

## 原子力显微镜在聚合物研究中的应用\*

李生英<sup>1,2</sup> 高锦章<sup>1\*\*</sup> 杨武<sup>1</sup> 赵国虎<sup>1</sup> 倪刚<sup>1</sup>

(1 西北师范大学化学化工学院 兰州 730070)

(2 兰州师范高等专科学校化学系绿色化学实验与教学研究所 兰州 730070)

**摘要** 原子力显微镜以其分辨率高、样品无需特殊制备、实验可在大气环境中进行等优点而广泛应用于聚合物研究之中,弥补扫描隧道显微镜不能观测非导电样品的缺憾。近年来,其应用已由对聚合物表面几何形貌的观测发展到纳米级结构和表面性能的研究领域。在介绍原子力显微镜工作原理的基础上,简要回顾其在聚合物研究方面的若干新应用,并对其应用前景作展望。

**关键词** 原子力显微镜 聚合物 应用

原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)是一种可对物质的表面形貌、表面微结构等信息进行综合测量和分析的第三代显微镜,由 G. Binnig 等人<sup>1</sup>于 1986 年发明。具有分辨率高、工作环境要求低、待测样品要求低、成像载体种类多以及制样简单、不需要重金属投影等优点。1988 年 Albrecht 等人<sup>2</sup>首次将 AFM 应用于聚合物表面研究。近年来,随着纳米技术研究热潮的兴起,AFM 已由对聚合物表面几何形貌的三维观测发展到深入研究聚合物的纳米级结构和表面性能等新领域。在介绍 AFM 基本工作原理的基础上,本文对当前 AFM 应用于聚合物研究的几个重要方面进行简单的回顾。

## 1 AFM 的工作原理

AFM 是依靠测量探针和样品表面的作用力来成像的,其基本工作原理(见图 1)。在一个对原子间微弱力极其敏感的微悬臂(Cantilever)的一端有一微小探针(Probe),当探针在样品表面扫描至接近原子级间距时,探针尖端的原子与样品表面的原子之间就会产生极其微弱的相互作用力,从而使微悬臂发生一定程度的弯曲。通过光电检测系统对微悬臂的偏转进行扫描,测得其对应于扫描各点的位置变化,将信号放大即得到原子之间力的微弱变化的信号,从而获得样品表面形貌的信息。这些数据由计算机处理后就生成材料的表面形貌图和其表面结构数据或曲线。

AFM 有三种不同的工作模式:接触模式(Contact mode)、非接触模式(Noncontact mode)和共振模式或轻

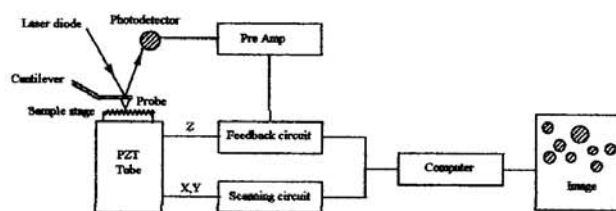


图 1 AFM 的工作原理

敲模式(Tapping mode)。三种模式各有优缺点,其中轻敲模式由于既不损坏样品表面又有较高的分辨率,因此在聚合物结构研究中应用最为广泛。

## 2 AFM 在聚合物研究中的应用

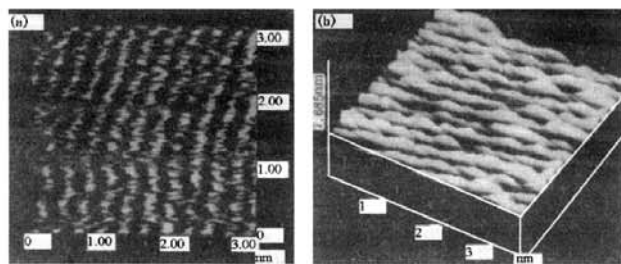
## 2.1 AFM 应用于聚合物表面形貌和微相分离的研究

2.1.1 聚合物单分子膜微结构的研究 AFM 在观察聚合物表面形貌方面具有独特的优势。杨晓敏等<sup>3</sup>利用 AFM 直接观察沉积在不同衬底表面上的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)LB 膜的形成状态和微观结构。通过实验观察到沉积在 HOPG 表面上平行排列似纤维状的分子链结构图像(见图 2a)。分析后认为,这些被观察到的纤维状的结构是 PMMA 的单个聚合链或几个聚合链的凝聚。在单晶硅衬底上,发现链自身呈“蜷曲”伸长结构(见图 2b)。

