

单分子光学探针揭示易混聚合物受限纳米区域的动力学

张国峰 李斌 陈瑞云 秦成兵 高岩 肖连团 贾锁堂

Single-molecule probes revealed dynamics of confined nano-regions in miscible polymer blends

Zhang Guo-Feng Li Bin Chen Rui-Yun Qin Cheng-Bing Gao Yan Xiao Lian-Tuan Jia Suo-Tang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 148201 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190423

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190423>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

利用单分子光学探针测量幂律分布的聚合物动力学

Single molecule optical-probes measured power law distribution of polymer dynamics

物理学报. 2016, 65(21): 218201 <https://doi.org/10.7498/aps.65.218201>

共轭聚合物单分子构象和能量转移特性研究

The role of chain conformation in energy transfer properties of single conjugated polymer molecule

物理学报. 2017, 66(24): 248201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.248201>

一种共轭聚合物单分子发色团吸收和发射特性动态演变过程的实时测量

Real-time measurement of dynamic evolution of absorption and emission properties of chromophores in single conjugated polymer molecules

物理学报. 2019, 68(4): 048201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181986>

单分子动力学研究大肠杆菌单链结合蛋白与单链DNA的结合过程

Binding process between E.coli SSB and ssDNA by single-molecule dynamics

物理学报. 2018, 67(8): 088201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180109>

单分子尺度的光量子态调控与单分子电致发光研究

Single-molecule electroluminescence and its relevant latest progress

物理学报. 2018, 67(22): 223301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181718>

聚合物充模过程的基于高阶Taylor展开的改进光滑粒子动力学模拟

Simulation of polymer filling process by an improved smoothed particle hydrodynamics method based on higher-order Taylor expansion

物理学报. 2016, 65(22): 220202 <https://doi.org/10.7498/aps.65.220202>

单分子光学探针揭示易混聚合物受限 纳米区域的动力学*

张国峰[†] 李斌 陈瑞云 秦成兵 高岩 肖连团[‡] 贾锁堂

(山西大学激光光谱研究所, 量子光学与光量子器件国家重点实验室, 山西大学极端光学协同创新中心, 太原 030006)

(2019年3月25日收到; 2019年5月13日收到修改稿)

常规的系综研究方法显示在动力学不对称的易混聚合物中存在着受限区域, 但是不能给出受限区域的分布、尺度及受限区域内的动力学分布特征等. 单分子光学探针被用来探测苯乙烯高聚物与苯乙烯寡聚物形成的易混聚合物薄膜中的受限纳米区域的动力学. 实验发现易混聚合物中存在转动和固定不动的两种动力学形式的单分子, 指示着单分子分别耦合到苯乙烯高聚物和苯乙烯寡聚物的聚合物链片段上. 转动单分子的分布揭示了易混聚合物薄膜受限区域的分布特征. 受限区域的尺度被估计为其可能接近于单分子探针的尺度(约2 nm). 受限纳米区域中单分子的转动关联时间的分布揭示了受限纳米区域中聚合物动力学的分布特征. 实验发现在含有更高浓度的苯乙烯高聚物的混聚物薄膜中具有更快的动力学行为, 从而在单分子水平上揭示了易混聚合物中的受限纳米区域的动力学.

关键词: 易混聚合物, 受限纳米区域, 单分子光谱, 散焦成像

PACS: 82.37.-j, 61.25.hk, 42.65.Jx, 33.50.-j

DOI: 10.7498/aps.68.20190423

1 引言

易混聚合物是由两种及两种以上的聚合物混合而形成的, 这种简单的物理混合方式是一种制备新型聚合物的常规方法, 而且往往可以制备得到性能更优良的聚合物材料. 尽管易混聚合物是由不同种聚合物混合而成, 但是其物理特性并不是不同聚合物特性的简单叠加, 其动力学行为非常复杂且很难基于前驱母体聚合物的性质来预测^[1,2]. 因为构成易混聚合物中的两种聚合物片段会相互作用、彼此影响, 导致它们的动力学行为不再与各自母体聚合物的动力学行为相同. 尽管如此, 这两种聚合物片段之间的动力学行为仍保持着较大的差异^[3]. 研究易混聚合物在纳米尺度上的动力学行为对混聚

物的加工制备、流变性能研究及相位分离动力学等至关重要^[4-10].

传统上认为易混聚合物应该具有一个玻璃化转变温度 (glass-transition temperature, T_g), 但实际研究发现易混聚合物的 T_g 会出现极大的展宽^[11], 甚至在一些极端情况下, 如构成易混聚合物的两种聚合物的 T_g 差别较大时, 易混聚合物中会出现两个 T_g ^[12-15]. T_g 差别较大的两种聚合物形成的易混聚合物通常被称为动力学不对称的易混聚合物. 介电谱等系综研究方法显示在动力学不对称的易混聚合物中存在着一个较快的动力学弛豫过程和一个较慢的动力学弛豫过程, 分别为具有较低 T_g 的聚合物链的动力学弛豫和具有较高 T_g 的聚合物链的动力学弛豫^[16]. 随着实验温度的降低或具有较高 T_g 的聚合物浓度的增加, 具有较低 T_g 的聚合

