

具有氢键结构的有机材料及聚合物材料的压力诱导位移突变

徐 晶^{1,2}, 王 佳¹, 张迎迎¹, 张海全^{1*}

(1. 燕山大学材料科学与工程学院, 秦皇岛 066004; 2. 东北石油大学, 秦皇岛 066004)

摘要:利用纳米压痕技术研究了具有氢键结构的聚乙烯醇(PVA)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的表面力学行为。与 PMMA 薄膜相比,在 PVA 薄膜的载荷-位移曲线上观察到了明显的位移突变现象。从结构差异分析可知,氢键诱导 PVA 薄膜产生了位移突变。为了证明结构中氢键与纳米压痕所获得的位移突变的相关性,制备了对苯二酚单晶并利用纳米压痕技术测试对苯二酚单晶的表面力学行为。结果表明,对苯二酚单晶具有氢键笼状结构,对苯二酚单晶的载荷-位移曲线载荷阶段以及保载小于临界载荷的位移-时间曲线均观察到了明显的位移突变和蠕变突变现象,并且载荷阶段的位移突变量随临界载荷的增加呈线性增加,同时位移突变还与加载速率相关。

关键词:氢键; 聚乙烯醇; 纳米压痕; 位移突变; 对苯二酚单晶; 蠕变突变

随着微米/纳米技术的快速发展,微米和纳米尺度下材料的力学性能越来越受到人们的关注。利用纳米压痕技术(nanoindentation)研究材料在微米/纳米尺度下的力学性能已成为人们关注的热点^[1~3]。利用纳米压痕技术研究无机材料的表面力学性能,经常可以发现由于位错和表面膜破裂引起载荷-位移曲线或卸载-位移曲线出现位移突变现象(pop in and pop out)^[4~6]。同时位移突变还与蠕变存在一定的相关性,一般地当保载载荷 P 小于阈值载荷 P_c^* (threshold load)时,没有蠕变突变和滑移蠕变;保载载荷 P 介于阈值载荷和临界载荷 P_c (critical load),经过一段孕育期后出现蠕变突变,没有滑移蠕变;当保载载荷 P 大于临界载荷,没有蠕变突变,但出现滑移蠕变^[7]。近年来,随着有机半导体薄膜和聚合物半导体薄膜器件的快速发展,有机薄膜及聚合物薄膜的表面力学性能也备受人们关注^[8~10]。在众多的关于有机材料及聚合物材料纳米压痕实验研究中,并没有报道关于位移突变或蠕变突变现象^[11,12]。与无机材料相比,有机材料和聚合物材料在受到压针压入时,首先破坏分子间的非价键力(如范德华力、氢键等),破坏非价键力所需能量远远小于破坏价键力所需能量,而纳米压痕压针施加力较大(在微牛数量级),不足以探测到这种变化,这也许是在有机薄膜及聚合物薄膜纳米压痕实验中没有观察到位移突变的原因。众所周知:氢键在非价键力中的键能最大,强氢键的键能约为共价键的十分之一,若分子间存在较强的氢键结构,是否具有类似于无机材料的位移突变现象呢?

本工作比较了具有链内和链间氢键的 PVA 薄膜和分子间无氢键的 PMMA 薄膜的表面力学行为(PVA 和 PMMA 的聚集态结构如图 1 所示),提出氢键是诱导 PVA 薄膜在载荷阶段产生位移突变的内因,并利用对苯二酚单晶的纳米压痕结果予以证实,同时研究了对苯二酚单晶位移突变与蠕变的相关性。

1 实验部分

1.1 实验材料

聚乙烯醇(PVA), $M_n=74000$,醇解度 88%,美国 ACROS 公司;聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA), $M_n=35000$,美国 ACROS 公司;对苯二酚及其它试剂,分析纯(AR),天津市凯通化学试剂公司。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.01.011

收稿:2015-03-19;修回:2015-07-27;

基金项目:国家自然科学基金(51173155)资助项目,河北自然科学基金(F2011203160);

作者简介:徐晶(1976—),女,硕士,主要从事高分子材料的研究;

* 通讯联系人,E-mail: hqzhang@ysu.edu.cn.

