

等规聚苯乙烯的单分子链及单链单晶的尺寸判据*

陈尔强 胡秀兰** 卜海山

许胜勇

(复旦大学材料科学系 上海 200433)

(中国科学院北京电子显微镜实验室 北京 100080)

摘要 将等规聚苯乙烯配成苯的稀溶液,在水面上逐滴扩散,制备得到等规聚苯乙烯的超细微粒,并将微粒在 448.2K 等温结晶.用透射电镜对非晶态和晶态的粒子进行研究.由电镜测量得到的等规聚苯乙烯的分子量及分子量分布与其 GPC 表征值基本相符,证明我们所得到的超细微粒是单分子尺寸的.

关键词 等规聚苯乙烯,单分子链,单链单晶,结晶,形态

单分子链的凝聚态是聚合物所特有的一种现象.如果聚合物的分子量高达 10^5-10^6 ,一个孤立的单分子链将可以形成体积大于 1000nm^3 的固体微粒,这种粒子应是实验上可观察到的.同时,一般聚合物的一个初级晶核的体积小于 100nm^3 ^[1],对一个分子量高达 10^5-10^6 的高分子来说,这体积仅相当于一个孤立的高分子链的一部分.因此,只要分子量足够大,一个孤立的高分子链就可以通过成核和生长,形成单链单晶.这种粒子之间没有分子链间的缠结,可以认为是进行高分子研究的一个最简单的体系.

聚合物结晶研究的某些事实表明,可能存在着单链单晶或单链单晶的微区.自成核是聚合物晶体在溶解过程中因退火而形成的一些接近平衡态的微小晶粒.若将上述溶液冷却,这些微小晶粒就能起到异相成核的作用.实验发现它们的大小是单分子链尺寸的,对自成核的观察可作为测量分子量分布的高分子量尾端的方法^[2].1966年,Bittiger 等人在研究非常刚性的三醋酸纤维的氯仿-乙醇溶液结晶时,得到了 50nm 长的棒状的微小晶体,他们推测这些孤立的微小晶体是一些单链晶体^[3].

高分子溶液理论指出,当溶液浓度很低时,聚合物将以分散的单分子链存在于溶液中^[4],很早就有人将这样的稀溶液喷到适当的基质上来制备聚合物的单分子链.他们的主要目的在于通过电子显微镜对单分子链进行直接观测,从而直观地估算聚合物的分子量.实验证明,用这种方法求出的聚合物分子量与渗透压等方法测得的分子量相一致.因此,对聚合物超细微粒的分子量测算,也就成为判断超细粒子是否是一个单分子链的依据^[5].

卜海山等用 LB 膜装置制备了无规聚苯乙烯 (a-PS) 的单分子链及聚环氧乙烷 (PEO) 的单分子链单晶,并分析了 PEO 的分子量与超细晶粒尺寸之间的关系,初步证实了超细晶粒的单分子链特征^[6].与 LB 膜技术相仿,在生物学研究中,人们通过展开技术也得到了单细胞或孤立的 DNA 链等^[7].实验表明,用 LB 膜技术及生物展开技术是

* 1992-05-25 收稿;本课题由国家自然科学基金及“国家基础性重大关键项目——高分子凝聚态基本物理问题研究”资助

** 华东工业大学

获得大分子的单分子链的一种简便可靠的方法。

本文以窄分布的等规聚苯乙烯 (i-PS) 为对象, 用 LB 膜方法及生物展开技术分离得到单分子链, 研究了 i-PS 非晶态及晶态超细粒子的尺寸与试样分子量的关系, 进一步建立了单分子链及单链单晶的尺寸判据。

1 实验部分

1.1 试样与试剂

i-PS 样品由美国 Scientific Polymer Products Inc. 提供, 等规度高于 90%。i-PS 用体积比 1:1 的邻苯二甲酸二甲酯 (DMP) 和环己醇 (CHA) 的混合溶剂溶解。用四氢呋喃 (THF) 为淋洗剂, 对 i-PS 进行凝胶色谱 (GPC) 半制备分级, 所得各级分的分子量分布系数 dw 在 1.1—1.25 之间。本文所选用的试样为 i-PS 分级所得的级分 F-3 和级分 F-4, 它们的分子量及分布指数分别为 $M_n = 1.34 \times 10^6, dw = 1.25$; $M_n = 7.64 \times 10^5, dw = 1.19$ 。

