DOI: 10.3901/JME.2021.09.118

盐溶液条件对边界润滑添加剂在带电表面 吸附行为的影响*

吴 波^{1,2} 古 乐³ 曹华军^{1,2} 渠 达^{1,2}

- (1. 重庆大学机械与运载工程学院 重庆 400044;
2. 重庆大学机械传动国家重点实验室 重庆 400044;
3. 哈尔滨工业大学机电工程学院 哈尔滨 150001)

摘要: 为揭示盐溶液条件对边界润滑添加剂聚醚接枝聚羧酸盐(Poly(carboxylate ether), PCE)吸附行为的影响, 利用表面力仪在一种商业 PCE 的多种水溶液中直接测量带电云母表面之间的法向作用力。力—距离测量表明 PCE 从 0.1 mol/L K_2SO_4 溶液中微弱地吸附于云母表面, 其边界吸附薄膜(厚度约 50 Å)在相当于三四个大气压的载荷条件下即从两表面间完全挤出。解吸附之后, PCE 能立即实现相同的再吸附。在相同离子强度的 0.1 mol/L $Ca(NO_3)_2$ 溶液中, PCE 却不吸附于云母表面。但是, 在低浓度的 5 mmol/L $Ca(NO_3)_2$ 溶液中, PCE 在云母表面建立厚度约 40 Å 的牢固边界吸附层。二价 Ca^{2+} 离子能桥接两 PCE 边界吸附层, 而单价的 K^+ 离子不能。二价阳离子桥接吸附机理只能在有限的离子浓度范围内发生。

关键词: 吸附; 边界润滑添加剂; 聚醚接枝聚羧酸盐; 盐条件; 表面力仪

中图分类号: TH117

Effect of Salt Solution Condition on Adsorption Behaviors of Boundary Lubrication Additive on Charged Surfaces

WU Bo^{1,2} GU Le³ CAO Huajun^{1,2} QU Da^{1,2}

- (1. College of Mechanical and Vehicle Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044;
2. State Key Laboratory of Mechanical Transmissions, Chongqing University, Chongqing 400044;
3. School of Mechatronics Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract: To reveal the effect of salt solution condition on adsorption behaviors of boundary lubrication additive poly(carboxylate ether) (PCE), normal interaction forces are directly measured between charged mica surfaces in multiple aqueous solutions of a commercial PCE by a surface forces apparatus. Force—distance measurements indicate that the PCE weakly adsorbs onto mica from 0.1 mol/L K_2SO_4 and its boundary adsorption layers (about 50 Å thick) are totally squeezed out from the surface gap under an equivalent load level of three to four atmosphere pressures. The PCE is able to immediately accomplish the same adsorption after desorption. In the same ionic strength condition of 0.1 mol/L $Ca(NO_3)_2$, the PCE does not adsorb onto mica. However, the PCE builds up a 40-angstrom-thick robust adsorption layer on mica in the low calcium solution of 5 mmol/L $Ca(NO_3)_2$. Divalent Ca^{2+} ions are able to bridge adsorbed PCE layers while monovalent K^+ ions unable. The divalent cation bridging adsorption mechanism only functions in a finite ion concentration range.

Key words: adsorption; boundary lubrication additive; poly(carboxylate ether); salt condition; surface forces apparatus

0 前言

聚电解质(如硬脂酸、玻璃酸、月桂酸、脂肪酸

等)通常能够通过其极性基团(如磺酸基— SO_3^- 、铵基 NH_4^+ 、羧基— COO^- 等)物理或者化学地吸附于带电表面, 进而在近表面区域建立一层具有一定取向的单分子或者多分子类固体薄膜。这层高分子边界薄膜不同于润滑介质体相, 且具有一定的承载能力, 因而能够有效减小摩擦表面间微粗糙峰之间的接触强

* 国家重点研发计划(2018YFB2002201, 2018YFB2000300)资助项目。
20200711 收到初稿, 20210208 收到修改稿

度,甚至局部地阻止峰峰接触。边界吸附薄膜被认为是阻止摩擦表面之间微粗糙峰直接接触的最后防线。边界吸附层的承载能力(即阻止峰峰接触的能力)决定于其结构特性(如吸附/组装强度、厚度、可压缩性/刚度等)及吸附层之间的相互作用(如空间位阻、静电效应、桥接作用等)^[1]。

分子结构呈梳状的聚醚接枝聚羧酸盐(Poly(carboxylate ether), PCE)^[2-3]由带羧基 -COO^- 的主碳链和嫁接的多根聚氧乙烯(Poly(ethylene glycol), PEG)侧链组成。在水溶液中,主、侧链均可三维自由旋转,且因链之间的空间位阻力而高度舒展。PCE 可通过其主碳链羧基 -COO^- 直接地静电吸附于正电表面,也能通过多价阳离子(如二价 Ca^{2+} 离子)桥接主链羧基 -COO^- 而吸附于负电表面^[4]。主碳链吸附后,PEG 侧链伸向溶液,形成边界吸附层。该边界层在一定程度上能够将摩擦表面之间的直接接触转化为 PCE 高分子薄膜之间的接触,从而降低摩擦系数、减小摩擦副表面的磨损,因此, PCE 常被用作水基边界润滑添加剂。

