

## 水溶性含 $C_{60}$ 聚电解质的制备及其与重氮树脂 自组装膜 AFM/FFM 的初步研究\*

黄 兰\*\* 黄 飞 何元康 魏 芳 赵新生 曹维孝

(北京大学化学与分子工程学院高分子科学与工程系 北京 100871)

**摘 要** 通过 BPO 引发的溶液聚合,合成了水溶性的星状  $C_{60}$ -苯乙烯-苯乙烯磺酸钠的三元共聚物[Star-shaped  $C_{60}$ -poly(St-SS)],运用自组装技术,在水溶液中,含  $C_{60}$  的三元共聚物与重氮树脂(Diazo-resin)通过正负离子间的吸附力在云母基片上交替一层一层有序地组装成固体膜.自组装膜经紫外光辐照反应,通过重氮基的分解,层间连接的离子键转变成共价键,从而增加薄膜的稳定性和堆砌密度.用原子力显微镜/摩擦力显微镜(AFM/FFM)考察了  $C_{60}$  在膜中的承载作用及比较不同链结构、不同链长、不同层数自组装膜的表面形貌和微摩擦性能.初步的研究结果显示了聚合物薄膜的微摩擦性能与聚合物的化学结构、链长和膜的层数有密切关系.

**关键词** 星状  $C_{60}$ -苯乙烯-苯乙烯磺酸钠的三元共聚物,重氮树脂,自组装膜,微摩擦性能,AFM/FFM

有序的有机高分子薄膜被揭示具有稳定的低摩擦性能已引起信息和微型机械领域的极大关注<sup>[1-5]</sup>.近年来,多学科的交叉协同研究开始深入到在纳米尺度上对摩擦本质的理解和不断提供超低摩擦系数功能材料的设计制备途径上<sup>[6-9]</sup>.

柔软的聚合物长链提供减摩功能和刚性基团用于承载是超低摩擦系数功能材料的基本设计思想.其中, $C_{60}$ 是很早就被关注的可以采用的承载基团.薛群基等曾运用分子组装的思想,在脂肪酸长链内嵌入  $C_{60}$ ,期望形成有效的分子轴承结构,实验证明由于  $C_{60}$  颗粒的聚敛其材料的微摩擦性能不理想<sup>[7]</sup>.Perry 等将  $C_{60}$  键合在短链烷烃的端点组装成单层  $C_{60}$  膜,利用 AFM/FFM 研究其微摩擦性能,结论认为单层的  $C_{60}$  分子膜微摩擦性能劣于普通的不含  $C_{60}$  的双亲聚合物膜<sup>[10]</sup>.

我们曾陆续报道过用高分子链对  $C_{60}$  进行化学修饰,运用 LB 或自组装技术制备单层或多层薄膜和 AFM/FFM 的探索研究<sup>[7,11-13]</sup>.实验结果表明通过修饰的长链间的斥力可大大减少  $C_{60}$  在表面的聚集,基本达到在膜表面均匀分散,其在微摩擦测试中的承载力高于不含  $C_{60}$  的双亲嵌段聚合物多层膜,键合在  $C_{60}$  上的不同的柔软长链具有不同的减摩性能<sup>[14,15]</sup>.

自 Iler 1966 年开创性的工作以来<sup>[16]</sup>,由带相

反电荷的有机高分子电解质通过离子相互吸引而形成二维有序结构薄膜已被广泛用于组装各种用途的功能薄膜上,例如生物膜,光电薄膜等<sup>[17]</sup>.最近,吉林大学张希和北京大学曹维孝等合作研究发现由重氮树脂制备的正离子聚电解质与带负离子的聚电解质自组装成膜再经紫外光辐照后层间的离子键转变成共价键,从而增加了薄膜的稳定性和抗溶剂性<sup>[18-20]</sup>.我们曾将重氮树脂与聚苯乙烯磺酸钠自组装成膜,利用 AFM/FFM 研究紫外光辐照前后膜的性能,发现用这种方法可以得到稳定的表面较平坦的有序的多层薄膜,显示了其作为润滑材料的潜在的应用前景<sup>[21]</sup>.