DMP、CHA 为分析纯, 未经进一步处理。THF 经氢氧化钠 (NaOH) 干燥后蒸馏。水为去离子水。

1.2 i-PS 单分子链的制备

将 GPC 半制备分级所得的级分 F-3、F-4 的 THF 蒸去, 浓缩至 $10^{-3}g/cm^3$, 再加苯稀释至 $10^{-3}g/cm^3$ 。用前在 353.2K 以上加热搅拌 10 分钟。

利用 LB 膜装置制备 i-PS 的单分子链。LB 膜装置包括槽体, 传动压缩部分及拉膜部分。槽体面积约为 $900cm^2$, 放入去离子水。在水面上滴加 i-PS 的苯溶液, 待苯在水面上扩散挥发后, 再滴加苯溶液, 共加入 $2cm^3$, 然后将水面缓慢匀速地压缩至 $300cm^2$ 。将用火棉胶浸渍、喷碳增强的电镜用铜网数十片, 附着在一载玻片上, 缓慢地垂直插入水中, 再缓慢地拉出, 这时 i-PS 的单分子链就转移到铜网上。

采用生物展开技术, 在一培养皿中放入去离子水, 将一细针倾斜插入水中, 沿细针将 i-PS 的苯溶液滴入水表面, 待其挥发扩散, 缓慢地把细针移到另一位置, 继续滴加溶液。在滴加适量的苯溶液后, 用镊子取一电镜用铜网, 铜网上的碳膜朝下, 接近水平地贴到水的表面上沾取样品, i-PS 的单分子链即转移至铜网上, 可用铜网在不同的水面区域取样。

运用上述两种技术, 我们均成功地获得了 i-PS 的单分子链, 但生物展开技术似有一定的优越性。由于用 LB 膜技术时, 铜网是垂直地插入水中取样, 铜网上膜的两边可能都附着有 i-PS 的单分子链, 而膜有一定的厚度, 因此, 在电镜观察时, 对膜两边的单分子链不能同时聚焦清晰; 而用生物展开技术在转移单分子链时, 铜网是水平地在水面上沾取样品, 这就避免了上述问题。再者, 从上述实验介绍可知, 用生物展开技术制备单分子链的过程也比较简单。

1.3 i-PS 单分子的结晶和投影

大量有关 i-PS 结晶动力学及热历史效应的研究表明, 在 448.2K 左右, i-PS 的结晶速度最快。将上述方法制备得到的级分 F-3 的单分子链的超细微粒, 放入结晶炉中升温至 448.2K, 等温结晶若干小时。结晶过程中用氮气保护。

448K 等温结晶的样品,用 Hitachi HUS-5GB 高真空喷镀仪作 Pt-Pa 合金投影,投影时真空度高于 1.33×10^{-3} Pa, 投影角度 12° 。

1.4 i-PS 单分子链的 TEM 观察及图象处理

用 Hitachi H-500H, Philips EM-420 电子显微镜 (TEM) 观察 i-PS 单链粒子的形态及其投影。i-PS 超细微粒的电镜照片由 Scanner 输入计算机,并用二值数值形态学方法进行图象处理,可计算出超细微粒的截面积,并转换成粒径分布。

2 结果与讨论

2.1 i-PS 的非晶态单分子链

高分子链溶液理论^[6]指出,高分子溶液中存在一重叠阈值浓度:

$$C^* = 3M/4\pi\langle S^2 \rangle^{3/2}N_A \quad (1)$$

M 为聚合物的分子量, $\langle S^2 \rangle$ 为均方回转半径, N_A 为 Avogadro 常数。当高分子溶液的浓度 $C < C^*$ 时,高分子线团彼此分离。研究表明,无规聚苯乙烯 (a-PS) 的 C^* 在 10^{-3} g/cm³ 左右^[7]。在溶液状态中, i-PS 和 a-PS 的构象是相似的,则 i-PS 的 C^* 也应在这一数量级上。我们用以制备 i-PS 单分子链的溶液浓度为 10^{-3} g/cm³, 远小于其 C^* , 故 i-PS 以孤立的单分子链存在于溶液中。但是在结晶性聚合物溶液中,分子链有结晶的倾向,因此,在制备单分子链前,先将溶液置于 i-PS 溶液结晶较慢的温区 (>353.2 K) 加热搅拌,目的在于破坏溶液中可能存在的凝胶结晶^[8]。分子量越高,形成凝胶结晶的可能性越大,故我们选用分子量低一些的 F-3、F-4 级分较为合适。

Kumaki 研究了 a-PS 的单分子链,以窄分布的试样为对象,得到了分子量 M 与粒径 D 之间的经验关系^[9]:

$$D(\text{nm}) = 0.133 \times M^{0.38} \quad (2)$$

非晶态 i-PS 的堆砌密度和 a-PS 的应是相似的, i-PS 的分子量与单分子链粒径之间的关系也应符合(2)式,因此,由 i-PS 单分子链粒子的粒径分布,可以转换成分子量分布,并求出平均分子量。我们把它叫作分子量的电镜测量值。

图 1(a)、1(b) 分别为级分 F-3 和 F-4 的超细微粒的电镜照片。其中大部分超细微粒子的外形接近于圆形,在电子束下,这些粒子与碳支持膜构成了很高的反差。它们的形

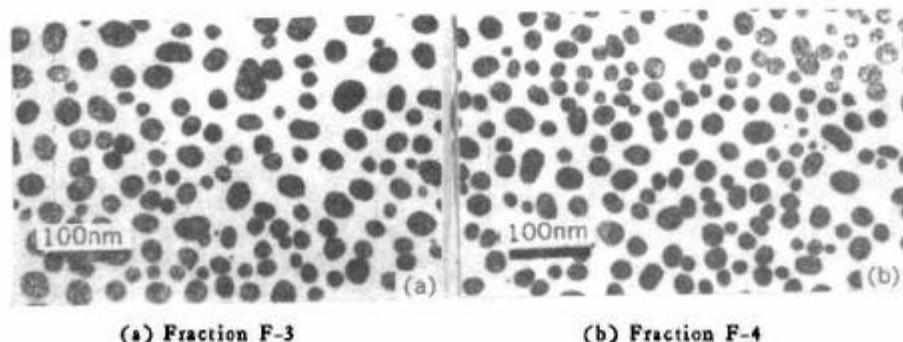


Fig. 1 Ultrafine Particles prepared from fraction F-3 and fraction F-4

The scale bar is 100nm

态与 *a*-PS 的单分子链基本相同^[5-6]。

我们对电镜照片进行了图象处理,在图象处理中,扣除了少数尺寸很大的粒子以及形态与圆形非常不同的粒子,这些粒子显然是几个分子的聚集体。图 2(a)、2(b) 分别是由电镜照片测量得到的级分 F-3 和级分 F-4 的粒径分布。对同一样品不同的典型区域的图象处理发现,这些区域的粒径分布是基本一致的。

图 3(a)、3(b) 是由粒径分布转换成的级分 F-3 和 F-4 的分子量重量积分分布曲

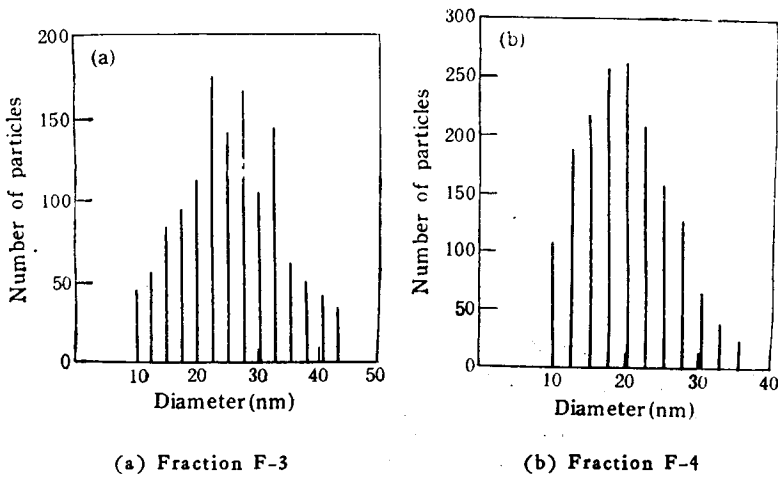


Fig. 2 Diameter distribution of particles prepared from fraction F-3 and fraction F-4