为高效发挥 PCE 吸附层的边界润滑效应,需要优化 PCE 的分子结构,因此,需要在原子/分子水平(即亚纳米尺度)解析 PCE 与摩擦副表面之间的相互作用、PCE 吸附层的结构特性以及 PCE 吸附层之间的相互作用。原子力显微镜/原子力探针(Atomic force microscope, AFM)^[5]和表面力仪(Surface forces apparatus, SFA)^[6]能够直接测量宏观表面之间的相互作用力,如空间位阻力、范德华力、双电层力、水合力、黏着/黏附力、经典边界摩擦力等,是研究边界吸附、黏着/黏附、流变等表、界面行为与微相互作用的有力工具。

在水溶液条件下,UCHIKAWA 等^[7]利用 AFM 首次证实硅片表面吸附的 PCE 边界薄膜之间存在空间位阻力。此后,AFM 和 SFA 被用以研究 PCE 边界吸附层之间的相互作用。在高纯电导水中,FERRARI 等^[8]使用 AFM 硅探头研究钙矾石和硅酸钙表面吸附的 PCE 薄膜,然而,测得的作用力较小,难以判断 PCE 是否吸附。在含 PCE 的单价电解质水溶液中,ZHANG 等^[9]使用 SFA 测得云母表面之间存在显著排斥力。特别地,在低浓度 PCE 条件下,云母表面之间存在黏着力,该黏着力被认为是两云母表面吸附的 PCE 分子之间氢键桥接所致。在“KCl + PCE”水溶液体系(pH 10)中,KAUPPI 等^[10]采用 AFM 研究氧化镁(MgO)表面之间的相互作用力。力—距离曲线的指数拟合分析表明:测得的表面间法向作用力包括远程的静电排斥力和短程的空

间位阻力。在多种水溶液背景条件下(高纯电导水, K_2SO_4 水溶液和 KOH 水溶液),FERRARI 等^[11]利用 AFM 氮化硅探头分别研究 PCE 在方解石、石英、云母和 MgO 表面的吸附行为。力—距离测量表明: PCE 的加入消除了 AFM 探头与表面之间的跳跃吸引,并且诱导了排斥力。结合 zeta 电势和吸附曲线,发现 PCE 在上述纯水和两种单价电解质水溶液中能吸附于正电表面(氮化硅 AFM 探头和 MgO),而不吸附于负电表面(方解石、石英和云母)。在 5 mM $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液中,FLATT 等^[12]利用 AFM 研究 PCE 在水化硅酸钙表面的吸附特性,但是测得的表面间作用力难以证实 PCE 是否吸附。在二价电解质水溶液背景条件下,现有文献几乎没有再进一步报道 PCE 的边界吸附行为,因此, PCE 的二价阳离子桥接吸附机理缺乏直接的实验证据支撑。

本文利用表面力仪直接研究了离子价位(K^+ vs. Ca^{2+})和 Ca^{2+} 离子浓度对 PCE 在负电云母表面吸附行为的影响,揭示了基于二价阳离子桥接机理的 PCE 边界吸附特性,发现盐溶液条件显著影响 PCE 的吸附性、吸附强度、吸附层结构及吸附层之间的相互作用,研究结果可为 PCE 分子结构设计以及相应固体表面摩擦学设计(即基于订制的摩擦学表面 PCE 边界吸附薄膜设计)提供可靠依据。

1 试验材料及方法

1.1 材料

试验所用 PCE(图 1)为 GCP 应用科技公司(GCP Applied Technologies)的商业化产品,与水混合,占混合水溶液(pH 6~7)质量比为 55%。该 PCE 总分子量约 13 400 g/mol(多分散指数约 2.7),单根 PEG 侧链分子量约 2 000 g/mol(45 个醚氧单元 $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{O-}$ 的分子量为 2000 g/mol),主碳链羧基/侧链($\text{-COO}^-/\text{PEG}$)数量比约 5:1。

图 1 聚醚接枝聚羧酸盐(PCE)分子结构

试验所用四水硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99.995%)和硫酸钾(K_2SO_4 , 99.99%)分别购自 Alfa Aesar 和 Sigma-Aldrich。

1.2 盐溶液配制

在室温条件, 用高纯电导水($\geq 17.8 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)分别配制三种纯电解质水溶液: $0.1 \text{ mol/L K}_2\text{SO}_4$ 、 $0.1 \text{ mol/L Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $5 \text{ mmol/L Ca}(\text{NO}_3)_2$ 。按纯电解质溶液质量分数的 1% 加入 PCE, 分别配制三种 PCE 电解质水溶液: $0.1 \text{ mol/L K}_2\text{SO}_4 + 1\% \text{ PCE}$ 、 $0.1 \text{ mol/L Ca}(\text{NO}_3)_2 + 1\% \text{ PCE}$ 和 $5 \text{ mM Ca}(\text{NO}_3)_2 + 1\% \text{ PCE}$ 。