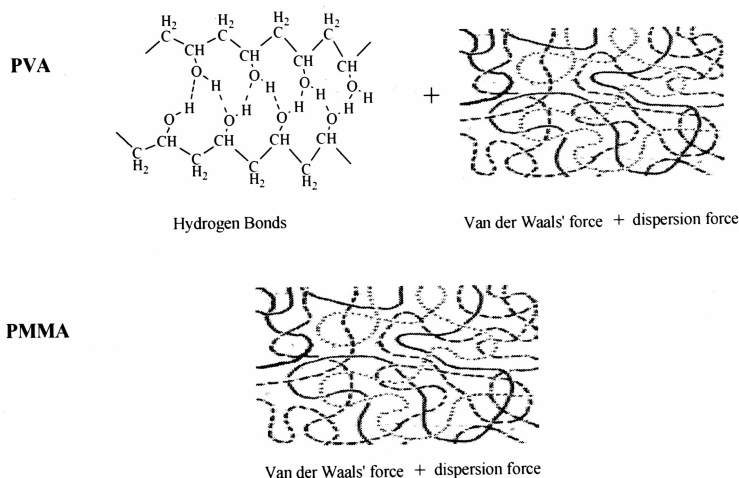


图 1 PVA 和 PMMA 的聚集态结构

Figure 1 The aggregated structure of PVA and PMMA

1.2 实验仪器

XP-2 型表面轮廓仪,扫描半径 5mm,垂直分辨率 0.15nm/cm⁻¹。美国 Ambios 公司生产。

TC-218 型匀胶机,I档调速范围 300~8000 转/分,匀胶时间 1~999s,II 档调速范围 300~8000r/min,匀胶时间 1~999s,电源电压 220V/50Hz,电机功率 80W,旋转盘直径 120mm。沈阳市司乐机器制造厂。

R-AXISRAPID 型单晶衍射仪,以石墨单色化的 MoK 辐射为光源($\lambda=0.071073\text{nm}$),晶体的可观察点用于直接法结构解析。日本 Rigaku 公司生产。

TriboIndenter TI-900 型原位纳米力学测试系统,Berkovich 型金刚石压针。载荷力分辨率:3nN;可实现的最小载荷接触力:100nN;位移分辨率:0.4nm;载荷噪声水平:100nN;位移噪声水平:0.2nm;热漂移:<0.05nm/s(室温条件下)。美国 Hysitron 公司生产。

1.3 PVA、PMMA 薄膜制备和对苯二酚单晶的制备

1.3.1 PVA、PMMA 薄膜制备 配置浓度为 40mg/mL PMMA 的二氯甲烷溶液,以石英玻璃为基体,在匀胶机(转速和时间分别为 I 档转速 600r/min,匀胶时间 9s;II 档转速 2000r/min,匀胶时间 20s)上旋涂成膜。表面轮廓仪测得 PMMA 薄膜厚度为 1100nm。配置浓度为 8% 的 PVA 水溶液,以石英玻璃为基体,在匀胶机(转速和时间分别为 I 档转速 500r/min,匀胶时间 9s;II 档转速 1000r/min,匀胶时间 20s)上旋涂成膜。表面轮廓仪测得 PVA 薄膜厚度为 1030nm。

1.3.2 对苯二酚单晶的制备 将重结晶过的对苯二酚配成乙醚的饱和溶液,加入对苯二酚的不良溶剂石油醚(乙醚与石油醚体积比为 1:4),溶剂缓慢挥发 3 天,获得针状对苯二酚单晶。