Tab. 1 Molecular weight (M_n) and polydispersity index (dw) of *i*-PS samples measured by TEM

Sample	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	dw
F-3	127	197	1.55
F-4	64	103	1.59

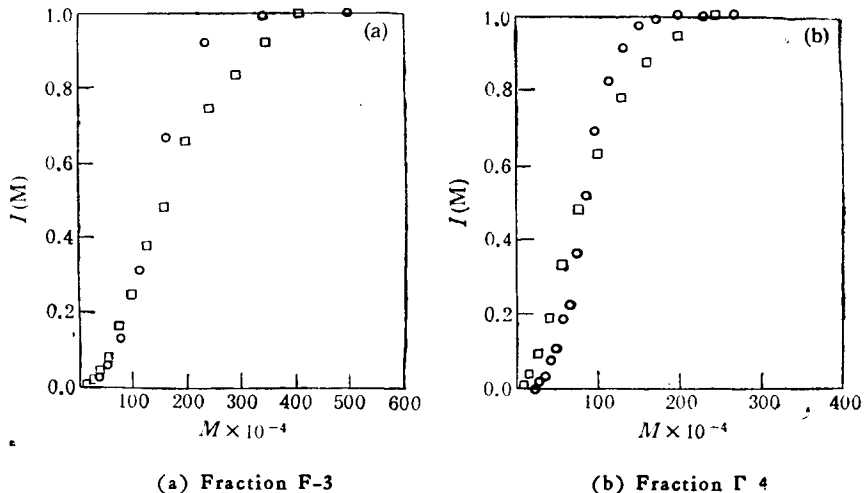


Fig. 3 Molecular weight distribution

○ by GPC □ by TEM

线, 以及它们的 GPC 测得的结果。它们的平均分子量及分子量分布系数的电泳测量值列于表 1。由表可见, 级分 F-3、F-4 的平均分子量及分子量分布系数的电泳测量值, 与 GPC 表征结果是基本相符的, 这说明图 1(a)、1(b) 中的粒子是单分子链尺寸的。由于某些粒子可能仍为几个分子量较小的单分子链的聚集体, 这将会导致样品平均分子量的电泳测量值偏大。同时, 分子量与粒径值的经验关系本身存在一定的误差, 这也影响了电泳测量值的计算结果。

比较 GPC 表征值和电泳测量值, 可以得到非晶态 i-PS 单分子的定量判据。级分 F-3 的 GPC 起始淋出体积所对应的分子量为 4.8×10^6 , 由(2)式得其对应的粒径为 46 nm, 这一值大于图象处理所得的最大粒径 43.2nm; 级分 F-4 的 GPC 起始淋出体积所对应的分子量为 2.7×10^6 ; 对应的粒径为 37nm, 也大于图象处理所得的最大粒径 36.5nm。因此, 对于级分 F-3 和级分 F-4, 粒径小于 46nm 和 37nm 的粒子可以认为是一个单分子链。

2.2 i-PS 的单链单晶

图 4 是 448K 等温结晶 3 小时所得的 i-PS 超细微粒的电镜照片, 电子衍射实验(另文讨论)证实这些粒子是结晶的(图 5)。非晶态的 i-PS 粒子的外形接近圆形, 且粒子与碳支持膜构成很高的反差; 与之不同, 结晶的 i-PS 粒子的主要形态特征是粒子形成多边形轮廓和粒子的透明化。这些特征可以在图 4 中明显地看到。

