

聚苯乙烯微球表面的聚集态结构和苯基堆砌*

徐伟 华中一

(复旦大学材料科学系, 上海, 200433)

摘要 用扫描隧道显微镜(STM)研究微乳液聚合法制备的聚苯乙烯微球。STM图像显示这种聚苯乙烯微球的表面具有不同的聚集态结构。在表面的某些区域, 聚合物链没有相互缠结现象, 而是有序地堆积在一起。在适当的情况下, 同一条链上的苯基还会堆砌起来, 形成一种平行移位结构, 其类似于苯双分子的最稳定结构。还用STM研究了用苯溶胀过的聚苯乙烯粒子, 并观察到了类似螺旋结构的聚合物链以及扭曲的聚合物链。在聚苯乙烯微球中, 聚合物链段和苯基的有序堆砌状态的存在, 是因为苯乙烯单体已经在微乳液内的某些区域堆砌成有序的状态。

关键词 聚苯乙烯微球, 有序结构, 苯基堆砌, 扫描隧道显微镜

分类号 O631.2

扫描隧道显微镜(STM)是一种具有原子级分辨率的表面分析工具, 它能够对被观察表面进行高分辨成像。近年来, 用STM研究聚合物已引起了人们极大的兴趣^[1,2], 依靠这项技术人们有望在分子水平上来阐述聚合物的聚集态结构。

聚合物的聚集态结构和性质与所采用的聚合方法和聚合条件密切相关。利用微乳液聚合法制备的聚苯乙烯微球与通常的无规聚苯乙烯物理性质明显不同^[3-5]。尽管人们已用许多分析技术来研究和表征这类聚苯乙烯, 并取得了许多有意义的成果, 但对其聚集态结构还缺乏了解。本文用STM研究了微乳液聚合法制备的聚苯乙烯微球, 希望能从微结构上解释其不寻常的性质。研究发现, 在这种聚苯乙烯的表面上存在有序的链段堆积结构^[6], 高分辨的STM图像还分辨出了苯基上的氢原子^[7]。

1 实验部分

聚苯乙烯样品采用微乳液自由基聚合法制备^[5]。以十二烷基硫酸钠(SDS)为乳化剂。具体合成方法详见文献[5]。

样品 1: 洗净的聚苯乙烯微粒不经干燥, 加去离子水在超声振动作用下制成水悬浮液。将制得的聚苯乙烯悬浮液滴一滴在新剥离的高定向热解石墨(HOPG)表面上, 在室温下自然干燥一周以上, 形成的聚苯乙烯膜用STM观察。

样品 2: 将洗净的聚苯乙烯微粒, 用甲醇洗涤, 自然干燥, 再在真空烘箱中减压干燥(温度低于50℃), 即得聚苯乙烯微球。微球的大小约为30 nm, 个别较大的可达50 nm。将聚苯乙烯微球加到一定量的苯中, 使微球溶胀, 然后将包括未溶解粒子在内的液体涂布在HOPG上, 在室温下自然干燥, 形成的膜用STM观察。

STM仪器的主体部分和电子控制部分为中国科学院化学研究所制造的CSTM-9000型仪器。我们加强了防震设施。用于图像采集和处理的计算机软件是由我们实验室设计的。

收稿日期: 1997-11-06 联系人及第一作者: 徐伟, 男, 30岁, 博士, 讲师

* 国家自然科学基金(批准号: 59703003)资助课题

STM 针尖用铂铱合金丝制成。在扫描过程中, 针尖和样品之间的偏电压为 0.500 V, 采用恒电流模式工作, 隧道电流为 0.88 nA。HOPG 被选作导电基底, 这是因为 HOPG 清洁、惰性, 容易得到已知晶格大小的原子级平整表面, 其表面的 STM 图像不会和样品的图像混淆。

