

活性端基聚苯乙烯表面修饰膜的制备与摩擦学性能*

周 峰 李 斌 陈 森 刘维民**

(中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室 兰州 730000)

摘 要 以硫丙基三甲氧基硅烷为链转移剂,利用自由基聚合反应合成了三甲氧基硅烷封端的聚苯乙烯,研究了其在单晶硅基底上的自组装行为,并用红外、X射线光电子能谱、原子力显微等对膜进行了表征.研究发现,聚合物的浓度大于1 mg/mL时才能形成较完整的聚合物膜,均方根粗糙度低于1 nm,自组装过程在90 ℃时1 h内即可完成.与空白基底相比,自组装聚苯乙烯膜具有良好的减摩抗磨性能,稳定摩擦系数为0.12.

关键词 自组装聚合物膜,聚苯乙烯,链转移反应,摩擦学

分子自组装利用自组装分子与基底间形成化学键来构造有序、紧密堆积的界面层,是目前人们所广泛关注的的一个多学科交叉领域,由其设计、制备的功能性表面已经引起了人们的极大兴趣^[1].但多数集中于短链分子的自组装,聚合物自组装的研究较少.目前,制备自组装聚合物膜主要通过离子对沉积^[2],但该方法局限于离子化聚合物的组装,应用受到一定的限制.利用短链分子自组装原理,在聚合物中引入反应性官能团,与底材表面形成共价键是提高聚合物膜机械强度的有效手段^[3],活性官能团的存在并不影响聚合物的本体性质,利用此方法可以拓展聚合物自组装的范围.反应性官能团在聚合物链中无规分布,形成聚合物链“横向”排列的聚合物膜^[4-7].具有端基反应性官能团聚合物的自组装则形成聚合物链“纵向”排列的聚合物膜(也称为聚合物刷)^[8-10].端基官能团化聚合物一般通过阴离子聚合的封端反应得到,因此不适合含有活性官能团如羟基、羧基、氨基等单体的聚合,而自由基聚合可以克服这一缺点.本文应用传统的自由基链转移反应合成了具有自组装功能端基的聚苯乙烯,研究了其自组装行为及聚苯乙烯膜的摩擦学性能.

1 实验部分

1.1 试验材料

硫丙基三甲氧基硅烷(MPS, Aldrich)直接使用;苯乙烯经10% NaOH溶液洗涤, MgSO₄干燥, CuCl存在下减压蒸馏;偶氮二异丁腈(AIBN)用甲

醇重结晶3次,自然晾干;甲苯经钠丝回流,减压蒸馏;单晶硅片(111),单面抛光;其它试剂均为常用.

1.2 自组装聚合物的合成

5.2 g 苯乙烯、50 mL 无水甲苯、0.082 g AIBN和0.49 g MPS混合,除氧,氮气保护下60 ℃聚合24 h,产物经甲苯溶解-无水甲醇沉淀纯化3次,真空干燥,产率为91%.

1.3 自组装膜的制备

单晶硅片置入体积比为7:3的浓硫酸/30%过氧化氢混合液中,90 ℃保温1 h,将基片取出,用二次蒸馏水冲洗,高纯氮气吹干,立即浸入0.1~5 mg/mL一系列浓度的聚合物/无水甲苯溶液中,恒温成膜一定时间后用CH₂Cl₂超声洗涤3次,除去物理吸附的聚合物.

1.4 表征

分子量的测定采用HP 1100凝胶色谱仪, Ultra Styragel (7.8 × 300 mm)色谱柱,分子量计算采用聚苯乙烯标样.¹H-NMR测定采用Varian FT-80A核磁共振仪, CDCl₃为溶剂.傅里叶变换红外光谱(FTIR)测定在Bio-Rad FTS-165红外仪上进行,扫描次数为1000,仪器分辨率为4 cm⁻¹. X射线光电子能谱(XPS)测量采用PHI-5702多功能光电子能谱仪,以Mg K α 作为激发光源和284.6 eV处C_{1s}吸收峰作为内标,光电子逸出角为45°.聚合物膜形貌观察采用SPM-9500型原子力显微镜(AFM).静态水接触角测量采用CA-A型接触角测定仪,检测液为蒸馏水.膜厚度测量采用Gaertner

