; 而强极性 PFPE 膜的部分润滑分子发生局域集聚, 使润滑膜的表面粗糙度随时间而增大,

呈现不稳定的状态. 通过比较具有不同极性端基 PFPE 润滑膜的表面形貌变化, 我们发现: 极性端基与极性端基的作用是导致润滑膜不稳定的根本原因. 极性端基与固体表面的作用对润滑膜稳定性影响不大. 在润滑膜发生不稳定的过程中, 端基与端基的强相互吸引作用导致极性端基局域密度增大, 经历成核、长大的过程, 最终导致了润滑膜的不稳定.

- [ 1 ] Guo Q , Li L , Hsia Y , Jhon M S 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 10P302
- [ 2 ] Jhon M S , Izumisawa S , Guo Q , Phillips D M , Hsia Y 2003 *IEEE Trans. Mag.* **39** 754
- [ 3 ] Xu L , Ogletree D F , Salmeron M , Tang H , Gui J , Marchon B 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 2952
- [ 4 ] Ogata S , Mitsuya Y , Zhang H , Fukuzawa K 2005 *IEEE Trans. Mag.* **41** 3013
- [ 5 ] Xu Y , Pan Z Y , Wang Y X 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 88 ( in Chinese ) [ 徐 毅、潘正瑛、王月霞 2001 物理学报 **50** 88 ]
- [ 6 ] Ma T B , Hu Y Z , Wang H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2922 ( in Chinese ) [ 马天宝、胡元中、王 慧 2006 物理学报 **55** 2922 ]
- [ 7 ] Li X , Hu Y Z , Wang H 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 074901
- [ 8 ] Li X , Hu Y Z , Ma T B , Wang H , Zhang J 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 084902
- [ 9 ] Li X , Hu Y Z , Wang H , Yang D 2006 *Chinese Phys.* **15** 818

## Stability of lubricant perfluoropolyether films<sup>\*</sup>

Li Xin<sup>†</sup> Hu Yuan-Zhong Wang Hui Chen Hui

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

( Received 12 October 2006 ; revised manuscript received 12 November 2006 )

### Abstract

Molecular dynamics simulations based on a coarse-grained , bead-spring model are adopted to investigate the stability of both nonfunctional and functional perfluoropolyether ( PFPE ) on solid substrates. For nonfunctional PFPE , the surface morphology changes little with time. The film is stable. For functional PFPE , part of lubricant molecules show local dewetting which causes the increase of surface roughness with time. The film is unstable. Besides , the changes in surface morphology with different endbeads are compared , which indicate that the endbead-endbead interaction is the principal reason for the film instability and the endbead-substrate interaction has little effect on the film stability.

**Keywords :** perfluoropolyether films , molecular dynamics simulation , stability

**PACC :** 7115Q , 6815

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50390060 ) , the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. 2003CB716201 ) and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education ( Grant No. 20060003025 ).

<sup>†</sup> E-mail :lixin02@mails.tsinghua.edu.cn