1.4 纳米压痕实验过程

通过光学显微镜观察样品表面形貌,选择样品表面光洁均匀的区域进行压痕实验。压痕实验分加载,保载,卸载三步进行,对于 PMMA 薄膜和 PVA 薄膜最大载荷分别为 100 μN 、200 μN ,加载速率和卸载速率 10 $\mu\text{N/s}$,保载时间:10s。对于对苯二酚单晶最大载荷分别为:50 μN 、60 μN 、90 μN 、100 μN 、130 μN ,加载速率和卸载速率:10 $\mu\text{N/s}$,保载时间:10s;最大载荷分别为:60 μN 、100 μN ,加载速率和卸载速率:5 $\mu\text{N/s}$,保载时间:10s;最大载荷:500 μN ,加载速率和卸载速率:5 $\mu\text{N/s}$ 、10 $\mu\text{N/s}$ 、20 $\mu\text{N/s}$ 、50 $\mu\text{N/s}$,保载时间:10s。

2 结果与讨论

2.1 PVA 和 PMMA 的表面力学行为

图 2 是 PVA 和 PMMA 的载荷-位移曲线,从图 2 中可以发现在相同载荷时,PVA 薄膜的压痕深度

大于 PMMA 的压痕深度,比如: PVA 薄膜在载荷为 $100\mu\text{N}$ 时的压痕深度为 72nm ,而 PMMA 薄膜在相同载荷时的压痕深度仅为 56nm ,表明 PMMA 薄膜的硬度大于 PVA 薄膜的硬度。另外,在 PVA 薄膜的纳米压痕研究中,载荷-位移曲线的加载阶段,载荷达到 $103\mu\text{N}$ 出现了位移突变现象,而 PMMA 薄膜的载荷-位移曲线上并没有观察到明显的位移突变。一般的,如果在加载阶段存在位移突变现象,在保载载荷小于临界载荷时的位移-时间曲线上,通常可以观察到蠕变突变,但在最大载荷为 $100\mu\text{N}$,保载时间为 10s 时,PVA 薄膜的位移-时间曲线并没有观察到明显的蠕变突变。从化学结构分析,PVA 和 PMMA 的主要区别在于 PVA 分子中存在易于形成氢键的羟基($-\text{OH}$),故很容易想到,在 PVA 薄膜的加载过程中出现的位移突变与分子氢键相关,但由于聚合物聚集态结构的复杂性,比如:分子间不但存在范德华力,链内与链间的氢键,还存在链缠结等,不能准确断定 PVA 加载阶段的位移突变现象确实与氢键相关。因此,我们利用纳米压痕技术研究了具有氢键网状结构的对苯二酚单晶的表面力学行为,期待获得氢键是诱导 PVA 薄膜在加载阶段出现位移突变的证据。

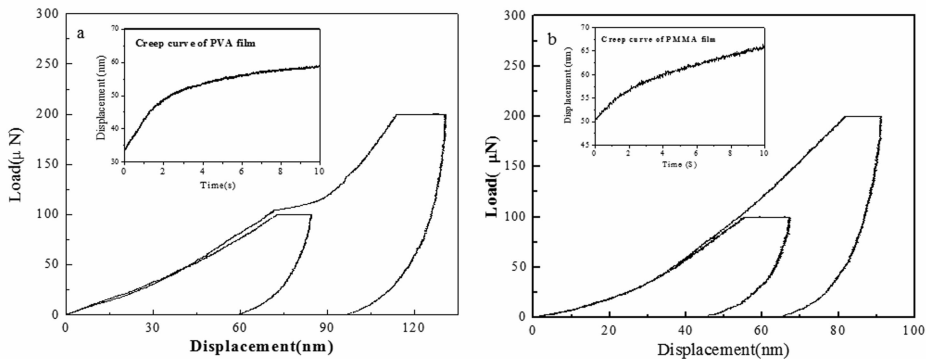


图 2 PVA(a)和 PMMA(b)的载荷-位移曲线和位移-时间曲线
 载荷: $100\mu\text{N}$, $200\mu\text{N}$; 载荷速率和卸载速率 $10\mu\text{N/s}$; 保载时间: 10s

Figure 2 Load-displacement curves and displacement-time curves of PVA (a) and PMMA (b)
 Load: $100\mu\text{N}$, $200\mu\text{N}$; loading rate and unloading rate: $10\mu\text{N/s}$; holding time: 10s

