

扫描探针显微技术研究聚苯乙烯单链颗粒的力学响应*

张青岭 杜滨阳 何天白**

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理实验室 长春 130022)

摘 要 首先通过极稀溶液滴膜的方法得到了聚苯乙烯的单链颗粒,之后,采用稍浓溶液得到了既有单链聚苯乙烯颗粒又有多链(上千根)聚苯乙烯颗粒的样品.力调制技术显示单链聚苯乙烯颗粒比多链聚苯乙烯颗粒软;另一方面,对多链聚苯乙烯颗粒和聚苯乙烯本体的纳米压印实验结果表明二者的模量是近似的.因此,可以得出单链聚苯乙烯颗粒比本体聚苯乙烯软,这说明存在于聚苯乙烯单链颗粒中的分子链内的缠结点密度不如存在于本体中的分子链间的缠结点密度大.

关键词 聚苯乙烯单链颗粒,扫描探针技术,力学响应,力调制,纳米压印

单链凝聚态的研究可以追溯到1945年 Boyer 和 Heidenreich 第一次成功地观察到聚氯苯乙烯的单链颗粒^[1].自此以后,单链凝聚态的研究一直吸引着人们的极大兴趣^[2].经过不懈努力,人们已经发展了一套制备单链聚集态的有效方法,如极稀溶液滴膜或喷雾^[3],生物成膜技术^[4],冷冻^[5]和微乳液聚合^[6]等.聚苯乙烯^[3]和聚甲基丙烯酸甲酯^[7]等的单链颗粒都已制得.与本体相比,单链聚集态的尺寸一般在纳米量级,不存在分子链之间的缠结,分子链只能进行链内的缠结.另外,具有纳米尺度的单链聚集态必然具有很大的比表面积,这对于研究聚合物的表面性质非常合适.

表征单链聚集态最常用的工具是透射电镜,然而,由于透射电镜的制样烦琐,且颗粒的高度是通过不准确的投影方法得到,因此对于深入研究单链凝聚态不甚理想.另外,对于单链聚集态,由于其只能进行分子链内的缠结,我们很感兴趣它的力学响应是否与本体不同.然而,由于单分子凝聚态的尺寸很小,传统的力学测量方法对此很难奏效.随着扫描探针显微技术^[8],特别是原子力显微技术^[9]的出现,由于其样品制备非常方便,又能达到纳米级的分辨率,它在高分子科学中取得了广泛的应用^[10].它在高度方向具有很高的精度,这对于研究具有纳米尺度的单链凝聚态非常合适;同时,它还提供了进行纳米力学测量的手段,可以使我们对单链凝聚态的力学性质进行研究^[11].

1 实验部分

聚苯乙烯 (Polystyrene, PS) 为美国 Polysciences 公司产品,分子量为 11×10^4 Da,多分散指数 1.03.这种近乎单分散的样品给我们在辨认单链凝聚态时以很大的方便.将 PS 配成重量百分比为 $1 \times 10^{-4}\%$ 、 $1 \times 10^{-3}\%$ 和 2% 的甲苯溶液.通过滴膜的方法将浓度为 $1 \times 10^{-4}\%$ 和 $1 \times 10^{-3}\%$ 的溶液滴在新剥离的云母表面,自然挥发 1~2 周,然后再于真空中放置 24h 以除去残余溶剂.将 2% 的 PS 甲苯溶液在硅片上旋涂一较厚的聚苯乙烯膜(约几十微米),然后,在 120°C 于真空中退火 48h 以消除旋涂时产生的内应力.

扫描探针显微镜 (Scanning probe microscopy, SPM) 是美国 Digital instruments (Santa barbara, CA) 公司的商品 NanoScope III a 形貌的观测是在接触模式 (Contact mode) 的原子力显微镜 (Atomic force microscopy, AFM) 下进行的,所用的针尖为氮化硅探针,力常数为 0.06N/m ,从扫描电镜中测得针尖的曲率半径约为 27nm ,接触力保持尽可能小以减小针尖对样品可能造成的形变.扫描探针技术所提供的力调制模式 (Force modulation mode, FFM) 用来比较单链 PS 颗粒与多链 PS 颗粒力学响应的差异,所用的探针为氮化硅针尖,力常数为 0.12N/m .纳米压印 (Nanoindentation) 实验所有的针尖为金刚石探针,其形状为倒置的三棱锥,为 Berkovich 形压印头 (Indentor),力常数 186N/m .