* 2001-10-15 收稿, 2001-12-20 修稿; 国家杰出青年基金(基金号 59825116)项目; ** 通讯联系人

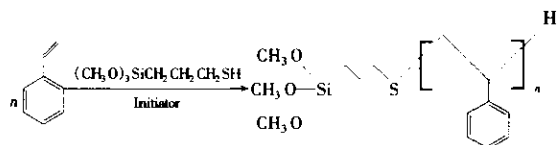
model L116C 椭圆偏光仪, He-Ne 激光光源 ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$), 掠射角为 70° , 为了计算膜厚度设定聚苯乙烯的折光率为 1.500.

1.5 摩擦学性能

采用日本协和株式会社制造的动摩擦系数精密测定装置, 负荷为 0.5 N, 滑动速度为 90 mm/min, 接触形式为球-块式点接触, 对偶为 $\phi 3 \text{ mm}$ GCrl5 钢球, 对磨形式为往复滑动, 行程为 6 mm, 试验环境为大气, 室温, 相对湿度 $50\% \pm 5\%$. 用扫描电镜观察磨斑形貌.

2 结果和讨论

2.1 自组装聚合物的合成及表征



Scheme 1 Preparation of end trimethoxysilane terminated polystyrene through chain transfer reaction

巯基化合物是自由基聚合中非常有效的链转移剂, 在分子量控制、端基官能团化聚合物及大分子单体的合成等方面得到了广泛的应用^[11]. 链转移过程包括两个连续的步骤^[12]: 巯基氢向增长自由基链的转移以及生成的 $\text{RS}\cdot$ 自由基重新引发聚合反应. 以巯丙基三甲氧基硅烷 (MPS) 为链转移剂, 链转移反应的结果是在聚苯乙烯一端引入三甲氧基硅烷 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-$, 反应如式 1 所示. 1101 cm^{-1} 出现 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动吸收峰. GPC 测定聚合物的数均分子量为 1300, 多分散性系数为 3.6. NMR 图上, $\delta = 3.04, 7.02/7.26$ 分别为甲氧基氢 ($-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$) 和苯环氢的信号, 由两种氢的比例可以计算出数均分子量为 1423, 与 GPC 得到的数均分子量接近, 说明端基官能团化的比例较高^[11].

2.2 聚合物的自组装行为

单晶硅基底经硫酸/双氧水处理后, 表面形成大量羟基, 并可能吸附有 2~5 分子层厚度的水膜^[13], 接触角接近零. 聚合物自组装时, 三甲氧基硅烷端基在基片表面吸附微量水作用下发生水解, 产生端羟基聚合物, 进而接近基底表面与表面羟基缩合或发生侧向缩合, 形成端接枝聚合物链. 式 2 示出了自组装成膜的简化过程. 自组装过程用 FTIR 得到证实, 图 1 为自组装聚苯乙烯膜和旋涂聚苯乙烯膜在 C—H 振动区的透过红外光谱,

可以看出, 两者具有非常好的对应关系: $2927 \text{ cm}^{-1}, 2852 \text{ cm}^{-1}$ 为聚苯乙烯主链 C—H 的对称伸缩振动和不对称伸缩振动吸收峰, $3001 \text{ cm}^{-1}, 3026 \text{ cm}^{-1}, 3058 \text{ cm}^{-1}, 3083 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为苯环 C—H 的伸缩振动吸收, 证明聚合物被成功地接枝到基底表面. 不加链转移剂得到的聚合物样品相同的条件下不能在基底表面成膜, 在该区域内无红外吸收.

