

聚苯乙烯超微粒子的 STM 观察*

徐 伟 陈虞峰 陈殿勇 华中一
(复旦大学材料科学系 上海 200433)

吕绪良 府寿宽 于同隐
(复旦大学高分子科学系 上海 200433)

1995年10月24日收到

Scanning Tunneling Microscopy of Polystyrene Ultra-fine Particles

Xu Wei, Chen Yufeng, Chen Dianyong, Hua Zhongyi

(Dept. of Materials Science, Fudan University, Shanghai, 200433)

Lu Xuliang, Fu Shoukuan, Yu Fongyin

(Dept. of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai, 200433)

Abstract We found that polystyrene ultra-fine particles (UFP) prepared by the microemulsion polymerization procedure can be investigated by STM. Both surfaces of UFP from aqueous suspension and swelled UFP from saturated solution of benzene can give sharp STM images, yet the polymer chains of the UFP surfaces will be dragged by the electric field of the tip during scanning. From high-resolution STM images of the surface of swelled polystyrene UFP, the fine structure of polymer chains and the inlay-like self-assembly of the chains have been observed for the first time.

Keywords Polystyrene, Ultra-fine particle, Scanning tunneling microscopy

摘要 发现扫描隧道显微镜可对聚苯乙烯超微粒子进行观察。用水悬浮液及苯饱和溶液使聚苯乙烯表面溶胀后,都可得到清晰的 STM 像,并首次从溶胀表面的高分辨率 STM 像观察到高分子链的精细结构和链的镶嵌式自组装形态。

关键词 聚苯乙烯 超微粒子 扫描隧道显微镜

1 引言

常用的聚合物(如聚乙烯、聚苯乙烯等)通常都被认为是非导体,因此不能用扫描隧道显微镜(STM)来观察,而只能借助于原子力显微镜(AFM)^[1,2]。然而,1991年 Patil^[3,4]发现 STM 的隧穿电子可以通过几个叠起的聚乙烯晶片(每个晶片的厚度略大于10 nm),Morris 等^[5]则看到聚丁二烯的粒子,卜海山等^[6]也用 STM 对厚度约为10 nm 的聚苯乙烯单分子单晶进行了初步观察。因此可认为,对一些很薄的聚合物在强电场下的电性质应有新的认识。

Leung 和 Goh^[7]在用 AFM 观察聚苯乙烯薄膜时,发现针尖能使薄膜产生永久性形变,并构成特殊的表面结构,有的聚合物分子还可以被针尖拖动。这显然是由于针尖原子与被观察的表面分子之间的力的作用。由于在 STM 的情况下强电场将更直接地施加在聚合物表

* 本项目为国家自然科学基金资助课题。

面,因此作用可能比针尖与样品之间的原子力更为强烈。为了观察有关的现象,先制备了聚苯乙烯超微粒子(UFP),然后分别分散在水和苯中,再涂布为两种薄膜,结果发现它们都可以通过STM的隧穿电流,因而可用STM对聚苯乙烯表面进行观察。本文报道其部分结果。

2 实验

实验所用的STM仪器主体部分和电子控制部分为中科院化学研究所制造的CSTM-9000型仪器,另外还加了防震设施。针尖选用铂铱合金。图像处理和系统管理的计算机软件是自行设计的,该系统的优点是处理数据速度快,能在屏幕上逐次看到4个图像,便于比较并能对其中任何一个予以处理。此外采用菜单方式,使用方便。所有图像都在室温下、大气环境中获得。

采用微乳液聚合法可制备只包含1条或少数几条高分子链的聚苯乙烯超微粒子^[8]。以十二烷基硫酸钠(SDS)为乳化剂。方法是在室温下将苯乙烯滴入水、SDS和正戊醇的溶液中,得到透明的微乳液,然后以过硫酸钾作为引发剂在70℃下反应^[9]。将反应后的产物逐滴加入分析纯甲醇中沉淀,在超高速离心机中(转速7000 r/min)离心约15 min,留下的沉淀物加去离子水后再离心处理。这样重复约15次之后,SDS就可以洗净,可用红外吸收光谱检验有无残留物。最后用甲醇洗涤,自然干燥,再在真空烘箱中减压干燥(温度 $\leq 50^\circ\text{C}$),就得到聚苯乙烯超微粒子,分子量约 10^6 。