2 结果与讨论

2.1 聚苯乙烯单链颗粒的获得及辨认

图 1 为 PS 的 $1 \times 10^{-4}\%$ 甲苯溶液滴在云母上所得样品的 AFM 三维图像. 所得 PS 颗粒的宽度为 50nm, 高度为 2.8nm. AFM 测得的高度是非常准确的, 然而, 从 AFM 图中得到的表观横向尺寸 (Apparent lateral dimension) 却被针尖形状效应 (Tip geometry effect) 加宽^[12]. 当样品的尺寸与针尖的曲率半径相当时, 这种效应更为显著, 此时, 根据文献报道^[7, 12], 这种效应可以通过以下公式进行校正:

$$L^2 = 8 \times R \times D \quad (1)$$

式中 L 是从 AFM 中测得表观横向尺寸, D 是经过校正后样品的横向尺寸, R 为 AFM 针尖的曲率半径 (对于所用的氮化硅探针, R 为 27nm. 根据公式 (1), 经过校正后的 PS 颗粒的横向尺寸为 11.6nm. 而由 AFM 测量的高度为 2.8nm. 由此可见, 所得 PS 颗粒并不是一个完美的球, 而是半个椭球体, 即塌陷的半球. 这是由于在良溶剂中高分子链与基板的相互作用所致^[13]. 如果假定 PS 颗粒的密度 ρ 与本体的密度近似, 都为 1.05g/cm^3 , 则 PS 颗粒的质量 m 可由下式求得:

$$m = \frac{1}{6} \pi D^2 h \rho \quad (2)$$

式中 D 是经过校正的 PS 颗粒的横向尺寸, 即椭球体长轴的长度, h 为直接从 AFM 中测得的 PS 颗粒的高度, 即椭球体半短轴的长度. 由 (2) 式计算得的 PS 颗粒的质量为 $2.06 \times 10^{-19}\text{g}$. 这通过 PS 的分子量 ($11 \times 10^4\text{Da}$) 计算出的单根分子链的质量 $1.83 \times 10^{-19}\text{g}$ 非常接近, 因此可以认为所得的 PS 颗粒为单链颗粒.

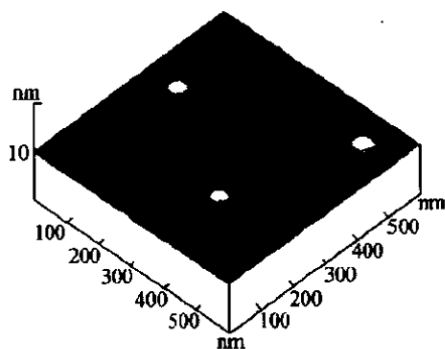


Fig. 1 AFM three-dimensional image of $1 \times 10^{-4}\%$ polystyrene toluene solution cast onto mica surface

2.2 聚苯乙烯单链颗粒与聚苯乙烯本体力学响应的差异

由于单链聚集态中只可能存在分子内的链缠结, 而本体中分子链是互相贯穿的高斯链, 分子链之间进行缠结, 这种链缠结方式的不同必然会导致其力学响应的不同. 对于本体 PS 膜, 我们可以通过扫描探针技术所提供的纳米压印技术定量计算其弹性模量, 但由于单链 PS 颗粒的尺寸很小, 很难将探针准确地定位于其上; 另外, 单链 PS 颗粒高度很低 (2.8nm), 纳米压印时基板对压印过程影响很大. 因此, 纳米压印技术对于单链 PS 并不适用. 为了比较单链 PS 颗粒与本体 PS 力学响应的差异, 采用 $1 \times 10^{-3}\%$ 的 PS 甲苯溶液, 控制滴膜时的液滴大小 (约 0.01mL) 得到了既含有单链 PS 颗粒又含有很多根 PS 分子链的颗粒 (上千根 PS 分子链) 的样品, 且这种多链 PS 颗粒的高度在 10nm 以上, 宽度在几百个纳米. 通过力调制技术, 可以对单链 PS 颗粒和多链 PS 颗粒的不同力学响应进行比较. 同时, 还可以采用纳米压印技术对这种多链 PS 颗粒的模量进行定量计算, 并与本体 PS 的模量比较. 这样, 就可以通过多链 PS 颗粒为中介对单链 PS 颗粒和 PS 本体的力学响应进行比较.