1.3 力—距离测量

在 PCE 电解质水溶液中, 利用表面力仪直接测量原子/分子级光滑的两云母表面之间的法向作用力, 以确定该 PCE 的边界吸附性、吸附层结构特性及吸附层之间的相互作用。表面力仪配置及力—距离测量详见文献[6]。在表面力仪中, 黏贴于柱面型二氧化硅硬表面的两等厚光学透明云母片($1 \sim 3 \mu\text{m}$ 厚, 背面沉积 $550 \text{ \AA}$ 银层)呈十字交叉, 如图 2 所示。当表面间距远小于表面曲率时, 十字交叉的接触模式等效于球—面接触。表面力仪基于多光束干涉原理测量表面间距。白光法向照向对向云母片, 在四个界面反射后发生相长干涉(图 2): 镜面的银/云母界面 1 和 4; 云母/介质界面 2 和 3。由离散波组成的透射光在光栅分光仪中形成等色序干涉条纹(Interference fringes of equal chromatic order, FECCO), 如图 2 所示。利用光栅分光仪测量 FECCO 干涉条纹的各阶波长, 即可通过式(1)计算两云母表面间距 D , 精度为 $1 \text{ \AA}$, 即亚纳米级精度(原子/分子水平)

$$\tan(2\pi\mu D / \lambda_{n\beta}^D) = \frac{2\bar{\mu} \sin[\pi(1 - \lambda_{n\beta}^0 / \lambda_{n\beta}^D) / (1 - \lambda_{n\beta}^0 / \lambda_{n-1\beta}^0)]}{(1 + \bar{\mu}^2) \cos[\pi(1 - \lambda_{n\beta}^0 / \lambda_{n\beta}^D) / (1 - \lambda_{n\beta}^0 / \lambda_{n-1\beta}^0)] + (\bar{\mu}^2 - 1)} \quad (1)$$

式中, $\bar{\mu}$ 为综合折射率, $\bar{\mu} = \mu_{\text{mica}} / \mu$ ($\mu_{\text{mica}} \approx 1.595$ 和 μ 分别为云母和介质的折射率); $\lambda_{n-1\beta}^0$ 为两云母表面紧密接触时($n-1$)阶 β 条纹(偶数阶条纹)的波长(图 2)。 $\lambda_{n\beta}^0$, $\lambda_{n-1\beta}^0$ 和 $\lambda_{n\beta}^D$ 由光栅分光仪测量, 单位为纳米。在室温条件下, 纯水的折射率为 1.33, 加入少量(聚)电解质后几乎不变。通过测量高灵敏悬臂弹簧(图 2)的挠度进而由胡克定律计算表面法向力 F (精度为纳牛级, 约 10 nN)。当 $\partial F(D) / \partial D > k$ (悬臂弹簧劲度系数)时, 存在机械的不稳定性, 会分别在靠近或分离两表面时导致下表面跳向或者弹离上表面。为定量比较不同力—距离测量的结果, 基于 Derjaguin 近似准则, 利用表面接触区的几何平均半径 R 标准化所测得的力 $F(D)$

$$\frac{F(D)}{R} = 2\pi E(D) \quad (2)$$

式中, $E(D)$ 为两平面间单位面积的相互作用反应能。Derjaguin 近似准则有效的条件为: 表面间距远小于接触区半径($D \ll R$)。在本文中, 基于 FECCO 干涉条纹测得的云母表面间接接触区几何平均半径 R 约 1.5 cm 。

力—距离测量在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下进行。表面间距的“零”点定义为: 在干空气中, 两云母表面紧密接触时的间距。在测量中, 通过靠近和分离两表面获得力—距离曲线。用注射针管向两云母表面间注入 $1 \sim 2$ 滴所需电解质水溶液。首先在纯电解质溶液中进行力—距离测量(控制性实验), 然后切换到相应的 PCE 电解质水溶液。

图2 表面力仪及多光束干涉原理示意图

2 试验结果

2.1 $0.1 \text{ mol/L K}_2\text{SO}_4$ 中 PCE 在云母表面的吸附行为

图 3 所示为 1% PCE 的加入对 $0.1 \text{ mol/L K}_2\text{SO}_4$ 溶液中云母表面间法向作用力的影响。在纯电解质溶液中, 在相距约 $40 \text{ \AA}$ 时, 两云母表面因范德华吸引而跳跃接触^[13], 如图 3a 所示。随后, 力—距离曲线近乎竖直, 即表面间距不再随加载而变化(约 $8 \text{ \AA}$)。浸泡于水溶液中, 云母表面因释放 K^+ 离子而带负电^[13]。在 $0.1 \text{ mol/L K}_2\text{SO}_4$ 溶液中, 正是由于带负电的云母表面和 K^+ 离子之间的静电吸引, 两云母表面之间隔着一层埃米级厚度(约 $8 \text{ \AA}$)的 K^+ 离子水合层。即使高度挤压两云母表面, 该水合薄膜也没有被挤出两表面。由于溶液离子强度高(0.1 mol/L), 所以静电效应被高度屏蔽, 因而在两表面跳跃接触