将制得的超微粒子分散在去离子水中,制成悬浮液。将制得的悬浮液滴一滴在新剥离的高定向热解石墨(HOPG)表面上,在室温下让其自然干燥,大约在170 h后再用STM观察。选用HOPG的原因是它清洁、惰性、容易得到已知晶格大小的原子级平整表面。

涂布在HOPG表面的聚苯乙烯超微粒子膜可以直接用扫描电子显微镜(SEM)观察,无需预蒸金属层。结果表明膜的表面通常是凹凸不平的,且存在许多裂纹,也有少量平台(plateau),因此在STM情况下只能以随机的方式来观察表面。实际上,当STM的针尖对准表面的不同区域时,采集到的图像有时在尺寸上相差甚远,表现在聚苯乙烯的链间距有明显差别,这可能是材料表面不同聚集形态的一种反映。

图1示出在表面上某个典型区域中STM扫描(从右至左)所得的图像,表现为清晰的高分子链状排列。进一步缩小范围(即提高分辨率),在图1的中心部分用STM描绘其形貌时,发现所得到的图像明显地随着STM针尖的扫描方向而有差异。这同AFM中针尖使薄膜产生形变^[7]的原因虽然不同,但效果却是类似的。为此使STM的针尖作双向扫描,用计算机分别收集数据并描绘正向(左→右)和反向(右→左)扫描的两幅形貌图,如图2所示。扫描过程中针尖和样品之间的偏压为0.500 V(实际上偏压为0.030~1.000 V时均可得到图像),采用恒流模式,隧道电流为0.88 nA。所有图像都用计算机进行

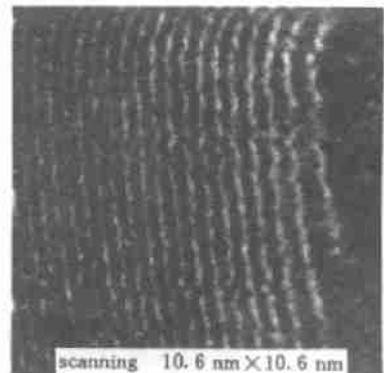


图1 水法涂布的聚苯乙烯超微粒子的STM像

Fig. 1 The STM image of polystyrene UFP deposited by aqueous suspension

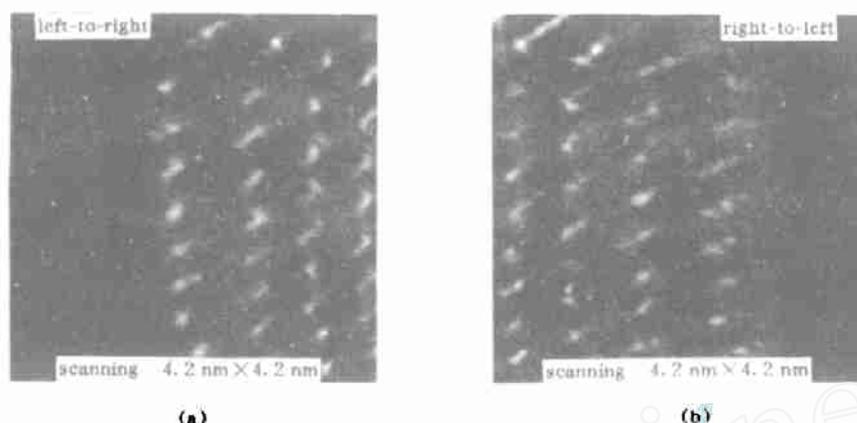


图2 聚苯乙烯超微粒子表面的高分辨 STM 图像
Fig. 2 High resolution STM image of polystyrene UFP surface

过平滑处理。

从图2可以看出,聚苯乙烯的高分子链由代表苯基的亮点所构成。分子链随着 STM 针尖扫描方向而被拖动,并被挤向一边。在图2(a)中,最左边一条链和图左边缘(针尖开始扫描的位置)的距离为1.9 nm,它和相邻的链之间距离为1.0 nm,而最右边的二条链则紧紧挤在一起,链间距离只有0.6 nm。在同一条链上,各亮点之间距离约为0.4 nm。在反向扫描的图2(b)中则可以看到高分子链被拖向左边。图2(a)和图2(b)的形状基本对称,但不完全等同,这可能是由于链本来就是向一个方向弯曲的。此外,在大多数情况下,由于高分子链和针尖扫描方向不一定垂直,就使因链的拖动而造成的图像较为复杂。在拖动过程中,除了链与链的相互挤压外,还会发生局部链段的伸缩。在研究过程中经常会看到这种情况。