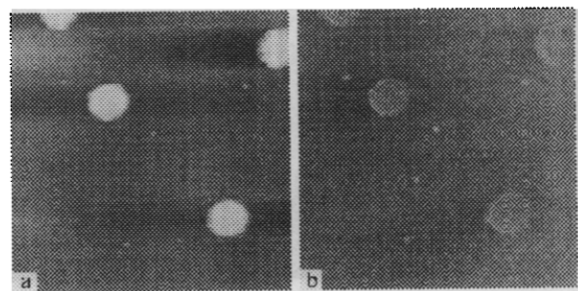


Fig. 2 Different mechanical response between single chain polystyrene particles and multi-chain particles by force modulation technique: height image (a) and amplitude image (b)

力调制技术采用一振动的悬臂带动探针在样品表面正弦振动来探测样品的局部弹性响应. 样品中硬的部分引起悬臂的响应较大, 在 FFM 的振幅图 (Amplitude image) 中呈现为暗色; 软的部分吸收悬臂较多的能量, 引起悬臂的响应较弱, 在振幅图上为亮的部分. 图 2 是通过重量比为 $1 \times 10^{-3}\%$ 的 PS 甲苯溶液在新剥离的云母表面滴膜得到样品的力调制图象. 在图 2a 中的高度图 (Height image) 中, 由以上辨认单分子颗粒的方法知其 5 个尺寸小而暗淡的颗粒为 PS 单链颗粒, 而尺寸大又亮的 PS 颗粒宽度约 320nm, 高度

为 11.5nm, 通过计算知这种大的 PS 颗粒约含有 3000 多根 PS 分子链. de Gennes^[14] 已经指出形成互相贯穿的 Gaussian 线团大约需要 $N^{1/2}$ 的分子链, 其中, N 为聚合度. 对于我们采用的分子量为 11×10^4 的 PS 样品, $N^{1/2}$ 约为 32. 因此我们得到大尺寸的聚集体应为分子链互相贯穿的多链体. 然而, 在振幅 (Amplitude image) 图中, PS 单链颗粒要比 PS 多链颗粒亮, 这说明 PS 单链颗粒比 PS 多链颗粒软, 因此, 探针较容易压入单链颗粒.

接着, 用纳米压印技术对以上制得的多链 PS 颗粒和本体膜进行纳米压印. 用扫描探针技术进行纳米压印实验, 其深度分辨率高达 0.02nm, 其载荷分辨率可达 $\ln N$ ^[15]. 用扫描探针技术进行纳米压印的另一优点是所压印的几何形状可通过随后用同一根探针在较低的力下扫描该区域得到. 用扫描探针技术进行纳米压印实验的过程大致如下: 用共振模式 (Tapping mode) 找到感兴趣的样品区域; 然后关闭动态模式, 记录针尖接触及压入样品表面过程中悬臂的形变, 最后用同一根针再于共振模式下观测所压印的形状及深度. 样品的弹性性能可通过压印过程中所记录的加载卸载曲

线求得. 图 3(a)、(b)、(c) 分别为 PS 多链颗粒压印前、后的形貌及压印过程中记录的加载卸载曲线, 所用的样品与上面所作力调制实验的样品相同. 图 4(a)、(b)、(c) 分别为 PS 本体膜压印前、后的形貌及压印过程中记录的典型加载卸载曲线, 所用的样品为在硅片上旋涂得到的 PS 膜. 用 Oliver-Pharr 的方法^[16] 处理压印过程所得的加载、卸载曲线. 接触深度 h_c 由以下公式求得:

$$h_c = h_{\max} - \epsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (3)$$

式中 $h_{\max}$ 、 $P_{\max}$ 分别为最大压印深度和最大载荷. 对于 Berkovich 形状的压印头, ϵ 为 0.75. 卸载硬度 (Unloading stiff) S 是卸载曲线起始部分的斜率 $S = dP/dh|_{h=h_{\max}}$. 卸载曲线可以通过如下方程拟合:

$$\lg P = \lg B + m \lg(h - h_f) \quad (4)$$

其中 P 是载荷, h 为形变, B 和 m 是通过以上方程拟合卸载曲线得到的参数. h_f 是卸载后样品的最终形变. 知道了 B 和 m 就可以求出卸载硬度 S 和接触深度 h_c .

