

两种不同取代结构 C_{60} -苯乙烯共聚物薄膜微摩擦性能的研究*

黄兰** 于颖 沈显峰

李俊伟

(北京大学化学学院高分子科学与工程系 北京 100871) (中国科学院化学研究所 北京 100080)

史兵

(清华大学摩擦学国家重点实验室 北京 100084)

摘 要 用自由基聚合法合成星状 C_{60} -苯乙烯共聚物和用原子转移自由基聚合法(ATRP)合成单取代 C_{60} -苯乙烯共聚物,利用 LB 技术考察了它们的成膜性能并制备了多层薄膜,运用原子力显微镜/摩擦力显微镜(AFM/FFM)初步研究比较这两种不同取代结构 C_{60} -苯乙烯共聚物薄膜的表面形貌和在极轻载荷下的微摩擦性能.研究结果显示了星状 C_{60} -苯乙烯共聚物相对具有较好的润滑性能.

关键词 C_{60} -苯乙烯共聚物, 薄膜, 微摩擦性能, AFM/FFM

随着纳米科学这一研究分子量级微观特征科学的迅速发展,特别是信息产业的高密度存储和高速磁记录系统、微型机械、微型电机等技术的深入研究,纳米量级的润滑与磨损问题,已引起人们的日益关注.纳米摩擦学(Nanotribology)就是自90年代以来应运而生并迅速发展成为机械学与材料学交叉的前沿研究领域^[1-3].

以 Klein 等制备具有不同极性端头聚苯乙烯长链的分子刷结构开始^[4],探索制备组装有序、稳定的高分子薄膜并应用原子力显微镜/摩擦力显微镜(AFM/FFM)研究其微摩擦性能已成为近年纳米薄膜润滑新领域的热点^[5-7].

C_{60} 由于其分子结构的独特性被众多研究人员作为理想的润滑膜承载材料加以考虑. Schwarz 等曾制备纯 C_{60} 薄膜^[8], Tsukruk 和 Perry 等曾将 C_{60} 化学键合在不同链长烷烃的末端制备单层 C_{60} 自组装膜^[9,10], 薛群基等把 C_{60} 作为纳米颗粒嵌入脂肪酸中成膜^[7],所有这些薄膜的微摩擦性能研究都发现 C_{60} 在摩擦行为中表现出极大的自聚集倾向,其相对较高的摩擦力和不稳定性表明了应用前景的不乐观.

我们曾报道过用 AFM/FFM 对 C_{60} 表面以苯乙烯长链修饰的共聚物 LB 膜摩擦性能的初步研究,结果表明在膜有序程度高的区域摩擦力明显低于同样载荷下有序程度差的区域,没有发现 C_{60} 分子自聚团块,润滑性能优于纯 C_{60} 膜和其它 C_{60} 共混膜^[11].预期这类 C_{60} 经表面修饰的共聚物有

望同时具备承载和减摩性能,成为有应用前景的润滑材料.

近年来,对 C_{60} 和苯乙烯的共聚合成报道众多^[12,13],主要集中在应用在光电子和生物领域上,其薄膜摩擦性能的研究见之甚少.本文报道分别用自由基聚合法合成星状 C_{60} -苯乙烯共聚物和用原子转移自由基聚合法(ATRP)合成单取代 C_{60} -苯乙烯共聚物,运用 LB 技术制备多层薄膜,用 AFM/FFM 研究比较这两种不同取代结构 C_{60} -苯乙烯共聚物薄膜的表面形貌和在极轻载荷下的微摩擦性能.

1 C_{60} -苯乙烯共聚物的合成和表征

1.1 星状 C_{60} -苯乙烯共聚物

根据文献[12]的方法,以 BPO(过氧化二苯甲酰)为引发剂,以 99.9% 纯度的 C_{60} 粉末与苯乙烯在甲苯溶液中反应制备星状 C_{60} -苯乙烯共聚物.

苯乙烯用 1 mol/L Na_2CO_3 水溶液充分洗涤除去阻聚剂,蒸馏水洗涤至中性, $CaCl_2$ 干燥过夜,减压蒸出低温封存备用. BPO 在氯仿中重结晶. 甲苯经浓硫酸洗涤除噻吩,再洗涤至中性,钠砂存在下回流 8 h 蒸出密封保存. C_{60} 、苯乙烯、BPO 按设定的投料比溶于定量的甲苯加入三口瓶中,通入干燥氮气 10 min 除氧后,在 60℃ 和氮气流保护下搅拌反应 24 h,同条件下合成不含 C_{60} 的聚苯乙烯空白对照样品.