* 国家重点研发计划 (批准号: 2017YFA0304203)、国家自然科学基金 (批准号: 61527824, 61675119, 61875109, 11434007, 61605104)、教育部长江学者和创新团队发展计划 (批准号: IRT13076) 和山西省"1331工程"重点学科建设计划资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: guofeng.zhang@sxu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: xlt@sxu.edu.cn

物链的动力学弛豫会变得更快速,这是由于降低温度或增加浓度会导致较高 T_g 的聚合物链变得更加的刚性,或形成更小的受限区域产生更强的限制作用,使得较低 T_g 的聚合物链产生更快的动力学弛豫^[3,14,17]. 混聚物的自浓度模型 (self-concentration model) 理论指出,在易混聚合物中较高 T_g 的聚合物链将形成含有微腔的刚性玻璃结构,而较低 T_g 的聚合物链将被限制在纳米尺度的微腔中^[1,18,19]. 在相同温度下,限制在微腔中的聚合物比其自由母体聚合物具有更快的动力学弛豫特性,并且随着受限区域的减小其内部的聚合物动力学会变得更快速,这种现象称为易混聚合物的限制效应^[3,20,21]. 在纳米管、微孔等受限区域对其他各种材料的限制效应也已经被广泛研究^[22,23]. 介电谱等系综研究方法只能通过随温度变化的聚合物动力学平均弛豫特性来反映限制效应的存在,但是不能呈现受限区域的分布、尺度及在受限区域中聚合物的动力学分布特征等.

单分子光谱方法能够消除系综平均,可以探测纳米尺度上的物质结构和动力学信息^[24–28]. 单分子作为纳米光学探针能够耦合到聚合物的片段上随着聚合物链的弛豫而发生转动,从而可以揭示聚合物片段的弛豫动力学特性^[29–31]. 单分子散焦宽场荧光显微成像能够获得单分子偶极取向的三维演化的信息^[32,33],已经被用于揭示隐藏在系综平均中的聚合物的时间和空间的动力学异构特性^[34–36].

本文利用单分子散焦宽场荧光成像方法探测苯乙烯高聚物与苯乙烯寡聚物形成的易混聚合物中的受限纳米区域的动力学特性. 单分子光学探针能够分别耦合到苯乙烯高聚物和苯乙烯寡聚物的聚合物链的片段上,探测该易混聚合物中的两种聚合物片段的弛豫特性,从而可以揭示受限区域的分布特性. 通过分析单分子偶极取向的转动自关联函数,可以获得受限区域中聚合物的动力学分布情况. 通过结合易混聚合物的自浓度理论模型和分子动力学模拟结果,可以推测苯乙烯高聚物与苯乙烯寡聚物形成的混聚物中受限区域的尺度并解释实验观察到的各种单分子动力学行为.

2 实验

2.1 样品制备

实验研究所用的苯乙烯高聚物 (polystyrene,

$M_w = 7150$ g/mol, $T_g = 363$ K) 室温下为白色粉末状,苯乙烯寡聚物 (oligostyrene, $M_w = 370$ g/mol, $T_g = 240$ K) 室温下为黏稠状的流体,其分子结构如图 1 上方的插图所示. 这两种聚合物已经被证明具有非常好的“易混”性^[16],且它们的 T_g 具有非常大的差别 ($\Delta T_g = 123$ K),从而导致非常强的动力学不对称性. 将溶解在甲苯溶剂中的苯乙烯高聚物与苯乙烯寡聚物分别按质量分数比例为 75%:25% 和 25%:75% 来制备. 有机染料 perylene diimide derivative (PDI) 单分子被用作纳米光学探针,其分子结构也显示在图 1 上方的插图中. PDI 单分子具有很好的光学稳定性和亮度,非常适合于对聚合物薄膜动力学的长时间探测^[34,35]. 将苯乙烯高聚物与苯乙烯寡聚物的混聚物制备成浓度为 5 wt.% 的易混聚合物溶液,将同样溶解在甲苯中的 PDI 单分子加入到该混合液中. 甲苯是 PDI 分子、苯乙烯高聚物和寡聚物的良溶剂,保证了该混合溶液的均匀性. 最后进一步加入甲苯溶剂将易混聚合物的浓度稀释至 1 wt.%,得到 PDI 单分子的最终浓度约为 10^{-9} mol/L,该单分子浓度可以保证制备成膜后单分子的分散性为 $0.1/\mu\text{m}^2$,满足单分子的实验测量要求. 将制备好的混合液以 3000 r/min 的转速旋涂于清洗过的盖玻片上,形成厚度约 300 nm 的掺杂有 PDI 单分子的易混聚合物薄膜,该厚度的薄膜可以保证绝大多数的单分子不受聚合物薄膜