前没有探测到静电排斥力。在该溶液条件下, 云母表面双电层的理论德拜长度(Theoretic Debye length) κ^{-1} 由式(3)^[13]计算可得约 5.6 Å。

图3 1% PCE 的加入对 0.1 mol/L K_2SO_4 溶液中云母表面间法向作用力的影响

$$\kappa^{-1}=0.176[K_2SO_4]^{-0.5} \quad (3)$$

式中, $[K_2SO_4]$ 为 K_2SO_4 水溶液的浓度, 单位 mol/L。在分离过程中, 两云母表面跳跃弹开至约 590 Å, 如图 3a 和图 3b 所示。因为两云母表面之间的范德华吸引以及 K^+ 离子的静电桥接作用, 测得表面间存在黏着力, 约 3 mN/m (记为 $F_{ad}/R \approx -3$ mN/m)。

加入 PCE(1%)后, 靠近两云母表面至约 100 Å 时, 出现排斥力, 如图 3a 所示, 虚线箭头指示靠近或者分离两表面, 而实线箭头指示表面跳跃接触或者弹开, 下文同。同一种颜色表示 1 次“靠近—分离”测量的力—距离曲线。力—距离曲线的指数拟合(图 3c)表明: 该排斥力随表面间距减小而呈指数式增加, 其特征衰减长度约 16 Å (大于 5.6 Å)。相比纯电解质水溶液条件下所得的力—距离曲线可知: 在 0.1 mol/L K_2SO_4 溶液条件下, 试验所用 PCE 吸附到了云母表面。因此, 该排斥力为两 PCE 高分子边界吸附层之间的空间位阻力(Steric force)。空间位阻效应开始于 100 Å 表明两 PCE 吸附薄膜在该表面间距开始接触。假定两吸附层对称, 则该 PCE 边界吸附薄膜的未压缩厚度 L_{UC} 为 50 Å。

继续挤压两 PCE 边界薄膜, 两云母表面在相距约 30 Å 处跳跃接触, 如图 3a 所示。此后, 该力—距离曲线与纯 0.1 mol/L K_2SO_4 溶液中的力—距离曲线几乎重合。在分离过程中, 两云母表面跳跃弹开至更大的表面间距(约 1420 Å, 黏着力 $F_{ad}/R \approx -8$ mN/m, 图 3a)。这些力—距离测量表明: 在一定的法向挤压作用下, 吸附的 PCE 薄膜会突然从两云母表面间完全挤出(即解吸附, 临界载荷 $F_{sq}/R \approx 12$ mN/m)。当载荷低于 12 mN/m 时, PCE 吸附层没有被挤出。此时, 分离两表面过程中的作用力明显小于靠近过程中的作用力, 即探测到显著的滞后(Hysteresis, 图 3a 和图 3c)。滞后是因 PCE 高分子吸附层在压缩后发生结构重排及舒展缓慢所致。

2.2 0.1 mol/L $Ca(NO_3)_2$ 中 PCE 在云母表面的吸附行为

在纯 0.1 mol/L $Ca(NO_3)_2$ 溶液中, 在相距约 27 Å 处, 两云母表面同样跳跃接触, 但是, 探测到显著的排斥力, 如图 4 所示。在该高钙水溶液中, 云母表面双电层的理论德拜长度同样仅为 5.6 Å (式(3))。因此, 这个排斥力不是来自于两云母表面 Ca^{2+} 离子双电层之间的静电作用。在电解质水溶液中, 阳离子静电吸附于负电的云母表面, 形成阳离子水合层^[14]。相比单价 K^+ 离子, 二价 Ca^{2+} 离子能水合作用更多的水分子。因此, 当法向挤压两 Ca^{2+} 离子水合层时, 探测到显著的水合排斥力(Hydration force)。

在分离过程中,两表面跳跃弹开至更大的间距(约 9250 Å),探测到更强的黏着力($F_{ad}/R \approx -43$ mN/m)。二价 Ca^{2+} 离子具有比单价 K^{+} 离子更强的静电桥接能力;配对云母光轴的相对位置也会影响黏着力^[15]。

加入 1% PCE 仅略微改变了两云母表面之间的短程排斥力,如图 4 所示。特别地,两表面同样在相近的间距处(约 30 Å)跳跃接触。此后,力—距离曲线几乎与纯 0.1 mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液条件下的力—距离曲线重合。通过与控制性实验所得力—距离曲线相比可知:PCE 的加入并没有诱导空间位阻力。显然,在 0.1 mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 背景溶液条件下,试验所用 PCE 没有吸附到云母表面。

图 4 1% PCE 的加入对 0.1 mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中云母表面间法向作用力的影响