反应物经在大量甲醇中沉淀、过滤、干燥,得到由于 C_{60} 含量不同颜色由浅黄至棕色的一系列

粗产品.由于滤液为无色以及产品易溶于四氢呋喃等普通有机溶剂,我们可以判断 C_{60} 完全与苯乙烯发生了共聚反应.

根据共聚反应的机理,一般来说,得到的粗产品极有可能是星状 C_{60} -苯乙烯共聚物和聚苯乙烯均聚物的混合物.我们采用柱色谱法,以甲苯/四氯化碳/乙酸 = 1/1/0.25 (wt) 为流动相,经硅胶柱洗脱除去聚苯乙烯均聚物,得到浅棕色固体的星状 C_{60} -苯乙烯共聚物,产率约为 30%.

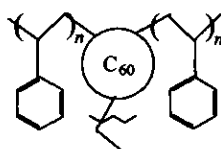
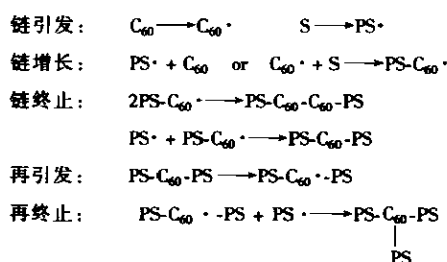
表 1 列出了星状 C_{60} -苯乙烯共聚物的合成条件和分子量及其分布的表征.

Table 1 Conditions of star-shaped C_{60} -styrene copolymerization and GPC analysis

C_{60} (mg)	St: Tol (mL:mL)	BPO (g/100g St)	C_{60} (wt %)	GPC analysis		
				M_n	M_w	M_w/M_n
20	10:20	0.5	~ 0.7	23,000	33,000	1.41
20	10:20	1.5	~ 1.0	19,000	26,000	1.37
20	9:20	0.5	~ 2.0	26,000	43,000	1.64
20	9:20	1.0	~ 3.0	17,000	25,000	1.44
20	8:20	0.5	~ 15	4,400	8,600	1.96
20	8:20	1.0	~ 4.0	7,700	20,000	2.65
20	7:21	0.5	~ 30	2,500	3,200	1.27
20	5:20	0.5	~ 30	2,200	2,600	1.20
20	5:20	1.0	~ 40	1,700	2,200	1.28
80	7:21	0.5	~ 4.0	2,400	3,700	1.56

GPC instrument: waters 515, 2410 RI detector, styragel HT2 + HT3 + HT4 columns, THF solvent, at 1 mL/min flow rate, polystyrene as calibration standard

C_{60} 在自由基反应条件下被多取代的实验事实已经被 ESR 和 C^{13} -NMR 的大量研究所确证^[14,15],而且, C_{60} 与苯乙烯的星状共聚物已首先为 Cao^[12] 和 Bunker^[13] 等以自由基聚合反应合成并表征.他们的研究报道指出,由于 C_{60} 自由基的相对高度稳定性,在形成若干自由基竞争的链增长反应中, C_{60} 自由基实际上起到阻聚剂的作用,以苯乙烯的自由基反应为主要贡献.反应式 1 为星状 C_{60} -苯乙烯共聚物的反应原理示意图.



Scheme 1

通常的 GPC 分析中一般使用折光指数检测器.由于 C_{60} 在波长 $\lambda = 350$ nm 的紫外检测中显示较强的特征吸收,而聚苯乙烯均聚物没有,因此我们利用紫外检测的 GPC 对照分析同条件反应得到经纯化的星状 C_{60} -苯乙烯共聚物和聚苯乙烯均聚物,如图 1.由此可见,我们得到的确实是 C_{60} 与苯乙烯化学键合的共聚物.

