

聚合物单分子膜和可能的二维橡胶态

邹 纲 方 堃 何平笙*

(中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

摘 要 聚合物可能的二维橡胶态也是当今高分子凝聚态物理研究的一个方面。本文从聚合物单分子膜结构及动态弹性行为出发, 明确提出二维橡胶态的概念, 并给出了初步的实验证明。

关键词 聚合物单分子膜 弹性 二维橡胶态

The Polymer Monolayer and the Probable Existence of Rubbery State in Two-dimensional Polymer Monolayer

Zou Gang, Fang Kun, He Pingsheng

(University of Science and Technology of China, Department of Polymer Science and Engineering Hefei 230026)

Abstract The two-dimensional rubbery state of polymer is one of the problems of polymer condensed matter physics. Considering the structure and the dynamic elasticity of polymer monolayers, the concept of two-dimensional rubbery state is proposed and some experimental proofs have been given.

Key words Polymer monolayer, Elasticity, Two-dimensional rubbery state

高分子的凝聚态是高分子物理的基本问题之一, 是当今凝聚态物理中极有可能有所突破的前沿学科。聚合物有晶态和非晶态两种凝聚态结构, 非晶态聚合物又有玻璃态、橡胶态和粘流态三种力学状态。但在某些特殊情况下, 聚合物是否仍具有通常的凝聚态结构和力学状态呢? 这些特殊情况包括: 单链高分子、二维大分子膜(聚合物单分子膜、LB 膜和超薄膜)、超高拉伸聚合物以及结晶度达 100% 的聚合物宏观单晶体等。已经知道, 柔性链高分子有单链玻璃体和单链单晶^[1]; 而 100% 结晶度的聚丁二烯根本不存在玻璃化转变^[2]。但对二维大分子膜, 有关的许多问题还不是很清楚。

机械力学性能是与材料应用密切相关的重要物理性能, 没有一定力学强度的材料根本无法实用化。对单分子膜、LB 膜和超薄膜也是如此。因此, 小分子成膜化合物常被聚合成高分子或直接使用高分子化合物成膜, 还有在大分子侧链上引入反应基团, 交联以形成稳定的具有橡胶弹性的聚合物薄膜^[3,4]。本文从聚合物单分子膜的结构及特殊弹性行为出发, 明确提出了二维状态下橡胶态的概念, 并用实验从不同方面来证实它的存在。

1 聚合物单分子膜

真正的聚合物单分子膜一般是指大分子的每个单体单元都能附着在水面上, 但由于大分子链的内旋转特性, 这几乎是做不到的。因此, 当给定的聚合物试样在水面上占有极大的和可重复的面积时, 就可认为形成了聚合物单分子膜^[5]。

邹 纲 男, 26 岁, 博士生, 现从事单分子膜机 LB 膜方面的研究。 *联系人

国家自然科学基金资助项目(29974028)

2000-10-23 收稿, 2001-03-19 修回

柔性高分子链一端束缚在水表面, 其侧向间隔比无扰状态下要小得多, 组成了所谓的“聚合物刷”。按主链是否可溶可以将其分为“溶胀刷”(SB, 图 1a 是聚合物刷有很好的溶解性)和

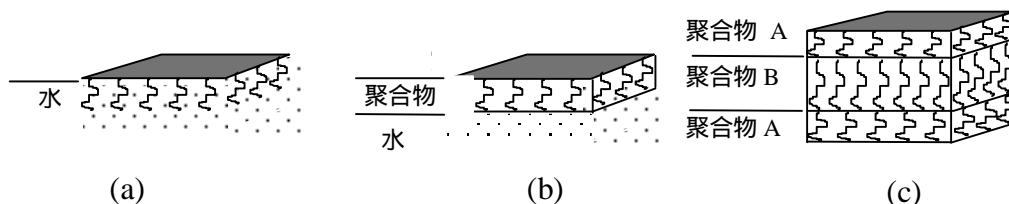


图 1 上图为 (a)可溶性聚合物刷单分子膜, (b)不溶性聚合物刷单分子膜和(c)层状结构相分离共聚物

Fig.1 Schematic comparison of (a) monolayers of tethered polymers swollen with solvent, (b) monolayers of tethered polymers that are free of solvent, and (c) one lamella of phase separated block copolymers