为了观察高分子链在溶胀后的可能变化,将聚苯乙烯超微粒子加入少量苯使之溶胀,然后将包括未溶解粒子在内的液体涂布在 HOPG 上。干燥以后构成的薄膜用 STM 在较大的区间进行观察,在部分区域中得到的图像如图3所示。虽然所观察的区域是随机的,但与分散在水中然后涂布的粒子表面(见图1)相比,明显可见在形貌上有较大的差异。在图中可看到亮度较高的点呈链状排列,图左边部分链间距约为0.9 nm,而右上角的链间距甚至超过1.2 nm。这是由于苯对聚苯乙烯表面的高分子链有溶胀作用,使紧密堆砌的链得以松动。将扫描范围缩小,也就是提高 STM 分辨率,就可以更清楚地看到经过苯溶胀后聚苯乙烯链的精细结构,如图4所示。图4(a)和(b)分别为正向扫描和反向扫描所得到的图像,图4(c)是图4(b)中部分图像经过放大而得到的像,可明显看出高分子链采取彼此镶嵌的形式排列,似乎是表面高分子链自组装的结果。再缩小扫描范围,则这种镶嵌式自组装表现得更为清晰,如图5所示。然而由于 STM 针尖对高分子链的拖

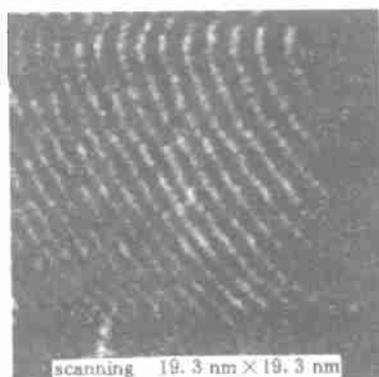


图3 溶胀后聚苯乙烯超微粒子的 STM 像

Fig. 3 The STM image of a swelled polystyrene UFP

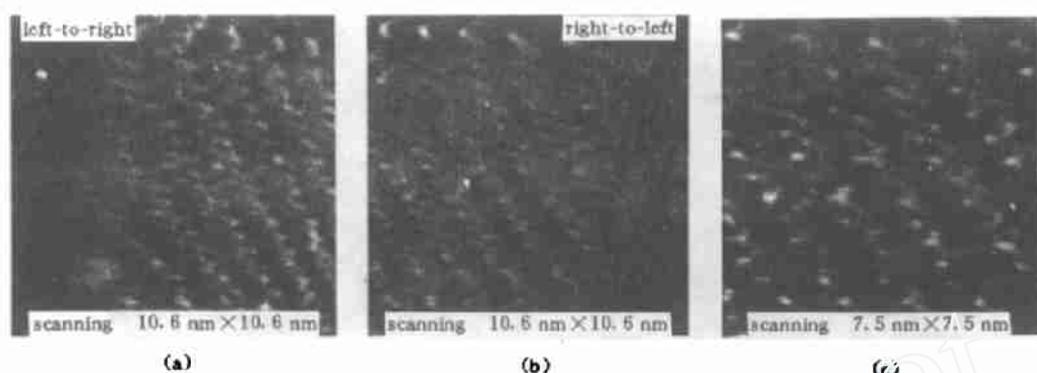


图4 溶胀后聚苯乙烯超微粒子表面的高分辨率STM像

Fig. 4 High resolution STM image of a swelled polystyrene UF₂ surface

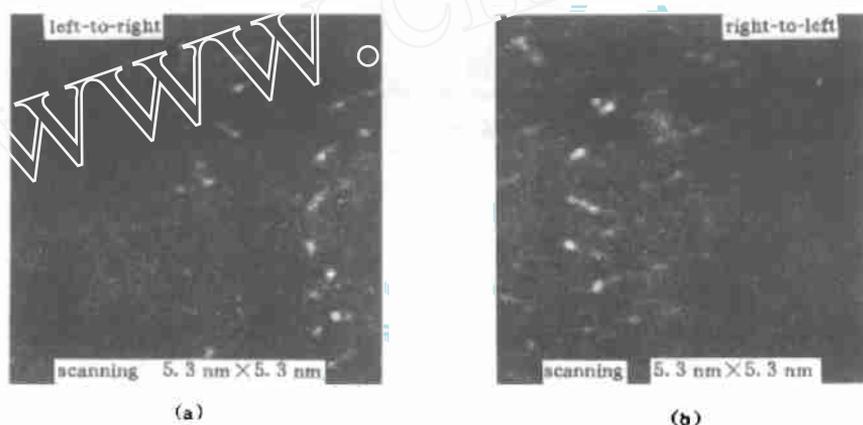


图5 高分子链的镶嵌式自组装STM图像

Fig. 5 STM image with the inlay-like self-assembly of polymer chains

动,使链分别聚集到图像的一边,因此在这一扫描范围内,最多只能看到二条高分子链。

图4和图5所示的聚苯乙烯高分子链类似于螺旋结构。螺距由图5(b)测出,约为6.6 nm,同文献[10]用X射线衍射测出的全同立构聚苯乙烯晶胞c轴的数值一致。这是一个很有趣的现象,目前尚难作出解释。在图像的上方,螺旋链的螺距明显变大,可认为这是STM针尖电场对聚苯乙烯链的拉伸作用所造成的。值得注意的是,在观察聚苯乙烯的结构时并不能分辨出其中的碳链骨架,观察到的只是链上的苯基。在图5(b)中还可以较清楚地分辨出一些小亮点,它们到底代表什么现在还不能完全确定。

3 结果与讨论

用微乳液聚合法制备了聚苯乙烯超微粒子,然后分别在水和苯中分散,以此构成的两种薄膜都可用STM加以观察,且有良好的稳定性和重复性。由于针尖电场的作用,超微粒子表面的高分子链在针尖扫描时将被拖动。其原因可能是在针尖的强电场(最高约 $10^6 \sim 10^7$