本文报道通过自由基引发的溶液聚合,成功地合成了水溶性的星状  $C_{60}$ -苯乙烯-苯乙烯磺酸钠的三元共聚物[Star-shaped  $C_{60}$ -poly(St-SS)],运用自组装技术,在水溶液中,含  $C_{60}$  的三元共聚物与重氮树脂(Diazo-resin)通过正负离子间的吸附力在云母基片上一层一层有序地组装成固体膜.自组装膜经紫外光辐照反应,通过重氮基的分解,层间连接的离子键转变成共价键,从而增加薄膜的稳定性和堆砌密度.用原子力显微镜/摩擦力显微镜(AFM/FFM)考察了  $C_{60}$  在膜中的承载作用及比较不同链结构、不同链长、不同层数自组装膜的表面形貌和微摩擦性能.

\* 2001-05-15 收稿,2001-06-20 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 59843008);\*\* 通讯联系人

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

99.9% 的  $C_{60}$  粉末由北京大学化学学院提供。苯乙烯(Styrene 简称 St)用 5% 的 NaOH 水溶液洗涤 3 次除去阻聚剂,蒸馏水洗涤至中性,  $CaCl_2$  干燥过夜,在  $CaCl$  存在下减压蒸出低温封存备用。苯乙烯磺酸钠(Sodium *p*-styrene-sulfonate 简称 SS)从东京化成工业株式会社购买直接使用。过氧化苯甲酰(BPO)在氯仿中重结晶。1,2-二氯苯和 DMF 用分子筛干燥过夜减压蒸出。

UV-Vis 2100 Shimadzu 紫外分析仪; Waters 凝胶渗透色谱仪(GPC, 510 泵, 410 折光示差检测器, 481 UV 检测器, Shodex 色谱柱, 0.25 mol/L 的  $NaNO_3$  水溶液为流动相, 流速 0.8 mL/min, PEO 为标准物, Waters 2010 色谱管理系统); Digital Nanoscope III a 原子力显微镜/摩擦力显微镜(AFM/FFM) ( $Si_3N_4$  Tip  $K = 0.06$  N/m Cantilever, tipping and contact mode)。

### 1.2 三元共聚物的合成

星状  $C_{60}$ -苯乙烯-苯乙烯磺酸钠共聚物[Star-shaped  $C_{60}$ -poly(St-SS)]的合成通过以 BPO 为引发剂的自由基溶液聚合实现。

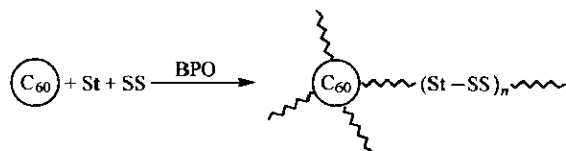
0.9 g 苯乙烯磺酸钠溶于 25 mL DMF 中得到一无色透明溶液,加入 50 mL 三口瓶中,40 mg  $C_{60}$ , 200 mg BPO, 2 mL 苯乙烯三者混合溶于 10 mL 邻二氯苯中得到紫色透明溶液,在室温搅拌下滴入三口瓶,得一均相紫色透明溶液,通入  $N_2$  5 min 除氧,升温并保持在 70℃ 左右氮气流下反应 24 h。随着反应的进行,可见溶液粘度逐渐增加,得到一棕红色透明粘溶液,反应液在乙醚中沉淀,离心分离后得到棕色沉淀物,用 DMF 溶解,再在乙醚中沉淀,过滤干燥,得到的浅棕色固体物溶于水经过滤以除去可能存在的未参加反应的  $C_{60}$  和可能生成的聚苯乙烯均聚物,溶液经加热浓缩,真空干燥,得产物浅棕色固体 0.7 g。同条件下合成苯乙烯-苯乙烯磺酸钠二元共聚物作为空白对照,产物为白色固体。同样反应条件下改变苯乙烯、BPO 的摩尔投料量得到如表 1 的一系列不同分子量的产物。