“熔体刷”(MB, 图 1b 是聚合物刷完全不溶于溶剂)。在第一种体系中, 溶剂分子填充入聚合物链段中, 相互作用主要是渗透作用, 链段浓度可变。在第二种体系中, 聚合物链段间无溶剂分子填充。因此存在强吸引作用和硬壳排斥的平衡, 聚合物链段浓度与三维聚合物浓度相仿, 为一定值。在这两种体系中, 相邻聚合物链间的相互作用都将导致无规线团远离界面伸展。溶胀刷中含有约占 90% 体积的溶剂, 聚合物链段的浓度沿距界面由近到远呈梯度降低。由于溶胀度高, 聚合物链的运动通常足以达到其平衡构象。如除去溶剂使聚合物刷变干, 则线团崩溃, 其性质也大为改变。另一方面, 熔体刷是不溶于溶剂的。因此, 溶剂的存在对熔体刷的性质没有多大影响。熔体刷在描述相分离的嵌段共聚物时有很重要的应用。它们通常的形态(如: 层状(图 1c)、六角、立方等)是界面张力与受紧密挤压的聚合物链的相互作用平衡的结果。研究平面上单分子膜的聚合物刷比研究体相聚合物更具优越性, 因为在单分子膜中测量和调节头基的表面浓度相对更容易, 并且可使体系有很好的空间取向性。

疏水性链处于熔体状态。受缚聚合物的扩张等温线没有表现出任何相变。因此, 具有相同链长的单个聚合物膜并不横向分离形成畴(domain)。在从零表面压到崩溃压的范围内观察在水面上的膜和转移膜的真正的微观结构并没有揭示任何横向结构的信息。但是, 在零表面压下膜将破裂形成与裸露的水表面共存的二维泡沫。这是任何不溶性单分子膜的一般特征, 并可用二维液/气共存来解释。

固体基片上的转移膜的原子力显微镜(AFM)图象表明了膜有平滑的表面。此膜偶尔还有微米尺寸的孔, 但其大小已小于光学显微镜的分辨率。目前还不清楚这些小孔是在转移时产生的还是本来就存在于水面的。

膜的疏水区并不含有大量的水。因此可以假设聚合物链段的密度与纯聚合物的体相熔体非常接近, 并在整个膜内几乎为常数。这预示着膜厚应与链长成正比, 而与每个基团的面积成反比:

$$RA = nNv \quad \bar{U} \quad R = Nv(A/n)^{-1} \quad (1)$$

式中 R 为膜厚, A 为占据面积, n 为体系聚合物链的数目, N 为重复单元数, v 为每个链节所占的体积。

水面上的膜和转移膜已有人用 X 射线和中子反射技术研究过。这两种技术只对具有相同高度的那部分膜敏感, 却不能检测膜面上的肿块或小滴。这样测得的分级高度和用 X 射线反射得

到的厚度都很好地与理论厚度相符。

2 聚合物单分子膜的热力学分析

对低分子量的两亲性物质，特别是那些可以形成晶体或液晶固相的，常将等温线向下直线延长至零表面压而得到临界面积。这种处理是基于这样的假设：即膜被横向压缩至硬壳排斥而膜的构型不会改变。有时，这种延长也应用于扩张等温线。但是，它有其原理和操作上的问题：

(1) 两亲性物质的构型改变被忽略了。如果此物质是液态扩张相（如聚合物刷），则这是不恰当的；(2) 延长线的起点不容易恰当地确定。

如果考虑到聚合物链的构象改变，长于 300 个原子的链的等温线则是可以定量描述的。一种简单的描述是假设所有的聚合物链均通过头基与水相相连，而其尾基则在聚合物/空气界面上(图 2a)。

由于聚合物线团的弹性形变，这些链储存一种弹性自由能，其一阶导数为：

$$\partial F_{\text{弹}} / \partial A = -3k_B T a^2 N (A/n)^{-3} \quad (2)$$

其中， $F_{\text{弹}}$ 为弹性自由能， A 为占据面积， k_B 为玻尔兹曼常数， T 为温度，常数 a 可解释为链段的临界面积， N 为重复单元数（链长）， n 为体系聚合物链的数目。对自由连接链，可以证明表面压 P 的弹性分量与 $\partial F_{\text{弹}} / \partial A$ 有关，而所有其它分量与链长 N 无关，即：

$$P = f(A/n, \text{not } N) + ck_B T a^2 N (A/n)^{-3} \quad (3)$$

其中 $c=3$ 。(3) 式有个重要特征：表面压的弹性部分与链长成线性关系，而与每个头基面积 A/n 的三次方成反比。因此， $P-N$ 曲线应是直线，其斜率反比于 $(A/n)^3$ 。若以 a 来标度，将得到：

$$\frac{\Delta P a}{\Delta N k_B T^3} = c \left(\frac{A}{n a} \right)^{-3} \Leftrightarrow \log \left\{ \frac{\Delta P a}{\Delta N k_B T} \right\} = \log c - 3 \log \left\{ \frac{A}{n a} \right\} \quad (4)$$