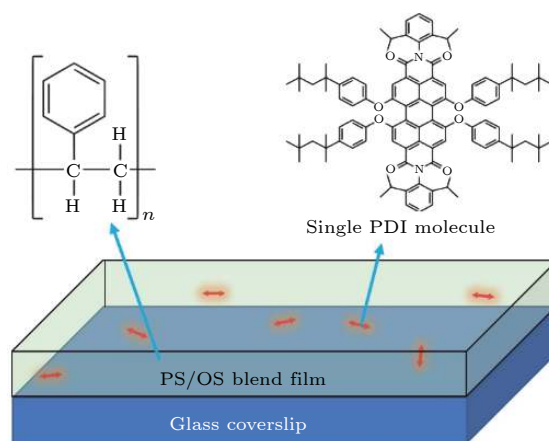


图 1 含有 PDI 单分子光学探针的苯乙烯高聚物与苯乙烯寡聚物形成的易混聚合物薄膜样品示意图,上方插图分别为苯乙烯高聚物 (PS, $n \approx 65$)、苯乙烯寡聚物 (OS, $n \approx 3$) 和 PDI 单分子的分子结构

Fig. 1. Schematic view of experimental samples of polystyrene/oligostyrene blend films with PDI single molecules. The above inserts are the chemical structures of polystyrene, oligostyrene and PDI dye molecule, respectively.

的表面及其与玻片的界面的影响,且不影响散焦成像测量.将制备好的样品放置于温度约 100 °C 的真空环境下约 3.5 h 并自然冷却,通过该退火处理过程可以消除聚合物薄膜中残余的甲苯溶剂和聚合物薄膜中的张力.

2.2 单分子散焦成像实验装置

单分子散焦宽场荧光成像显微实验装置示意图如图 2(a) 所示.该实验装置的主体为一台倒置荧光显微镜 (Olympus, IX71). 波长为 532 nm 的连续激光器 (MLL-III-532, Changchun) 作为单分子样品的激发光源. 激发光束经过 $\lambda/2$ 和 $\lambda/4$ 波片后形成圆偏振光后通过一个 $10\times$ 扩束器进行扩束,扩束后的激发光经过一个焦距为 500 mm 的透镜聚焦在显微镜的物镜 ($100\times$ oil, $NA = 1.3$, Olympus) 的后焦面上. 激发光经过一个窄带激发滤光片 (ZET532/10 \times) 滤波,被二向色镜 (ZT532rdc, Chroma) 反射进入显微镜物镜. 通过调节显微镜后方入口处的两个反射镜使激发光以全内反射的方式激发放置于载物台上的恒温器内的样品. 显微镜物镜收集单分子荧光后通过二向色镜、长通发射滤光片 (ET542lp, Chroma) 进行滤波,再通过一个 $3.3\times$ 的成像透镜放大后进入电子倍增电荷耦合相机 (EMCCD, ProEM512B, Princeton Instruments) 进行单分子荧光成像. 通过将物镜从焦平面的位置向样品移动 $\sim 1\ \mu\text{m}$ 可以获得单分子的散焦成像,成像区域为 $24.6\ \mu\text{m} \times 24.6\ \mu\text{m}$. 成像的积分时间设置为 30—100 ms,采集的成像序列达 5000 帧. 设置恒温器的温度为 296 K,整个实验测量过程中样品置于高纯的氮气环境中以抑制单分子的光漂白延长单分子的测量时间.

单分子散焦宽场荧光成像可以通过跟踪单分子偶极取向的变化来获得混聚物薄膜动力学信息. 单分子偶极取向可以由面内角 (ϕ) 和面外角 (θ) 表示,如图 2(b) 所示,不同单分子散焦成像对应于不同 ϕ 和 θ 角. 利用基于 MATLAB 编写的散焦成像程序对实验获得的散焦成像进行模式匹配可以获得单分子取向的 ϕ 和 θ 角,通过拟合该单分子成像序列可以获得 ϕ 和 θ 角随时间演化的曲线. 同一个单分子的相邻的两次偶极取向的夹角被称为单分子偶极取向的三维角位移 (Φ),如图 2(c) 所示. 通过对 $\cos\Phi$ 进行自关联函数分析可以获得单分子的转动关联时间来表征聚合物的动力学特征.

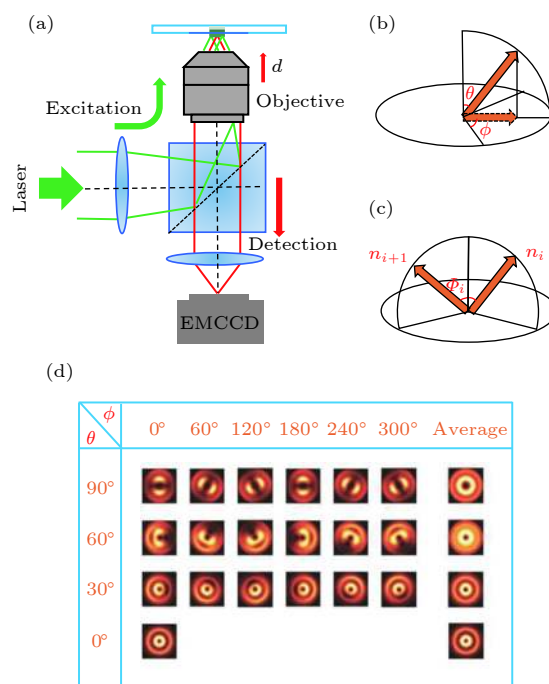


图 2 (a) 单分子散焦宽场荧光成像显微镜实验装置示意图; (b) 单分子的跃迁偶极矩可以由面内角 (ϕ) 和面外角 (θ) 来表示; (c) 单分子的跃迁偶极矩的三维角位移 (Φ); (d) 不同 ϕ 和 θ 所对应的单分子散焦成像和每一行内的平均散焦成像

Fig. 2. (a) Schematic of single-molecule defocused wide-field fluorescence microscopy; (b) transition dipole moment of single PDI molecule presented by using in-plane (ϕ) and out-of-plane (θ) angles; (c) 3D angular displacement (Φ); (d) defocused patterns of single molecules for different ϕ and θ angles as well as an averaged image for each row.

