

·研究简报·

PAMAM 树枝状高分子自组装膜的微摩擦性能研究*

杨 岭 罗宇飞 贾欣茹** 黄 兰 吉 岩 王冰冰

(北京大学化学学院 北京 100871)

危 岩

(美国 Drexel 大学化学系 费城 PA19104)

关键词 PAMAM, 自组装, 微摩擦性能

自组装超薄膜的研究是近年来的热点课题,其制备与应用已深入到各个领域.研究表明,以高分子为构筑单元的有序结构超薄膜具有优良的微摩擦性能^[1].在微摩擦学研究中,用 C_{60} 作刚性基团,提高薄膜润滑材料的承载能力,已有不少报道.Tsukruk 和 Perry 等分别研究了由 C_{60} 组装形成的单层膜的微摩擦行为^[2,3].薛群基等曾尝试在脂肪酸长链内嵌入 C_{60} 以期形成分子轴承而改进材料的微摩擦性能^[4].黄兰等曾研究了由含有 C_{60} 共聚物和重氮树脂组成的多层组装膜的微摩擦性能,他们的研究表明,含有 C_{60} 薄膜的承载能力明显提高,并且在聚合物中引入柔性基团可以起到润滑的作用^[5,6].

近年来受到广泛关注的树枝状高分子具有三维立体结构、单一的分散性、分子内具有空穴和易修饰的表面官能团^[7,8].这类高聚物被认为是优异的自组装超薄膜构筑单元,作为润滑材料具有潜在的应用前景.Watanabe 和 Regen 等利用第六代聚酰胺-胺型(PAMAM)树枝状高分子制备了多层超薄膜^[9].Tsukruk 及其合作者制备了用不同代数的带有相反电荷的 PAMAM 树枝状高分子组成的单层和多层膜^[10].我们曾通过静电或氢键作用制备了 PAMAM 树枝状分子、包裹有 Ag 纳米颗粒的 PAMAM 树枝状分子和重氮树脂(DR)组装的多层膜^[11-13],并经光照使膜间作用力转变为共价键,从而使所得膜的稳定性大大提高.

本文中,我们用羧端基的 G4.5 PAMAM (G4.5 PAMAMC) 树枝状分子在水溶液中包裹

$PtCl_6^{2-}$,经原位还原得到 Pt-PAMAMC 杂化纳米颗粒.分别用 G4.5 PAMAMC 和 Pt-G4.5 PAMAMC 与 DR 经自组装、紫外光照射形成稳定的多层膜.用 AFM/FFM 对所得膜的纳米摩擦性能进行了初步研究.目前,有关树枝状高分子自组装膜用于微摩擦的研究鲜见报道.

1 试剂

乙二胺(北京益利精细化学品有限公司)用 KOH 干燥 24 h,减压蒸馏后备用.

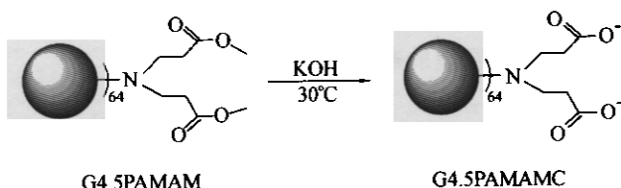
丙烯酸甲酯(北京益利精细化学品有限公司)经减压蒸馏提纯后备用.二氯甲烷、甲醇、无水乙醚、DMF 等所用溶剂均需经过干燥、蒸馏.

2 G4.5 PAMAMC 树枝状高分子的制备

按照文献[14]的方法,经反复进行 Michael 加成、酯胺解反应得到不同半代、整代的 PAMAM 树枝状化合物.所要产物(4.5 代)用分子量为 12000 的透析袋(MWCO = 12000)透析以进一步纯化.用 200 MHz 核磁测定了其氢谱.¹H-NMR (DMSO- d_6 为溶剂)在 $\delta = 2.28 \sim 2.30, 2.42 \sim 2.47, 2.50 \sim 2.56, 2.62 \sim 2.64, 3.0 \sim 3.2, 3.68, 7.87 \sim 7.89$ 位置出现七组峰.结果与文献[15]相符.