用此标度法比较链的不同柔性，所有的聚合物都可用单独的一条直线来表示（图 3）。

上面是人为假设了自由尾基位于膜的上表面，而实际情况更接近于图 2b 的情况，即类似于 Semenov 形态的无规伸展的聚合物刷。精确的 Semenov 理论可得到相同的幂律，但是 $c = \pi^2/4 \approx 2.47$ 。这些结果反映了 Semenov 刷中链可认为是热力学平衡的。

Goedel 等^[6,7]通过带磺酸基头基的聚异戊二烯 (PI-SO₃) 的单分子膜考察了一端束缚在水面的疏水聚合物的性质，验证了 (4) 式的预期结果，并用热力学方法分析了 A/n 对等温



图 2 规则生长的聚合物刷 (a) 和类似于 Semenov 形态的无规伸展的聚合物刷 (b) 的比较。

Fig.2 Schematic comparison between (a) a uniformly stretched brush, and (b) a non-uniformly stretched polymer brush similar to the Semenov scenario

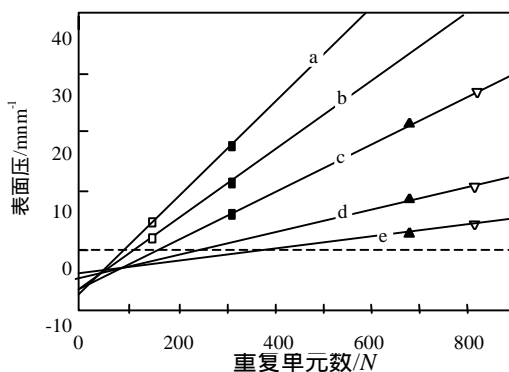


图 3 在特定的每个头基所占面积 (A/n) 时 PI-SO₃ 膜的表面压与链长的关系

Fig.3 Surface pressure of PI-SO₃ films as a function of chain length at constant area per head group: $A/n = 1.5 \text{ nm}^2$ (a): 1.7 nm^2 (b): 2 nm^2 (c): 2.5 nm^2 (d): 3 nm^2 (e).

线的影响, 得出结论: 在给定 A/n 的情况下, 表面压随链长度线性增加(图 3); 此线的斜率在高斯统计下正比于 $(A/n)^3$, 而在非高斯统计下则可表示成 A/n 的多项式。对链原子数多于 300 的聚合物来说, 热力学处理很成功, 但链较短时, 结果会偏离理论值。当链原子数约为 100, 弹性对等温线的贡献显得并不重要。实验结果表明这种聚合物刷在水面上能形成稳定的聚合物单分子膜, 可当作束缚在界面的不可压缩的聚合物熔体来处理, 因此能被用来制备厚度可控的薄的聚合物薄膜, 也可作为研究这种熔体刷的模型。将这种聚合物单分子膜在一定条件下交联, 可得到交联网状结构, 产生类似于橡胶的特殊弹性行为, 即可能存在聚合物单分子膜的二维橡胶态。这为聚合物单分子膜的二维橡胶态研究的深入提供了必要的理论和实验支持。Goedel 和 Heger 等在这方面深入地做了大量的工作。

3 聚合物薄膜厚度对玻璃化转变温度 T_g 的影响

现在人们对玻璃化转变的实质还不是十分清楚。虽然有报道称当系统尺寸减小时, 聚合物的流动性将增加, 但有关系统尺寸和表面在玻璃化转变中所起的作用的报道还不多。Keddie 等^[8]首次在聚合物薄膜中用椭圆偏光法直接测量了薄膜的玻璃化转变温度。把聚苯乙烯薄膜铺在氢钝化的硅表面, 当 $h \leq 40\text{nm}$ 时, 所测的 T_g 值比体相 T_g 值低。且发现玻璃化转变温度随薄膜厚度降低而降低。将实验数据拟合得到

