

聚合物表面的纳米力学研究^{*}

杜滨阳 刘结平 何天白^{**}

(中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理开放实验室, 长春, 130022)

提要 综述了近些年才开展的采用原子力显微技术, 在聚合物表面进行纳米力学测量的实验方法和基本理论的进展, 内容包括分子链的纳米强度测量, 纳米力学各向异性的表征, 表面分子间的纳米相互作用, 表面形貌的纳米测量以及表面微区的纳米粘弹性研究。

关键词 聚合物表面, 原子力显微术, 纳米力学

前言

聚合物表面指的是聚合物内部与周围气相介质间的过渡区域。如果周围介质是液相或固相, 则此过渡区域称为界面。聚合物表面是由聚合物最外面的几层原子和覆盖其上的一些外来原子和分子所组成, 其厚度在纳米量级。象其它物质和材料一样, 聚合物的表面层有其独特的性质, 和聚合物内部的性质不完全相同, 因此开展了聚合物表面的专门研究^[1]。表面研究的内容一般分为表面结构形态的观察和表面性质的测量。在传统的聚合物表面的研究中, 表面结构形态的观察在微观尺度上进行, 而许多表面性质, 比如表面力学性质的测量却是在宏观范围内进行, 因此难以准确揭示聚合物表面结构与表面性质的内在联系。为此提出了聚合物表面性质的微观测量的方法和理论, 比如微观力学^[2]。随着表面研究手段的改进, 在纳米尺度上对表面进行测量成为可能, 目前又有了表面纳米测量的方法学的研究报道^[3]。

本综述涉及的聚合物表面的纳米力学研究, 是在聚合物薄膜的表面上, 施以纳牛顿量级的力, 记录纳米量级的形变, 在纳米尺度上对聚合物进行力学研究。聚合物表面的纳米力学的研究, 能更好地揭示聚合物分子链在力场下的响应, 从分子水平上进行聚合物的力学研究, 为高分子凝聚态物理的研究引入新的方法和内容。另外由于聚合物表面的性质决定着聚合物的许多应用, 因此由聚合物表面的纳米力学研究所得到的纳米尺度上的聚合物的表面力学性质, 更适合用纳米尺度上得到的表面结构特征来解释, 从而使得聚合物的构效关系的建立更为合理。

1 纳米力学的研究工具——原子力显微镜

原子力显微镜是在扫描隧道显微镜的基础上由 Binnig 等^[4]在 1986 年开发成功的一种新型的显微镜, 特别适合于柔软和电绝缘的样品。原子力显微镜有一个极其敏感的悬臂杠杆, 一端固定, 而另一端有一极微小的探针。当探针扫描试样的表面时, 受到试样表面原子的作用力, 悬臂杠杆会发生形变。由于悬臂杠杆的力常数是一定值, 因此从



杜滨阳 男, 1975 年 11 月生。1992 年 7 月考入浙江大学化学系应用化学专业学习, 1996 年 7 月毕业, 获理学学士学位。同年免试推荐入中国科学院长春应用化学研究所攻读硕士学位至今, 师从何天白研究员进行有关聚合物表面的纳米力学性能的学习和研究。

^{*} 国家自然科学基金资助项目;

^{**} 通讯联系人。

悬臂杠杆的形变程度可判断探针所受作用力的大小^[5]。这种探针与试样表面间的相互作用,不仅广泛应用于各种物质和材料的表面形态的观察^[6~10],还可在纳米尺度上进行许多表面性质的测量^[11~18]。

原子力显微镜的工作原理是基于试样与探针间的相互作用力。原子力显微镜给出了探针-试样间的相互作用力与探针-试样间距关系的 F/S 曲线(图 1)。图 1 显示当探针接近试样表面时,引力首先被检测到(A 点);在探针与试样接触(B 点)以后,斥力将增加,其增加的速率与试样表面的力学特性、表面相互作用力以及探针的几何形状等有关,最后引力完全被抵消而斥力成为主要作用力。当探针从斥力区域逐渐离开试样表面时,可观察到最大的粘附力(C 点)。原子力显微镜的工作区域既可在斥力区也可在引力区。

