

聚丙烯酸的单分子应力-应变行为*

李宏斌¹⁾ 刘冰冰²⁾ 张 希¹⁾** 高春晓²⁾ 沈家骥¹⁾** 邹广田²⁾

(¹⁾超分子结构与谱学开放实验室 ²⁾超硬材料国家重点实验室 吉林大学 长春 130023)

摘 要 利用原子力显微镜的一种新方法-单分子力谱技术,研究了聚丙烯酸单链的弹性性质,得到了聚丙烯酸链的拉力与拉伸曲线.其拉力与拉伸曲线可以通过修改的 Langevin 方程进行较好地拟合.结果表明聚丙烯酸链的弹性性质与长度线性成比例,聚丙烯酸链具有相同的 Kuhn 长度($0.64 \pm 0.05 \text{ nm}$)和链段弹性系数($13000 \pm 2000 \text{ pN/nm}$),充分表明我们位伸的是聚丙烯酸的单链,所测得的拉力-拉伸行为是聚丙烯酸单链的弹性行为.

关键词 原子力显微镜,单链,纳米力学性质

聚合物的形变是聚合物科学中的经典问题^[1],人们已经对此进行了多年的深入研究,但直接测量聚合物单链的形变是非常困难的.随着纳米科学的发展和皮牛顿量级仪器的进步,直到最近直接测量聚合物单链的拉伸-形变才成为可能. DNA 作为一种特殊的生物大分子,人们已经通过光学镊子(Optical tweezers),流体力学(Hydrodynamics)等实验手段研究了其形变-拉伸行为^[2~4],得到了 DNA 的许多富有意义的新结果.但应用上述手段来研究一般的合成聚合物的拉伸-形变性质还具有相当的实验难度.原子力显微镜作为一种新型的近场显微镜日益受到人们的重视^[5].原子力显微镜的空间分辨率可以达到原子或分子的尺度;同时,它又是一种非常敏感的力传感器,可以探测 10 皮牛顿量级的力.原子力显微镜的超高空间分辨率和高力的敏感性使它成为一种理想的开展单分子实验的手段.基于原子力显微镜,人们已经开展了一系列精细的单分子实验,通过这些实验已经精确地测定了生物素/凝源素蛋白特异性识别的相互作用力、DNA 螺旋链的互补碱基对之间的结合力,这些信息使人们对分子识别及其分子机制有了崭新的认识^[6~10].最近,AFM 已经被用来研究天然聚合物的拉伸-形变行为.一种基于 AFM 的单分子力谱的方法已具雏形,并已用来研究聚合物单链的弹性行为.人们已经利用这一技术研究了葡聚糖、纤维素等生物大分子的弹性行为,获得了关于这些聚合物详细的纳米力学性质.这些力学性质反映了不同聚合物的一些指纹性的特征,深化了对聚合物纳米力学性质的认识^[11~13].

聚丙烯酸是一种重要的合成聚合物^[14],具有广泛的工业用途.聚丙烯酸已广泛用来稳定胶体,其在固体表面吸附时的空间效应和搭桥作用已通过原子力显微镜进行了研究^[15].本文将利用原子力显微镜针尖来拉伸聚丙烯酸分子链,研究聚丙烯酸单链在拉力作用下的弹性行为.

* 1998-04-03 收稿,1998-05-12 修稿;** 通讯联系人

1 实验部分

图 1 所示为单分子力谱实验的示意图, 聚合物样品通过物理吸附的方法固定在基片表面, 形成很薄的一个高分子吸附层, 然后将原子力显微镜的针尖接触样品层, 由于针尖与样品之间的相互作用, 一些高分子链将吸附在针尖上. 当分离针尖与样品时, 这些高分子链将受到拉伸, 引起微悬臂的弯曲, 其位移通过激光检测系统检测, 悬臂的形变与样品的拉伸曲线将会记录下来并转化成为力-拉伸曲线.

实验所用的样品为聚丙烯酸 (Aldrich), 分子量为 4.5×10^5 . 将聚丙烯酸溶于高纯水中 (浓度约为 1 mg/mL), 然后将聚丙烯酸溶液铺在清洗干净的玻璃基片上吸附数小时, 再仔细地除去多余的溶液. 聚丙烯酸吸附层厚度大约为 $50 \sim 90 \text{ nm}$.

单分子力谱的实验是在 Nanscope III 型原子力显微镜 (美国 DI 公司) 上在 10^{-3} mol/L 的 KCl 缓冲溶液中完成, 采用 DI 公司的氮化硅针尖, 力常数通过 Rief^[11] 介绍的方法进行校正, 典型的力常数为 50 mN/m .

