

[研究快报]

聚苯乙烯微球表面的链段堆积状态*

徐伟 陈殿勇 华中一 吕绪良 胡建华 府寿宽
(复旦大学材料科学系, 上海, 200433) (复旦大学高分子科学系)

关键词 聚苯乙烯微球, 聚合物链段, 聚集态, 扫描隧道显微镜

用微乳液聚合法制备的聚苯乙烯微球与常规聚苯乙烯相比有许多明显不同的性质^[1-2]. 但是, 对这种聚苯乙烯微球的结构和聚集形态目前还知道得很少. 近年来的研究表明, 扫描隧道显微镜 (STM) 可以用来观察某些在通常情况下并不导电的聚合物^[3-6], 因此我们尝试用 STM 来研究这种聚苯乙烯微球的表面结构.

1 实验部分

聚苯乙烯微球采用微乳液自由基聚合法制备^[2], $\bar{M}_w = 9.8 \times 10^3$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.2$. 微球经充分洗涤后, 制成水悬浮液. 然后将其沉积在新剥离的高定向热解石墨 (HOPG) 上, 干燥成膜, 再用 STM 进行高分辨率观察.

CSTM-9000 型测试仪 (中国科学院化学研究所); 软件自配.

2 结果与讨论

研究发现, 在膜的多数区域 STM 不能成像或者图像不清晰. 但在有些区域中, STM 能采集到高分辨的图像. 图 1 中的 3 幅 STM 图像是分别从 3 个不同区域 (区域 A、B 和 C) 采集到的, 图 1(A) 显示聚合物链成弯曲的圆弧状, 与棉线球上局部区域棉线的排列相类似, 图 1(B) 显示聚合物链平行排列, 链间并没有缠结现象 (链段上的细微结构还有待深入研究), 长条形的亮点很可能是站立状态下苯基边缘的图像; 图 1(C) 显示了处于伸展状态的聚合物链. 图像左边部分的链间距比在右边的要大, 这是由于 STM 针尖对链段的拖动所致^[7]. 在被观察的 3 个区域内, 聚合物链之间没有相互缠结现象, 均呈有序的堆积状态. 但是聚合物链段



Fig. 1 STM images of the polystyrene surfaces

(A) Region A, 5.3 nm × 5.3 nm; (B) Region B, 4.0 nm × 4.0 nm; (C) Region C, 7.5 nm × 7.5 nm.

收稿日期: 1996-04-20. 联系人及第一作者: 徐伟, 男, 29岁, 博士.
* 国家自然科学基金资助课题.

的形状以及链段之间的距离是有差别的,说明在不同的区域里链段的结构和聚集形态是可以不同的.

用 X 射线衍射研究这类聚苯乙烯微球,发现有类似结晶的尖峰^[3],很可能就是这些有序堆积区的反映.链段的这种有序堆砌现象对于常规聚苯乙烯来说是不大可能的,这也许是用微乳液聚合法制备的聚苯乙烯不同寻常的原因.

STM 研究表明微乳液聚合法可以使局部区域的聚合物链成有序的堆砌状态,但形成的机制还不清楚,估计与微乳液内极其有限的聚合空间(线度 10~20 nm)有关.我们相信,采集各种条件下的高分辨率 STM 图像将有助于深入了解这种聚集形态结构以及链段上的细微结构.

参 考 文 献

- 1 Qian R., Wu L., Shen D. *et al.*. *Macromolecules*, 1993, **26**: 2 950
- 2 Xue G., Lu Y., Shi G. *et al.*. *Polymer*, 1994, **35**: 892
- 3 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
- 4 Yang R., Yang X. R., Evans D. F. *et al.*. *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**: 6 123
- 5 Fuchs M., Eng L. M., Sander R. *et al.*. *Polymer Bulletin*, 1991, **26**: 95
- 6 Sheats J. R.. *Langmuir*, 1994, **10**: 2 044
- 7 Hua Z. Y., Xu W., Cai L.. *Surf. Sci.*, 1996, **349**: L111

The Stacked Polymer Chains on the Surfaces of Polystyrene Microparticles

XU Wei*, CHEN Dian-Yong, HUA Zhong-Yi

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

LU Xu-Liang, HU Jian-Hua, FU Shou-Kuan

(*Department of Macromolecular Science, Fudan University*)

Abstract Polystyrene microparticles prepared by microemulsion free-radical polymerization, have been found to be much different from ordinary polystyrene, but their structures still remain unknown. Therefore we use the scanning tunneling microscope (STM) to investigate them. It is found that at least in some regions of the polystyrene surface, the polymer chains are orderly stacked without entanglement. It is also found that the coagulation of polymer chains can be varied with different regions. The existence of the orderly-stacked polymer chains might be the reason why the polystyrene microparticles have different properties from the ordinary atactic polystyrene.

Keywords Polystyrene microparticles, Polymer chain segments, Coagulation, Scanning tunneling microscope

(Ed. : L, A)