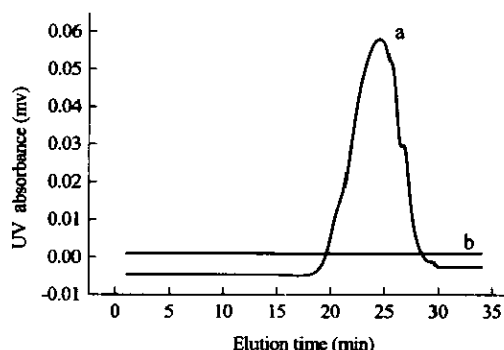


Fig. 1 The GPC diagrams of star-shaped C_{60} -styrene copolymer (a) and polystyrene control (b) using UV detector at $\lambda = 350$ nm

1.2 单取代 C_{60} -苯乙烯共聚物

用 ATRP 方法合成单取代 C_{60} -苯乙烯共聚物见李福绵等的报道^[16].较之传统的阴离子活性聚合^[22]以及曾经见于文献的重氮端基法^[18]、氨基端基法^[19]和 TEMPO 活性自由基聚合^[20], ATRP 是一种简单有效的活性聚合技术并得以迅速被广泛采用^[21].

C_{60} 、苯乙烯、甲苯等原料质量与处理同前,1-苯基乙酰溴按文献^[22]的方法制备,溴化亚铜分别用乙酸和甲醇洗涤后减压干燥,二联吡啶及其它试剂则直接购得使用.

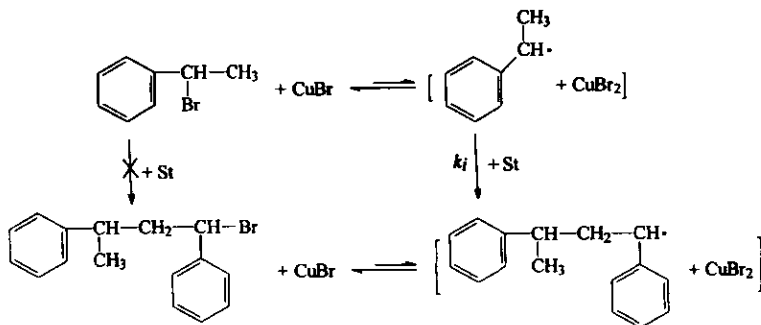
1.2.1 聚苯乙烯-Br (PSt-Br) 的合成 在耐压玻璃管中加入 1:1:1 (mol) 的 1-苯基乙酰溴、溴化亚铜、二联吡啶和苯乙烯单体,循环冷冻真空脱气后封管,在 110℃ 油浴中反应 8 h,得到的粘稠液溶于氯仿后过滤,滤液在大量的甲醇中搅拌沉淀,过滤、洗涤、干燥得产品.一组产物的 GPC 分析见表 2,合成路线见反应式 2.

Table 2 GPC analysis of polystyrene by ATRP

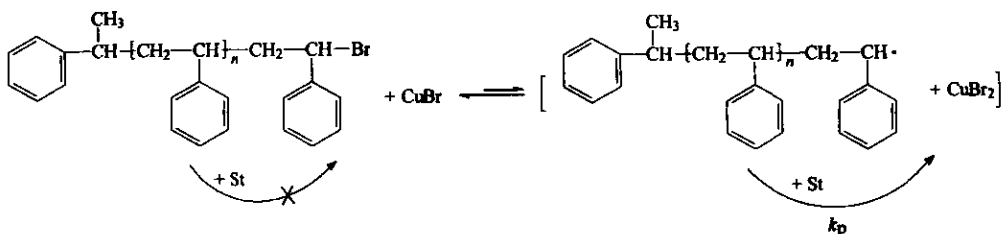
Sample	Reaction time(h)	M_n	M_w	PDI	Conv(%)
PS-I	20	2060	2980	1.45	64.9
PS-II	20	2550	3580	1.40	84.5

1.2.2 C_{60} -聚苯乙烯-Br (C_{60} -PSt-Br) 的合成 根据文献的报道^[19],需要过量的 C_{60} 参加反应.以

Initiation:



Propagation:



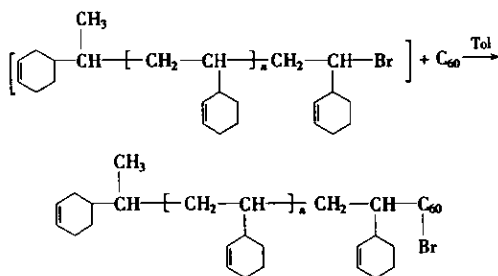
Scheme 2

1.5:1:1:1 (mol) 的 C_{60} 、 PSt-Br 、溴化亚铜、二联吡啶溶解于甲苯中封管聚合,条件同前所述,110℃油浴反应 12 h.在同条件下制备没有 C_{60} 的空白对照样品.反应后过滤,滤液滴加于大量搅拌着的甲醇中沉淀,沉淀经洗涤干燥重新溶于 THF 以除去未反应的 C_{60} ,用旋转蒸发仪旋干溶剂后得到 C_{60} - PSt-Br 粗产品.