3 结果与讨论

3.1 纯的苯乙烯高聚物和苯乙烯寡聚物薄膜中的单分子动力学

首先分别测量了苯乙烯高聚物和苯乙烯寡聚物薄膜中的单分子动力学作为对照实验. 苯乙烯高聚物和苯乙烯寡聚物薄膜中的单分子散焦成像如图 3(a) 和图 3(b) 所示,这两个散焦成像分别由 100 个各自的单帧成像叠加形成,可以直观地反映单分子在苯乙烯高聚物和苯乙烯寡聚物薄膜中的不同的动力学行为. 在图 3(a) 中,叠加形成的单分子散焦成像与图 2(d) 中的单帧成像相似,这是因为 296 K 的实验温度远低于苯乙烯高聚物 363 K 的 T_g ,在该实验温度下苯乙烯高聚物的片段不具有转动弛豫,单分子被完全固定在苯乙烯高聚物薄膜中不能发生任何的转动行为. 在图 3(b) 中,苯乙烯寡聚物薄膜中单分子散焦成像叠加形成圆环状,

与图 2(d) 中的平均成像类似. 这是因为 296 K 的实验温度远高于苯乙烯寡聚物 240 K 的 T_g , 在该实验温度下苯乙烯寡聚物的片段具有快速的动力学弛豫, 耦合在苯乙烯寡聚物片段上的单分子随着苯乙烯寡聚物的动力学弛豫发生快速的转动 [34]. 因此由 100 个不同取向的单帧散焦成像叠加形成类似于平均成像的散焦图像. 总之, 在 296 K 的实验温度下苯乙烯高聚物片段不发生任何弛豫而苯乙烯寡聚物片段一直发生快速的动力学弛豫.

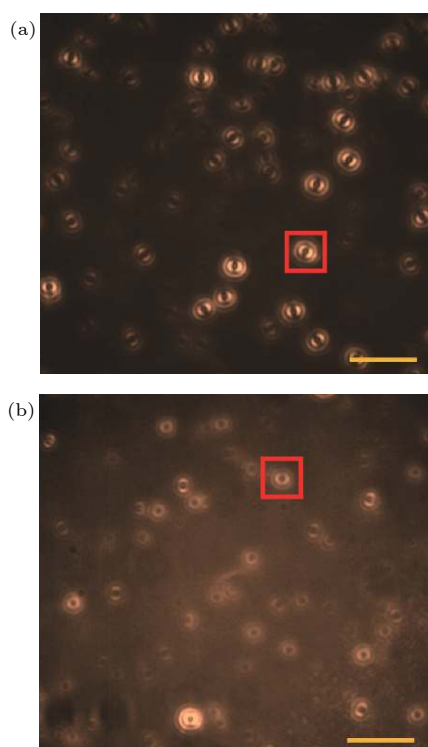


图 3 (a) 苯乙烯高聚物薄膜中的单分子散焦宽场荧光成像; (b) 苯乙烯寡聚物薄膜中的单分子散焦宽场荧光成像; 以上的两个散焦成像都由 100 个单帧的成像叠加形成的, 可以直观地显示单分子在苯乙烯高聚物和苯乙烯寡聚物薄膜中的不同的动力学行为 (图中标尺为 $4\ \mu\text{m}$)

Fig. 3. Defocused images of single molecules in a pure polystyrene film (a) and a pure oligostyrene film (b). Each image is formed by accumulating 100 frames of a defocused imaging sequences (scale bar is $4\ \mu\text{m}$).

3.2 苯乙烯高聚物与苯乙烯寡聚物的易混聚合物薄膜中的单分子动力学

通过单分子散焦成像方法测量了单分子在苯乙烯高聚物与苯乙烯寡聚物的易混聚合物薄膜中的动力学, 实验发现易混聚合物薄膜中同时存在“固定不动”和“转动”的两种动力学形式的单分子,