2 结果与讨论

图 2 是不同长度的聚丙烯酸链的典型的力曲线. 从图 2 中可以看到, 所有的力曲线都具有相似的特征, 即力随着拉伸而呈现单调上升, 拉伸到一定程度时拉力突然下降为零. 拉力突然下降时拉力值一般在 $0.5 \sim 1.5 \text{ nN}$. 发生拉力下降有两种可能, 一是聚丙烯酸链中的 C—C 键在拉力作用下发生断裂; 二是聚丙烯酸从显微镜针尖或基底上脱附下来. 引起 C—C 键断裂的力一般在 $4 \sim 6 \text{ nN}$ 的范围^[16], 因此力曲线中拉力下降只可能是由聚丙烯酸分子从针尖或基底上脱落而引起. 因此, 这一力值的大小反映了聚合物样品与基底或针尖表面的相互作用力的大小. 图 2 中的不同长度的聚丙烯酸链的力曲线进行长度归一化后画在同一张图上 (图 3). 长度归一化是将在一定的拉力值 (如 200 pN) 下的拉伸长度归一到 C—C 单键的长度 0.15 nm 的过程. 我们发现经过归一化后, 所有的曲线都很好的重叠在一起, 曲线和曲线之间没有明显的差别, 表明聚丙烯酸链的弹性性质与它们的链长线性成比例. 这一结果表明在聚丙烯酸体系中高分子链间的相互缠结和高分子链之间的相互作用对高分子链的弹性性质贡献很小. 如果高分子链间的缠结和链-链之间的相互作用对聚合物的弹性性质有显著的贡献, 聚合物的弹性性质与链长将不具有线性成比例的特点.

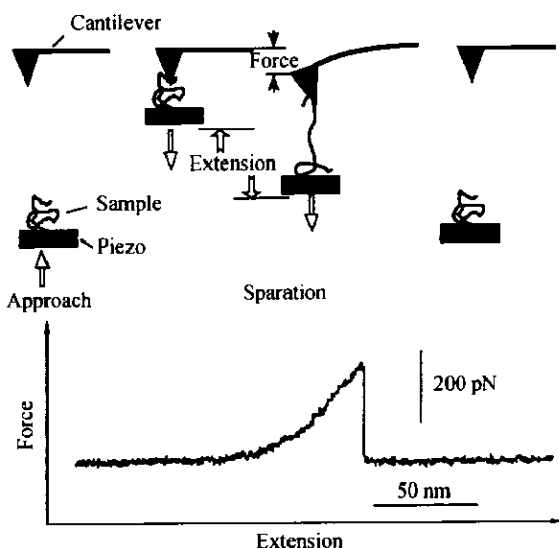


Fig. 1 Schematic geometry of single molecule force experiment

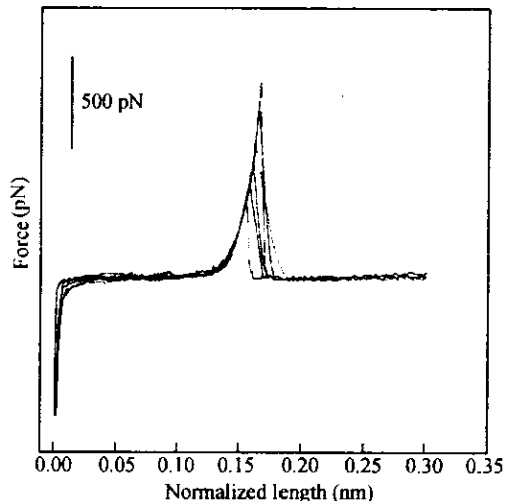
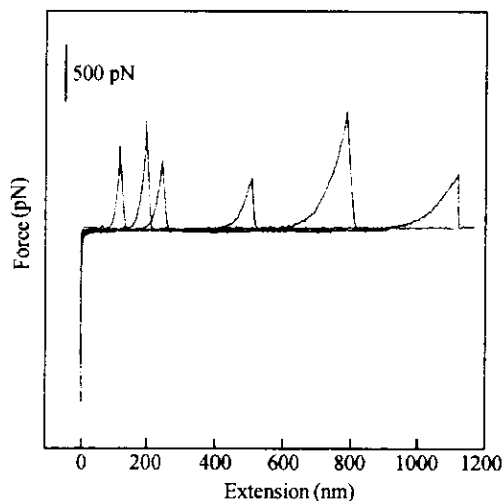