$C_{60}$  在自由基进攻时会发生多处双键断裂,由于  $C_{60}$  自由基的相对高度稳定性,其在自由基共聚反应中实际上起到阻聚剂的作用,因而在共聚反

**Table 1** Conditions of star-shaped [ $C_{60}$ -poly(St-SS)] copolymerization and GPC analysis

| Sample no | $C_{60}$ (mg) | Styrene (mL) | SS (g) | BPO (mg) | $M_n$  | $M_w$  | $M_w/M_n$ |
|-----------|---------------|--------------|--------|----------|--------|--------|-----------|
| H310      | 0             | 2.0          | 0.9    | 150      | 108782 | 297875 | 2.73      |
| H314      | 40            | 0            | 0.9    | 200      | 44101  | 178753 | 4.05      |
| H315      | 40            | 0.5          | 0.9    | 100      | 178782 | 648978 | 3.63      |
| H317      | 40            | 1.0          | 0.9    | 200      | 32799  | 123331 | 3.76      |
| H307      | 40            | 2.0          | 0.9    | 150      | 67421  | 241951 | 3.59      |
| H309      | 40            | 2.0          | 0.9    | 200      | 33669  | 94478  | 2.80      |

应的竞争中最终生成以  $C_{60}$  为核心,以其它双键单体发生聚合为主要贡献的多取代产物,也就是含  $C_{60}$  的星状共聚物。这一结论早已为国外不少学者的 ESR 和  $^{13}C$ -NMR 研究和成功的实验事实所确认<sup>[22,23]</sup>。我们曾利用 BPO 的自由基引发合成了星状  $C_{60}$ -苯乙烯共聚物<sup>[13]</sup>。据此,在以上所述的反应条件下,我们所得到的应是如反应式(1)所示结构的含  $C_{60}$  星状聚合物。长链中苯乙烯与苯乙烯磺酸钠的单体序列分布因反应物的摩尔比和反应条件的不同而各有差异。



Scheme 1

由于  $C_{60}$  对波长 350 nm 的紫外光有强烈的特征吸收峰,而空白对照苯乙烯-苯乙烯磺酸钠的共聚物在 350 nm 处没有吸收。我们利用 GPC 的紫外检测确证了产物中  $C_{60}$  的存在。如图 1 所示。

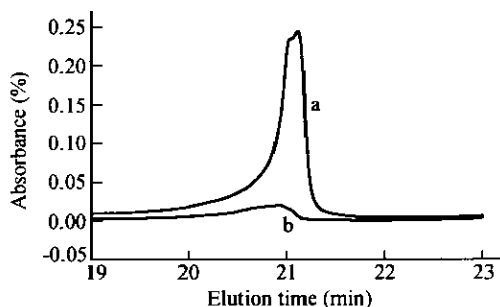


**Fig. 1** The GPC diagrams of star-shaped  $C_{60}$ -poly(St-SS) (a) and poly(St-SS) (b) using UV detector at  $\lambda = 350$  nm

### 1.3 自组装膜

正离子聚电解质的 DAR(Diazo-resin)按已发表的文献[18]方法合成,分别制备浓度为 2 mg/mL 的 DAR 和星状 [ $C_{60}$ -poly(St-SS)] 的水溶液,并经 0.45  $\mu m$  孔径的四氟乙烯薄膜过滤。

使用新鲜揭开的云母为基体材料. 在常温暗室中, 首先将云母浸入 DAR 的水溶液中 20 min, 然后用去离子水冲洗云母表面, 用氮气吹干, 再将云母浸入星状[C<sub>60</sub>-poly(St-SS)]聚合物的水溶液中 20 min, 后用去离子水冲洗云母表面, 用氮气吹干. 上述步骤重复进行, 制备出单层或多层的 DAR 和星状[C<sub>60</sub>-poly(St-SS)]聚合物的自组装膜.

自组装膜在 80 W 的紫外灯 13 cm 距离下辐照 30 s, 层与层之间的连接由离子键变成共价键而形成稳定的薄膜.