同前述星状 C_{60} -苯乙烯共聚物纯化处理相同,采用柱色谱法,以甲苯/四氯化碳/乙酸 = 1/1/0.25 (wt %) 为流动相,经硅胶柱洗脱分离除去聚苯乙烯均聚物,得到 C_{60} - PSt-Br 产品.产率约为 35% ~ 37%. 一组产物的 GPC 分析见表 3,反应原理见反应式 3.

Table 3 GPC analysis of C_{60} -end-capped polystyrene by ATRP

Sample	Reaction time(h)	M_n	M_w	PDI
PS- C_{60} (I)	20	2960	3890	1.31
PS- C_{60} (II)	20	3340	4400	1.32
PS (II) control	20	2340	3680	1.57



Scheme 3

MALDI/TOF-MS(底物辅助激光解吸离子化/飞行时间质谱)是近年发展起来的一种快速简单分析聚合物结构的质谱技术.为了确证单取代 C_{60} -苯乙烯共聚物的结构,我们尝试以 1, 8-Dihydroxy-9(10H)-anthracetone (Dithranol)/Silver trifluoroacetate 为底物,对其进行了深入的 MALDI/TOF-MS 研究,不但成功地得到重要的 C_{60} 单取代的特征图谱,而且对共聚物可能的一系列终端结构给予了正确的分析.详细研究结果已另文发表^[23].

2 星状 C_{60} -苯乙烯共聚物和单取代 C_{60} -苯乙烯共聚物多层膜的制备

据报道,利用 LB 技术可在 40 mN/m 的膜压下制备纯的 C_{60} 单分子膜^[19],尽管 C_{60} 不是双亲分子.而且我们已经具有利用 LB 技术制备 C_{60} -苯乙烯共聚物多层膜的实践经验^[11].

利用中国东南大学制造的 WM-1 型 LB 拉膜机,分别配制分子量相近(约 20000)的以上所述合成的两种不同取代结构的 C_{60} -苯乙烯共聚物的氯仿溶液(1 mmol/L),取其微量(80 ~ 100 μL)分散在亚相(去离子水)表面,静置 30 min 待氯仿溶剂挥发后,以 10 mm/min 的速度压缩表层分子膜,仪器自动记录其膜压曲线(π -A).

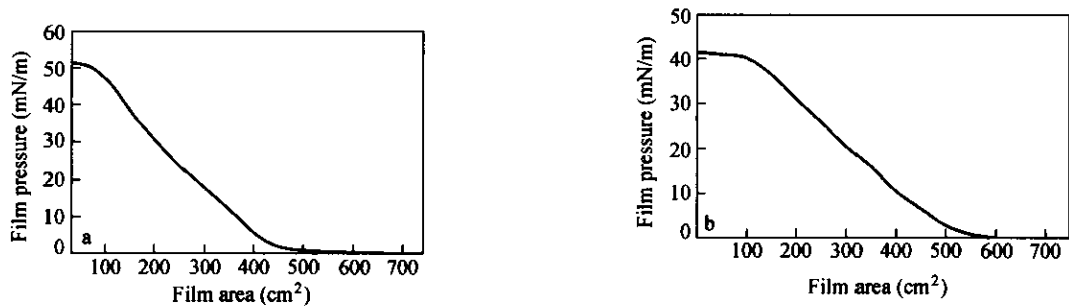


Fig. 2 The surface pressure-area isotherms of star-shaped C₆₀-styrene copolymer (a) and C₆₀-end-capped polystyrene(b)

图 2 为两种不同取代结构的 C₆₀-苯乙烯共聚物的 π -A 曲线。

从图 2 可以看到,在两种不同取代结构的分子中,由于 C₆₀ 分子表面经化学修饰键合多条或一条聚苯乙烯长链后,分子之间的作用力发生了变化,分子排列比较有序,从而表现出其在形成单分子膜过程中有较好的压缩性能,可在气/液界面得到稳定的单层或多层膜.同时,图 2 也说明 C₆₀-苯乙烯共聚物薄膜中星状结构比单取代结构具有更好的压缩性能。

Hirsch 曾提出 C₆₀ 分子表面的化学修饰导致分子表面之间不对称的作用可广泛应用于分子膜的组装^[15],但到目前为止,被证实的这种薄膜的组装结构还未见报道.我们暂时假定并期望 C₆₀ 表面化学修饰的聚合物分子在利用 LB 技术制备的膜中有如图 3 的排列模型。