如图 4 所示. 图 4(a) 为苯乙烯高聚物与苯乙烯寡聚物的易混聚合物薄膜中单分子散焦成像叠加而成的图像, 图中分别用方框和圆圈标记出部分具有

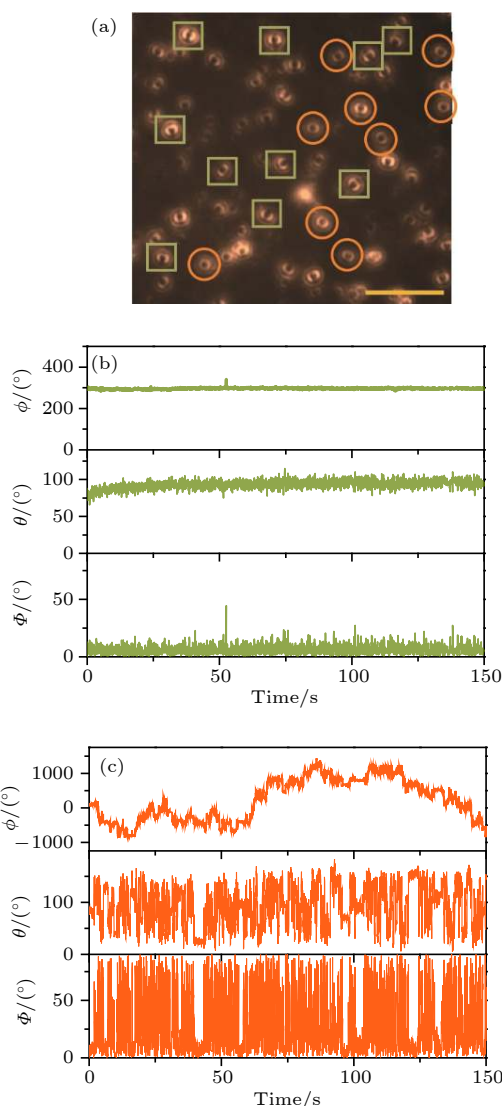


图 4 (a) 苯乙烯高聚物与苯乙烯寡聚物的易混聚合物薄膜中的单分子散焦宽场荧光成像, 该散焦成像都由 100 个单帧的成像叠加而成, 成像图中存在两类动力学形式的单分子, 分别用方框和圆圈所标记 (图中标尺为 $6\ \mu\text{m}$); (b) 方框所标记的单分子 ϕ , θ 和 Φ 角的时间轨迹曲线, 表示为固定不动的单分子; (c) 圆圈所标记的单分子的 ϕ , θ 和 Φ 角的时间轨迹曲线, 表示为连续转动的单分子

Fig. 4. (a) Defocused images of single molecules in a polystyrene/oligostyrene blend film, and the image was formed by accumulating 100 frames of a defocused imaging sequences, two typical rotational diffusion behaviors of single molecules in the polystyrene/oligostyrene blend films were marked with square and circle, respectively (scale bar is $6\ \mu\text{m}$); (b) ϕ , θ , and Φ as a function of time indicating the behavior of an immobile molecule; (c) ϕ , θ , and Φ as a function of time indicating the behavior of a rotational molecule.

两类动力学形式的单分子. 用方框标记的单分子的 ϕ , θ 和 Φ 角随时间变化轨迹曲线如图 4(b) 所示, 可以看到 ϕ , θ 和 Φ 角的时间轨迹曲线几乎保持不变, 表示单分子取向固定不动. 用圆圈标记的单分子的 ϕ , θ 和 Φ 角的时间轨迹曲线显示在图 4(c) 中, 可以看到 ϕ , θ 和 Φ 角的轨迹曲线随着时间不断地发生变化, 特别是 Φ 角在单位时间内显示出非常大的角位移, 指示着一个转动的单分子. 这些在易混聚合物薄膜中观察到的“固定不动”和“转动”的单分子分别与在纯的苯乙烯高聚物和纯的苯乙烯寡聚物薄膜中的单分子动力学行为非常相似. 根据混聚物的自浓度模型理论, 在易混聚合物中较高 T_g 的苯乙烯高聚物将形成类似微腔的刚性玻璃结构, 而具有较低 T_g 的苯乙烯寡聚物将被限制在纳米尺度的微腔中保持着快速的弛豫^[1]. 因此我们观察到的“固定不动”的单分子应该耦合在苯乙烯高聚物片段上, 而“转动”的单分子应该耦合到苯乙烯寡聚物的片段上. 这些“转动”的单分子随机地分布在该易混聚合物薄膜中揭示了易混聚合物薄膜中的受限区域的随机分布特征. 在苯乙烯高聚物占比为 75 wt.% 的易混聚合物薄膜中我们观察到大约有 35% 的转动的单分子, 而在苯乙烯高聚物占比为 25 wt.% 的易混聚合物薄膜中我们观察到大约有 70% 的转动的单分子, 说明易混聚合物中更高浓度的苯乙烯寡聚物成分将诱导产生更多的苯乙烯寡聚物片段区域, 该实验结果符合自浓度模型的理论预期^[1]. PDI 单分子的尺度大约为 2 nm, 因此可以探测发生在该尺度下的聚合物局域动力学; 另外分子动力学理论模拟指出苯乙烯高聚物与苯乙烯寡聚物形成的易混聚合物薄膜中的受限区域的尺度约为 2 nm^[16]. 因此, 根据观察到的单分子的转动情况我们可以推测该易混聚合物薄膜中的受限区域的尺寸应该在单分子的尺度量级上.