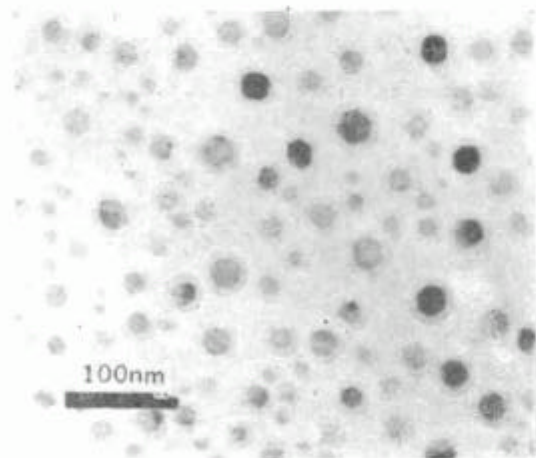


Fig. 4 Morphology of ultrafine crystals prepared from fraction of F-3. The scale bar is 100nm

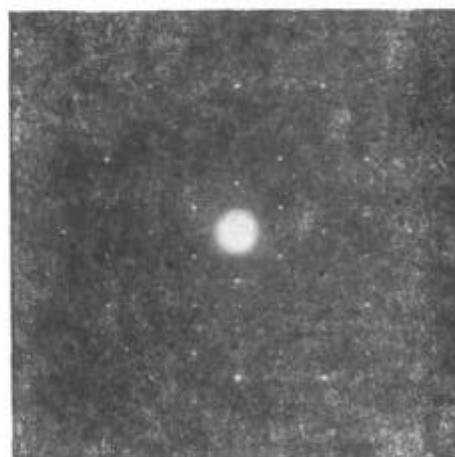


Fig. 5 Electron diffraction of i-PS ultrafine crystal

Natta 所标定的 i-PS 晶体结构属三方晶系^[9], 其三次对称轴的方向正是链轴的方向。我们的电子衍射结果也表明 i-PS 的结晶具有六次对称轴或三次对称轴。因此, 理想的 i-PS 单链单晶应具有六角形的外形, 图 4 的很多粒子都是十分规则的六角形。由此可知, i-PS 粒子在碳膜上结晶时, 其链轴是垂直于支持膜的。这种规则的六角形的形态是很难观察到的, 大多数情况下所看到的形态是六角形的变体或不规则的多边形形态(另文讨论), 且晶体的链轴也不是严格垂直于碳支持膜, 而是在垂直碳支持膜的方向上择优取向。电子衍射也证实在垂直于碳支持膜的方向上, 晶体链轴择优取向。这可以从结

晶热力学的角度来理解,高分子晶体的折叠表面自由能要比侧面自由能大,为了降低结晶造成的过剩自由能,结晶粒子的折叠表面与碳支持表面紧密接触最为有利。因此 i-PS 超细微粒结晶时,不是在碳支持表面上异相成核,而是均相的初级成核,而晶粒的高度即为折叠链的长度。

孤立的高分子链的初级成核可以用经典结晶理论来描述^[1,2]。假设晶体链方向的长度为 L , 晶体中共有 N 条折叠链段,在方阵中链间距为 A , 则晶体所占有的体积为 NA^2L , 侧表面积为 $4LAN^{0.5}$, 折叠表面积为 $2NA^2$ 。由结晶造成的过剩自由能为:

$$\Delta G = 4LAN^{0.5}\sigma + 2NA^2\sigma_s - NA^2L\Delta f \quad (3)$$

σ 和 σ_s 分别为单位面积的侧面自由能和折叠表面自由能, $\Delta f \approx \Delta h_f \cdot \Delta T/T_m^0$, 是晶体的单位体积熔融自由能, Δh_f 是平衡熔点 T_m^0 时的单位体积的熔融热, $\Delta T = T_m^0 - T_c$, 为结晶的过冷度, T_c 为结晶温度。令:

$$\partial \Delta G / \partial \Delta L = 0 \quad (4)$$

$$\partial \Delta G / \partial N = 0 \quad (5)$$

则可以得到单分子链结晶的临界核的折叠长度 (L^*) 和临界折叠链数 (N^*):