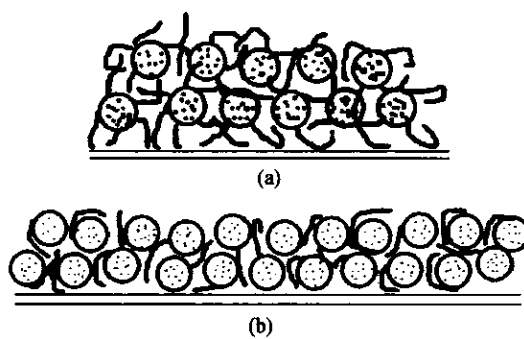


Fig. 3 The possible layer structures for these thin films of star-shaped C₆₀-styrene copolymer (a) and C₆₀-end-capped polystyrene (b)

以新剥离的云母片为基体,分别保持膜压 50 mN/m 和 40 mN/m,以同样的拉膜速度 2 mm/min 将单层膜一层一层地转移到云母上,各制备出不同层数的两种不同取代结构 C₆₀-苯乙烯共聚物的多层膜。

3 表面形貌和微摩擦性能的研究

近年来,原子力显微镜/摩擦力显微镜 (AFM/FFM) 已开始应用于聚合物薄膜的表面形貌和在极轻负荷下微摩擦性能的研究^[5,7]。

我们使用的 AFM/FFM 型号为 Nanoscopy IIIa (Digital instruments, Inc), 配备 90 μ m 的 Bioscopy G Scannor, 选用弹力常数 $K = 0.32$ N/m 的商用 Si₃N₄ 微悬臂,扫描速度为 2 Hz,室温 25℃ 相对湿度 50% 的空气介质中测试.利用轻敲模式 (Tapping mode) 获取薄膜的表面形貌图,利用接触模式 (Contact mode), 90° 扫描角获取薄膜的横向力图即摩擦力图。

图 4 和图 5 分别为星状 C₆₀-苯乙烯共聚物和单取代 C₆₀-苯乙烯共聚物 1 层、4 层、10 层的表面形貌图。

各层薄膜表面的粗糙度采用 AFM 分析统计的高度均方值 RMS (Roughness mean square) 表示,表 4 列出 1 层、4 层、10 层的 C₆₀-苯乙烯共聚物薄膜的 RMS (nm) 数据。

Table 4 The RMS (nm) of 1 layer, 4 layers, 10 layers of the C₆₀-styrene copolymer thin films

Layers	1	4	10
Star-shaped C ₆₀ -styrene copolymer	0.523	1.986	4.352
C ₆₀ -end-capped polystyrene	0.846	3.170	7.126

以上 AFM 形貌图及其 RMS 数据表明尽管部分区域有缺陷,且随着层数的增加,表面平均粗糙度增加,但总体上分子在薄膜中的排列紧密,聚合物分散均匀,没有 C₆₀ 聚集堆积的现象.说明共聚物在薄膜层间排列是基本有序的。

图 6 和图 7 分别为星状 C₆₀-苯乙烯共聚物和单取代 C₆₀-苯乙烯共聚物 10 层薄膜在接触模式下两通道同时获得的表面形貌(左)与摩擦力图(右)。

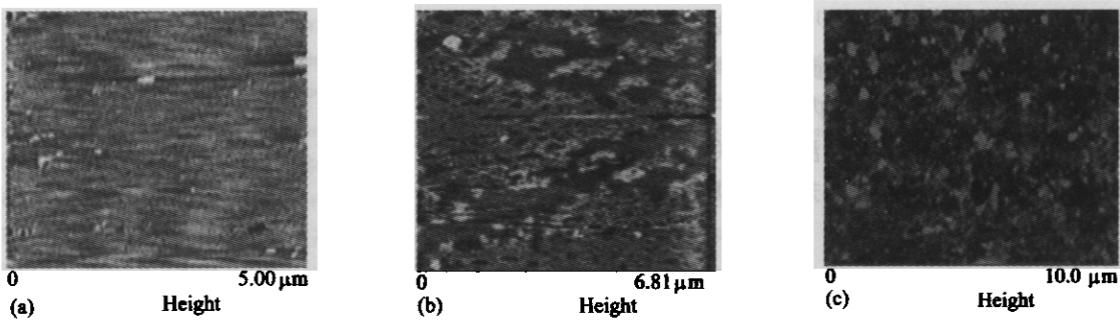


Fig. 4 Tapping mode AFM images of 1 layer (a) , 4 layer (b) and 10 layer (c) of star-shaped C₆₀-styrene copolymer