2 结果与讨论

2.1 对样品 1 的研究

涂布在 HOPG 表面上的聚苯乙烯膜可以直接用扫描电子显微镜 (SEM) 观察, 无需预蒸金属层。结果表明, 膜的表面凹凸不平, 且存在许多裂缝, 但也有少量平台。

由于聚苯乙烯膜表面高低起伏很大, 因此, 用 STM 只能对局部的小区域进行随机观察。研究发现, 在表面的大多数区域, 隧道电流不稳定, 并伴有大量噪声, 因此无法得到清晰的表面图像; 但是在有些区域, STM 能够对表面进行高分辨成像, 采集到的图像绝大多数都具有有序结构。图 1 是从膜表面某一区域采集到的图像。由于 STM 针尖的扫描方向是从左到右, 针尖会拖动聚合物链段, 并向右边挤压, 因此在图像的左边产生明显的畸变现象, 这种拖动作用使链段的走向易于辨认。图 1 显示被观察区的表面具有高度有序的结构, 聚合物链段排列整齐, 不存在缠结现象。在图像的中部, 测得的链间距大约为 0.5 nm。与图 1 类似的有序结构在膜表面的不同区域也能够被观察到, 这说明存在的有序结构并非个别现象。有时在不同区域观察到的有序结构还明显不同, 表现为测得的结构参数 (比如链间距) 差别较大, 这可能是由于不同区域中链段的结构和排列状态不同。事实上, 由于聚苯乙烯处于凝结状态, 其中的有序区和通常意义上的结晶态亦不同。即使聚合物链段的结构相同, 由于链段堆积的紧密程度在不同区域可以不同, 因此表面形貌也会有差别。

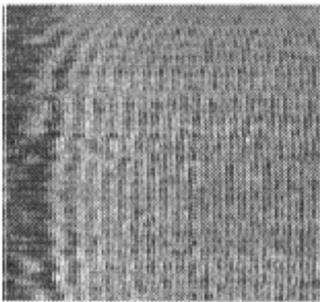


Fig 1 STM image of a polystyrene surface
10.5 nm × 10.5 nm.

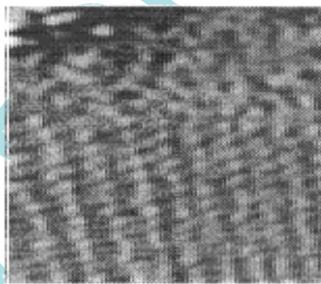


Fig 2 STM image from the edge of an ordered region
7.5 nm × 7.5 nm.

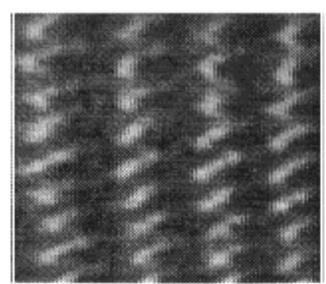


Fig 3 An STM image of phenyl stacks
3.7 nm × 3.7 nm.

在研究过程中, 无序的结构偶尔也可以被观察到。图 2 为有序区和无序区交界处的表面图像。在图像的上部, 其细微结构类似于无定形状态; 但是图像的下部分则呈有序结构。这说明聚合物表面既存在有序结构, 也存在无序结构, 表面结构比较复杂, 存在多种聚集态。

尽管聚苯乙烯的表面结构很复杂, 但是有一种有序结构是比较典型的, 也是经常被观察到的 (图 3), 图 3 中整齐排列着的长条形亮点是处于站立状态的苯基边缘的图像^[7]。由于苯基处于站立状态, 长条形亮点的长轴方向恰好是苯基平面在表面上的投影方向, 由此, 我们可以确定苯基平面的取向。在同一条链上, 苯基彼此平行排列, 相邻两个苯基之间的测得距离在 0.42~0.44 nm。在这样近的距离下, 苯基之间存在非键相互作用, 正是这种相互作用导致了苯基处于相互堆砌状态^[8]。苯基的这种堆砌状态看起来跟许多硬币在水平方向一个靠