$$L^* = 4\sigma_s T_m^0 / \Delta h_f \Delta T \quad (6)$$

$$N^* = (4\sigma T_m^0 / \Delta h_f \Delta T A)^2 \quad (7)$$

据报道^[10], $\sigma_s = 31 \times 10^{-3} \text{J/m}^2$, $T_m^0 = 513.2 \text{K}$, $\Delta h_f = 8.6 \times 10^7 \text{J/m}^3$ 。如果忽略碳膜上粒子上下折叠表面的不同, 则从(4)式可得 $L^* = 11.4 \text{nm}$ 。图 6 是 448.2K 等温结晶 3 小时的 i-PS 的投影照片, 测得粒子的高度在 10nm 至 20nm 范围内。考虑到不同的单分子链在等温结晶时链折叠的长度会有所涨落, 以及各种不确定因素引起的投影误差, 因此可以认为实验结果与理论推算基本一致的。

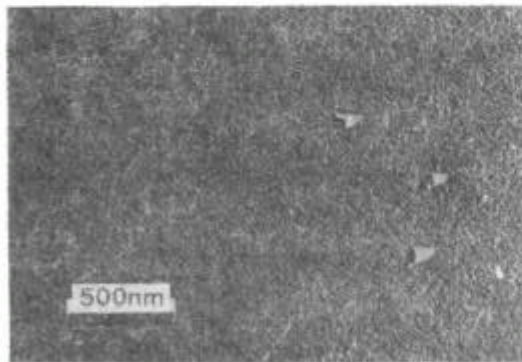


Fig. 6 Shadowing of i-PS particles of fraction F-3 at an angle of 12° after crystallizing at 448.2K for 3h
The scale bar is 500nm

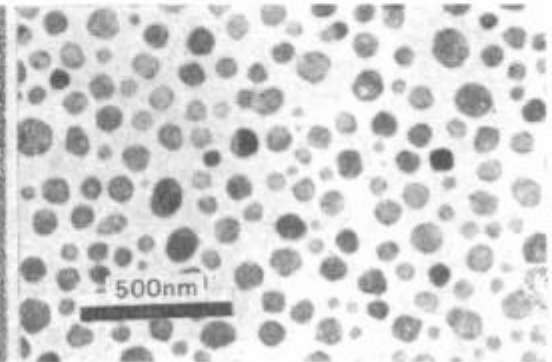


Fig. 7 i-PS particles of fraction F-3 crystallized at 448.2K for 3h
The scale bar is 100nm

由(6)、(7)两式, 可以估算 i-PS 粒子成核的临界分子量 M^* 。排入晶格的 i-PS 链取 3/1 螺旋的构象, 相邻苯环的距离为 $l_0 = 0.22 \text{nm}$ ^[11], 其重复单元的分子量 $M_0 = 114$, 则:

$$M^* = N^* L^* M_0 / L_0 \quad (8)$$

假定 $\sigma = \sigma_c/5$, 则 M^* 约为 2.3×10^4 。一般认为一个初级核中有十根折叠链, 则 M^* 约为 5×10^4 。对于级分 F-3, $M_n = 1.34 \times 10^6$, $dw = 1.25$, 其 GPC 谱线的小分子量尾端所对应的分子量为 2.2×10^5 , 远大于 M^* , 从上述理论可知, 这一样品的单分子链均是可以结晶的。

对 448.2K 等温结晶 3 小时的粒子的照片进行图象处理, 可以得到超细晶粒的粒径分布。图象处理时舍去特别大的粒子。图 7 是结晶粒子分布较密的典型区域, 图 8 是其粒径分布。由于电镜所观察到的粒子面积为晶体的折叠表面, 因此单链晶体的分子量 M 可近似地表示为:

$$M = N_A \pi D^2 L \rho / 4 \quad (9)$$

N_A 为 Avogadro 常数, D 为粒径, L 为粒子的厚度, ρ 为 i-PS 超细晶粒的密度。若取 $L = L^*$, $\rho = 1.11 \text{g/cm}^3$, 即 ρ 等于 i-PS 的晶体密度, 则我们可以得到样品的平均分子量及分子量分布。图 9 是由 i-PS 的粒径分布转化成的分子量重量积分分布曲线及 GPC 测得的积分分布曲线。由分子量分布可得 $M_n = 1.5 \times 10^6$, $dw = 1.34$, 这一结果与 GPC 的表征值基本相符。这表明所观察到的超细晶粒的确是单分子链尺寸的。