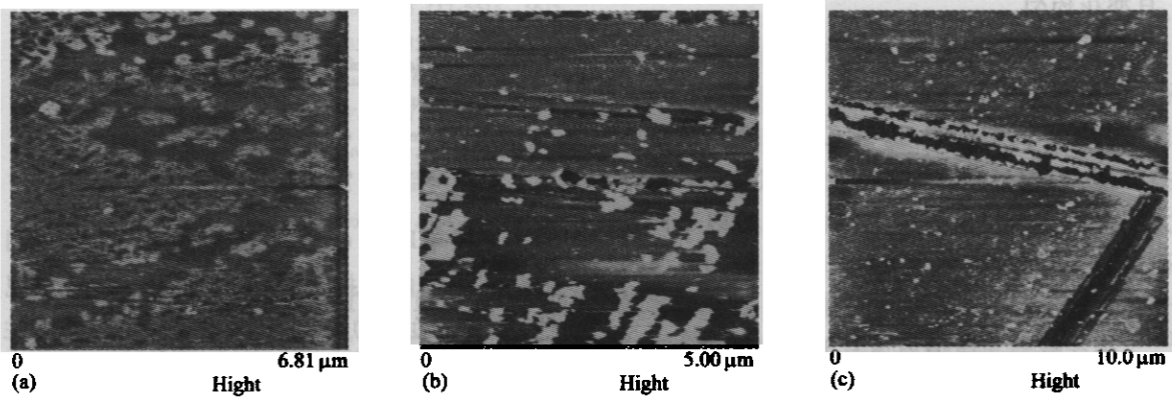


Fig.5 Tapping mode AFM images of 1 layer (a) , 4 layer (b) and 10 layers (c) of C₆₀-end-capped polystyrene

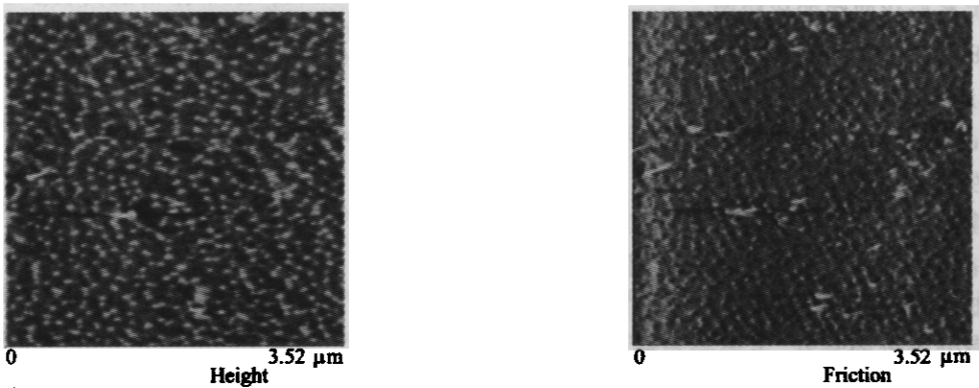


Fig.6 The height and friction images of 10 layer of star-shaped C₆₀-styrene copolymer film were obtained simultaneously in contact mode with cantilever spring $K = 0.32$ commercial Si₃N₄ tip.

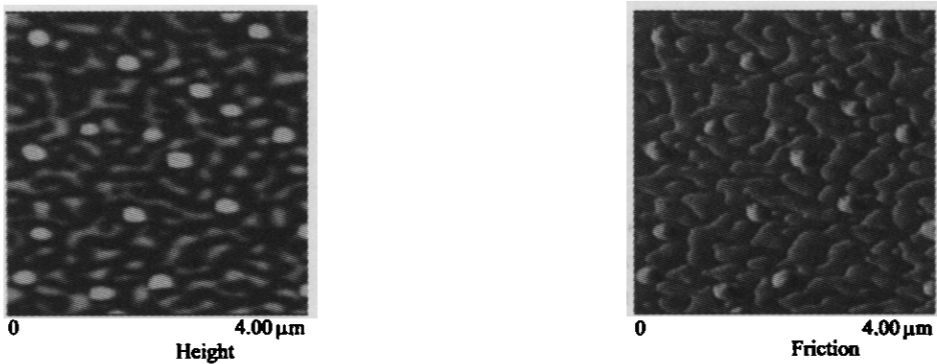


Fig.7 The height and friction images of 10 layer of C₆₀-end-capped polystyrene film were obtained simultaneously in contact mode with cantilever spring $K = 0.32$ commercial Si₃N₄ tip.