#### 1.4 AFM/FFM 对自组装膜表面形貌和微摩擦性能的表征

Nanoscope III a (Digital Instruments Inc) AFM/FFM 配置 Bioscope G Scannor (90 μm), 商用 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 悬臂, 其弹力常数  $K = 0.06$  N/m, 扫描速度 2 Hz, 25℃ 室温, 50% 相对湿度下运行仪器. 利用轻敲模式 (Tapping mode), 扫描角 0°, 得到其表面形貌图即高度图和统计出表面高度均方值 RMS (Roughness mean square). 利用接触模式 (Contact mode), 扫描角 90°, 得到薄膜表面的横向力图即摩擦力图, 选取某一区域, 在一定的加载下, 通过往复循环扫描计算得到此载荷下的摩擦力数据, 采集在不同载荷下测得的摩擦力数据得到两者的关系曲线<sup>[24]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 自组装膜的结构

重氮基(—N<sub>2</sub><sup>+</sup>)对波长 383 nm 的紫外光有强烈的特征吸收. 我们在组装过程中采用 UV-Vis

2100 Shimadzu 紫外分析仪逐层检测每一组正负离子聚合物吸附后薄膜在波长 383 nm 处峰强的变化确证自组装膜的结构, 如图 2 所示.

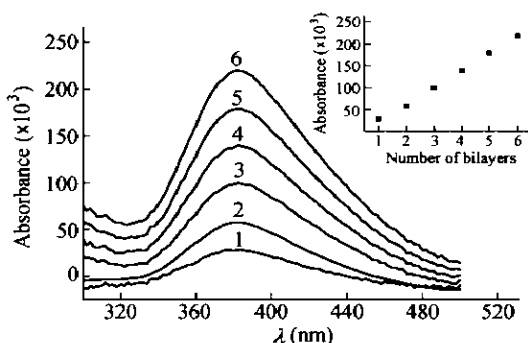
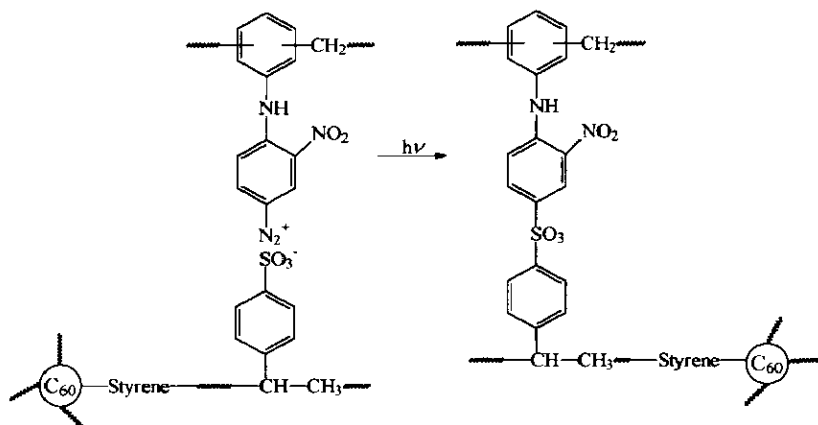


Fig. 2 Absorbance of the multilayer film at 383 nm with different numbers of bilayers

(1) ~ (6) Bilayer numbers

从图 2 波长 383 nm 处吸收强度的定量增加可证实正负离子聚合物是一层一层依靠离子吸附力有序地组装成膜的.

张希等最早报道由重氮树脂与聚苯乙烯磺酸钠多层自组装膜经紫外光辐照后, 其层与层之间通过重氮基的分解由离子吸附力的连接变成共价键的连接<sup>[25]</sup>. CaF<sub>2</sub> 片上的薄膜辐照前的 FTIR 图谱在波长 2166 cm<sup>-1</sup> (—C—N<sub>2</sub><sup>+</sup> 非对称伸缩振动峰) 和 1178 cm<sup>-1</sup> (—SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 对称伸缩振动峰) 有明显的吸收峰, 辐照后波长 2166 cm<sup>-1</sup> 的峰完全消失, 而在 1162 cm<sup>-1</sup> 处产生了一—SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 连接苯基的对称伸缩振动的特征吸收峰. 光照前后化学键的变化如反应式(2)所表示.