2.2 对苯二酚单晶分子堆积结构

图 3 是对苯二酚晶胞堆积图,从图 3 中可以看出,每个晶胞含有 9 个对苯二酚分子,每个晶胞中存在由六个对苯二酚分子中的六个羟基($-\text{OH}$)通过氢键作用形成了一个规则的呈六边形的氢键环,这个由 12 个原子(六个氢原子和六个氧原子)形成的氢键环是垂直于 Z 轴的。上下两个这样的六边形就形成了一个开链的笼状结构,进而形成氢键的网状结构。此晶型中,所有氢键键长和键角均相等[H 和 O 键键长为 0.1885nm ,键角($\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$)为 171.708°],属于强氢键范畴。

2.3 对苯二酚单晶的表面力学行为

图 4 是不同最大载荷的对苯二酚单晶的载荷-位移曲线。从图 4 中可以看出,最大载荷较低时($50\mu\text{N}$, $60\mu\text{N}$),在加载阶段没有发现明显的位移突变,当最大载荷提高到 $90\mu\text{N}$ 以上时,如 $90\mu\text{N}$ 、 $100\mu\text{N}$ 、 $130\mu\text{N}$,在加载阶段出现明显的位移突变,位移突变时载荷分别为 $77\mu\text{N}$ 、 $83\mu\text{N}$ 、 $88\mu\text{N}$,对应的位移突变量分别为 15nm 、 18nm 、 21nm 。观察到的位移突变量随第一次出现的位移突变的临界载荷(P_c)呈线性增加(见图 4a,小图)。随着压针压入对苯二酚单晶中,与针尖接触的氢键可能会产生键长和键角的改变,压力诱导氢键由强氢键到弱氢键再到破坏氢键。当氢键的键长或键角超出了形成氢键的键长和键角范围时,将出现位移突变。同时,压针压入深度随分子间氢键破坏数量增加而增加,而载荷越大,氢键被破坏数量也越多,所以位移突变量随临界载荷值增大而增加(见图 4a,小图)。如果进一步增加载荷,在位移-载荷曲线的加载阶段也能够观察到第二次或多次位移突变现象(见图 4b,小图)。在无机半导体材料中,无保载时,如果最大载荷小于阈值载荷(P_c^*),存在明显的弹性形变特征,即加载曲线与卸载曲线

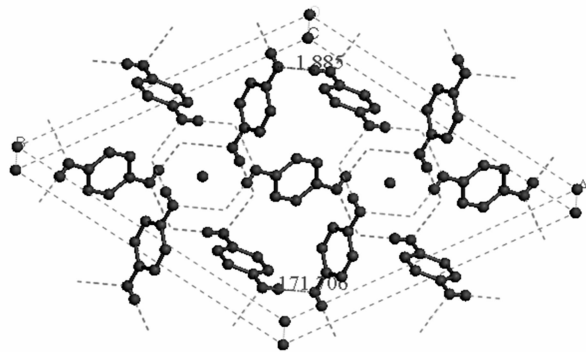


图 3 对苯二酚晶胞堆积图
红色:O;灰色:C;蓝色:H

Figure 3 Packing diagram of the unit cell of hydroquinone
red; oxygen; gray; carbon; blue; hydrogen

重合^[13]。为确定对苯二酚单晶在一定条件下是否具有弹性形变特征,我们研究了最大载荷为 20 μ N,无保载时的载荷-位移曲线(见图 4b)。从图 4b 中可以看出,加载曲线与卸载曲线并没有完全重合,卸载后仍然存在 4.5nm 残余形变,表明即使在较小载荷(最大载荷低于 P_c^*)对苯二酚单晶的表面纳米压痕力学特征也不符合弹性形变。