2.3 5 mmol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 中 PCE 在云母表面的吸附行为

降低 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的浓度至 5 mmol/L 并没有显著改变两云母表面间的水合作用,如图 5a 所示。加入 PCE(1%)后,探测到一个开始于 80 Å 且弱于该水合力的排斥力。缓慢靠近两表面至 22 Å,该排斥力逐渐增加到 4 mN/m;此后,该排斥力随表面间距减小而急剧增大。在分离过程中,两表面跳跃弹开至约 67 Å(黏着力 $F_{ad}/R < |1$ mN/m|)。力—距离曲线的指数拟合(图 5b)表明:该排斥力具有两个特征衰减长度: $\lambda_1 = 16.7$ Å(远程段 80~22 Å); $\lambda_2 = 6.7$ Å(近程段 22~13 Å)。在 5 mmol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液条件下,云母表面双电层的理论德拜长度为 25 Å(式(3)),显著大于此处 16.7 Å,因此,远程段 80~22 Å 的排斥不是来自于静电效应,而是 PCE 吸附层之间的空间位阻力。这些力—距离曲线表明:在低钙的水溶液条件下(5 mmol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$),试验所用 PCE 吸附到

了云母表面。同样,假定两吸附层对称,此时未压缩的 PCE 边界吸附薄膜厚度 L_{UC} 为 40 Å。

图 5 1% PCE 的加入对 5 mmol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中云母表面间法向作用力的影响

3 分析讨论

3.1 盐溶液条件对 PCE 吸附行为的影响

为清楚地显示盐溶液条件(离子价位和离子浓度)对 PCE 边界吸附行为的影响,将上述三种 PCE 电解质水溶液条件下的力—距离曲线综合于图 6。在单价的 0.1 mol/L K_2SO_4 背景溶液条件下,PCE 边界吸附层的临界解吸附压力($F_{sq}/R \approx 12$ mN/m,图 3a 和图 6)相当于三四个大气压,表明 PCE 在云母表面的吸附强度低(即微弱吸附)。解吸附后,由于范德华吸引作用,两表面随即跳跃接触。连续的多次靠近—分离所测得到的力—距离曲线重合(图 6),表

明: 在分离两表面几百埃米后, 试验所用 PCE 能够实现与其解吸附前完全一样的再吸附。PCE 的这种快速再吸附能力可有效弥补其易解吸附导致的短暂润滑失效。在二价的 0.1 mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 背景溶液条件下, PCE 没有吸附于云母表面(图 4 和图 6), 即基于二价阳离子桥接机理的吸附没有发生, 表明: 离子价位能修改 PCE 的吸附性(相同离子强度: 0.1 mol/L)。

图6 盐溶液条件对PCE电解质水溶液中云母表面间法向作用力的影响

背景溶液 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的浓度从 0.1 mol/L 降低至 5 mmol/L 后, PCE 吸附于云母表面(图 5 和图 6), 表明: 二价阳离子浓度能修改 PCE 的吸附性。特别地, 高度挤压两云母表面没有导致 PCE 边界吸附层解吸附(图 5 和图 6), 表明 PCE 吸附牢固, 这与其在 0.1 mol/L K_2SO_4 背景溶液条件下的微弱吸附形成鲜明对比(图 3a 和图 6)。理论地, K^+ 离子浓度是 Ca^{2+} 离子浓度的 40 倍(0.2 mol/L vs. 0.005 mol/L), 表明: 离子浓度/离子数量对 PCE 吸附强度的影响小, 而离子价位显著影响 PCE 在云母表面的吸附强度。

图 6 清楚地展示了 0.1 mol/L K_2SO_4 和 5 mmol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 两种背景溶液条件下吸附层厚度(50 Å vs. 40 Å)、吸附层之间空间位阻效应(特征衰减长度)和吸附层之间黏着强度 ($|3 \text{ mN/m}|$ vs. $<|1 \text{ mN/m}|$) 的显著不同, 表明: 盐溶液条件显著影响 PCE 边界吸附层的结构特性及吸附层之间的相互作用。

3.2 盐溶液中 PCE 与带电表面之间的相互作用

因金属离子 C^{e+} 与醚氧单元 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 中氧原子孤立电子对之间的吸引作用(图 7)^[16], 聚氧乙烯(PEG)能与金属离子形成螯合物。金属离子的螯合黏附导致原本电中性的 PEG 在电解质水溶液中带正

电^[17]。同时, 金属离子 C^{e+} 也通过离子螯合作用($\text{C}^{e+}/-\text{COO}^-$, 图 7)而黏附于 PCE 的主碳链羧基 $-\text{COO}^-$ ^[18], 部分地中和其负电荷。PEG 侧链占 PCE 分子量约 80%, 且可三维自由旋转, 并因空间位阻效应而高度舒展。因此, 在 0.1 mol/L K_2SO_4 、0.1 mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 5 mmol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 三种背景溶液中, PCE 分子总体带正电, 如图 7 所示。