原子力显微镜的工作模式可分为“接触模式”“非接触模式”和“共振模式”三种^[19],示意图见图 2。“接触模式”是指原子力显微镜的探针与试样相互接触,相互间作用力位于 F/S 曲线的斥力区,其优点是分辨率高,但对试样有一定的破坏性。“非接触模式”是指原子力显微镜的探针与试样保持一定的空间距离,相互间作用力位于 F/S 曲线的引力区,其优点是对试样没有破坏性,但分辨率较低。“共振模式”集中了上两种模式的优点,同时克服了它们的缺点,微悬臂采用周期振动的方式使探针与试样周期性的接触,其优点是分辨率高且对试样的破坏小。

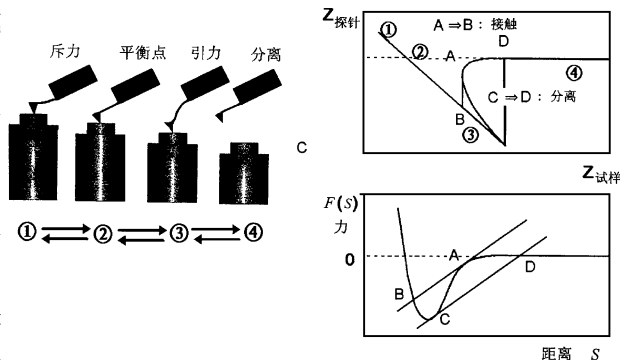


图 1 原子力显微镜获取 F/S 曲线的过程示意图*

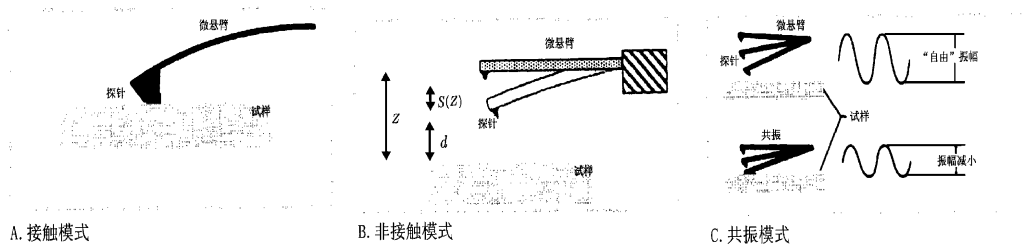


图 2 原子力显微镜的工作模式示意图

2 聚合物表面分子链强度的纳米测量

已经知道聚合物的宏观力学强度与断裂面上的分子链的数目有关。何天白的研究发现聚合物的极限力学强度还与分子链的构象有关,因此聚合物的极限力学强度与单位断裂面积上的分子链的数目不成正比^[20]。显然,为了更深入地理解分子链的构象对聚合物力学破坏过程的影响,有必要寻找聚合物单个分子链的强度与分子链构象的关系。何天白曾报道了由实验上可得到的聚合物单个分子链的模量来计算聚合物的单个分子链强度的方法^[21],也曾从实验上得到过高度取向的聚合物在分子链方向上的强度^[22],但由于实验手段的限制,无法直接测量聚合物单个分子链的强度。

Lee 等^[23]采用原子力显微镜研究了单个 DNA 分子链内和 DNA 分子链间的力学性质,定量地

* 感谢日本大学西敏夫教授提供图 1。

测量了 DNA 双螺旋构象中互补链间的相互作用力,并得出了单个 DNA 分子的弹性行为与分子链构象的关系。Rief 等^[24]采用原子力显微镜研究了生物大分子 Dextran 的单分子链的力学性质,当单个 Dextran 分子链所受的力较小时,分子链的形变决定于分子链的构象熵的变化;随着受力的增加,单个 Dextran 分子链的链段长度的变化由键角的扭曲所决定;当受力足够大时,Dextran 的单分子链发生了明显的构象变化,且这种构象变化具有可逆性。这种大分子单链特异性的力学性质信息,称之为单分子力学谱。原子力显微技术对单个分子链实施的操纵,可从分子水平上了解聚合物的力学行为,揭示聚合物力学行为的微观机理。