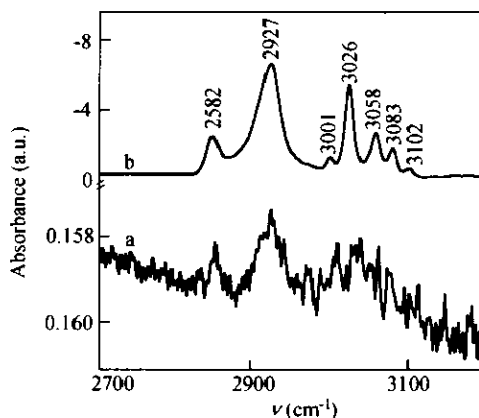
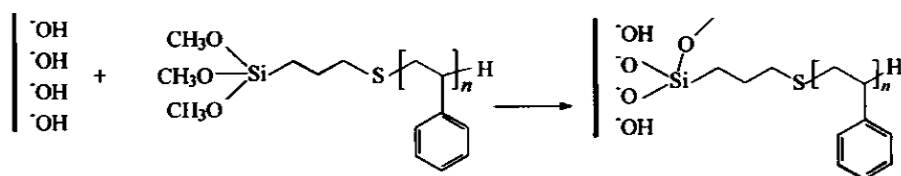


Fig. 1 FTIR spectra of (a) self-assembled PSi film and (b) spin-cast PSi film

图 2 为 $\text{C}_{1s}, \text{Si}_{2p}, \text{O}_{1s}, \text{S}_{2p}$ 的 XPS 图. 空白硅基底的碳吸收是由于不可避免的污染, 聚合物膜修饰后, C_{1s} 峰强度大幅度增加. Si_{2p} 在 98.6 eV 和 103.0 eV 的峰分别对应于单质硅及化学键合硅的信号, 对于空白基底, 单质硅的强度大于键合硅的强度, 说明表面氧化物层的厚度明显小于 XPS 的探测深度, 椭圆仪测定氧化物层的厚度为 1~2 nm, 聚合物自组装后, 由于自组装膜对基底信号的屏蔽, 硅的吸收信号强度减弱, 并且键合硅的吸收强度大于单质硅, O_{1s} 峰强度也有所减弱; 聚合物膜 C_{1s} 图中的插图为 291.4 eV 处 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁振激峰, 充分证明了表面自组装聚合物膜的存在. 自组装聚苯乙烯膜的形貌如图 3 所示, 可以看出, 膜较均匀, 截面高度起伏较小, 均方根粗糙度仅为 0.76 nm.

图 4 为膜厚度和水接触角随成膜时间的变化关系. 膜厚度和接触角初始时快速增加, 在 1 h 内即达到最终膜厚度和接触角的 90% 以上, 随后缓慢增大到最大值, 可能由于链的重新排列、低分子量聚合物在缺陷点向基底的扩散和组装, 符合硅烷偶联剂及端基官能团化聚合物的吸附动力学^[13], 但是由于分子量的限制, 聚合物的自组装

要比低分子量物质的组装缓慢,并且受溶剂的影响较大。



Scheme 2 Self-assembly of the trimethoxysilane terminated polystyrene

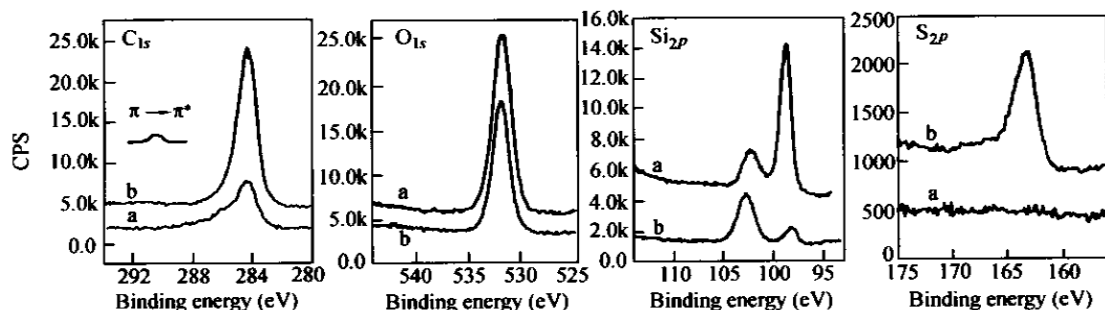


Fig. 2 XPS spectra of C_{1s} , O_{1s} , and Si_{2p} of (a) bare silicon wafer and (b) silicon wafer coated with PSt self assembled polymer film prepared from its 1 mg/mL solution, deposition time: 24 h