Scheme 2 The bond conversion taken place in star-shaped C<sub>60</sub>-poly(St-SS)/DAR multilayer film under UV irradiation

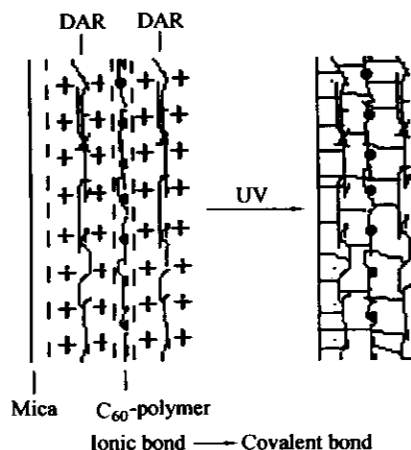


Fig. 3 Schematic diagram of the structural changes of multilayer film of star-shaped  $C_{60}$ -poly(St-SS)/DAR after UV irradiation

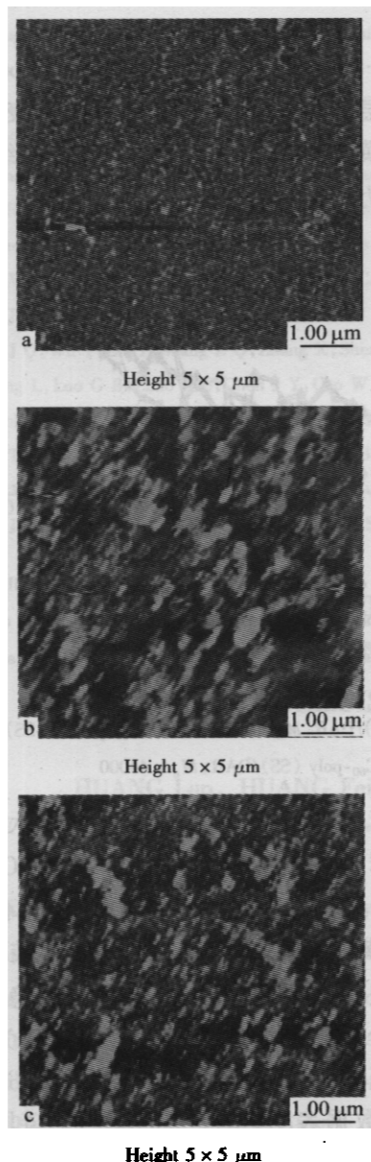


Fig. 4 Tapping mode AFM images of 1 bilayer (a), 6 bilayers (b) and 10 bilayers (c) of star-shaped  $C_{60}$ -poly(St-SS)/DAR self-assembly film ( $M_n = 33000$ )

我们已发表的 AFM/FFM 研究结果对比了重氮树脂与聚苯乙烯磺酸钠多层自组装膜在紫外光辐照前后的性能<sup>[19]</sup>,证实了光照后增加了膜的堆砌密度和稳定性.对于我们合成的星状 [ $C_{60}$ -poly(St-SS)],在链段上增加了刚性的  $C_{60}$  基团和柔性的聚苯乙烯链,期望组装膜的性能有更好的表现.膜的组装模型如图 3 所描述.

## 2.2 薄膜的表面形貌

利用 AFM 的轻敲模式 (Tapping mode) 对不同层数  $M_n \approx 33000$  的星状 [ $C_{60}$ -poly(St-SS)] 与 DAR 自组装膜进行测试,记录的表面形貌如图 4,统计的表面高度均方值 RMS 数据如表 2.