3 聚合物表面上的纳米力学各向异性

摩擦是存在于自然界的一种极其广泛的物理现象,凡是相对运动着的接触物体之间,都有摩擦存在。物体结构不同,摩擦力也不同。各向异性的表面结构,给出各向异性的摩擦力。

原子力显微镜是精确测量聚合物表面摩擦力的有效手段。在用原子力显微镜进行摩擦力测量时,表面成像和表面摩擦力测量是同时进行的,因此,原子力显微技术即可得到表面的力学各向异性,还可同时分析产生力学各向异性的结构各向异性。为了不使样品表面在测量过程中受到破坏,同时又能有好的测量精确性,悬臂杠杆材质的力常数的选择,探针的受力大小及扫描速度的确定都需要仔细考虑。一般在进行摩擦力测量时,悬臂杠杆的力常数要小[约为(0.1~0.4) N/m],扫描速率为 5Hz,同时根据样品的粘弹性质来选择受力。由于聚合物样品比较柔软,容易受到破坏,因此选择合适的测量条件尤为重要。

Smith 等^[25]用原子力显微镜测量了聚乙烯片晶表面的纳米摩擦力,发现聚乙烯片晶表面的纳米摩擦力具有各向异性的特性。Kajiyama 等^[26]用原子力显微镜对聚乙烯片晶表面的纳米摩擦力进行研究时,发现聚乙烯片晶表面的摩擦力随着探针扫描方向与聚乙烯片晶 {110} 晶面的夹角 θ (0° 到 90°) 而变化(图 3),且这一表面纳米摩擦力的各向异性,与聚乙烯片晶的分子量有关。由图 3 可以看出,随着探针扫描夹角的增大,分子量为 52 万的聚乙烯片晶的表面摩擦力几乎没有变化;而分子量为 1 万的聚乙烯片晶的表面摩擦力则慢慢增加。这种分子量相关的聚乙烯片晶的表面摩擦力的各向异性,与聚乙烯片晶表面的分子链折叠的规整性有关。低分子量的聚乙烯片晶表面存在规整的分子链折叠,表现出片晶表面摩擦力的各向异性;而高分子量的聚乙烯片晶表面的分子链折叠是无规分布的,表现出片晶表面摩擦力的各向同性。

4 聚合物表面间的纳米相互作用

多相聚合物体系中,两个粒子会相互靠近而在表面发生接触,当表面间距足够小(小到 1 至 10 nm) 时,由于表面间的相互作用很难将它们分开。这时从宏观上看两表面是相互接触的,而微观上却是相互分离的。这种表面间的相互作用直接影响了聚合物体系的力学性能。然而这种表面分子间的相互作用是经典静电作用、磁力作用和牛顿引力所不能解释的,有必要直接测量这种表面分子间的相互作用,从分子水平上理解多相聚合物体系的力学行为。

原子力显微镜可以直接测量这种表面分子间的相互作用^[27~29]。当原子力显微镜的探针与相表面接触时,探针与表面分子间的相互作用可由图 1 的 F/S 曲线得到。在加载阶段,当探针与样品表面相接近时,在某一临界距离(A 点),探针受到样品表面最大的吸引力作用而突然与样品发生接触,使样品发生形变;在卸载阶段,探针与样品慢慢分开,但探针仍继续与样品相接触甚至超过了探

针的平衡位置,直到探针后退的作用力大到足以抵抗样品表面粘合力时,探针与样品才完全分离,这一临界作用力(C点)就是样品表面最大的粘合力,表示了被测表面与探针的相互作用。如果在探针上修饰上另外一种分子,所得到就是两表面间的相互作用。