图7 电解质水溶液中金属离子与聚醚接枝聚羧酸盐(PCE)分子之间的相互作用

理论上, 带正电的 PCE 分子能静电吸附于带负电的云母表面。然而, 直接的力—距离测量清楚地表明(图 6): 在相同离子强度条件下, 试验所用 PCE 从 0.1 mol/L K_2SO_4 溶液中吸附于云母表面, 却没有从 0.1 mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中吸附。二价的 Ca^{2+} 离子螯合 PCE 主链羧基 $-\text{COO}^-$ 及 PEG 侧链醚氧单元 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 的能力强于单价的 K^+ 离子^[19]。因此, 在 0.1 mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中, 潜在的跨分子的离子螯合作用($\text{Ca}^{2+}/-\text{COO}^-$ 和 $\text{Ca}^{2+}/-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$)可能导致 PCE 分子团聚^[20], 有效减小可吸附于云母表面的自由 PCE 分子数量。为此, 利用动态光散射技术测量试验所用 PCE 分别在纯水($\geq 17.8 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)、0.1 mol/L K_2SO_4 溶液和 0.1 mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中的水动力学直径(Hydrodynamic diameter), 测量值分别为 9.3 nm、7.3 nm 和 6.9 nm(误差 1~1.5 nm)。由于高离子强度条件下(0.1 mol/L)的强静电屏蔽作用, PCE 在高浓度电解质水溶液中的水动力学直径会小于其在纯水中的水动力学直径。测得的水动力学直径清楚地表明: 试验所用 PCE 分子在纯水和两种高盐溶液(0.1 mol/L K_2SO_4 和 0.1 mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) 中均保持高度分散。

正如上述分析所示, 在高钙的 0.1 mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中, Ca^{2+} 离子螯合黏附于 PCE 主碳链($\text{Ca}^{2+}/-\text{COO}^-$)及 PEG 侧链($\text{Ca}^{2+}/-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 导致单个 PCE 分子总体带正电^[17], 如图 7 所示。正因为跨分子的静电排斥作用, PCE 分子保持分散状态(未聚集)。同时, 由于静电吸引作用, 大量 Ca^{2+} 离子吸附于原本带负电的云母表面, 导致其电性翻转为正^[21]。在钙的水溶液中, Ca^{2+} 离子浓度超过 20~30 mmol/L 会导致云母表面电性翻转^[21]。如此一来,

因电性翻转,同时带正电的 PCE 与云母表面之间为静电排斥,因而 PCE 在 0.1 mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中不吸附于云母表面。而在 0.1 mol/L K_2SO_4 溶液和 5 mmol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,阳离子在云母表面的静电吸附不足以翻转云母表面的电性^[21],因此,总体带正电的 PCE 分子能够吸附于仍然带负电的云母表面。

3.3 吸附机理与吸附形态

吸附层结构特性及吸附层之间相互作用的显著不同(图 6),表明:在 0.1 mol/L K_2SO_4 和 5 mmol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 两种背景溶液条件下,PCE 在云母表面的吸附机理及吸附形态不同。通过式(4)^[13]可计算单根 PEG 侧链的弗洛里半径(Flory radius) R_F 为 35 Å

$$R_F = a(M_W / M_{W-\text{monomer}})^{0.6} \quad (4)$$

式中, a 为醚氧单元 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 的长度(3.5 Å), M_W 和 $M_{W-\text{monomer}}$ 分别为单根 PEG 侧链和醚氧单元 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 的分子量(2 000 g/mol 和 44 g/mol)。通过比较吸附层厚度与单根 PEG 侧链的弗洛里半径($R_F=35$ Å)可知:试验所用 PCE 在 0.1 mol/L K_2SO_4 溶液($L_{UC}=50$ Å)和 5 mmol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液($L_{UC}=40$ Å)中均为单分子吸附,即单层吸附。

二价的 Ca^{2+} 离子静电吸引云母表面和螯合 PCE 分子的能力均强于单价的 K^+ 离子。因此,吸附层厚度(40 Å)及吸附强度(牢固吸附)强烈暗示 PCE 在 5 mmol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 背景溶液条件下的吸附机理是 Ca^{2+} 离子桥接:通过 $\text{Ca}^{2+}/-\text{COO}^-$ 作用,主碳链相对平行地吸附于云母表面的水合 Ca^{2+} 离子层,而 PEG 侧链伸向溶液,正如文献^[4]所述的吸附形态,如图 8 所示。因此,80~22 Å 段的远程排斥力(图 5b)为两 PCE 吸附层 PEG 侧链之间的空间位阻力。靠近两表面至 22 Å 时,PEG 侧链已经高度压缩,整个 PCE 吸附层的可压缩性已经相当小,因而继续挤压两表面导致了空间位阻力的急剧增大,表现为力—距离曲线近乎竖直。分离两表面过程中测得的微小黏着力($F_{ad}/R < |1 \text{ mN/m}|$,图 6)表明:二价的 Ca^{2+} 离子能微弱地桥接两 PCE 边界吸附层,而单价的 K^+ 离子不能。