根据 Bhushan 等的报道^[25],自组装有机分子膜的 AFM/FFM 研究证实其摩擦性能取决于分子的化学结构、膜的堆积密度、内部分子排列的倾斜,以及与测试的扫描速度和湿度有关.在此,我们仅仅就两种不同结构的 C_{60} -苯乙烯共聚物薄膜的摩擦性能作初步比较.

从图 6、图 7 可以观察到在微米尺度上薄膜的摩擦力的局部变化.星状 C_{60} -苯乙烯共聚物薄膜比单取代 C_{60} -苯乙烯共聚物薄膜有较小的摩擦力,且变化均匀.

利用 AFM/FFM,通过变化加载在薄膜上的微负荷,记录其与相应的摩擦力的关系曲线,可以定量比较两种不同结构的 C_{60} -苯乙烯共聚物薄膜的摩擦性能.根据最新文献介绍的测试方法,在摩擦力图中随机选择薄膜的某一区域,施以不同的负荷,记录针尖正反两个方向扫描所得到的摩擦信号差值的一半,作为此区域薄膜的摩擦信号数^[26],描绘载荷与摩擦力信号关系的变化曲线.

图 8 是测得的一组两种不同取代结构 C_{60} -苯乙烯共聚物 10 层薄膜与云母基体表面载荷与摩擦力信号关系变化曲线的比较图.

从图 8 可以看到,星状 C_{60} -苯乙烯共聚物薄膜的载荷-摩擦力信号曲线在低负荷下近似于线性,这与 Koinkar 等人所报道的有机分子的有序膜的摩擦力性能相符^[27],这可以从另一角度间接说明这种薄膜具有层间有序性,而且这些数据表明星状取代结构的薄膜在给定的载荷范围内表现出稳定的较低的摩擦力信号.同时也可观察到由于聚合物本身分子链的特性,主要是长链分子的构象和粘弹性,使得载荷与摩擦力信号曲线在负荷不断增大的情况下逐渐呈现非线性关系.

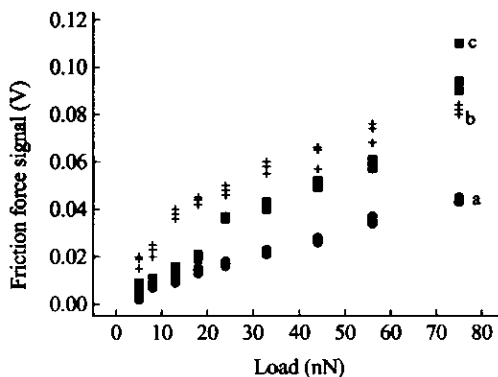


Fig.8 Diagram of friction force signal versus applied load

a) Mica surface

b) 10 Layers film of star-shaped C_{60} -styrene copolymer

c) 10 Layers film of C_{60} -end-capped polystyrene

比较单取代 C_{60} -苯乙烯共聚物薄膜,在同样的载荷范围内摩擦力信号则具有较大的不规则性,随着微负荷的增加,其摩擦信号呈现跳跃性的变化.

从两种 C_{60} -聚苯乙烯共聚物薄膜的 LB 压缩性能、表面形貌、微摩擦性能的初步研究可以表明,基于 C_{60} 的共聚物的不同取代结构直接影响到分子链在气液界面的排列和多层膜的有序性,而造成膜的表面形貌与微摩擦性能的差异.

综上所述,在成功地合成和表征了两种不同取代结构的星状 C_{60} -苯乙烯共聚物和单取代 C_{60} -苯乙烯共聚物之后,利用 LB 技术考察了它们的成膜性能,运用 AFM/FFM 初步研究了它们多层膜的表面形貌与微摩擦特性.研究结果显示了星状 C_{60} -苯乙烯共聚物较之单取代 C_{60} -苯乙烯共聚物更具作为潜在的承载减摩的薄膜润滑材料的应用前景.