Frisbie 等^[30]采用表面化学修饰的方法,分别或同时在原子力显微镜探针针尖和被测表面上修饰一层甲基(CH_3-)或羧基($\text{COOH}-$)(图4),直接测得 $\text{CH}_3-/ \text{CH}_3-$ 、 $\text{CH}_3-/ \text{COOH}-$ 和 $\text{COOH}-/ \text{COOH}-$ 官能团间的相互作用。Moy 等^[31]采用相同的方法分别在原子力显微镜探针针尖和被测表面修饰一层抗生物素蛋白分子(avidin)和一层维生素分子(biotin),直接测得它们之间的相互作用。借用这种方法,在原子力显微镜探针针尖和基板表面修饰上某种聚合物对,就可以直接测出聚合物对的分子链间的粘合力,定量地表征这种聚合物对分子间的相互作用。

5 聚合物表面的纳米破坏形貌

聚合物表面的破坏形貌可以帮助分析和区分聚合物的受力和破坏过程。Mandelbrot 等^[32]认为金属的断面具有分形特征,可用分维数定量地表征断面的粗糙度。如果找到了断面分维与力学性质之间的关系,则可从断面形貌推断材料的破坏过程。何天白^[33]用扫描电子显微镜的二次电子线扫描的衬度-亮度曲线测量了聚合物断面的粗糙度,研究了聚合物的断面形貌,发现聚合物的断面也具有分形特征,且断面分维与破坏类型有一定的关系。但由于用扫描电子显微镜难以精确测量断面的粗糙度,因而无法用断面分维进行聚合物断面形貌的定量分析。

原子力显微镜可对聚合物表面粗糙度进行纳米分辨率的定量测量,因而可以对力学破坏表面进行定量分析,帮助研究和理解聚合物的力学破坏过程。采用原子力显微镜的“接触模式”或“共振模式”的工作模式均可定量测量聚合物表面的粗糙度^[34,35]。表征粗糙度的参数可以是平均粗糙度(R_a),即

$$R_a = \frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} f(x, y) \, dx dy \quad (1)$$

R_a 是相对于理想参照面的所测表面各点高度的平均值, $f(x, y)$ 是与参照表面有关的一个函数, L_x 和 L_y 是所测表面的尺寸。表征粗糙度的参数也可以是垂直方向上凸起程度的均方差(R_q),即

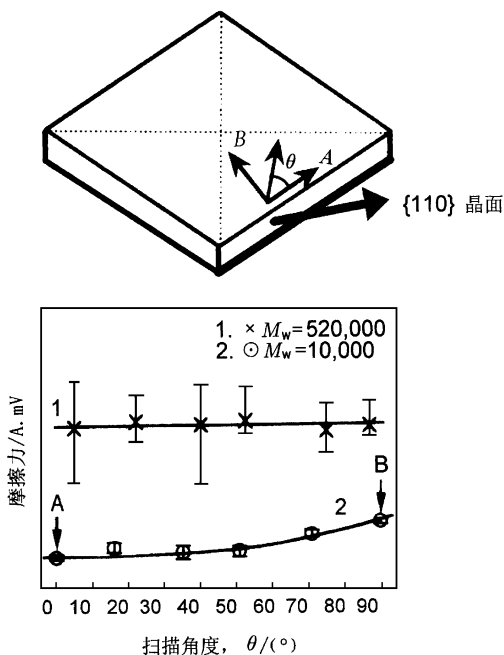


图3 不同分子量的聚乙烯晶片表面纳米摩擦力与原子力显微镜探针扫描夹角的关系图^[26]
扫描夹角指的是原子力显微镜探针扫描方向与聚乙烯晶片 {110} 晶面的夹角, θ 到 90°