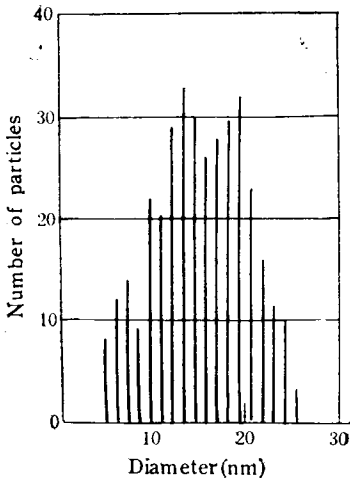


Fig. 8 Diameter distribution of ultrafine crystals of fraction F-3

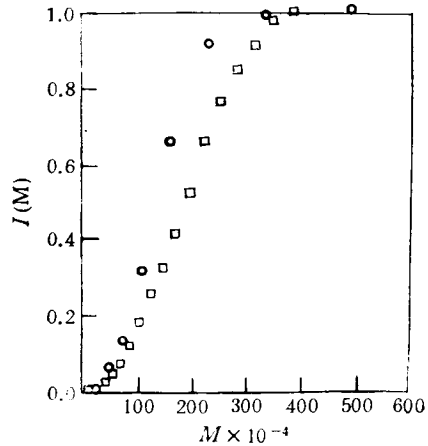


Fig. 9. Molecular weight distribution of fraction of F-3 ○ by GPC □ by TEM

级分 F-3 的 GPC 淋出谱线的起始端所对应的分子量为 4.8×10^6 , 按式(9)计算得到它的单链晶体粒径为 28.2nm, 粒径大于 28.2nm 不能看作是单链单晶。图象处理得到的粒径分布中的最大值是 25.4nm, 由此也表明这些晶粒是单链单晶。

致谢 实验工作中得到闵昊博士、刘玉顺、尹欣、庞燕婉等教师的帮助, 谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] Wunderlich B. "Macromolecular Physics, Crystal Nucleation, Growth, Annealing", Academic Press, New York: 1976, 2
- [2] Bassett D C. "Principle of Polymer Morphology", Cambridge University Press, London, 1981

- [3] Bittiger B, Hussemann E. *Makromol Chem*, 1966, **96**:92
[4] Flory P J. "Principle of Polymer Chemistry", Comell University Press, New York; 1953
[5] Kumaki J. *Macromolecules*, 1986, **19**:2258
[6] Bu H S, Pang Y Y, Song D D, et al. *J Polym Sci, Part B, Polym Phys*, 1991, **29**:139
[7] 彭秀玲,袁汉英基因工程实验技术,湖南科技出版社,1987
[8] Girolamo M, Keller A, Miyasaka K, et al. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1976, **14**:39
[9] Natta V G, Corradini P. *Die Makromol Chem*, 1955, **14**:77
[10] Overbergh N, Berghmans H, Reynaers H. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1976, **14**:1177

THE SIZE JUDGEMENT OF SINGLE CHAIN AND SINGLE CHAIN SINGLE CRYSTAL OF ISOTACTIC POLYSTYRENE

CHEN Erqiang, HU Xiulan, BU Haishan

(*Department of Material Science, Fudan University, Shanghai 200433*)

XU Shengyong

(*Beijing Laboratory of Electron Microscopy, Academia Sinica, Beijing 100080*)

Abstract Ultrafine particles were obtained by spreading dilute solution of isotactic polystyrene in benzene on a water surface, and the resulted particles were crystallized at 448.2K. Transmission electron microscopy (TEM) was used to observe both uncrystallized and crystallized particles. The molecular weight and molecular weight distribution of Ultrafine particles measured by TEM are approximately in agreement with that from GPC measurement. Therefore, the ultrafine particles are of single chain size.

Key words Isotactic polystyrene, Single chain, Single chain single crystal, Crystallization, Morphology