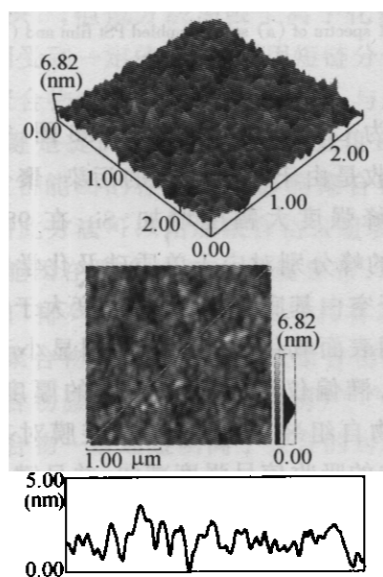


Fig. 3 AFM morphology of self-assembled PSt monolayer

Polymer concentration: 1 mg/mL deposition time: 24 h

成膜时聚合物的浓度对自组装行为有重要影响.表 1 列出了不同聚合物浓度下所得自组装膜的表面原子浓度百分比以及水接触角和椭圆仪测定的膜厚度.可以看出,0.1 mg/mL、0.5 mg/mL 两种浓度得到的自组装膜 4 种元素的原子浓度百分比比较小,说明聚合物链的接枝密度较低,成膜不完全,由接触角及膜厚度也具有相似的结果.当聚合

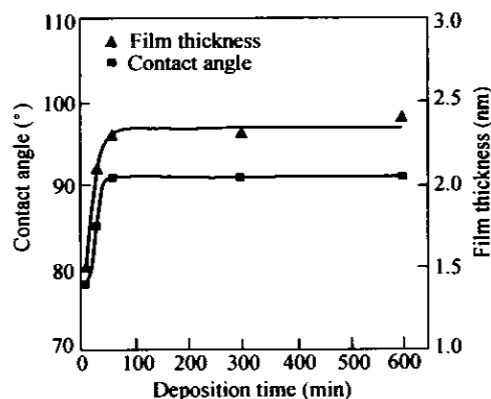


Fig. 4 Variation of contact angle and film thickness with the deposition time at a polymer concentration of 1 mg/mL.

物的浓度大于 1 mg/mL 时,4 种元素的原子浓度百分比、膜厚度及接触角趋于定值,接触角值与文献报道旋涂聚苯乙烯膜一致,说明成膜较完全,聚合物链的接枝密度较大,链更可能沿着垂直于基底的方向伸展^[14].

接触角随放置时间的变化关系如图 5 所示.空白基底表面能较高,易吸附环境中的有机污染物,接触角随放置时间逐渐增大,直至一平衡值;而聚合物膜修饰的基片接触角随放置时间基本不变,在沸水中浸泡 10 h 仍不润湿,说明聚合物膜非常稳定.

Table 1 Characterization of self-assembled polymer films obtained from different polymer concentrations

Sample	Conc (mg/mL)	Atomic concentration by XPS				Contact angle	Thickness (nm)
		C	Si	O	S		
PSt-5	5	68.32	11.73	19.38	1.67	91	2.3
PSt-1	1	67.06	12.29	18.96	1.68	90	2.3
PSt-0.5	0.5	52.31	25.47	21.26	0.96	83	1.7
PSt-0.1	0.1	43.26	31.21	24.96	0.57	75	1.4
Bare silicon wafer		30.02	45.68	24.3	0	<5	0