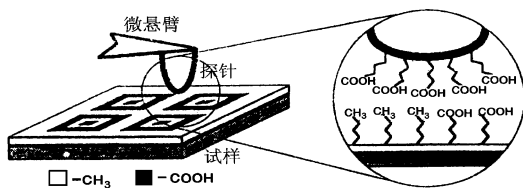


图4 官能团修饰的原子力显微镜探针和被测样品的表面相互作用测量示意图^[30]

$$R_q = \frac{\sum (Z_i - Z_{avg})^2}{N} \quad (2)$$

式中 Z 指所测表面垂直方向上的凸起程度;下标 i 和 avg 分别为第 i 个和平均的凸起程度; N 为表面上凸起的数目。

虽然还未有人用原子力显微镜研究聚合物力学破坏断面的粗糙度,但 Avlyanov 等^[34]对原位沉积聚苯胺薄膜的表面粗糙度进行了测量。结果发现对于不同沉积时间,聚苯胺的表面粗糙度各不相同,即使是非常光滑的聚苯胺表面仍具有 30nm 的平均粗糙度。Khulbe 等^[35]研究了聚苯醚的均一膜和反对称膜,结果发现反对称膜上表面的粗糙度为均一膜上表面的两倍,而下表面的粗糙度则远远大于均一膜的下表面。

6 聚合物表面的纳米粘弹性

粘弹性是聚合物的一个重要特性,与聚合物分子链的弛豫密切相关。可是传统的聚合物粘弹性的测试方法和手段是相当宏观的,对揭示聚合物粘弹性的分子链弛豫的微观机理,在许多方面是不够的,甚至是无能为力的^[36]。在纳米尺度上研究聚合物的粘弹性,远比宏观方法更能深入地理解聚合物粘弹性的分子机理。

图 5 是原子力显微镜测量高聚物表面纳米粘弹性的原理图^[37~40]。当原子力显微镜探针与样品表面的作用力 L_0 位于图 1 中 F/S 曲线的斥力区时,样品会因探针的作用而产生形变,这时若样品在垂直 Z 方向上作周期性振动,则探针对样品表面的应力也随着作周期性变化,变化情况与样品表面的粘弹性有关。由样品表面的弹性响应可测得样品表面的弹性模量 E ^[37,40],从图 5 可知,对于硬样品,样品表面的弹性响应大,相应的杨氏模量大;而对于软样品,样品表面的弹性响应小,相应的杨氏模量小。由应力变化与样品振动的相位差 δ 的正切 ($\tan \delta$),可表征样品表面的粘弹性^[39]。弹性模量 E 可由公式 (3) 和 (4) 计算得出^[37,40]:

$$E = \frac{\frac{3}{C_s}}{6RL_0} \quad (3)$$

$$C_s = C_n \left(\frac{Z}{\Delta} - 1 \right) \quad (4)$$

其中 Z 表示样品的均方根振幅; Δ 表示样品与悬臂杠杆的均方根振幅差; R 表示探针尖的曲率半径; L_0 表示振动前探针与样品表面的作用力; C_n 表示悬臂杠杆的弹性常数; C_s 表示悬臂杠杆的有效弹性常数。

Kajiya 等^[39]在等重量分数的聚苯乙烯和聚乙烯基甲基醚共混薄膜的表面,用原子力显微镜探针分别在聚苯乙烯和聚乙烯基甲基醚的微区内进行纳米尺度的粘弹性测量。(实验条件为: L_0 等于 0.021 nN,样品的振动频率为 5kHz、 Z 方向振幅为 1.2 nm,测量温度 293K。)在 293K 时,聚苯乙烯处于玻璃态,而聚乙烯基甲基醚处于橡胶态,测得的聚苯乙烯微区的 $\tan \delta$ 约为 0.1,聚乙烯基甲基醚微区的 $\tan \delta$ 约为 0.25,这与对聚苯乙烯本体和聚乙烯基甲基醚本体进行宏观粘弹测量得到的结果是一致的。但是共混薄膜表面的