Bessieres 等<sup>4</sup>用 AFM 测量磺化聚砜超滤膜的孔径,并根据测定数据预测其对聚乙二醇(PEG)的分离因数。李立民等<sup>5</sup>在 AFM 下观察热塑性聚氨酯(TPU)的微相分离情况,发现在 TPU 中软硬段形成长程有序、具有规则周期的微区结构,交替排列分布。而且,利用 AFM 中的相图可以准确判断 TPU 中的两相归属。姚同玉等<sup>6</sup>用 AFM 研究不同浓度的部

\* 基金项目:西北师范大学科技创新工程资助项目(NWNU-KJCXGC-01);甘肃省教育厅资助项目(0310B-08)

\*\* 通讯联系人 E-mail: jzgao@nwnu.edu.cn

图2 PMMA链的AFM图<sup>3</sup>

(a)HOPG表面:呈有序纤维状;(b)单晶硅表面,主链呈“蜷曲”伸长排列

分水解聚丙烯酰胺(HPAM)溶液在云母片上成膜后的结构形貌。结果发现,浓度不同时结构形貌差别很大。

### 2.1.2 嵌段共聚物膜表面形貌与相分离的观察

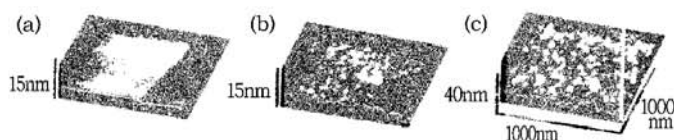
嵌段共聚物微观相分离形态结构由于其理论与应用中的重要性一直是人们研究的热点。近年来,AFM在嵌段共聚物表面形态表征领域发挥重要作用。沈静姝等<sup>7</sup>研究聚苯乙烯-聚乙烯/聚丁烯-聚苯乙烯三嵌段共聚物(SEBS)在相同浇铸条件下不同溶剂浇铸成膜的微相分离形态。Yang等<sup>8</sup>用AFM表征了磺化的SEBS的形貌,结果发现呈现纳米结构的微相分离形态。Elzein等<sup>9</sup>分析聚乙酸内酯-聚甲基丙烯酸甲酯(PCL-b-PMMA)嵌段共聚物是如何形成纳米薄膜等一些限定几何形态的。Yang等<sup>10</sup>结合小角光散射技术,用AFM研究苯乙烯-丙烯腈-聚乙烯甲基醚(SAN/PVME)薄膜的相分离行为。结果发现,在相分离的初期,SAN发生一定的取向,但在相分离完成后又消失。

2.1.3 改性聚合物表面形貌的研究 聚合物表面改性是当前国际上极为关注的研究课题,采用离子注入的方法可有效地改善聚合物表面物理和化学特性,提高表面硬度,增强抗磨损特性,改善导电性和光学特性。近年来许多科学工作者用多种离子,在较宽的能区,对多种聚合物材料进行改性研究,均取得很好的效果。吴瑜光等<sup>11</sup>将 $Ag^+$ 离子注入聚酯(PET)薄膜,用AFM对注入前后膜表面形貌进行观察,结果发现,未注入 $Ag^+$ 离子的PET膜表面凸起高度为20nm,当用 $Ag^+$ 离子注入聚酯膜后,由于离子的溅射而使注入层表面光滑,表面凸起高度下降到10nm。江秀明等<sup>12</sup>利用静电自组装技术在阴离子化的PET表面组装单分子层的HRP酶膜,通过AFM对膜表面形貌进行分析。