着一个堆成的柱状结构非常相似。必须指出的是,苯基的堆砌方向和苯基平面并不垂直,而是有近似 65° 的夹角。这种堆砌结构与苯双分子中最稳定的平行移位结构(the parallel-displaced structure, PD)^[9,10]相类似,这说明这种堆砌方式比平面三明治结构(the planar-sandwich structure)^[10]更稳定。鉴于参与堆砌的苯基有许多个而不是两个,因此,实际上构成的是一种多重的平行移位结构(the multiple parallel-displaced structure, MPD) [图 4 (A)]。我们认为,苯基之间存在的这种有序堆砌作用会极大地影响聚合物链段的构象以及聚合物的性质。

最近,我们用苯分子代替苯基作近似处理,对这种 MPD 结构进行量子化学计算,发现当苯基之间的距离在 $0.42\sim 0.44$ nm 范围,体系的能量随着苯环平面与堆砌方向的夹角的变化而变化,当夹角在 65° 左右时,体系能量有极小值^[11]。这一计算结果与观察结果符合得非常好。

根据图 3 的 STM 图像,聚苯乙烯链段的结构很可能类似于图 4(B)和 4(C)所示的结构,其中,构成主链的碳链骨架采取 TGTG 构象^[12]。这类聚苯乙烯链段能很好地与 STM 图像相符合。但是,由于 STM 只能观察表面上的苯基,并不能对朝向表面内的苯基进行成像,因此观察到的只是链段上的部分苯基。由于另一部分苯基在主链上的连接方式可以有多种,因此链段的结构可能会有多种,图 4(B)和 4(C)显示的结构实际上只是其中最简单的等规结构。

2.2 对样品 2 的研究

用苯溶胀过的聚苯乙烯微球成膜后也可以被 STM 观察。膜表面同样存在有序区,图 5 显示的是其中一个有序区的表面结构。图 5(A)是较大范围扫描时的 STM 图,图中的小亮点排列成有序的链状结构。在高分辨条件下,表面图像如图 5(B)所示。图 5(B)中,处于伸展状态的聚苯乙烯链段堆积成一种镶嵌式的有序排列。从图像显示的结构参数看,聚合物链段类似螺旋结构,测得的螺距大约在 $0.60\sim 0.66$ nm 范围。图 5(C)是链段堆积排列的结构模型。

在观察过程中,利用微调将 STM 针尖从图 5 的扫描区域移开,在邻近该区域的地方观察到的图像如图 6 所示,从图 6 中可以看出,链段的走向还是有序的,但是链段本身处于一种稍微有些扭曲的状态。造成扭曲的因素可能有多种,目前还不能给出明确的解释。

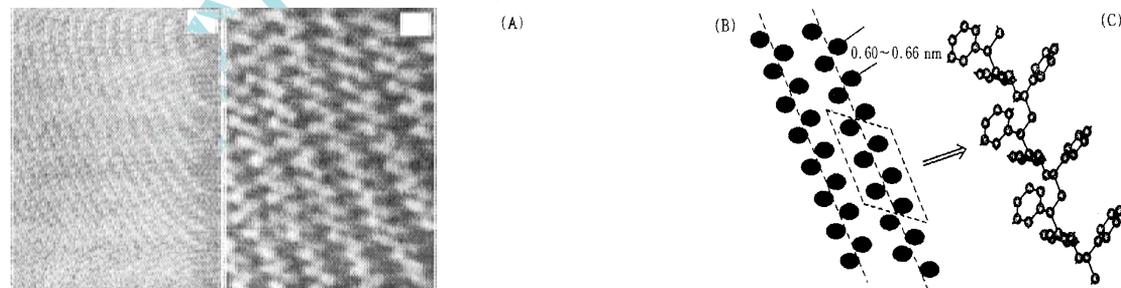


Fig 5 STM images from a polystyrene surface swelled with benzene (A, B) and the structure of the orderly-stacked chain segments, which is similar to the helical structure (C)

(A) $19.3\text{ nm} \times 19.3\text{ nm}$; (B) $7.5\text{ nm} \times 7.5\text{ nm}$.