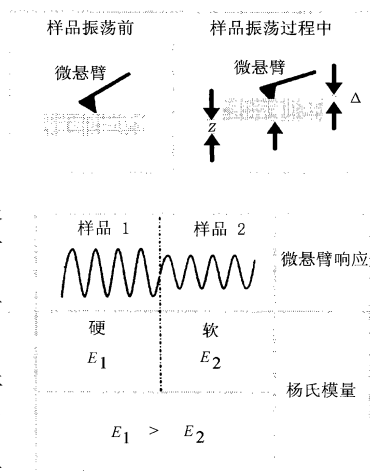


图 5 原子力显微镜测量聚合物表面纳米粘弹性的原理简图^[37]

Z —样品的均方根振幅; Δ —样品与悬臂杠杆的均方根振幅差; E_1 、 E_2 —硬样品和软样品的杨氏模量

聚苯乙烯微区用纳米粘弹方法测得的 $\tan \delta$ 值, 远大于对聚苯乙烯本体进行的宏观粘弹测量结果 ($\tan \delta = 0.01$, 测量频率 11 kHz), 说明薄膜表面的聚苯乙烯分子链的运动程度不同于本体中的分子链。

7 结束语

聚合物表面的纳米力学研究, 既赋于聚合物表面研究一种新手段和新内容, 也将纳米测量技术引入聚合物的研究中。聚合物表面的纳米力学研究, 是一种真正意义上的从分子水平上研究聚合物的力学行为, 为高分子凝聚态物理的研究引入新的方法和内容。聚合物作为材料使用时, 其表面结构和性质起着重要作用, 而表面的构效关系又是材料筛选的重要依据。由聚合物表面的纳米研究所得到的纳米尺度上的表面性质和表面结构所建立的表面构效关系, 要比目前由宏观方法得到的表面性质与由微观方法得到的表面结构所建立的构效关系更为可信。

8 参考文献

- 1 张开·高分子界面科学·北京:中国石油化工出版社, 1997
- 2 Rosenfeld L G, Riffer J E, Lardner T J, Lin M R·J Appl Phys, 1990, 67:3291
- 3 Bhushan B, Israelachvill J N, Landman U·Nature, 1995, 374:607
- 4 Binnig G, Quate C F, Gerber Ch·Phys Rev Lett, 1986, 56:930
- 5 戈守仁, 海外高分子科学的新进展·何天白, 胡汉杰编, 北京:化学工业出版社, 1997, 121
- 6 Maliszewskyj N C, Heiney P A, Josefowicz J Y, McCauley J P, Smith III A B·Science, 1994, 264:77
- 7 Meyer E, Howald L, Overney R M, Heinzelmann H, et al·Nature, 1991, 349:398
- 8 Williamson R L, Miles M J·J Appl Phys, 1996, 80:3143
- 9 Overney R M, Meyer E, Frommer J, G   ttherodt H·J·Langmuir, 1993, 9:341
- 10 Chi L F, Anders M, Fuchs H, Johnston R R, Ringsdorf H·Science, 1993, 259:213
- 11 Sheehan P E, Lieber C M·Science, 1996, 272:1158
- 12 Jarvis S P, Yamada H, Yamamoto S-I, Tokumoto H, Pethica J B·Nature, 1996, 384:247
- 13 Ohnesorge F, Binnig G·Science, 1993, 260:1451
- 14 Gorwadkar S, Vinogradov G K, Senda K, Mcrita S·J Appl Phys, 1995, 78:2242
- 15 Florin E L, Moy V T, Gaub H E·Science, 1994, 264:415
- 16 Overney R M, Meyer E, Frommer J, Brodbeck D, L   hi R, Howald L, G   ttherodt J, Fujihira M, Takano H, Gotoh Y·Nature, 1992, 359:133
- 17 Ling J S G, Leggett G J·Polymer, 1997, 38:2617
- 18 Blackman G S, Mate C M, Philpott M R·Phys Rev Lett, 1990, 65:2270
- 19 Magonov S N, Elings V, Whangbo M-H·Surface Science, 1997, 375:L385
- 20 何天白·Makromol Chem, 1987, 188:2489
- 21 何天白·Polymer, 1986, 27:253
- 22 何天白, Porter R S·Polymer, 1987, 28:946
- 23 Lee G U, Chrisey L A, Colton R J·Science, 1994, 266:771
- 24 Rief M, Oesterhelt F, Heymann B, Gaub H E·Science, 1997, 275:1295
- 25 Smith P F, Nisman R, Ng C, Vancso G J·Polymer Bulletin, 1994, 33:459
- 26 Kajiyama T, Ohki I, Takahara A·Macromolecules, 1995, 28:4768
- 27 Jarvis S P, Yamamoto S-I, Yamada H, Tokumoto H, Pethica J B·Appl Phys Lett, 1997, 70:2238
- 28 Mizes H A, Loh K-G, Miller R J D·Appl Phys Lett, 1991, 59:2901
- 29 Burnham N A, Dominguez D D, Mowery R L, Colton R J·Phys Rev Lett, 1990, 64:1931