## 2.2 用AFM研究聚合物的形成过程

2.2.1 有机分子聚合机理的研究 AFM在研究有机分子的聚合机理方面有着独特的作用。Murray

等<sup>13</sup>利用改进的现场AFM等手段研究聚苯基丁二烯(PPD)在HOPE电极上电聚合氧化的聚合机理(见图3)。实验表明,PPD在初始阶段形成分子级光滑的膜,这个膜覆盖整个电极,并且重复电极本身的轮廓,包括台阶和缺陷,通过现场可以随时监视整个膜的增长过程,虽然没有得到原子级分辨的图像,但这个结果说明AFM对有机化合物的电聚合过程及机理的研究是很有效的。

图3 PPD电氧化过程的AFM图<sup>13</sup>

(a)空白HOPG表面;(b)一圈电氧化扫描后;(c)32圈电氧化扫描后

2.2.2 聚合物结晶形态观察 AFM是观察聚合物结晶形态,包括片晶表面分子链折叠作用的有效手段。Snetivy等<sup>14</sup>观察聚氧乙烯(PEO)的晶体结构。由AFM图像可确定PEO片晶表面几何形状接近正方形,厚度约为12.5nm,在空气中随着时间的延长晶片逐渐形成不规则的树枝状结构,这些结构间的缝隙深度较PEO晶体厚度大,说明在这个过程中高分子链进行重新折叠。大约1h后,结晶结构消失。Kajiyama等<sup>15</sup>观测到聚乙烯的菱形单晶,并对其不同角度表面摩擦力进行测量,得出结晶表面链折叠方式与分子量有关的结论。孔祥明等<sup>16</sup>利用AFM详细研究聚己内酯(PCL)超薄膜及其在特殊限制环境下的结晶形态。观察表明,PCL在石英基板上的结晶形态呈现典型的球晶及比较少见的树枝状晶两种形态。

2.2.3 聚合物结晶过程的研究 AFM在研究聚合物结晶过程方面已经取得大量有意义的结果。Vancso等人用AFM实时观察聚环氧乙烷<sup>17</sup>和聚ε-己内酯<sup>18</sup>的熔化和结晶过程,研究晶体生长的动力学过程。Ivanov等<sup>19</sup>用AFM研究聚对苯二甲酸乙二酯结晶过程中片晶结构的变化。对于高密聚乙烯(PE)的结晶过程,Tracz等<sup>20</sup>用AFM研究从载体上分离的聚乙烯接触层的形貌。结果表明,聚乙烯结晶时固体的成核和有序效应主要取决于它表面的纳米结构,特别是原子级扁平域的尺寸。在国内,李林研究组在利用AFM研究聚合物结晶行为方面做许多开创性的工作。如他们用AFM在分辨片晶厚度尺寸上(约10nm)对其所合成的聚双酚A正n烷醚(BA-Cn)系列高聚物的结晶过程如成核、诱导成核、片晶和球晶的生长等动态过程进行原位(in-situ)研究<sup>21</sup>。最近该实验小组又研究聚ε-己内酯/聚氯乙烯

烯(PCL/PVC)共混体系形成的环带球晶的表面形态和片晶结构<sup>22</sup>。发现PCL/PVC环带球晶的表面由周期性高低起伏的环状结构组成,其凹凸起伏的周期与球晶在偏光显微镜下的明暗交替的周期相对应。他们认为,这种周期性的凹凸起伏和明暗交替消光的原因是由不同取向的片晶交替排列造成的。

### 2.3 AFM 应用于聚合物性能的研究

2.3.1 聚合物单链力学性能的研究 单分子力谱这种基于AFM的新型实验技术的出现,为在分子水平上研究聚合物单链的力学性质提供可能。戈守仁等<sup>23</sup>用AFM系统研究聚合性有机硅烷混合单分子膜表面的摩擦力、扫描粘弹性以及表面粘附力等力学性能。Cho等<sup>24</sup>用AFM研究聚异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)接枝表面和牛血清蛋白在磷酸缓冲液中的相互作用力。印杰等在文献<sup>25</sup>中回顾近20年来AFM在聚合物单分子力学研究方面的成就与发展,并对未来发展提出展望。