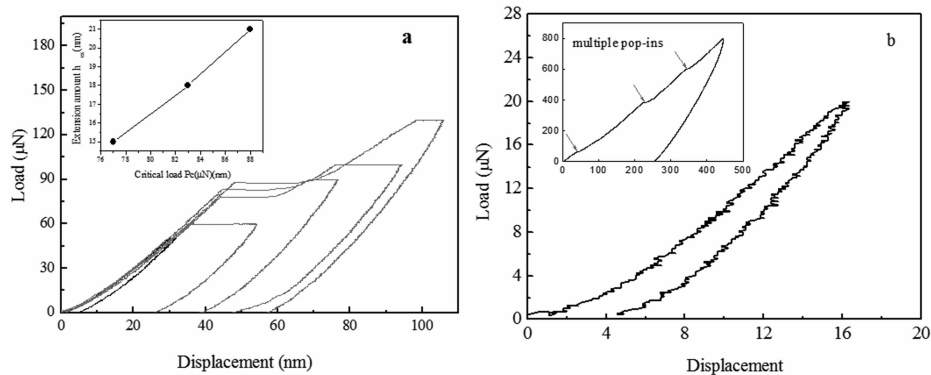


图 4 对苯二酚单晶的载荷-位移曲线

载荷:50 μ N(黑线),60 μ N(红线),90 μ N(蓝线),100 μ N(绿线),130 μ N(粉线);加载速率和卸载速率:10 μ N/s;保载时间:10s
Figure 4 Load-displacement curves of the single crystal of hydroquinone, (Load: 50 μ N (black line), 60 μ N (red line), 90 μ N (blue line), 100 μ N (green line), 130 μ N (purple line); loading rate and unloading rate: 10 μ N/s;holding time: 10s

选择在最大载荷 P 小于第一次临界载荷 P_{C1} ($P < P_{C1}$) 和第一次,第二次临界载荷之间的 ($P_{C1} < P < P_{C2}$) 的恒载荷蠕变曲线,探讨对苯二酚单晶的压入蠕变与临界载荷的相关性。图 5a 是最大载荷为 60 μ N,加载速率为 5 μ N/s,保载时间为 10s 的蠕变曲线。可以看出,在加载阶段没有发现位移突变现象,经过一段蠕变孕育期后出现了明显的蠕变突变。从保载起点 A 至位移突变起点 B,位移的增量仅仅为 1.18nm,从 B 点到 C 点,时间仅增加 0.16s,位移净增量为 14.19nm,而后从 C 点到 D 点,在近 2s 的时间内,位移又增加了 3.27nm。这个结果表明:当保载载荷小于临界载荷 P_C ,大于阈值载荷 P_C^* 时,即出现了蠕变突变,也出现了滑移蠕变。图 5b 是最大载荷为 100 μ N,加载速率为 5 μ N/s,保载时间为 10s 的蠕变曲线。由图 5b 中可以看出,此时的保载载荷(100 μ N)明显大于第一临界载荷(77 μ N,90 μ N),在载荷-位移曲线的加载阶段出现明显位移突变现象,位移-时间曲线没有明显的蠕变突变,却存在滑移蠕变,同时临界载荷小,相同时间滑移蠕变量越大。

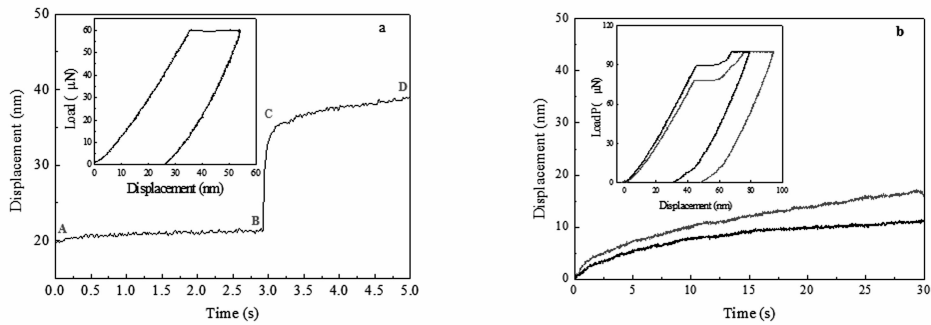


图 5 对苯二酚单晶的位移-时间曲线
(a: $P < P_{c1}$ ($70\mu\text{N}$); b: $P_{c1} < P < P_{c2}$ ($360\mu\text{N}$))