对于 Berkovich 形的压印头, 接触面积 A 可

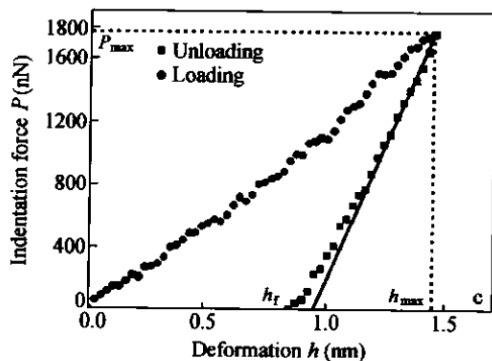
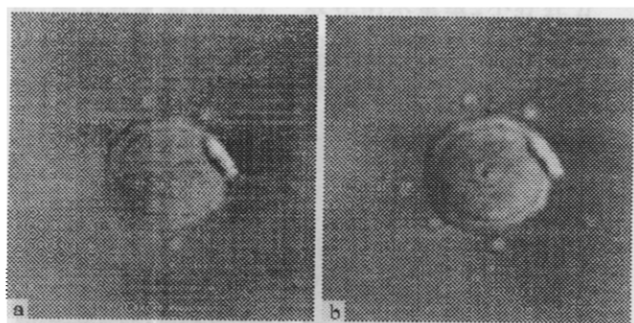


Fig. 3 Nanoindentation experiment on multi-chain polystyrene particle, which consists of more than 3,000 polystyrene chain
a) Before indentation; b) After indentation; c) Load-displacement curve during indentation

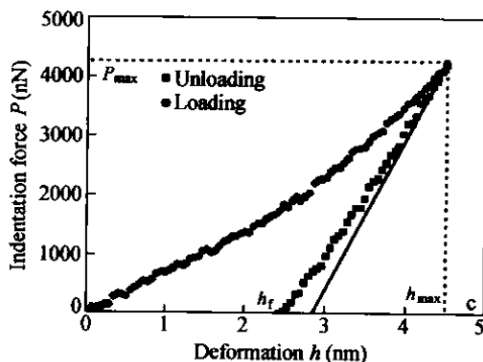
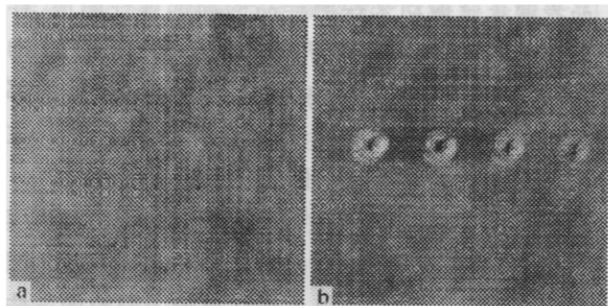


Fig. 4 Nanoindentation experiment on polystyrene film

a) Before indentation; b) After indentation with four different maximal load; c) A typical load-displacement curve during indentation

以通过如下经验公式求得

$$A = 24.5h_c^2 \quad (5)$$

针尖与样品系统的有效弹性模量 E_{eff} 可由以下公式得到:

$$E_{\text{eff}} = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (6)$$

对于 Berkovich 形的压印头, β 为 1.034. 且

$$\frac{1}{E_{\text{eff}}} = \frac{1 - \nu_t^2}{E_t} + \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} \quad (7)$$

其中, E_s, ν_s 分别为样品的杨氏模量和泊松比, E_t, ν_t 分别为金刚石探针的杨氏模量和泊松比. 知道了样品的泊松比 ν_s (对于聚苯乙烯, $\nu_s = 0.28$) 和金刚石的杨氏模量 (1141 GPa)、泊松比 (0.07), 由 (6) 和 (7) 式就可求出样品的杨氏模量

E_s . 由此求出的聚苯乙烯多分子颗粒和聚苯乙烯本体的模量分别为 3.3 GPa 和 3.4 GPa. 可见, 二者的模量是近似的. 因此, 通过力调制技术和纳米压印实验, 我们得到以下结论, 单链 PS 颗粒的模量要比本体 PS 的模量小. 这是由于单链颗粒中分子链的构象不是 Gaussian 线团^[2], 它在进行分子内的缠结形成单链聚集态时, 缠结点的密度不如互相贯穿的 Gaussian 线团的多分子链颗粒和本体的分子间缠结点密度大. 必须指出我们这种方法只是一种定性的比较, 有一定的局限性, 但是在没有办法定量测量单链 PS 颗粒的模量前, 这仍不失为一个很好的结果, 它至少让我们从实验上得知单链颗粒的确比多链颗粒及本体软.