按照官能团 1:1.1 的比例,取 G4.5 PAMAM 树枝状化合物和氢氧化钾溶于甲醇,室温下混合搅拌 3 h.然后用旋转蒸发仪除去甲醇,得到白色易潮解固体^[16].¹H-NMR 谱图($CDCl_3$, δ)显示 $\delta = 3.68$ 的信号($-OCH_3$)消失,表明甲酯基转换成了羧酸钾盐(见示意式 1).得到的产品用分子量为 12000 的透析袋再次透析,以去除杂质.

* 2004-04-06 收稿,2004-04-26 修稿;国家自然科学基金资助课题(基金号 20374002,20340420002);** 通讯联系人



Scheme 1 The modification reaction of G4.5 PAMAM dendrimer

3 Pt-PAMAMC 树枝状分子杂化纳米颗粒的制备^[17]

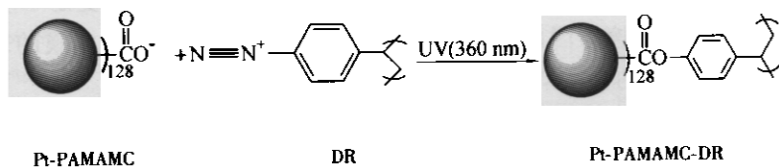
称取 0.1 g G4.5 PAMAMC 溶于 10 mL 去离子水中.用 (MWCO = 12000) 在去离子水溶液中透析.然后用 50 mL 容量瓶中定容.在 50 mL 圆底烧瓶中加入上述 PAMAMC 和 H_2PtCl_6 水溶液(物质的量比为 1:60)和去离子水,配成含 Pt 1 mg/mL 的溶液.以 0.1 mol/L 的氢氧化钾水溶液调节 pH ~ 9.混合溶液在室温下搅拌 24 h 以上.取所得溶液 10 mL,快速搅拌下,缓慢加入 3 倍量的 $NaBH_4$ 水溶液,溶液由金黄色逐渐变为棕黑色透明溶液.将反应液用 MWCO = 12000 的透析袋在去离子水中透析 48 h,除去杂质和小分子不纯物.即得到包裹单质 Pt 金属的杂化纳米颗粒.

4 Pt-PAMAMC 和 DR 自组装膜的制备与表征

以云母片为模板,充分清洗后晾干备用.首先将模板浸入 2 mg/mL 的 DR 水溶液中 5 min,然后用去离子水反复冲洗后,冷风吹干.再将其浸入 2 mg/mL 的 Pt-PAMAMC 水溶液中 5 min,然后同样用

去离子水反复冲洗和吹干.重复上述过程,就可得到不同层数的 Pt-PAMAMC-DR 自组装膜(示意图 2).PAMAMC-DR 自组装膜的制备方法类似.所有操作都在室温避光环境下进行.并用紫外-可见光谱监测多层膜的组装过程.结果表明,随着膜的层数增多,在 380 nm 处(重氮基的典型吸收峰)的吸收成线性增加,说明膜的生长是均匀的.

将新制备的多层自组装膜置于紫外灯(230 uW/cm^2)下照射,使层间的静电作用力转变为共价键.检测结果显示,经紫外灯照射后,380 nm 处的吸收峰明显消失.用 $\ln[(A_0 - A_e)/(A_t - A_e)]$ 对时间 t 做图,得到一直线关系.说明重氮基的分解反应符合一级反应动力学的关系.红外光谱图分析得知在 2160 cm^{-1} (重氮基)及 1580 cm^{-1} (羧酸根)处的吸收峰消失,说明组装膜层间发生了反应.光照后的膜经极性溶剂(DMF)腐蚀 24 h 后,用 UV-Vis 光谱测试未见变化,说明膜的稳定性良好.