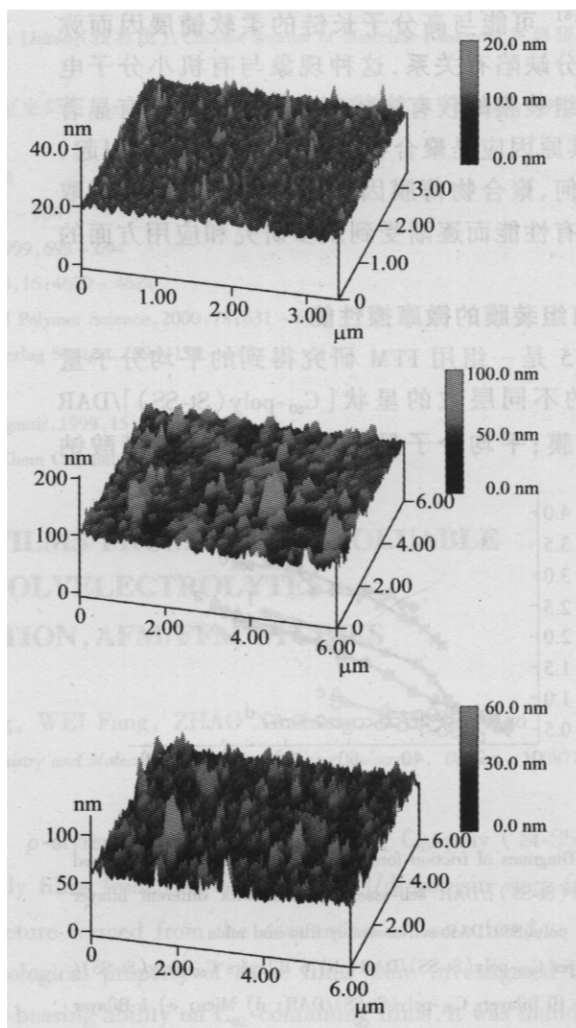


**Table 2** Date of roughness mean square of multilayer thin film

| Layer   | 1     | 6     | 10    |
|---------|-------|-------|-------|
| RMS(nm) | 1.268 | 5.884 | 3.508 |

从图4我们可以看到,1层膜表面比较平坦,分子链段的铺展比较均匀.虽仍可观察到小的聚集体,但没有出现 $C_{60}$ 本身固有的大的聚集团,可以说明表面经高分子长链修饰的 $C_{60}$ 在形成固体薄膜时有较好的分散性.

随着层数的增加,高度均方差逐渐增大.我们认为,由于高分子长链的缠绕特性,在组装过程中会有部分正或负离子基团没有暴露在表面,形成膜的组装堆砌缺陷,但分析所得的数据,形成的缺陷并不一定随着层数的增加而越多,我们以前也曾观察到12层LB薄膜缺陷少于7层同样的结构薄膜<sup>[8]</sup>,可能与高分子长链的柔软铺展因而弥补了部分缺陷有关系.这种现象与有机小分子电解质自组装膜的较有序排列和表面较平整有显著差别,其原因应是聚合物长链的固有性能所引起.无论如何,聚合物薄膜因其具有其它材料不可取代的特有性能而逐渐受到众多研究和应用方面的关注.

### 2.3 自组装膜的微摩擦性能

图5是一组用FFM研究得到的平均分子量33000的不同层数的星状 $[C_{60}\text{-poly(St-SS)}]/\text{DAR}$ 自组装膜;平均分子量30000的聚苯乙烯磺酸钠

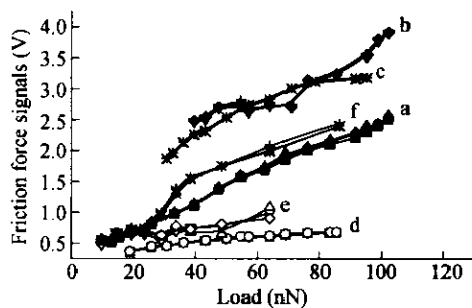


**Fig. 5** Diagrams of friction force signal versus load for star-shaped  $[C_{60}\text{-poly(St-SS)}]/\text{DAR}$  self-assembly films with different bilayer numbers, poly(SS)/DAR self-assembly film and mica

a) 1 Bilayer  $C_{60}\text{-poly(St-SS)}/\text{DAR}$ ; b) 6 Bilayers  $C_{60}\text{-poly(St-SS)}/\text{DAR}$ ; c) 10 Bilayers  $C_{60}\text{-poly(St-SS)}/\text{DAR}$ ; d) Mica; e) 1 Bilayer poly(SS)/DAR; f) 10 Bilayers poly(SS)/DAR

$/\text{DAR}$ 自组装膜和清洁云母表面的载荷-摩擦力(V)关系曲线.