聚合物表面存在的类似螺旋链的结构很可能是由于苯溶胀后才形成的。一种可能的解释是, 处于凝结状态的有序区被苯溶胀后, 聚苯乙烯链段的构象发生变化, 在重新凝聚的过程中, 形成了类似螺旋的结构。当然, 这种有序区也可能是在聚合过程中形成的。

2.3 讨论

用 STM 研究用沉积法制成的聚合物膜困难很大, 这是因为构成聚合物膜的聚苯乙烯微球在 STM 扫描作用下会发生移动或崩塌, 聚合物膜结构不稳定。此外, 即使膜的结构不会崩塌, 如果被观察表面是无序结构, 由于链段和侧基在 STM 针尖的作用下会剧烈晃动, 表面的结构特征也往往被噪声淹没, 只有在个别情况下, 无序的结构才能辨认出来。当被观察表面是稳定的有序区时, 由于链段和链段之间整齐排列, 形成较为紧密的相互制约状态, 这种结构有利于成像。尤其是当表面上的苯基处于有序堆砌的状态下, 表面的稳定性得到进一步加强, 所以能够高分辨成像。

由于 STM 图像只能反映表面的结构和形貌, 并不能揭示聚合物内部的结构状态。因此, 即使对于那些表面有序的区域, 表面内部几个分子层以下的地方是否有序也是不能肯定的。尽管无序结构只能被个别成像, 但这并不能认为有序结构是一种普遍的聚集状态。考虑到无序区比有序区成像难度大, 而聚合物表面多数区域难以成像, 在这些难以成像的表面区域以及聚苯乙烯体相的内部并不排斥无序结构的存在。此外, 我们还得到许多清晰度不高、并伴有噪声的图像, 其中的一些可能就是从无序区中采集到的。

聚苯乙烯膜表面的聚集态是复杂的, 既有无序结构, 又有有序结构, 并且有些区域的有序结构还存在差别。这种聚合物既不同于结晶聚合物, 又不同于通常的无规聚苯乙烯, 而是介于二者之间, 在无序结构中含有有序区的复杂体系。这一体系也不同于一定量结晶聚苯乙烯和一定量无规聚苯乙烯的简单混合。此外, 聚合物链段上的苯基还存在着有序的堆砌状态, 这种堆砌现象也是经常能够被观察到的, 苯基的这种有序堆砌作用必定会极大地影响聚合物的性质。我们认为, 聚苯乙烯中存在的有序结构, 特别是苯基的有序堆砌状态是导致这类聚苯乙烯具有不同寻常性质的主要原因。当然, 由于聚苯乙烯微球还具有大的比表面、粒子尺度在纳米水平并且有较好的单分散性, 这些特性对聚合物的整体性质也具有重要作用。

聚苯乙烯中有序区的形成机制可能与微乳液独特的聚合环境有关。由于苯乙烯单体处在表面活性剂构成的微胶束内, 微胶束内的空间接近纳米尺度, 在这一有限空间的约束下, 在某些适当的局部区域, 苯乙烯单体可能由于非键相互作用已按某种有序的方式进行排列。因此, 当聚合反应发生时, 苯乙烯单体就会按一定的选择规则进行聚合, 结果使局部区域内的聚苯乙烯链段具有相似的结构, 因而有很好的匹配性, 所以能够有序地堆砌在一起。

苯乙烯单体在微乳液内的某些区域存在有序排列, 虽然只是一种推测, 但还是有其合理性的。既然聚苯乙烯链段上的苯基能够形成有序的排列状态, 在微胶束内, 受到有限空间约束的苯乙烯单体由于相互堆砌作用按某种有序方式排列也是可以理解的。我们认为链段的有序排列状态和苯基的有序堆砌结构很可能就是苯乙烯单体处于有序排列状态的主要原因。