Scheme 2 Schematic illustration for the conversion of ion to covalent linkage between layers

5 测试与表征

Varian Mercury 200 MHz 核磁共振波谱仪,以四甲基硅为内标,在室温下进行核磁氢谱测定. Shimadzu UV-2101 PC 紫外可见分光光度计跟踪成膜过程及光反应. Digital Nanoscope IIIa 原子力显微镜/摩擦力显微镜(AFM/FFM)(Si_3N_4 针尖, $K = 0.12\text{ N/m}$,轻敲和接触模式)测试膜的平均表面粗糙度及微摩擦性质.

6 PAMAMC-DR、Pt-PAMAMC-DR 自组装膜的微摩擦性质

图 1、图 2 分别是 PAMAMC-DR、Pt-PAMAMC-DR 组装形成的 6 层膜和 12 层薄膜的载荷-摩擦

力关系曲线.

如图 1 所示,分别为以 PAMAMC、Pt-PAMAMC 为构筑单元与 DR 组装得到 6 层薄膜及云母基片.两种薄膜具有相似的起始静态摩擦力,但是它们的摩擦曲线具有明显的区别,随施加的载荷增大,动态摩擦力(用电压表示)显示出不同的增长速率,含 Pt 纳米颗粒的膜比不含 Pt 纳米颗粒的膜具有更低的增长速率.这表明,在相同负载下,包裹了 Pt 纳米颗粒的膜具有更好的润滑性能.特别是由 Pt-PAMAMC 组装形成的膜表现出与云母基片几乎相同的摩擦力.12 层膜显示出了与 6 层膜相似的趋势(如图 2 所示).比较不同层数的薄膜

可以发现,12 层膜的初始静态摩擦力大于 6 层膜.相同负载下,对结构相同的膜,12 层膜的摩擦

力大于 6 层膜的摩擦力.

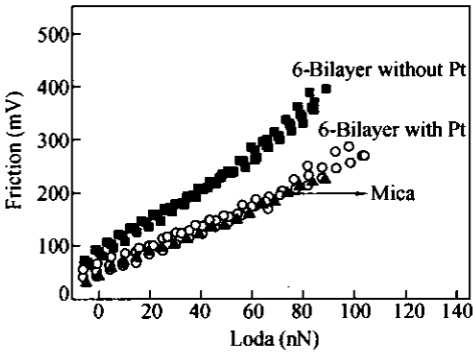


Fig. 1 Diagrams of frictional force signal versus applied load (■) 6-bilayer without Pt; (○) 6-bilayer with Pt; (▲) Mica surface

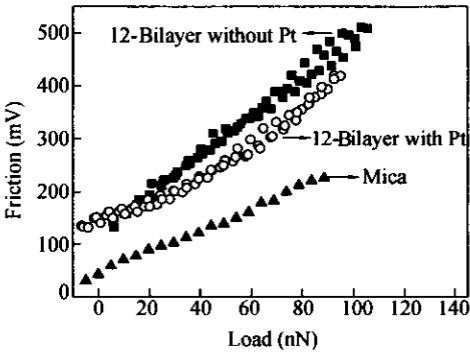


Fig. 2 Diagrams of frictional force signal versus applied load (■) 12-bilayer without Pt; (○) 12-bilayer with Pt; (▲) Mica surface

7 组装膜表面的 AFM 测试与摩擦行为的初步分析

为了对上述实验结果有更清楚的认识,我们用原子力显微镜对所得超薄膜的表面形貌进行了测试与分析.图 3 分别是 PAMAM-DR、Pt-PAMAM-DR 组装形成的 6 层和 12 层薄膜的 AFM 表面形貌图.表 1 列出了其表面平均粗糙度数据.由数据可以看出,6 层膜的表面粗糙度都明显低于 12 层膜.说明 6 层膜具有更加平滑的表面.这是由于随着成膜层数的增加,薄膜会出现较多的缺陷而引起表面形貌不平整,摩擦力因此而升高.另外,以 Pt-PAMAMC 组装得到的膜,其表面粗糙