分析图5的数据,我们首先观察到含 $C_{60}$ 的薄膜的承载性能明显好于不含 $C_{60}$ 的薄膜,后者在负载达到90 nN时膜即被破坏.其次我们可看到同一分子量的不同层数的含 $C_{60}$ 的薄膜在承载性能上没有显著的差别,在大于90 nN的负载下薄膜都没有被破坏.但分析在同载荷下的摩擦数据,1层和10层的摩擦力信号与载荷皆呈稳定的非线性关系,尤其是1层的薄膜由于表面平整其摩擦力相对较小,而6层薄膜表现出的不稳定的摩擦性能恰好与其表面形貌较不平整相吻合,薄膜的缺陷越大,其在负载时表现出的摩擦力较大和不稳定.

图6是一组不同分子量的星状 $[C_{60}\text{-poly(St-SS)}]/\text{DAR}$ 4层自组装膜和链段中不含苯乙烯的 $C_{60}$ 与苯乙烯磺酸钠的共聚物/ $\text{DAR}$ 4层自组装膜的载荷-摩擦力(V)关系曲线.

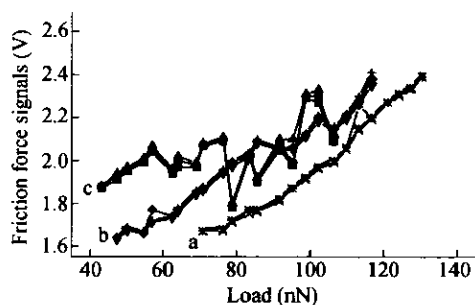


**Fig. 6** Diagrams of friction force signal versus load for 4 bilayers of Star-shaped  $C_{60}\text{-poly(St-SS)}/\text{DAR}$  self-assembly films with different molecular weight and star-shaped  $C_{60}\text{-poly(SS)}/\text{DAR}$  self-assembly film

a)  $C_{60}\text{-poly(St-SS)}/\text{DAR}$ ,  $M_n = 170000$ ; b)  $C_{60}\text{-poly(St-SS)}/\text{DAR}$ ,  $M_n = 33000$ ; c)  $C_{60}\text{-poly(SS)}/\text{DAR}$ ,  $M_n = 44000$

从图6可观察到,共聚物的分子量较大,其同载荷下的摩擦行为较稳定.另外,星状 $[C_{60}\text{-poly(St-SS)}]/\text{DAR}$ 自组装膜的摩擦性能明显不同于 $C_{60}$ 与苯乙烯磺酸钠的共聚物/ $\text{DAR}$ 自组装膜,后者在负载过程中所表现的摩擦行为很不稳定.最初的分子设计思想上加入苯乙烯链段是作为柔性基团用于降低摩擦力和减少分子链在组装过程中的缺陷,实验数据表明,薄膜中的苯乙烯链段在此方面有一定的作用.