Figure 5 Displacement-time curves of the single crystal of hydroquinone
(a: $P < P_{c1}$ ($70\mu\text{N}$); b: $P_{c1} < P < P_{c2}$ ($360\mu\text{N}$))

2.4 加载速率与对苯二酚单晶的表面力学行为的相关性

图 6 是对苯二酚单晶在不同加载速率时的载荷-位移曲线(见图 6a)和位移-时间曲线(见图 6b), 从图 6a 中可以看出, 临界载荷(P_c)和临界载荷出现的个数不仅取决于最大载荷值, 还与加载速率相关。在最大载荷为 $500\mu\text{N}$ 时, 低加载速率($5\mu\text{N/s}$ 或 $10\mu\text{N/s}$)的加载阶段仅发现了 2 次位移突变。在加载速率为 $5\mu\text{N/s}$ 的载荷-位移曲线上, 发生位移突变的临界载荷分别为 $68\mu\text{N}$ 、 $360\mu\text{N}$, 相应的位移突变量为 19nm 、 24nm 。在加载速率为 $10\mu\text{N/s}$ 的载荷-位移曲线上, 发生位移突变的临界载荷分别为 $88\mu\text{N}$ 、 $458\mu\text{N}$, 相应的位移突变量分别为 7nm 、 38nm 。尽管两者的临界载荷和位移突变量有所不同, 但总位移突变量相近, 分别为 43nm 和 45nm 。若提高加载速率($20\mu\text{N/s}$ 或 $50\mu\text{N/s}$), 位移突变次数增加, 每次位移突变量和总位移突变量均减小。例如, 在加载速率为 $20\mu\text{N/s}$ 的载荷-位移曲线上, 发生位移突变的临界载荷分别为 $57\mu\text{N}$ 、 $104\mu\text{N}$ 、 $404\mu\text{N}$, 而相应的位移突变量分别为 9nm 、 13nm 、 8nm 。在加载速率为 $50\mu\text{N/s}$ 的载荷-位移曲线上, 发生位移突变的临界载荷分别为 $68\mu\text{N}$ 、 $120\mu\text{N}$ 、 $239\mu\text{N}$, 而相应的位移突变量分别为 13nm 、 6nm 、 13nm 。在相同保载时间内, 滑移蠕变量随加载速率的增加而增加(见图 6b)。

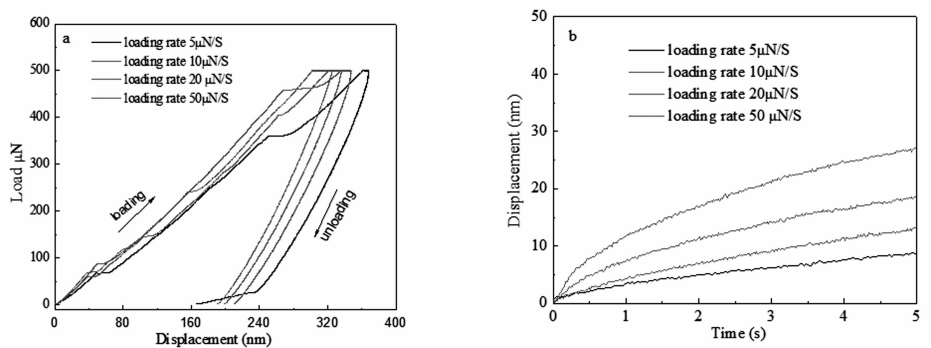


图 6 不同加载率下对苯二酚单晶的载荷-位移(a)和位移-时间曲线(b)
载荷: $500\mu\text{N}$; 保载时间: 10s

Figure 6 Load-displacement (a) curves and displacement-time (b) curves of the single crystal of hydroquinone in the different loading rate
Load: $500\mu\text{N}$; holding time: 10s