Fig. 2 Typical force curves of poly(acrylic acid) with different lengths in 10^{-3} mol/L KCl buffer solution

Fig. 3 superposition of different normalized force curves of Fig. 2

所测得的拉力-拉伸曲线可以利用自由连接链模型进行拟合. 自由连接链模型中高分子是由长度为 l_k (Kuhn 长度) 的统计上独立的链段所构成, 其所受拉力与拉伸关系可由 Langevin 方程来描述:

$$x(F) = \left(\coth \frac{Fl_k}{k_B T} - \frac{k_B T}{Fl_k} \right) L_{\text{contour}}$$

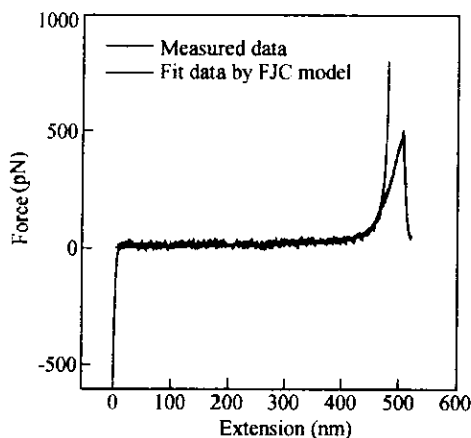


Fig. 4 Comparison between a Langevin function fit curve and the experimental force curve

式中, $x(F)$ 是高分子链在拉力为 F 时的末端距, k_B 是玻尔兹曼常数, T 是温度, L_{contour} 是高分子链的总长. 在自由连接链模型中, 聚合物的弹性纯粹来源于熵的贡献. 利用自由连接链模型拟合的曲线与实验曲线绘于图 4 中, 根据拟合得到这条聚丙烯酸链的 Kuhn 长度为 0.64 nm . 从图中我们可以看到, 自由连接链模型可以较好地描述小形变低拉力时聚丙烯酸链的弹性行为; 而在大形变高拉力时模拟与实验则出现较大的差异. 可见, 自由连接链模型不能很好地描述聚合物链在大形变高拉力时的弹性行为.

自由连接链模型假定 Kuhn 链段不可拉伸, 这与实际不符. 根据 Bustamante 的方法^[2], 考虑 Kuhn 链段的可拉伸性, 我们引入一个新的参数—链段弹性系数, 得到了修改的自由连接链模型, Langevin 方程改写成下式:

$$x(F) = \left[\coth\left(\frac{FI_k}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{FI_k} \right] \left(L_{\text{contour}} + \frac{n}{k_{\text{segment}}} F \right)$$

式中 n 是 Kuhn 链段的数目, $n = L_{\text{contour}}/I_k$. 修改的自由链接模型中, 在小形变低拉力时聚合物的弹性来源于熵的贡献(降低体系的熵); 在大形变和高拉力时聚合物的弹性则源于熵和能量的贡献之和(在高拉力时对体系做功使链段伸长, 增加体系的能量). 从图 5 中可以看到, 修改的自由连接模型在小形变低拉力和大形变高拉力的范围内均较好地描述了聚丙烯酸链的弹性行为, 得到 Kuhn 长度为 0.64 nm, 链段的弹性系数为 13000 pN/nm. 对 30 条具有不同长度的聚丙烯酸链进行拟合, 我们发现尽管这些聚合物链具有从 60 nm 到 1 μ m 的不同的长度, 但它们却具有几乎完全一样的 Kuhn 长度(0.64 ± 0.05 nm)和链段弹性系数(13000 ± 2000 pN/nm).

结合实验结果聚丙烯酸链的弹性性质与长度线性成比例和模拟结果聚丙烯酸链具有相同的 Kuhn 长度和链段弹性系数, 我们可以充分认为我们拉伸的是聚丙烯酸的单链, 所测得的拉力-拉伸行为是聚丙烯酸单链的弹性行为.

上述结果表明我们研究的确实是聚丙烯酸单链的弹性性质, 但我们的实验中是否每次拉伸的都是聚丙烯酸的单链呢? 考虑到原子力显微镜的针尖的半径只有 20~50 nm, 聚丙烯酸(分子量为 4.5×10^5)的均方回转半径约为 35 nm, 我们可以想象只能有几个高分子链与原子力显微镜针尖相接触. 在针尖与样品很短的接触时间内, 只有很少的分子能吸附在针尖表面, 从而形成连接针尖与基片的桥梁. 即使有三个或多个分子链同时连接到针尖表面, 其中的两根聚合物链具有完全相同的长度的机率微乎其微, 拉伸的结果将是三个或多个聚合物链依次被拉伸, 而每一次拉伸都反映了单个聚合物链的弹性性质.