当然, 并不是微乳液内的所有苯乙烯单体都处于有序状态。实际上, 聚合过程中的热效应以及外界的扰动等因素始终在破坏着有序状态, 这些因素起到无序化作用。聚合产物是有

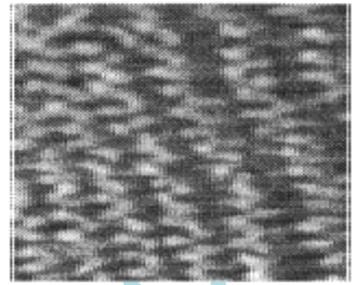


Fig. 6 STM image of the distorted polymer chains
7.5 nm × 7.5 nm.

序的还是无序的取决于有序化作用占优势还是无序化作用占优势。在某些局部区域,当有序化作用超过无序化作用时,生成的聚苯乙烯就具有有序的结构,甚至可能是等规结构;反之,则形成无序结构。在聚合过程中,如果能减少外界扰动,并使聚合反应在尽可能低的温度下进行,会使聚苯乙烯中有序结构比例增大。进一步的研究正在进行之中。

感谢吕绪良博士为本研究提供聚苯乙烯样品

参 考 文 献

- 1 Louder D. R., Parkinson B. A. . *Anal Chem.*, 1994, **66**(12): 84R
- 2 Snyder S. R., White H. S. . *Anal Chem.*, 1992, **64**(12): 116R
- 3 Qian R., Wu L., Shen D. *et al.* *Macromolecules*, 1993, **26**: 2 950
- 4 Xue G., Lu Y., Shi G. *et al.* *Polymer*, 1994, **35**: 892
- 5 ZHAO Jun(赵 军), MING Wei Hua(明伟华), LU Xu-Liang(吕绪良) *et al.* *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1995, **16**: 1 960
- 6 XU Wei(徐 伟), CHEN Dian-Yong(陈殿勇), HUA Zhong-Yi(华中一) *et al.* *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1996, **17**: 1 325
- 7 Xu W., Chen Y. F., Hua Z. Y. . *J. Macromol Sci Phys*, 1997, **B36**: 395
- 8 Mitchell G. R., Windle A. H. . *Polymer*, 1984, **25**: 906
- 9 Hobza P., Selzle H. L., Schlag E. W. . *J. Phys Chem.*, 1993, **97**: 3 937
- 10 Hobza P., Selzle H. L., Schlag E. W. . *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**: 3 500
- 11 FAN Yu-Bo(范育波), TAO Feng-Gang(陶凤岗), XU Wei(徐 伟) *et al.* *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, Accepted
- 12 Tadokoro H. . *Structure of Crystalline Polymers*, New York: Wiley Interscience, 1979: 13

The Coagulation and Phenyl Stacks on the Surfaces of Polystyrene Microparticles

XU Wei*, HUA Zhong-Yi

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai, 200433)

Abstract The scanning tunneling microscopy (STM) was used to investigate polystyrene microparticles. The STM images show that the polystyrene surfaces have different modes of coagulation. In some regions, the polymer chains are found to be orderly packed without entanglement. In some proper case, the phenyl groups in the same chain can stack up as a parallel-displaced (PD) structure, similar to that predicted for benzene dimers. The polystyrene microparticles swelled with a mount of benzene was also investigated, the polymer chains with helical structures as well as the polymer chains with distortion can be observed. The existence of the orderly-packed polymer chains and phenyl stacks may be due to the fact that styrene monomer stack in an orderly fashion in some parts within micromicellae.

Keywords Polystyrene microparticle, Ordered structure, Phenyl stacks, Scanning tunneling microscopy

(Ed: H, L)