3.3 易混聚合物薄膜中受限纳米区域中的动力学

我们通过测量易混聚合物薄膜中单分子的转动关联时间 (τ_c) 来研究受限纳米区域中的聚合物动力学. 首先根据图 4(c) 中的 Φ 角的时间轨迹曲线计算 $\langle \cos \Phi \rangle$ 的自关联函数曲线, 并利用 Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 拓展指数函数 $C(t) = \exp[-(t/\tau_{\text{KWW}})^{\beta_{\text{KWW}}}]$ 拟合自关联函数曲

线可以获得转动关联参数 τ_{KWW} 和 β_{KWW} , 其中 τ_{KWW} 是衰减常数, 其中 β_{KWW} 为拓展指数^[29,34]. 那么 τ_c 可以通过公式 $\tau_c = \int_0^\infty C(t) dt = \frac{\tau_{\text{KWW}}}{\beta_{\text{KWW}}} \Gamma \times \left(\frac{1}{\beta_{\text{KWW}}} \right)$ 计算得到. 一个典型的单分子转动自关联函数及其 KWW 拟合曲线显示在图 5(a) 中, 由拟合计算得到 τ_c 的值为 3.67 s. 我们分别测量了大约 100 个在苯乙烯高聚物占比为 75 wt.% 和占比为 25 wt.% 的易混聚合物薄膜中的转动的单分子, 其相应的 τ_c 值的统计柱状图分别显示在图 5(b) 和图 5(c) 中. 苯乙烯高聚物为 75 wt.% 和 25 wt.% 的易混聚合物薄膜中的平均转动关联时间与标准偏离分别为 (3.53 ± 1.05) s 和 (4.36 ± 0.99) s. 在苯乙烯高聚物为 75 wt.% 的易混聚合物薄膜具有更小的平均转动关联时间, 表示其受限纳米区域中的聚合物具有更快的动力学. 由于更高浓度的具有较高 T_g 的聚合物链会形成更小的受限纳米区域, 加强了对较低 T_g 的聚合物链的限制, 从而使其产生更快的动力学弛豫. 该结果也从单分子的水平上进一步证实了易混聚合物薄膜限制效应的存在.

总之, 虽然苯乙烯高聚物与苯乙烯寡聚物能够形成完美易混的混聚物^[16], 但是我们在实验上仍观察到转动与固定不动两类动力学形式的单分子, 指示着这两类聚合物形成的混聚物在纳米尺度上仍然存在着微相分离, 这恰恰与自浓度理论模型所预期的一致. 由于链连通效应, 在易混聚合物中任意选定的聚合链片段附近的局部组成中总是富含着同类的聚合物^[1-3,18,19]. 因此, 在苯乙烯高聚物片段附近的局部区域具有更丰富的苯乙烯高聚物, 而在苯乙烯寡聚物片段附近的局部区域具有更丰富的苯乙烯寡聚物. 分子动力学模拟显示苯乙烯寡聚物片段的动力学尺度约为 2 nm^[16], 指示着苯乙烯寡聚物受限区域尺度为 2 nm. 另外根据自浓度理论模型, 在该易混聚合物中苯乙烯高聚物链将形成含有类似于微腔的刚性玻璃结构, 而苯乙烯寡聚物将被限制在苯乙烯高聚物形成的这类纳米尺度的微腔中. 随着苯乙烯高聚物浓度的增加, 会导致该混聚物中苯乙烯高聚物形成更小的受限区域, 从而产生更强的限制作用, 使得苯乙烯寡聚物链产生更快的动力学弛豫. 因此, 在苯乙烯高聚物为 75 wt.% 的混聚物中我们观察到了更快的单分子动力学特征.

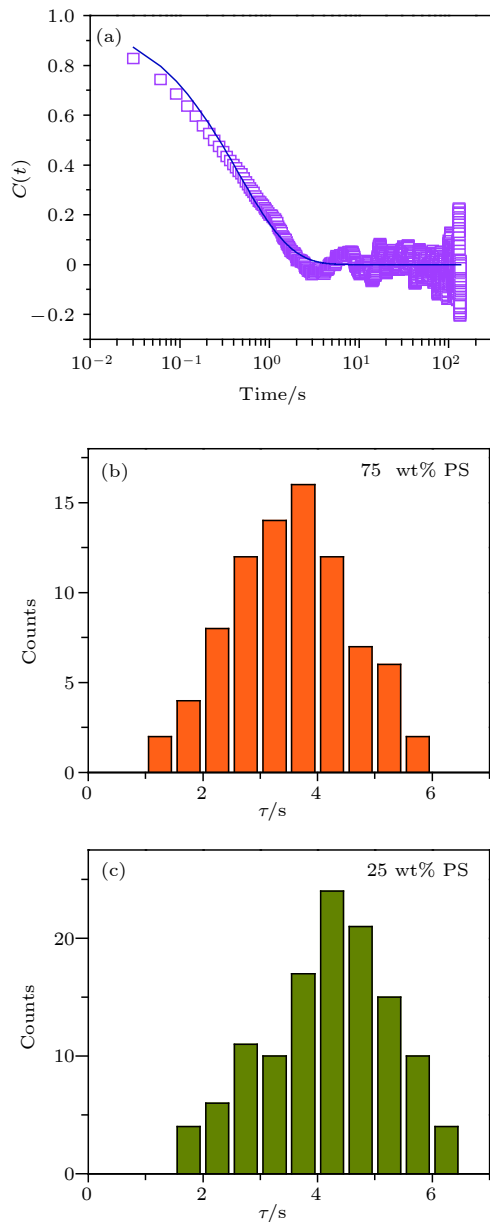


图5 (a) 在混聚物薄膜中的转动单分子的转动自关联函数及其拟合曲线; (b) 在苯乙烯高聚物占比为 75 wt.% 的易混聚物薄膜中的单分子的转动关联时间 (τ_c) 的统计柱状图; (c) 在苯乙烯高聚物占比为 25 wt.% 的易混聚物薄膜中的单分子的 τ_c 的统计柱状图

Fig. 5. (a) Rotational autocorrelation function of a single molecule in the polystyrene/ oligostyrene blend films, and a fitting with KWW stretched exponential function; (b) histogram of correlation times (τ_c) of single molecules in blend film with 75 wt.%; (c) histogram of τ_c of single molecules in blend film with 25 wt.%.