REFERENCES

- 1 Boyer R F, Heidenreich R D. *J Appl Phys*, 1945, 16: 621~639
- 2 Qian R. Single-chain condensed state of flexible-chain polymers. In: Allen G, Aggawal S L, Russo S. eds. *Comprehensive Polymer Science*, Second Supplement. Oxford: Elsevier Science Ltd, 1996. 541~556
- 3 Richardson M J. *Proc Roy Soc*, 1964, A297: 50~61
- 4 Bu H, Shi S, Chen E, Hu H, Zhang Z, Wunderlich B. *J Macromol Sci Phys*, 1996, B35: 731~747
- 5 Jachowicz J, Morawetz H. *Macromolecules*, 1982, 15: 828~831
- 6 Wu C, Chan K K, Woo K F, Qian R, Li X, Chen L, Napper D H, Tan G, Hill A J. *Macromolecules*, 1995, 28: 1592~1597
- 7 Chen L, Ni M, Jia S, Jin X, Ge S, Takahara A, Kajiyama T. *J Macromol Sci Phys*, 1998, B37: 339~348
- 8 Binnig G, Rohrer H, Gerber C, Weibel E. *Phys Rev Lett*, 1982, 49: 57~61
- 9 Binnig G, Quate C F, Gerber Ch. *Phys Rev Lett*, 1986, 12: 930~933
- 10 Magonov S N, Reneker D H. *Ann Rev Mater Sci*, 1997, 27: 175~222; Ge Shouren (戈守仁). Application of atomic force microscopy in polymer surface (原子力显微镜在分子表面研究中的应用). In: He Tianbai (何天白), Hu Hanjie (胡汉杰), eds. *Recent Progress in Oversea Polymer Science (海外高分子科学的新进展)*. Beijing: Chemical Industrial Press, 1997. 121~139
- 11 Du Binyang (杜滨阳), Liu Jieping (刘结平), He Tianbai (何天白). *Polymer Bulletin (高分子通报)*, 1999, (1): 17~23
- 12 Zenhausem F, Adrian M, Heggeler-Bordier B T, Eng L M, Descouts P. *Scanning*, 1992, 14: 212~217
- 13 Bishop M, Clarke J H R. *J Chem Phys*, 1990, 93: 1455~1463
- 14 De Gennes P G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Ithaca: Cornell University Press, 1979. 54~68
- 15 Burnham N A, Colton R J. *J Vac Sci Technol*, 1989, A7: 2906~2913
- 16 Oliver W C, Pharr G M. *J Mater Res*, 1992, 7: 1564~1583

INVESTIGATING MECHANICAL RESPONSE OF SINGLE CHAIN POLYSTYRENE PARTICLES BY SCANNING PROBE TECHNIQUES

ZHANG Qingling, DU Binyang, HE Tianbai

(*Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Changchun 130022*)

Abstract Single chain polystyrene particles were obtained by dilute solution casting method. The sample with both single chain polystyrene particles and multi-chain (more than 1000 molecular chains) polystyrene particles was obtained by a little more concentrate solution. Force modulation technique showed that single chain polystyrene particles were softer than multichain polystyrene particles. On the other hand, nanoindentation experiments on multi-chain particles and bulk polystyrene manifested that the elastic modulus of multi-chain polystyrene particles was very close to that of bulk polystyrene. Therefore, it was concluded that single chain polystyrene particles were softer than bulk polystyrene, which indicated that the density of intrachain entanglement points in the single chain polystyrene particles was not as large as that of the interchain entanglement points in the bulk state.

Key words Single chain polystyrene particle, Scanning probe technique, Mechanical response, Force modulation, Nanoindentation