REFERENCES

- 1 Decher G. Science, 1997, 277: 1232 ~ 1237
- 2 Klein J, Kumacheva E, Mahalu D, Perahia D, Fetters L J. Nature, 1994, 370: 634 ~ 636
- 3 Maboudian R, Howe R T. J Vac Sci Technol B, 1997, 15: 1 ~ 6
- 4 Zhang Z J, Xue Q J, Zhang J. Wear, 1997, 209: 8 ~ 12
- 5 Carpick R W, Salmeron M. Chem Rev, 1997, 97: 1163 ~ 1194
- 6 Yoshizawa H, McGuigan P, Israelachvili J N. Science, 1993, 259: 1305 ~ 1308
- 7 Bhushan B, Israelachvili J N, Landman U. Nature, 1995, 374: 607 ~ 616
- 8 Schwarz U D, Zwornier O, Koster P, Wiesendanger R. Phys Rev B, 1997, 56: 698 ~ 706
- 9 Tsukruk V V, Lander L M, Brittain W J. Langmuir, 1994, 10: 996 ~ 999

- 10 Lee S, Shon Y S, Lee T R, Perry S. *Thin Solid Films*, 2000, 358: 152 ~ 158
- 11 Shi B, Wang J H, Qian L M, Luo J B, Huang L, Hong H. *Chinese Journal of Materials Research*, 1997, 11: 346 ~ 349
- 12 Cao T, Webber S E. *Macromolecules*, 1996, 29: 3826 ~ 3830
- 13 Sun Y P, Lawson G E, Bunker C E, Johnson R A, Ma B, Farmer C, Rigges J E, Kitaygorodskiy A. *Macromolecules*, 1996, 29: 8441 ~ 8448
- 14 Krusic P J, Wasserman E, Keizer P N, Morton J R, Preston K F. *Science*, 1991, 254: 1183 ~ 1185
- 15 Hirsch A. *The Chemistry of the Fullerene*. New York: Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1994. 136 ~ 147
- 16 Zhou P, Chen G Q, Hong H, Du F S, Li Z C, Li M F. *Macromolecules*, 2000, 33: 1948 ~ 1954
- 17 Wang J S, Jerome R, Teyssie P. *J Phys Org Chem*, 1995, 8: 208 ~ 221
- 18 Hawker C J. *Macromolecules*, 1994, 27: 4836 ~ 4837
- 19 Wei C, Friedrich C, Mulhaupt R, Fray H. *Macromolecules*, 1995, 28: 403 ~ 405
- 20 Wang C C, He J P, Fu S K, Jiang K J, Cheng H Z, Wang M. *Polymer Bulletin*, 1996, 37: 305 ~ 311
- 21 Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 5614 ~ 5615
- 22 Ladini D, Rolla F. *J Org Chem*, 1980, 45: 3527 ~ 3530
- 23 Shen X F, He X R, Chen G Q, Zhou P, Huang L. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21: 1162 ~ 1165
- 24 Long C F, Xu F, Guo F X, Li Y L, Xu D F, Yao Y X, Zhu D B. *Solid State Communications*, 1992, 82: 381 ~ 382
- 25 Bhushan B, Kulkarni A V, Koinkar V N. *Langmuir*, 1995, 11: 3189 ~ 3198
- 26 Li J W, Wang C, Shang G Y, Xu Q M, Lin Z, Guan J J, Bai C L. *Langmuir*, 1999, 15: 7662 ~ 7669
- 27 Koinkar V N, Bhushan B. *J Vac Sci Technol*, 1996, A14 (4): 2378 ~ 2390

STUDY ON THE MICROTRIBOLOGICAL PROPERTIES OF STAR-SHAPED C_{60} -STYRENE COPOLYMER AND C_{60} -END-CAPPED POLYSTYRENE THIN FILMS

HUANG Lan, YU Ying, SHEN Xianfeng

(College of Chemistry & Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

LI Junwei

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

SHI Bing

(State key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract The star-shaped C_{60} -styrene copolymer and the C_{60} -end-capped polystyrene were synthesized by free radical copolymerization and ATRP respectively. They have been prepared into stable and compact thin films on mica by Langmuir-Blodgett (LB) technique and the π -A curves show the films could reach a quite high film pressure. Their morphology and microtribological properties were preliminarily investigated by atom force microscopy and friction force microscope (AFM/FFM). The thin films of star-shaped C_{60} -styrene copolymer have promising prospect in application of thin film lubricant materials.

Key words C_{60} -Styrene copolymer, Thin film, Microtribological properties, AFM/FFM