$$T_g(h) = T_g(\text{bulk})[1 - (a/h)^{\delta}] \quad (6)$$

$T_g(h)$ 为此厚度下薄膜的玻璃化转变温度, $T_g(\text{bulk})$ 为通常情况下聚合物的玻璃化转变温度, h 为薄膜厚度, a 、 δ 为拟合参数, 最合适的拟合参数为: $a=3.2\text{nm}$, $\delta=1.8$ 。分子量高低对实验结果影响不大, 排除了受限分子链是导致 T_g 降低的主要因素。Keddie 等认为在薄膜自由表面附近还存在一液态层。这种二层模型能够很好的解释实验现象。当温度升高时, 液态表面层厚度随之增加, 因此造成聚合物链流动性增加, T_g 降低。但作者未考虑基片对聚合物薄膜 T_g 值的影响。

用椭圆偏光法测量 PMMA 薄膜的玻璃化转变温度时发现基片对聚合物薄膜的玻璃化转变温度的影响很大。当 PMMA 薄膜处于硅片上时 T_g 随薄膜厚度减少而增加。但当 PMMA 薄膜处于金片上时实验结果则相反。为了消除基片对 T_g 的影响, A.Foorest 等^[9]用布里渊散射方法首次成功地测量了不同厚度的自由悬浮的聚苯乙烯薄膜的玻璃化转变温度(图 4)。发现当聚合物薄膜厚度 $h \leq 70\text{nm}$ 时, 玻璃化转变温度 T_g 随薄膜厚度线性减少; 当薄膜厚度为 29nm 时, T_g 比最初值减少 70K 。对实验数据进行拟合得到

$$T_g(h) = \begin{cases} T_g(\text{bulk})[1 - (h_0 - h)/\varepsilon], & \text{当 } h < h_0 \text{ 时;} \\ T_g(\text{bulk}), & \text{当 } h \geq h_0 \text{ 时,} \end{cases} \quad (7)$$

$T_g(h)$ 为此厚度下薄膜的玻璃化转变温度, $T_g(\text{bulk})$ 为通常情况下聚合物的玻璃化转变温度,

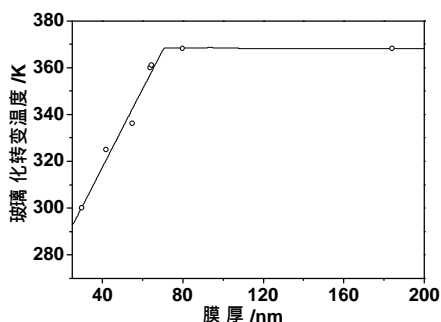


图 4 自由悬浮的聚苯乙烯薄膜的玻璃化转变温度与薄膜厚度的关系

Fig.4 Measured glass transition temperature T_g as a function of film thickness h for freely

h 为薄膜厚度, h_0 、 e 为拟合参数。最合适的拟合参数为 $h_0=69.1\text{nm}$, $e=213\text{nm}$ 。实验结果证明自由表面作用降低了体密度, 提高了聚合物链的流动性, 降低了聚合物薄膜的玻璃化转变温度。薄膜厚度越低, 这种作用越强, 聚合物薄膜的玻璃化转变温度越低。因此可以预见聚合物单分子膜的玻璃化转变温度会更低, 有可能会接近室温, 这就为聚合物单分子膜的二维橡胶态的存在提供了理论可能。

4 二维橡胶态的提出及几个证明它可能存在的实验

具有低玻璃化转变温度的聚合物单分子膜是否在室温存在橡胶态是一个正在探索的问题。笔者^[10,11]通过研究亚油酸单分子膜的聚合和聚合反应对单分子膜动态弹性的影响, 首次明确提出了二维橡胶态的概念并给出了初步的实验证明。亚油酸单分子膜在紫外光辐照下, 膜障为了保持膜压而推进的速度增加到一个明显的最大值; 辐照后对单分子膜继续压缩, 其崩溃压将达 22mN/m , 反比单体单分子膜的崩溃压 18mN/m 还高, 辐照后在水面上可搜集到