## REFERENCES

- Klein J, Kumacheva E, Mahalu D, Perahia D, Fetters L J. *Nature*, 1994, 370: 634 ~ 636
- Decher G. *Science*, 1997, 277: 1232 ~ 1237
- Bhushan B, Israelachvili J N, Landman U. *Nature*, 1995, 374: 607 ~ 616
- Yoshizawa H, McGuigan P, Israelachvili J N. *Science*, 1993, 259: 1305 ~ 1308
- Lio A, Charych D H, Salmerson M J. *Phys Chem B*, 1997, 101: 3800 ~ 3811
- Maboudian R, Howe R T. *J Vac Sci Technol B*, 1997, 15: 1 ~ 6
- Zhang Z J, Xue Q J, Zhang J. *Wear*, 1997, 209: 8 ~ 12
- Shi Bing(史兵), Huang Lan(黄兰), Wang Jihui(王吉会), Qian Linmao(钱林茂), Luo Jianbin(雒建斌), Hong Han(洪瀚). *Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报)*, 1997, 11: 346 ~ 349
- Zhang Z J, Xue Q J, Zhang J. *Wear*, 1997, 209: 8 ~ 12
- Lee S, Shon Y S, Lee T R, Perry S S. *Thin Solid Films*, 2000, 358: 152 ~ 158
- Shen X F, He X R, Chen G Q, Zhou P, Huang L. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21: 1162 ~ 1165
- Shi Bing(史兵), Luo Jianbin(雒建斌), Chen Darong(陈大融), Huang Lan(黄兰). *J Tsinghua Univ(Sci & Tech)(清华大学学报, 自然科学版)*, 2000, 8: 28 ~ 31
- Huang Lan(黄兰), Yu Ying(于颖), Shen Xianfeng(沈显峰), Li Junwei(李俊伟), Shi Bing(史兵). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (4): 523 ~ 529
- Huang Lan(黄兰), Zhang Dongbai(张冬柏), Shi Bing(史兵), Qian Linmao(钱林茂). *Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报)*, 1999, 13: 627 ~ 631
- Huang Lan(黄兰), Guo Yu(郭雨), Qian Linmao(钱林茂), Shi Bing(史兵). *Journal of Functional Polymers(功能高分子学报)*, 1999, 12: 54 ~ 56
- Iler R K. *J Colloid Interface Science*, 1966, 21: 569 ~ 574
- Decher G, Hong J D, Schmitt J. *Thin Solid Films*, 1992, 210: 831 ~ 836
- Cao W, Ye S, Cao S, Zhao C. *Macromol Rapid Commun*, 1997, 13: 983 ~ 986
- Sun J Q, Wang Z Q, Zhang X, Shen J C, Cao W X. *Chem Commun*, 1999, 693 ~ 694
- Sun J Q, Wu T, Liu F, Wang Z Q, Zhang X, Shen J C. *Langmuir*, 2000, 16: 4620 ~ 4624
- Huang L, Luo G B, Zhao X S, Chen J Y, Cao W X. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 78: 631 ~ 638
- Hirsch A. *The Chemistry of the Fullerene*. New York: Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1994. 136 ~ 147
- Cao T, Webber S E. *Macromolecules*, 1996, 29: 3826 ~ 3830
- Li J W, Wang C, Shang G Y, Xu Q M, Lin Z, Guan J J, Bai C L. *Langmuir*, 1999, 15: 7662 ~ 7669
- Sun J Q, Wu T, Sun Y P, Wang Z Q, Zhang X, Shen J C, Cao W X. *Chem Commun*, 1998, 1853 ~ 1854

## THE SELF-ASSEMBLY THIN FILMS FROM WATER-SOLUBLE $C_{60}$ -CONTAINING POLYELECTROLYTES: SYNTHESIS, FABRICATION, AFM/FFM STUDIES

HUANG Lan, HUANG Fei, HE Yuankang, WEI Fang, ZHAO Xinsheng, CAO Weixiao

(Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

**Abstract** The star-shaped  $C_{60}$ -(styrene)-(sodium *p*-styrenesulfonate) copolymer [ $C_{60}$ -poly(St-SS)] was synthesized successfully. The layer-by-layer self-assembly films from [ $C_{60}$ -poly(St-SS)]/diazoresin were fabricated on mica by ionic attractive force. The crosslinking structure formed from the conversion of ionic bond to covalent bond after UV irradiation. The roughness and microtribological property of these films were investigated by AFM/FFM, which provided insights into the prediction of load-bearing ability on  $C_{60}$ -containing films. It was found that the microtribological properties are tightly related with the soft chain length and the layer number of the films.

**Key words** Star-shaped  $C_{60}$ -(styrene)-(sodium *p*-styrenesulfonate) copolymer, Diazoresin, Self-assembly thin film, Microtribological properties, AFM/FFM