2.3.2 聚合物单链导电性能的研究 研究单链导电高分子的导电性是AFM应用的最新进展之一。它首先要求AFM的基底和针尖都必须为导体,因而需要对原子力显微镜的针尖镀金并采用金质基底。让高分子极稀溶液在AFM针尖下流过,设置针尖与基底之间距离稍大于单链导电高分子颗粒直径,在其间施加一定电势,当导电高分子颗粒随溶液流到针尖与基底之间时,体系由于电荷的诱导作用会产生一个微小的电流。这种诱导作用也可使导电高分子颗粒变形,并最终吸附在基底和针尖之间。此时可以通过改变加电时间或电流方向来考察单链导电高分子的电性能。

## 3 结语

AFM在聚合物研究中的应用非常广泛,具体例子不胜枚举。除对聚合物表面几何形貌进行观测外,目前更常用于聚合物纳米级结构和表面性能的研究之中。而通过对聚合物在原子级上的观察、分析、归纳、总结,以获得更深层次的信息,解析聚合物的各种性质,研究聚合物结构与性能之间的关系,操纵和修饰聚合物链,设计和创造新的结构和物质,从根本上评价和控制聚合物可能的性能和过程,将成为AFM的发展趋势以及聚合物科学的重要研究领域。另外,AFM在分子结晶、熔融、外力作用下结构变化以及相分离过程的原位观察等方面,尚有很大的研究空间。相信随着这方面研究工作的深化,AFM在聚合物领域中将会开拓出更多、更广阔的应用。

## 参考文献

- 1 Binnig G, Quate C. F., Gerer C. H.; Atomic force microscope [J]. Phys. Rev. Lett, 1986, 56(9):930~933
- 2 Albrecht T. R., Dovek M. M., Lang C. A., et al.; Imaging and modification of polymers by scanning tunneling and atomic force microscopy [J]. J. Appl. Phys., 1988, 64(3):1178~1184
- 3 杨晓敏,顾宁,鲁武等,聚甲基丙烯酸甲酯单层LB膜微结构的原子力显微镜观察[J]科学通报,1994,39(7):653~655
- 4 Bessieres A., Meiles M., Coratger R., et al.; Investigation of surface properties of polymeric membrane by near field microscopy [J]. J. Membr. Sci., 1996, 109(2):271~284
- 5 李立民,黄象安.应用原子力显微镜研究热塑性聚氨酯的微相分离[J],东华大学学报(自然科学版),2004,30(2):9~13
- 6 姚同玉,刘庆纲,刘卫东等.部分水解聚丙烯酰胺浓度对结构形貌的影响[J],化学研究与应用,2005,17(2):209~211,225
- 7 王铀,李英顺,宋锐等.原子力显微镜与透射电镜对比研究嵌段共聚物微相分离形态[J],高等学校化学学报,2001,22(11):1940~1942
- 8 Yang J. E., Lee J. S.; Selective modification of block copolymers as proton exchange membranes [J]. Electrochimica Acta, 2004, 50(2~3):614~617
- 9 Elzein T., Houssein A. H., Eddine M. N., et al.; A model of chain folding in Polycaprolactone - b - Polymethyl Methacrylate diblock copolymers [J]. Thin Solid Films, 2005, 483(1-2):388~395
- 10 Yang K., Yang Q., Li G. X., et al.; Phase behavior of blends of poly(vinyl methyl ether) with styrene - acrylonitrile in film [J]. Mater. Lett, 2005, 59(21):2680~2684
- 11 吴瑜光,张通和,张芸星等. Ag 离子注入聚合物表面形貌原子力显微镜观察及其特性研究[J],北京师范大学学报(自然科学版),2001,37(6):754~757
- 12 江秀明,李扬眉,杨绍明等. HRP/PET 自组装酶膜及其在光度分析中的应用[J],分析测试学报,2004,23(6):50~52
- 13 Goss C. A., Brumfield J. C., Irene E. A., et al.; In situ atomic force microscopic imaging of electrochemical formation of a thin dielectric film, poly(phenylene oxide) [J]. Langmuir, 1992, 8(5):1459~1463
- 14 Snetivy D., Vancso G. J.; Atomic force microscopy of polymer crystals: 1. Chain fold domains in poly(ethylene oxide) lamellae [J]. Polymer, 1992, 33(2):432~433
- 15 Kajiyama T., Ohki I., Takahara A.; Surface Morphology and Frictional Property of Polyethylene Single Crystals Studied by Scanning Force Microscopy [J]. Macromolecules, 1995, 28(13):4768~4770