2.3 摩擦学性质

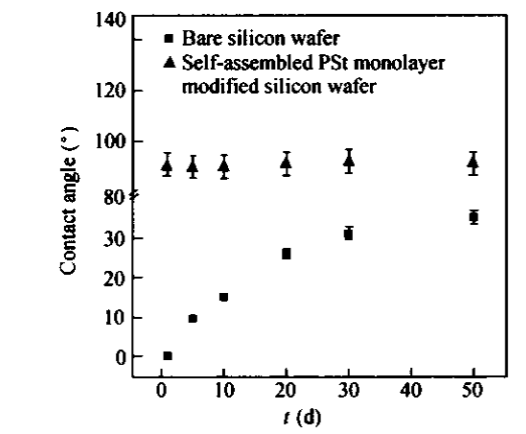


Fig.5 Evolution of contact angles with time

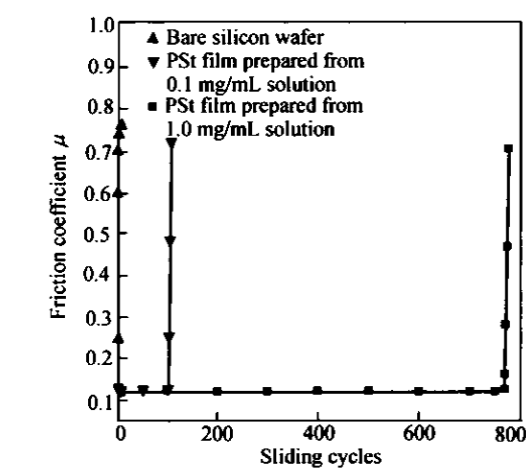


Fig.6 Friction coefficient as a functions of sliding cycles

性脆的特点限制了硅基材料作为微机电材料的应用,用自组装膜进行表面改性是改善其表面机械性能的重要手段.Klein 等研究了端基吸附聚苯乙烯膜的摩擦学性质,认为具有低摩擦系数的原因为聚合物链间的熵排斥^[15].Luzinov 等的研究也表明聚苯乙烯超薄膜具有一定的减摩抗磨性能^[13],摩擦系数介于 0.09~0.1 之间.我们比较了单晶基片经自组装聚合物膜修饰前后摩擦学性质的差异.图 6 为摩擦系数随摩擦次数的变化关系.

可以看出,钢对空白单晶硅基底的摩擦系数经 1~2 次摩擦后增大到 0.7 以上,而自组装聚苯乙烯膜修饰的单晶硅基底摩擦系数明显低于空白基片,发生磨损前稳定在 0.12.两种浓度下得到的聚苯乙烯膜的摩擦学性能显示了非常明显的差异,PSt-0.1 在 0.5 N 载荷时摩擦 100 次摩擦系数急剧增大,说明聚合物膜已经发生破裂;PSt-1 的摩擦次数超过 780 次,摩擦系数非常稳定,摩擦 780 次后,聚合物膜开始失效,发生磨损.利用 SEM 对其磨痕表面进行观察表明,空白硅片在 0.5 N 载荷下往复 100 次即发生严重的断裂及剥落图 7 (a),说明表面屈服层已发生严重磨损,磨斑较宽;相同条件下,PSt-0.1 往复摩擦 100 次后边缘部位发生轻微磨损图 7 (b),表面屈服层材料

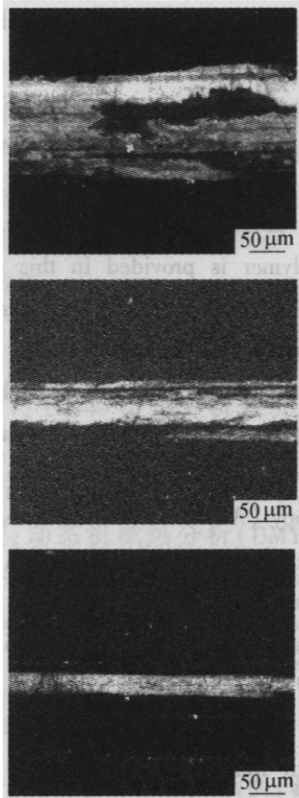


Fig.7 Morphology of wear track
Sliding cycles:100

开始遭到破坏,摩擦系数也开始急剧增大(图 6);而 PSt-1 磨斑较窄,往复摩擦 100 次,底材并未发生损伤图 7 (c),摩擦系数稳定(图 6)。因此,自组装聚合物膜对基底材料具有一定的防护作用,减摩抗磨性与成膜的质量有密切关系。