3 结 论

通过分析 PVA 和 PMMA 薄膜的力学行为,发现在含有分子内或分子间氢键的 PVA 薄膜载荷-位移曲线的加载阶段上存在位移突变。进一步研究具有氢键网状结构的对苯二酚单晶力学性能表明 PVA 薄膜载荷-位移曲线的加载阶段上存在的位移突变与氢键相关。对苯二酚单晶在无保载小载荷(小于阈值载荷)时,仍然存在残余形变;在保载载荷小于第一临界载荷,大于阈值载荷,经过一段孕育期后出现了蠕变突变,同时伴随较小的滑移蠕变;在保载载荷介于两临界载荷之间时,没有蠕变突变出现,但仍存在蠕变滑移。临界载荷个数和位移突变量的大小不仅取决于最大载荷,还与加载速率相关。

参考文献:

- [1] Kanari M, Kawamata H, Wakamatsu T, Ihara I. Appl Phys Lett, 2007, 90(6): 0619211~0619213.
- [2] Wang P, Wu L L, Zhang D, Zhang H Q. B Mater Sci, 2013, 36 (5): 833~837.
- [3] Yang H B, Hu M, Liang J R, Zhang X R, Liu Z G. Acta Phys-Chim Sin, 2008, 24(6): 1017~1022.
- [4] Zhang Z Y, Yang S, Xu C G, Wang B, Duan N D. Scripta Mater, 2014, 77: 56~59.
- [5] Jian S R, Lin Y Y, J Alloy Compd, 2014, 590: 153~156.
- [6] Stus N V, Dub S N, Stratiichuk D A, Lisnyak V V. Mater Lett, 2007, 61(26): 4797~4799.
- [7] Gao X. Scripta Mater, 2005, 53(11), 1315~1320.
- [8] Kanari M, Kunimoto M, Wakamatsu T, Ihara I. Thin solid films, 2010, 518(10): 2764~2768.
- [9] Li H C, Rao K K, Jeng J Y, Hsiao Y J, Guo T F, Jeng Y R, Wen T C. Sol Energ Mat Sol C, 2011, 95(11): 2976~2980.
- [10] Liang B, Zhang Z L, Wu L L, Zhao L C, Zhang S, Wang P, Zhang H Q. E-Polymers, 2012, 12(1): 60~66.
- [11] Vapaavuori J, Mahimwalla Z, Chromik R R, Kaivola M, Priimagi A, Barrett C J. J Mater Chem C, 2013, 1(16): 2806~2810.
- [12] Yang S, Zhang Y W, Zeng K Y. J Appl Phys, 2004, 95(7): 3655~3666.
- [13] Chiu Y L, Ngan A H W. Acta Mater, 2002, 50 (6): 1599~1611.

Stress Induced Displacement Burst in Organic Materials and Polymer Materials with Hydrogen Bonds

XU Jing^{1,2}, WANG Jia¹, ZHANG Ying-ying¹, ZHANG Hai-quan^{1*}

(1. College of Materials Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China;

2. Northeast Petroleum University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: The surface mechanical behaviors of the PVA film with hydrogen bonds and the PMMA film were studied by nanoindentation. In contrast with the PMMA film, the obvious displacement burst was observed in the load-displacement curves for the PVA film, the structural difference between the PVA and the PMMA suggests that the hydrogen bonds induced the appearing displacement burst in the PVA film. In order to prove the interdependency of the displacement burst with the hydrogen bonds, The single crystal of hydroquinone was prepared and the surface mechanical behaviors of the single crystal of hydroquinone also were studied through nanoindentation. The results show the single crystal of hydroquinone has cage structure which is composed of the hydrogen bonds, the obvious displacement burst and creep burst were found in the load stage the load-displacement curves and in the displacement-time curves when holding load is less than the critical load, furthermore, the increased amount value of the displacement burst increases linearly with critical load, the displacement burst also associates with the loading rate simultaneously.

Key words: Hydrogen bonds; PVA; Nanoindentation; Displacement burst; Single crystal of hydroquinone; Creep burst