痕迹量的树脂状固体物。这些都表明亚油酸单分子膜确已发生了聚合。用动态方法测定了聚前后亚油酸单分子膜的动态弹性, 发现聚合反应后的亚油酸单分子膜的动态模量下降到 40.4mN/m , 比辐照前的 96.3mN/m 低很多图 5。考虑到亚油酸分子中有两个双键, 而且树脂状固体物不溶于常见的溶剂, 可认定亚油酸发生了交联。如果聚合反应后的单分子膜的玻璃化温度比室温低, 那么它将处于高弹橡胶态, 因此单分子膜的弹性反比其聚合前的来得低。据此何平等首次提出了单分子膜的二维橡胶态的概念。

与此同时 Goedel 等^[12,13]通过进一步研究交联的聚合物单分子膜的特性发现头基亲水的聚合物单分子膜在一定条件下可发生交联, 且能够被转移到固体基片上, 产生了近似橡胶的弹性行为。他们首先合成了头基为磺酸基且每个聚合物分子链上大约接有 8 个蒽侧基团的线形聚异戊二烯。用紫外光辐照可使蒽侧基团发生交联, 从而使聚合物刷单分子膜发生交联。当蒽侧基团在 $330\sim 430\text{nm}$ 范围的特征吸收强度逐渐减少直至消失时, 交联反应完全。

在照射过程中, 聚合物单分子膜转变为橡胶弹性薄膜。照射后的单分子膜能通过垂直伸入的一个薄的有 0.3dm 内径的铜片来转移。通过光学显微镜研究发现, 小孔已充满悬浮的聚合物薄膜。这种聚合物薄膜非常稳定 (至少稳定 4 个月), 膜厚度约为 40nm 。而如果是没有经过照射的聚合物单分子膜, 小孔是不会被充满的。在原子力显微镜下可观察到, 用一个轻微的压力从下向上顶薄膜, 薄膜中部向上凸起, 产生了形变。当松开后发现形变完全消失了, 出现了类似三维状态下橡胶弹性形变行为, 且这个过程能被多次重复。这就从实验上直接肯定了被转移的聚合物单分子膜的确存在预期的橡胶弹性行为。虽然这种聚合物单分子膜的弹性行为还有待进一步研究, 但可以肯定的是, 聚合物单分子膜的二维橡胶态是极有可能存在的。本实验室拟通过测量单分子膜的力学弹性来研究聚合物是否存在二维状态下的橡胶态和大分子在这二维膜

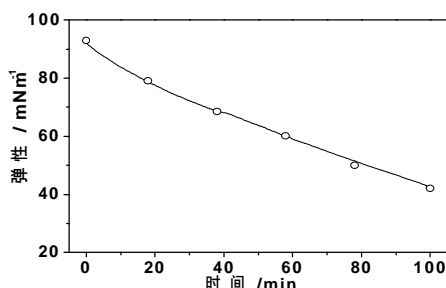


图 5 亚油酸单分子膜的弹性随紫外光辐照时间增加而减少

Fig.5 The elasticities of linoleic acid monolayer as a function of UV-irradiation time.

中是如何排列和如何表征等问题。相信随着研究工作的进一步深入,对这一问题的认识也会越来越清晰。

参考文献

- [1] 钱人元. 高分子通报, 2000, 2:1~9.
- [2] He P S, Yao G. New Polym. Mater., 1991, 3(1):1~17.
- [3] Seufert M, Fakirov C, Wegner G. Adv. Mater., 1995, 7:52~55.
- [4] Kunitake M, Nishi T, Yamamoto H et al. Langmuir, 1994, 10:3207~3212.
- [5] 何平笙. 高技术有机高分子材料进展. 黄维垣, 闻建勋编, 北京:化学工业出版社, 1994:429~451.
- [6] Goedel W A, Heger R. Macromolecules, 1996, 29:8912~8921.
- [7] Goedel W A, Heger R, Prog. Colloid Polym. Sci., 1997, 105:160~166.
- [8] Keddie J L, Jones R A L, Cory R A. Europhys. Lett., 1994, 27(1):59~64.
- [9] Forrest J A, Dalnoki-Veress K, Stevens J R et al. Phys. Rev. Lett., 1996, 77(10):2002~2005.
- [10] He P S, Peltonen J P K, Rosenholm J B. Chin.J.Polym.Sci., 1998, 16(2):147~154.
- [11] 杨海洋, 朱平平, 李春娥 等. 化学通报, 1996,(9):32~38.
- [12] Goedel W A, Heger R. Polym. Prep., 1997, 38(1):960.
- [13] Goedel W A, Heger R. Prog. Colloid Polym. Sci., 1997, 105:167~172.