以常用的硅烷偶联剂疏丙基三甲氧基硅烷作为链转移剂,应用自由基链转移反应合成了三甲

氧基硅烷封端的聚苯乙烯.将该聚合物在羟基化硅片上进行自组装,得到了超薄聚苯乙烯自组装膜.聚合物浓度对形成聚合物膜有重要影响,浓度大于 1 mg/mL 时,可以形成完整的聚合物膜,均方根粗糙度小于 1 nm.自组装聚合物膜具有优良的减摩抗磨性能,可用于微系统的润滑与防护。

REFERENCES

- 1 Schreiber F. *Progress in Surface Science*, 2000, 65: 151 ~ 256
- 2 Decher G. *Science*, 1997, 277: 1232 ~ 1237
- 3 Gong L Z, Friend A D, Wool R P. *Macromolecules*, 1998, 31: 3706 ~ 3714
- 4 Sun F, Grainger D W, Castner D G, Leach-Scamparia D K. *Macromolecules*, 1994, 27: 3053 ~ 3062
- 5 Lenk J J, Hallmark V D, Rabolt J F, Haussling L, Ringsdorf H. *Macromolecules*, 1993, 26: 1230 ~ 1237
- 6 Tsao M W, Pfeifer K H, Rabolt J F. *Macromolecules*, 1997, 19: 5913 ~ 5919
- 7 Luzinov I, Julthongpipit D, Malz H, Malz H, Pionteck J, Tsukruk V V. *Macromolecules*, 2000, 33: 1043 ~ 1048
- 8 Zhao B, Brittain W J. *Progress in Polymer Science*, 2000, 25: 677 ~ 710
- 9 Jones R A L, Lehnert R J, Schonherr H, Vancso J. *Polymer*, 1999, 40: 525 ~ 530
- 10 Tran Y, Auroy P. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 3644 ~ 3654
- 11 Ysukahara Y, Nakanishi Y, Yamashita Y, Ohtani H, Nakashima Y, Luo Y F, Ando T, Tsuge S. *Macromolecules*, 1991, 24: 2493 ~ 2497
- 12 Foster D J, Heuts J P A, Devis T P. *Polymer*, 2000, 41: 1385 ~ 1390
- 13 Luzinov I, Julthongpipit D, Vinson A L, Cregger T, Foster M D, Tsukruk V V. *Langmuir*, 2000, 16: 504 ~ 516
- 14 Papra A, Gadegaard N, Larsen N B. *Langmuir*, 2001, 17: 1457 ~ 1460
- 15 Klein J, Kumacheva E, Mahalu D, Perahia D, Fetters L J. *Nature*, 1994, 370: 634 ~ 636

PREPARATION AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF SELF-ASSEMBLED POLYSTYRENE FILM

ZHOU Feng, LI Bin, CHEN Miao, LIU Weimin

(*State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Lanzhou 730000*)

Abstract A method for chemically attaching ultra-thin polymer films through the self-assembly of end silane terminated polymer is provided in this article. End trimethoxysilane functionalized polystyrene (PSt) was first prepared through radical chain transfer reaction and characterized by FTIR, ^1H -NMR and gel permeation chromatography (GPC). The coincidence of the calculated molecular weight of the prepared end silane terminated PSt from both GPC and NMR proved high end functionalized ratio. The self-assembly behavior on silicon wafers of the obtained polymer was studied by measuring the contact angle, film thickness. The chemical characteristics and the nano scale morphology of the film were investigated with FTIR, X-ray photoelectro spectroscopy (XPS), atomic force microscopy (AFM). It was found that homogeneous and complete polymer film could be formed only when the polymer concentration exceeded 1 mg/mL. The root mean roughness of the complete polymer was below 1 nm. The tribological properties of the prepared PSt film were investigated using a static-dynamic friction precision measurement apparatus. The friction coefficient of self-assembled PSt film against steel ball at a load of 0.5 N was in the range of 0.08 ~ 0.1 which was much lower than that for bare silicon wafers in the same experiment conditions (0.7 ~ 0.8). Self assembled PSt modified silicon wafers exhibited excellent friction reduction and anti-wear behavior comparing with their bare counterparts. According to this investigation, self-assembled polymer films have the prospect for friction reduction and wear resistance.

Key words Self-assembled polymer film, Silane terminated polystyrene, Chain transfer reaction, Tribology