致 谢 本工作得到了德国慕尼黑大学应用物理所 Hermann E. Gaub 教授的大力帮助和有益的讨论, 特此感谢.

REFERENCES

- 1 de Gennes P G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*, New York: Cornell Univ Press, 1979
- 2 Smith S B, Finzi L, Bustamante C. *Science*, 1992, 258: 1122~1126
- 3 Bustamante C, Marko Siggia J E, Smith S B. *Science*, 1994, 265: 1599~1600
- 4 Smith S B, Cui Y, Bustamante C. *Science*, 1996, 271: 795~799
- 5 Binnig G, Quate C F, Gerber C. *Phys Rev Lett*, 1986, 56: 930~932
- 6 Moy V T, Florin E L, Gaub H E. *Science*, 1994, 266: 257~259
- 7 Florin E L, Moy V T, Gaub H E. *Science*, 1994, 264: 415~417

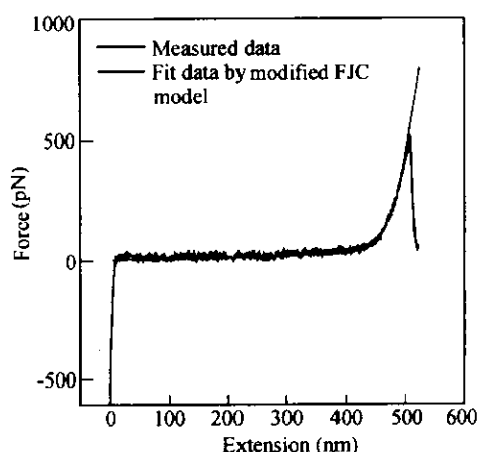


Fig. 5 Comparison between a modified Langevin function fit curve and the experimental force curve

- 8 Radmacher M, Fritz M, Hansma H G, et al. *Science*, 1994, 265: 1577 ~ 1579
- 9 Dammer U, Hegner M, Anselmetti D, et al. *Biophys J*, 1996, 70: 2437 ~ 2441
- 10 Lee G U, Chris L A, Colton R J. *Science*, 1994, 266: 771 ~ 773
- 11 Rief M, Oesterhelt F, Heymann B, et al. *Science*, 1997, 275: 1295 ~ 1298
- 12 Li H B, Rief M, Oesterhelt F, et al. *Adv Mater*, 1998, 10: 316 ~ 319
- 13 Rief M, Gautel M, Oesterhelt F, et al. *Science*, 1997, 276: 1109 ~ 1112
- 14 Bond J, Lee P I. *J App Polym Sci*, 1969, 12: 1215 ~ 1220
- 15 Biggs S. *Langmuir*, 1995, 11: 156 ~ 162
- 16 Nguyen T Q, Kausch H H. *Colloid Polym Sci*, 1991, 269: 1099 ~ 1106

MECHANICAL PROPERTIES OF SINGLE POLY(ARYLIC ACID) CHAIN STUDIED BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY—SINGLE MOLECULE FORCE SPECTROSCOPY ON POLY(ACRYLIC ACID)

LI Hongbin, LIU Bingbing, ZHANG Xi, GAO Chunxiao,
SHEN Jiacong, ZOU Guangtian

(*Key Lab for Supramolecular Structure and Spectroscopy, Key Lab of Superhard Materials,
Jilin University, Changchun 130023*)

Abstract The mechanical properties of polyacrylic acid is investigated on the molecular scale by using of an atomic force microscopy. Polyacrylic acid was adsorbed onto the glass substrate, then picked up at one point of the chain with an AFM tip and stretched. The elongation of individual molecules was recorded as a function of the applied load. In the force curves of PAA, the monotonically rising forces with the elongation of the polymer chain is observed. After normalization according to their contour lengths, all of the force curves can be superimposed together, no difference can be found, indicating that the mechanical properties of polyacrylic acid scale linearly with their lengths. The force-extension curve can be modeled by a modified Langevin Function. It is found that all of the poly(acrylic acid) chains have the same Kuhn length (0.64 ± 0.05 nm) and same segment elasticity (13000 ± 2000 pN/nm). Both the experimental results and fit results clearly indicate that single polyacrylic acid chain is stretched and nanomechanical properties of single poly(acrylic acid) chain is measured.

Key words Atomic force microscopy, Single chain, Nanomechanical properties