度明显低于以单独的 PAMAMC 做构筑单元制备的膜,说明用 Pt-PAMAMC 杂化纳米颗粒与 DR 组装得到的膜表面更为平滑.这是导致其具有低摩擦力的决定因素.分析其原因,我们认为这是由于树枝状分子的结构特点所决定的.据相关的文献报道以及我们的研究发现,较高代数(一般认为在 4 代以上)的 PAMAM 是一个具有内部空穴和一定柔性的三维球状分子,在基片上成膜时,分子的形状会塌陷成椭球状^[7a,8a].由于分子本身存在缺陷等原因,这种形状的改变是不规则的.这会使膜的有序排列受到影响,造成膜的表面粗糙程度增加(参见示意式 3).

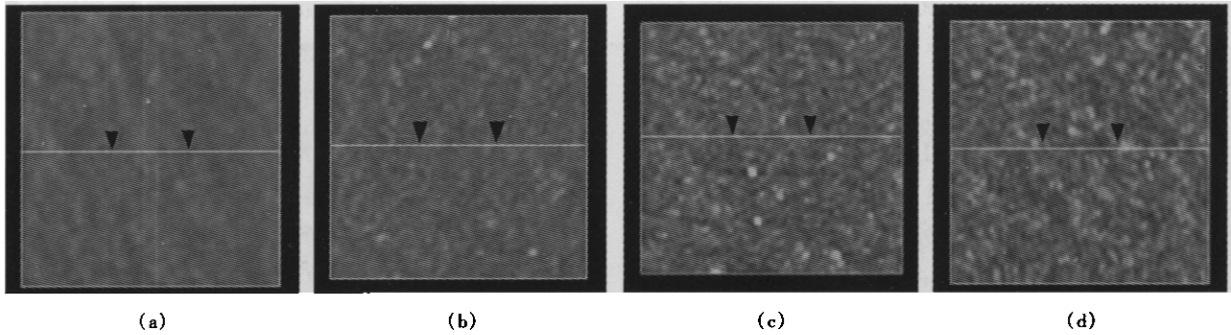
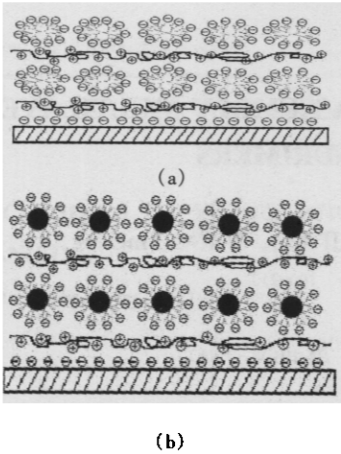


Fig.3 AFM images of (a) 6-bilayer DR/Pt-dendrimer nanocomposite bilayer on a mica wafer; (b) 6-bilayer DR/dendrimer nanocomposite bilayer on a mica wafer; (c) 12-bilayer DR/Pt-dendrimer nanocomposite bilayer on a mica wafer; (d) 12-bilayer DR/dendrimer nanocomposite bilayer on a mica wafer. The height profiles below the images are typical cross sections along the horizontal direction of the images.



Scheme 3 Schematic shapes of (a) PAMAMC-DR and (b) Pt-PAMAMC-DR in the multilayers films before irradiation

当 PAMAMC 分子内包裹了 Pt 金属形成杂化纳米颗粒后,Pt 金属在树枝状分子内的支撑作用

Table 1 The mean roughness of the films		
Layer numbers	Mean roughness(nm) (DR/PAMAM)	Mean roughness(nm) (DR/PAMAM-Pt)
6-Bilayer	0.23	0.19
12-Bilayer	0.34	0.31

使得 PAMAM 在多层膜中不易改变形状.加之成膜所用 Pt-PAMAMC 杂化纳米颗粒尺寸均匀,从而有利于有序结构排列,形成表面平滑的超薄膜.由于这两种物质的掺杂是分子水平的,Pt 金属被包埋于树枝状分子的枝链间,整个分子就像是一个分子滚珠.Pt 金属起轴承支架作用,使分子具有承载力,而树枝状分子的多个枝链由于具有柔性和粘弹性而具有减摩功能.这些结果表明,对于相同层数不同组成的膜,铂纳米颗粒的加入使得自组装膜结构更加有序,润滑性能更好.