- 30 Frisbie C D, Rozsnyai L F, Noy R A, Wrighton M S, Lieber C M. *Science*, 1994, 265; 2071
- 31 Moy V T, Florin E-L, Gaub H E. *Science*, 1994, 266; 257
- 32 Mandelbrot B B, Passoja D E, Paullay A J. *Nature*, 1984, 308; 721
- 33 何天白 《第二届高分子材料形变损伤与破坏学术讨论会论文集》. 宁波, 1992, 223
- 34 Avlyanov J K, Josefowicz, MacDiarmid A G. *Synth Met*, 1995, 73; 205
- 35 Khulbe K C, Kruczek B, Chowdhury G, Gagne S, Matsuura T. *J Appl Polym Sci*, 1996, 59; 1151
- 36 何天白, 刘维莲. *Polymer*, 1991, 32; 2601
- 37 Overney R M, Meyer E, Frommer J, G  ttherodt H-J, Fujihira M, Takano H, Gotoh Y. *Langmuir*, 1994, 10; 1281
- 38 Salmeron M, Neubauer G, Folch A, Tomitori M, Ogletree D F, Sautet P. *Langmuir*, 1993, 9; 3600
- 39 Kajiyama T, Tanaka K, Ohki I, Ge S-R, Yoon J-S, Takahara A. *Macromolecules*, 1994, 27; 7932
- 40 Radmacher M, Tillmann R W, Fritz M, Gaub H E. *Science*, 1992, 257; 1900

Nanomechanical Measurement on Polymer Surfaces

Du Binyang, Liu Jieping, He Tianbai

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

Summary This review deals with advances in experimental methods and basic theories of nanomechanical measurement on polymer surfaces using Atomic Force Microscope, including nanometer-scale strength test for single polymer chain, characterization of nanomechanics anisotropy, nanometer-scale interaction among surfaces, nanometer-scale fractography analysis and nanometer-scale viscoelastic measurement of surfaces.

Key words Polymer surfaces, Atomic force microscopy, Nanomechanics

国家自然科学基金委员会工程与材料科学部有机高分子材料学科 1998 年评审工作已完成。批准资助项目情况如下:(括号内数据为 1997 年度的), 自由申请项目 30 项(30), 批准率 17.8%(15.87), 青年基金 8 项(8), 批准率 19%(15.6), 地区基金 2 项, 批准率 33.3%(28.57), 另外, 高技术探索项目 4 项(7)。上述项目共资助 580 万元, 平均资助强度为 13.2 万元(12.45)。获资助者分布在 24 个单位。1998 年批准重点项目 4 项, 共计 370 万元。有关 1998 年申请项目情况分析和 1999 年度面上和重点项目指南将另文登载在《1999 年国家自然科学基金申请指南》上。

(摘自高分子快讯第二十期)