- 16 孔祥明,何书刚,王震等. AFM 研究 PCL 薄膜的结晶形态 [J], 高分子学报, 2003, (4):571~576
- 17 Pearce R., and Vancso G. J.; Real-time imaging of melting and crystallization in poly(ethylene oxide) by atomic force microscopy [J]. Polymer, 1998, 39(5):1237~1242
- 18 Beekmans L. G. M., and Vancso G. J.; Real-time crystallization study of poly( $\epsilon$ -caprolactone) by hot-stage atomic force microscopy [J]. Polymer, 2000, 41(25):8975~8981
- 19 Ivanov D. A., Amalou Z., and Magonov S. N.; Real-Time Evolution of the Lamellar Organization of Poly(ethylene terephthalate) during Crystallization from the Melt: High-Temperature Atomic Force Microscopy Study [J]. Macromolecules, 2001, 34(26):8944~8954
- 20 Tracz A., Kucinska I., Wojciechowska D. W., et al.; The influence of micro- and nanoparticles on model atomically flat surfaces on crystallization of polyethylene [J]. European Polymer Journal, 2005, 41(3):501~590
- 21 罗艳红,姜勇,雷玉国等. 原子力显微镜研究高聚物结晶的最新进展 [J], 科学通报, 2002, 47(15):1121~1125
- 22 范泽夫,王霞瑜,姜勇等. 原子力显微镜研究环带球晶的形貌和片晶结构 [J], 中国科学, B 辑, 2003, 33(1):40~46
- 23 何天白,胡汉杰. 海外高分子科学的新进展 (M), 北京:化学工业出版社, 2001, 129~133
- 24 Cho E. C., Kim Y. D., Cho K.; Temperature-dependent intermolecular force measurement of poly(N-isopropylacrylamide) grafted surface with protein [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 286(2):479~486
- 25 马玉洁,邹钊, Schonherr H. 等. 基于原子力显微镜的高分子单分子力学研究 [J], 功能高分子学报, 2004, 17(3):503~509

## Application of atomic force microscope on polymer study

Li Shengying<sup>1,2</sup> Gao Jinzhang<sup>1</sup> Yang Wu<sup>1</sup> Zhao Guohu<sup>1</sup> Nigang<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineer, Northwest Normal University Gansu Lanzhou 730070)

(2. Department of Chemistry of Lanzhou Normal College, Institute of Green Chemistry and Experiment Gansu Lanzhou 730070)

**Abstract** Atomic force microscope (AFM) is a new type of microscope based on the principle of scanning tunneling microscope. Owing to its many advantages, it has become a powerful technique in polymer field such as the characterization of the surface morphology and properties, the visualization of phase separation, and the investigation of polymer on nanometer scale. In this mini-review, the basic principle of AFM and its application in polymer study are given briefly.

**Key words** Atomic force microscope Polymer Applications

(上接第 10 页)

- 46 Rui Hua, Su-Qin Sun, Qun Zhou, Isao Noda, Bao-Qin Wang. Discrimination of Fritillary according to geographical origin with Fourier transform infrared spectroscopy and two dimensional correlation IR spectroscopy, J. Pharm. Biomed Anal., 2003, 33:199~209
- 47 吕光华,孙素琴,梁曦云,陈金泉. 归头和归尾二维相关红外光谱法的鉴别研究,光谱学与光谱分析, 2004, 24(3):311~314

## Application and progress of molecular vibrational spectrum in traditional Chinese medicine modernization

Liu Hongxia Sun Suqin\*

(Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract** Reviewing of our work on application of molecular vibrational spectroscopy, and its combining together with the auxiliary technology of the computer (two-dimensional correlation infrared spectrum, chemical metrology, the pattern-recognition and artificial neural network, etc.) to distinguish the true and false, control quality, forecast stability and optimize the craft of filling a prescription, etc. for traditional Chinese medicine. The findings elucidate that molecular vibrational spectroscopy has good effect and prospect in traditional Chinese medicine modernization

**Key words** Molecular vibrational spectroscopy Traditional Chinese medicine modernization Review