V/cm)作用下,高分子链上苯环及链段(特别是苯环上易极化的 π 电子^[11])发生极化,而极化了的分子与针尖之间产生静电吸引力,从而在针尖移动时高分子链跟着被拖动。然而也正是由于这种拖动效应以及膜的表面不够平整,在一定程度上使得从图像上测出的链间距以及其他尺寸不能很准确地反映聚合物本来的形貌和结构参数。这是STM方法的不足之处。

利用微乳液法合成的聚苯乙烯高分子链,经¹H核磁共振测定,证明与通常的聚苯乙烯一样,是无序的^[9],但似乎其构像的规整性要比用通常方法合成的聚苯乙烯好得多。造成这种结果的机理尚不清楚。有一种可能是由于微乳液聚合是在直径约20 nm的极小体积内进行的,高分子链的增长受到严格的空限制,因而被强制折叠起来且较为有序。但有序度也不可能很大,用X射线衍射法只观察到一个较弱的结晶峰^[9]。

一般的聚苯乙烯放入足够量的苯中,通常将全部溶解。用这种溶液涂布在HOPG上所成的薄膜,在STM下无任何图像可见。但用溶胀过的聚苯乙烯超微粒子在HOPG上涂布而形成的薄膜,却非但在局部地区可以观察到有规则的STM图像,而且用更高的分辨率还可以看出高分子链的精细结构,以及链与链之间产生镶嵌式的自组装。

参 考 文 献

- 1 Magcaev S N, Bar G, Stocker W *et al.* Polym Preprint, 1992; 33: 782
- 2 Annis B K, Refner J R, Wunderlich B. J Polymer Sci, 1993; B31: 93
- 3 Patil R. Bull Amer Phys Soc. 1991; 36(C'399): 484
- 4 Reneker D H, Patil R, Kim S J. Polym Preprint, 1992; 33: 790
- 5 Morris W G, White D M, Gordon J L *et al.* J Vac Sci Techn, 1992; A10: 623
- 6 Bu H S, Chen E Q, Yao J E *et al.* Polymer Eng Sci, 1992; 32: 1209
- 7 Leung O M, Goh M C. Science, 1992; 255: 64
- 8 Guo J S, El-Aasser M S, Vanderhoff J W. J Polym Sci, 1989; 27: 691
- 9 赵军, 明伟华, 吕绪良等. 高等学校化学学报, 1995; 16: 1960
- 10 Natta G. Makromol Chem, 1960; 35: 94
- 11 Qian R Y, Wu L H, Shen D Y *et al.* Macromolecules, 1993; 26: 2950