4 结 论

利用单分子散焦宽场荧光成像方法研究了苯乙烯高聚物与苯乙烯寡聚物的易混聚物薄膜中

的受限纳米区域的动力学. 单分子光学探针能够分别耦合到苯乙烯高聚物和苯乙烯寡聚物的片段上探测在该易混聚物中两种聚合物片段的弛豫特性. 根据转动的单分子的分布情况可以反映受限纳米区域在易混聚物薄膜中的随机分布特征. 受限纳米区域的尺度被推测约为单分子的尺度量级. 通过分析单分子的转动自关联函数, 获得了苯乙烯高聚物占比为 75 wt.% 和 25 wt.% 的易混聚物薄膜中的受限纳米区域内的聚合物的动力学分布特征, 发现苯乙烯高聚物占比为 75 wt.% 的易混聚物薄膜中具有更强的限制效应. 本文所有的实验观察与自浓度理论模型的预期相一致. 该研究也进一步显示了消除系综平均的单分子光谱可以作为一种有力的实验工具用于探测易混聚物等复杂体系的动力学特性.

参考文献

- [1] Alegria A, Colmenero J 2016 *Soft Matter* **12** 7709
- [2] Maranas J K 2007 *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **12** 29
- [3] Colmenero J, Arbe A 2007 *Soft Matter* **3** 1474
- [4] Heriot S Y, Jones R A L 2005 *Nat. Mater.* **4** 782
- [5] Ebbens S, Hodgkinson R, Parnell A J, Dumbar A, Martin S J, Topham P D, Clarke N, Howse J R 2011 *ACS Nano* **5** 5124
- [6] Gambino T, Alegria A, Arbe A, Colmenero J, Malicki N, Dronet S, Schnell B, Lohstroh W, Nemkovski K 2018 *Macromolecules* **51** 6692
- [7] Evans C M, Narayanan S, Jiang Z, Torkelson J M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **51** 038302
- [8] Gooneie A, Schuschnigg S, Holzer C 2017 *Polymers* **9** 16
- [9] Li D M, Yuan X J, Zhou J Q 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 167202 (in Chinese) [李冬梅, 袁晓娟, 周加强 2013 *物理学报* **62** 167202]
- [10] Yuan X J, Yuan H M, Zhang C Q, Wang W J, Yu Y X, Liu D S 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 067201 (in Chinese) [袁晓娟, 袁慧敏, 张成强, 王文静, 于元勋, 刘德胜 2015 *物理学报* **64** 067201]
- [11] Evans C M, Torkelson J M 2012 *Polymer* **53** 6118
- [12] Dudowicz J, Douglas J F, Freed K F 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 244905
- [13] Zhao J S, Ediger M D, Sun Y, Yu L 2009 *Macromolecules* **42** 6777
- [14] Yang H X, Green P F 2013 *Macromolecules* **46** 9390
- [15] Sharma R P, Green P F 2017 *Macromolecules* **50** 6617
- [16] Harmandaris V A, Kremer K, Floudas G 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 165701
- [17] Nassar S F, Domenek S, Guinault A, Stoclet G, Delpouve N, Sollogoub C 2018 *Macromolecules* **51** 128
- [18] Harmandaris V, Doxastakis M 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 034904
- [19] Liu W J, Bedrov D, Kumar S K, Veytsman B, Colby R H 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 037801
- [20] Lodge T P, McLeish T C B 2000 *Macromolecules* **33** 5278
- [21] Adrjanowicz K, Kaminski K, Tarnacka M, Szklarz G, Paluch M 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 696