PEG 能够通过水合 K^+ 离子而吸附于云母表面^[16],因此,在 0.1 mol/L K_2SO_4 溶液中,PCE 可通过侧链 PEG 而吸附于云母表面的水合 K^+ 离子层。考虑到更厚的吸附层(50 Å vs. 40 Å),此时 PCE 的吸附形态可能为:部分 PEG 侧链吸附于云母表面,而另一部分伸向溶液,如图 8 所示。临界解吸附压力($F_{sq}/R \approx 12 \text{ mN/m}$,相当于三四个大气压,图 3a 和图 6)较低,表明云母表面水合 K^+ 离子与 PEG 侧链

之间的离子螯合作用总强度较低。在 0.1 mol/L KNO_3 溶液中,分子量为 170 000 g/mol 的 PEG 牢固地吸附于云母表面(高度挤压未导致解吸附)^[22]。总的螯合作用($\text{K}^+/-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$)吸附强度决定于醚氧单元 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 的数量。试验所用 PCE 的 PEG 侧链数量较少(约 5~6 根),且单根侧链主要由 45 个醚氧单元 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 组成,因此,总的吸附强度较低。同时,主碳链羧基 $-\text{COO}^-$ 与云母表面之间的静电排斥会部分地抵消螯合作用吸引力。因此,在本文试验条件下(0.1 mol/L K_2SO_4 作背景溶液),PCE 的吸附强度较低,使得其边界吸附层在相当于三四个大气压的载荷条件下即可从云母表面解吸附。

图 8 盐溶液条件对聚醚接枝聚羧酸盐(PCE)分子与负电云母表面之间相互作用的影响示意图

3.4 二价阳离子桥接吸附的条件

上述分析表明:盐溶液条件影响 PCE 分子和带电表面的带电特性。因二价阳离子的螯合黏附(如 $\text{Ca}^{2+}/-\text{COO}^-$ 和 $\text{Ca}^{2+}/-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$)而总体带正电的 PCE 分子不吸附于正电表面(包括原本带正电的表面和因大量二价阳离子静电吸附而电性翻转的原负电表面,图 8),而在溶液中保持分散的自由状态。因此,本文的研究表明:二价阳离子桥接吸附机理只能在有限的离子浓度范围内发生。

由于摩擦副的相对运动,电解质溶液中局部盐条件动态变化,因此,工作于电解质溶液中带电摩擦表面在某时刻或某时段可能没有边界润滑吸附薄膜保护层,或者保护层较脆弱(如易解吸附、承载能力低)。吸附的 PCE 分子通过其 PEG 侧链的空间位阻效应提供边界润滑作用,而自由 PCE 分子可能有助于增加润滑介质的局部黏度,进而促进局部动压润滑薄膜的形成。

4 结论

(1) 在 0.1 mol/L K_2SO_4 溶液中, PCE 微弱地吸附于云母表面(边界吸附层厚度约 50 Å)。在相当于三四个大气压的载荷条件下($F_{sq}/R \approx 12$ mN/m), PCE 吸附薄膜从两云母表面间完全挤出。解吸附之后, PCE 能立即实现相同的再吸附。在低载荷条件下($F/R < 12$ mN/m), 吸附层没有解吸附; 不过, 因为压缩, 在分离两表面过程中, 吸附层展现滞后特性。

(2) 在相同离子强度的 0.1 mol/L $Ca(NO_3)_2$ 溶液中, PCE 却不吸附于云母表面。然而, 在低浓度的 5 mmol/L $Ca(NO_3)_2$ 溶液中, PCE 在云母表面建立约 40 Å 厚度的牢固边界吸附层。在分离两表面过程中, 探测到 PCE 边界吸附层之间微弱黏着($F_{ad}/R < 1$ mN/m)。二价的 Ca^{2+} 离子能桥接 PCE 高分子边界吸附薄膜, 而单价的 K^+ 离子不能。

(3) 盐溶液条件(离子价位和离子浓度)不仅能修改 PCE 在带电表面的吸附性, 也影响其吸附强度、吸附层结构特性(如厚度)及吸附层之间的相互作用(如黏着/桥接)。基于二价阳离子桥接机理的吸附只能在有限的离子浓度范围内发生。