REFERENCES

1 Huang Lan(黄兰),Huang Fei(黄飞),He Yuankang(何元康),Wei Fang(魏芳),Zhao Xinsheng(赵新生),Cao Weixiao(曹维孝).Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2002,(2):192~197

2 Tsukruk V V,Everson M,Lander L,Brittain W.Langmuir,1996,12:3905~3911

3 Lee S,Shon Y,Lee T R,Perry S.Thin Solid Films,2000,358:152~158

4 Xue Qunji(薛群基),Zhang Jun(张军).The Ordered Superthin Films and Its Application in Tribology(分子有序体系超薄膜及其在摩擦学中的应用).Shenyang(沈阳):Liaoning Sci and Tech Press(辽宁科技出版社),1995.22~29

5 Huang L,Hou X,He Y,Zheng X,Fang W,Zhao X,Cao W X.Chinese Journal of Polymer Science,2002,20:197~203

6 Cao T B,Wei F,Yang Y L,Huang L,Zhao X S,Cao W X.Langmuir,2002,18:5186~5189

7 Jansen J,Berg E,Meijer E W.Science,1994,266:1226

8 Grohn F,Bauer B J,Akpalu Y A,Jackson C L,Amis E J.Macromolecules,2000,33:6042~6050

9 Watanabe S,Regen S L.J Am Chem Soc,1994,116:8855~8856

10 Tsukruk V V.Adv Mater,1998,10:253~257

11 Wang J F,Jia X R,Zhong H,Luo Y F,Zhao X S,Cao W X,Li M Q,Wei Y.Chemistry of Materials,2002,14:2854~2858

12 Zhong H,Wang J F,Jia X R,Li Y,Qin Y,Chen J Y,Zhao X S,Cao W X,Li M Q.Macromolecular Rapid Communications,2001,22:583~586

13 Luo Y F,Li Y,Jia XR,Yang H Q,Yang L,Zhou Q F,Wei Y.J Appl Polym Sci,2003,89:1515~1519

14 Tomalia D A,Naylor A M,Goddard III W A.Angew Chem Int Ed Engl,1990,29:138

15 Santo M,Fox M A.J Phys Org Chem,1999,12:293~307

16 Ottaviani M F,Andechaga P,Turro N J,Tomalia D A.J Phys Chem B,1997,101:6057~6065

17 Yang Ling,Luo Yufei,Jia Xirun,ji Yan,You Liping,Zhou Qifeng,Wei Yen.J Phys Chem B,2004,108:1176~1178

MICROTRIBOLOGICAL PROPERTY OF SELF-ASSEMBLY MULTILAYER FILMS BASED ON PAMAM DENDRIMERS

YANG Ling, LUO Yufei, JIA Xinru, HUANG Lan, JI Yan, WANG Bingbing

(*College of Chemistry, Peking University, Beijing 100871*)

WEI Yen

(*Chemistry Department, Drexel University, Philadelphia, PA 19104, USA*)

Abstract H_2PtCl_6 was coordinated with the carboxyl-terminated G4.5PAMAM dendrimer molecules (PAMAMC) in aqueous solution, followed by reduction using NaBH_4 as reducer, and formed Pt-PAMAMC hybrid nano-particles. The stable multilayer films were obtained by fabricating diazo resin (DR) with these hybrid nanoparticles (Pt-PAMAMC) and PAMAMC, respectively. The films were subsequently irradiated under UV-light. It was found that the films from Pt-PAMAMC as polyanions exhibit stable frictional responses under the applied load, and the lubricative property of the films from Pt-PAMAMC hybrid nanoparticles is obviously superior to that of the films from dendrimer without platinum inside.

Key words PAMAM, Self-assembly, Microtribology, AFM/FFM