- [22] Zhao L, Wang C L, Liu J, Wen B H, Tu Y S, Wang Z W, Fang H P 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 078301
- [23] Li L D, Ye A N, Zhou S L, Zhang X H, Yang Z H 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 026402 (in Chinese) [李灵栋, 叶安娜, 周胜林, 张晓华, 杨朝晖 2019 物理学报 **68** 026402]
- [24] Orrit M, Ha T, Sandoghdar V 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 973
- [25] Li Y, Chen R, Zhou H, Shi Y, Qin C, Gao Y, Zhang G, Gao Y, Xiao L, Jia S 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 5207
- [26] Yuan H, Gaiduk A, Siekierzycka J R, Fujiyoshi S, Matsushita M, Nettels D, Schuler B, Seidel C A M, Orrit M 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 6532
- [27] Shi Y, Li Y, Zhou H T, Chen R Y, Zhang G F, Qin C B, Gao Y, Xiao L T, Jia S T 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 048201 (in Chinese) [石莹, 李耀, 周海涛, 陈瑞云, 张国峰, 秦成兵, 高岩, 肖连团, 贾锁堂 2019 物理学报 **68** 048201]
- [28] Qin Y Q, Chen R Y, Shi Y, Zhou H T, Zhang G F, Qin C B, Gao Y, Xiao L T, Jia S T 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 248201 (in Chinese) [秦亚强, 陈瑞云, 石莹, 周海涛, 张国峰, 秦成兵, 高岩, 肖连团, 贾锁堂 2017 物理学报 **66** 248201]
- [29] Zhang G F, Xiao L T, Zhang F, Wang X B, Jia S T 2010 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 2308
- [30] Zheng Z L, Kuang F Y, Zhao J 2010 *Macromolecules* **43** 3165
- [31] Zhang G F, Zhang F, Cheng F Y, Sun J H, Xiao L T, Jia S T 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2364 (in Chinese) [张国峰, 张芳, 程峰钰, 孙建虎, 肖连团, 贾锁堂 2009 物理学报 **58** 2364]
- [32] Hutchison J A, Uji-i H, Deres A, Vosch T, Rocha S, Müller S, Bastian A A, Enderlein J, Nourouzi H, Li C, Herrmann A, Müllen K, de Schryver F, Hofkens J 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 131
- [33] Krajnik B, Chen J W, Watson M A, Cockroft S L, Feringa B L, Hofkens J 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 7156
- [34] Deres A, Floudas G A, Müllen K, van der Auweraer M, de Schryver F, Enderlein J, Uji-i H, Hofkens J 2011 *Macromolecules* **44** 9703
- [35] Dedecker P, Muls B, Deres A, Uji-i H, Hotta J, Sliwa M, Soumillon J P, Müllen K, Enderlein J, Hofkens J 2009 *Adv. Mater.* **21** 1079
- [36] Bin L, Zhang G F, Jing M Y, Chen R Y, Qin C B, Gao Y, Xiao L T, Jia S T 2016 *Acta Phys. Sin.* **68** 218201 (in Chinese) [李斌, 张国峰, 景明勇, 陈瑞云, 秦成兵, 高岩, 肖连团, 贾锁堂 2016 物理学报 **68** 218201]

Single-molecule probes revealed dynamics of confined nano-regions in miscible polymer blends*

Zhang Guo-Feng[†] Li Bin Chen Rui-Yun Qin Cheng-Bing Gao Yan
Xiao Lian-Tuan[‡] Jia Suo-Tang

(State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, Institute of Laser Spectroscopy,
Collaborative Innovation Centre of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)
(Received 25 March 2019; revised manuscript received 13 May 2019)

Abstract

Miscible mixtures of polymer blends have physical properties that are often linked simply to the blend composition, thus offering an inexpensive and convenient method to achieve new high performance polymers. Confinement effect has been found in various polymer blend systems by the ensemble methods, but further understanding the confinement effect still requires large efforts both in experiment and in theory. Single molecule spectroscopy has the potential to provide an in-depth insight to the dynamic information by directly coupling their reorientation to the segmental relaxation of the surrounding polymer matrix. We investigate the confinement effects in polystyrene and oligostyrene blend films by using single-molecule defocused wide-field fluorescence microscopy. According to the observation for dynamic behaviors of probe molecules in the blend films of 75 wt.% and 25 wt.% polystyrene, we find that there are two types of single molecules in the blend films: rotational molecules and immobile molecules. The experimental temperature of 296 K is between the glass transition temperature (T_g) values of two pure components and also is far from the two T_g values. At the temperature, oligostyrene component is trapped by the frozen polystyrene component, but they still move locally. Therefore, the rotational and immobile molecules should couple to the oligostyrene component and polystyrene component, respectively. The distribution of rotational single molecules reveals that the confined regions randomly distribute across miscible polymer blends. The length scale of confined region is estimated to be close to that of the probe molecule by taking into account the rotational dynamics of single molecules. The local relaxation of blend film is also investigated by the rotational correlation time which can be estimated by fitting the autocorrelation curve of $\langle \cos(\Phi) \rangle$ with a Kohlrausch-Williams-Watts stretched exponential function. The histograms of the rotational correlation times in the blend films of 75 wt.% and 25 wt.% polystyrene are obtained respectively, which reveal the characteristic of local dynamic distribution in the confined nano-regions. We find that the dynamic behavior in the blend film of 75 wt.% polystyrene is faster than that of 25 wt.% polystyrene, indicating there is a confinement effect in the blend due to the increased constraints imposed by the polystyrene component at a higher concentration of polystyrene. All results observed in the experiment can be explained qualitatively by the self-concentration model. Our work indicates that the single molecule defocused wide-field fluorescence microscopy is a powerful tool to study the complex dynamic features in the polymer blends.

Keywords: miscible polymer blends, confined nano-regions, single molecule spectroscopy, defocused imaging

PACS: 82.37.-j, 61.25.hk, 42.65.Jx, 33.50.-j

DOI: 10.7498/aps.68.20190423

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2017YFA0304203), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61527824, 61675119, 61875109, 11434007, 61605104), the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University of Ministry of Education of China (Grant No. IRT13076), and the 1331 Project of Shanxi Province.

[†] Corresponding author. E-mail: guofeng.zhang@sxu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: xlt@sxu.edu.cn