参 考 文 献

- [1] 潘伶, 鲁石平, 陈有宏, 等. 分子动力学模拟环烷烃含碳量对边界润滑的影响[J]. 机械工程学报, 2020, 56(1): 110-118.
PAN Ling, LU Shiping, CHEN Youhong, et al. Molecular dynamics simulation on boundary lubrication: the effect of cycloalkane carbon content[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2020, 56(1): 110-118.
- [2] SHA Shengnan, WANG Min, SHI Caijun, et al. Influence of the structures of polycarboxylate superplasticizer on its performance in cement-based materials-A review[J]. Construction and Building Materials, 2020, 233: 117257.
- [3] 沙胜男, 史才军, 向顺成, 等. 聚羧酸减水剂的合成技术研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(3): 558-568.
SHA Shengnan, SHI Caijun, XIANG Shuncheng, et al. The state-of-the-art synthesis techniques of polycarboxylate superplasticizer[J]. Materials Reports, 2019, 33(3): 558-568.
- [4] SAKAI E, YAMADA K, OHTA A. Molecular structure and dispersion-adsorption mechanisms of comb-type superplasticizers used in Japan[J]. Journal of Advanced Concrete Technology, 2003, 1(1): 16-25.
- [5] DUCKER W A, SENDEN T J, PASHLEY R M. Direct measurement of colloidal forces using an atomic force microscope[J]. Nature, 1991, 353(6341): 239-241.
- [6] ISRAELACHVILI J, MIN Y, AKBULUT M, et al. Recent advances in the surface forces apparatus (SFA) technique[J]. Reports on Progress in Physics, 2010, 73(3): 036601.
- [7] UCHIKAWA H, HANEHARA S, SAWAKI D. The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture[J]. Cement and Concrete Research, 1997, 27(1): 37-50.
- [8] FERRARI L, BERNARD L, DESCHNER F, et al. Characterization of polycarboxylate-ether based superplasticizer on cement clinker surfaces[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95(7): 2189-2195.
- [9] ZHANG Ling, LU Qingye, XU Zhenghe, et al. Effect of polycarboxylate ether comb-type polymer on viscosity and interfacial properties of kaolinite clay suspensions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 378(1): 222-231.
- [10] KAUPPI A, ANDERSSON K M, BERGSTR M L. Probing the effect of superplasticizer adsorption on the surface forces using the colloidal probe AFM technique[J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(1): 133-140.
- [11] FERRARI L, KAUFMANN J, WINNEFELD F, et al. Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, zeta potential, and adsorption measurements[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 347(1): 15-24.
- [12] FLATT R J, SCHÖBER I, RAPHAEL E, et al. Conformation of adsorbed comb copolymer dispersants[J]. Langmuir, 2008, 25(2): 845-855.
- [13] ISRAELACHVILI J N. Intermolecular and surface forces[M]. London: Academic Press, 2011.
- [14] KJELLANDER R, MARČELJA S, PASHLEY R, et al. A theoretical and experimental study of forces between charged mica surfaces in aqueous $CaCl_2$ solutions[J]. The Journal of Chemical Physics, 1990, 92(7): 4399-4407.
- [15] MCGUIGGAN P M, ISRAELACHVILI J N. Measurements of the effect of angular lattice mismatch on the adhesion energy between two mica surfaces in water[J]. MRS Online Proceedings Library Archive, 1988, 138: 41-46.
- [16] CHAI L, KLEIN J. Role of ion ligands in the attachment of poly(ethylene oxide) to a charged surface[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(4): 1104-1105.
- [17] ZHIVKOVA I, ZHIVKOV A, STOYCHEV D. Electrostatic behaviour of polyethylene oxide[J]. European Polymer Journal, 1998, 34: 531-538.
- [18] HODGSON D J, ASPLUND R O. Calcium binding to

- carboxylate residues: Synthesis and structure of a new form of calcium malonate[J]. *Inorganic Chemistry*, 1990, 29(18): 3612-3615.
- [19] HORIKOSHI K, HATA K, KAWABATA N, et al. Vibrational spectra and conformation of polyethylene glycol complexed with calcium and magnesium chlorides[J]. *Journal of Molecular Structure*, 1990, 239: 33-42.
- [20] VERM HLEN K, LEWANDOWSKI H, NARRES H-D, et al. Adsorption of polyelectrolytes onto oxides—the influence of ionic strength, molar mass and Ca^{2+} ions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000, 163(1): 45-53.
- [21] PARSONS D F, NINHAM B W. Charge reversal of surfaces in divalent electrolytes: The role of ionic dispersion interactions[J]. *Langmuir*, 2010, 26(9): 6430-6436.
- [22] CHAI L, GOLDBERG R, KAMPF N, et al. Selective adsorption of poly(ethylene oxide) onto a charged surface mediated by alkali metal ions[J]. *Langmuir*, 2008, 24(4): 1570-1576.
-
- 作者简介:** 吴波, 男, 1987 年出生, 博士, 助理研究员。主要研究方向为摩擦学和表面工程, 包括表/界面力(如空间位阻力、双电层力、水合力)、高分子吸附、黏着/黏附、边界润滑、固体润滑、功能涂层/薄膜等。
E-mail: obouwu@hotmail.com
- 古乐, 男, 1975 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为摩擦学、表面工程和轴承技术。
E-mail: gule@hit.edu.cn
- 曹华军, 男, 1978 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为绿色制造系统工程、高效绿色制造工艺及装备和切削摩擦学。
E-mail: hjcao@cqu.edu.cn
- 渠达(通信作者), 男, 1987 年出生, 博士, 助理研究员。主要研究方向为难加工材料的精密/超精密加工与高速干切。
E-mail: bennyqu007@yahoo.com