

原子力显微镜在分子领域的应用进展

董炎明, 毕丹霞, 陈江溪

(厦门大学 材料科学与工程系, 福建 厦门 361005)

摘要:原子力显微镜(AFM)是在扫描隧道显微镜(STM)基础上发明的又一种纳米级高分辨率显微技术,目前已在高分子领域获得了广泛的应用。AFM 无需对样品进行任何预处理即可对各种材料进行微观区域的表面形貌及机械性能探测,或者直接进行纳米操纵。本文则从表征聚合物聚集态、物理性质、分子量及其分布等几个方面综述了当前 AFM 应用于高分子材料研究的最新进展和新技术。

关键词:原子力显微镜;高分子

中图分类号:O631

文献标识码:A

文章编号:1672-3600(2005)02-0006-07

Application progress of atomic force microscope to polymer science

DONG Yan-ming, BI Dan-xia, CHEN Jiang-xi

(Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Atomic force microscope (AFM) was invented as another nanoscale microscopy with high resolution based on scanning tunneling microscope (STM) and has extensive application in polymer field. AFM allows not only visualization of surface morphology and investigation of mechanical properties, but also nanoindentation and modification without any special sample treatment. This paper reviews some recent advances and new techniques of the application of AFM to polymer science.

Key words: atomic force microscope (AFM); polymer

0 引言

20 世纪 80 年代初,科学家 Binnig 和 Rohrer 利用原子间的隧道电流效应发明了扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM)^[1],其基本原理是基于量子隧道吸引和扫描。STM 具有空前高的分辨率,横向可达 0.1 nm,纵向可优于 0.01 nm,从而使人们第一次直观地看到原子、分子,把人们带到了微观世界。但是由于 STM 依靠隧道电流工作,因此,只适用于导电材料。为了获取绝缘材料的原子图像,在 STM 的基础上, Binnig、Quate 和 Gerber 于 1986 年又发展了原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)^[2]。它的基本原理是:利用特制的微小探针接近样品表面,由于原子间的相互作用力,使得装配探针的悬臂发生微弯曲,检测到微弯曲的情况,就知道表面与原子力之间的原子力大小。在探针沿表面扫描时,保持尖端与表面原子力恒定所需施加于压电材料两端的电压波形,就反映了表面形貌。由于原子间的作用力极小(约为 10^{-10} 牛顿量级),因此 AFM 的分辨率可达原子尺寸。

AFM 能够直接获取样品原子解析度的表面结构形貌而无需对材料进行任何预处理。这项技术适用于各种材质,并且可在液相环境下进行观测,因此已成为最重要的一种扫描探针显微技术。

自 AFM 在 1988 年首次应用于高分子领域^[3]以来,其实验方法和应用范围飞速发展,由最初的相对简单的表面形貌观察扩展到高分子纳米尺寸的结构及性能,并对其功能不断进行开发。由于 AFM 具有原子级的高分辨率,是各种薄膜粗糙度(roughness)检测及微观表面结构研究的重要工具;在纳米材料结构的制作

收稿日期:2004-12-09

基金项目:国家自然科学基金(20374041),福建省自然科学基金(E0310002),福建省重点科技项目(2004I006)

作者简介:董炎明(1947-),男,福建厦门人,厦门大学教授,博士生导师,主要从事高分子物理研究。

上,已经有多种可行的方法应用在超高密度记忆装置及亚微米元件上;还可以用来测量高分子的机械性能、表征其分子量及其分布等等.本文则着重介绍了近几年 AFM 应用于高分子领域的新方法及研究进展.

1 聚合物聚集态

1.1 表面形貌及相分离

AFM 自 10 多年前被引入以来,其最主要的功能是其独特的分辨率产生表面拓扑图,从而获得高分子表面结构形貌的精细信息,至今已经得到十分广泛的应用^[4-9].在进一步了解了探针尖端与样品表面的相互作用力及控制它们的方式后,AFM 在分子材料领域的应用不再局限于高分辨率的表面图像.对非均相高分子体系(如嵌段共聚物和高分子共混)进行表面研究时,由于各组分的机械性能不同,提高探针一样品力可得到这些材料的组分图.另外,在研究表层类似橡胶的高分子材料时,AFM 可以穿透这一层,并观测到不同深度的高分子排列^[10].这表明 AFM 不再仅仅是一个表面技术.

J. T. Cabral 等^[11]继续扩展了 AFM 在分子表征的应用范围,在四甲基双酚 A 聚碳酸酯和 PS 共混物的厚膜中首次观察到旋节线分离现象.如图 1 所示,与传统的光散射技术(LS)相比,AFM 提供了更高的分辨率和更大的实验空间.

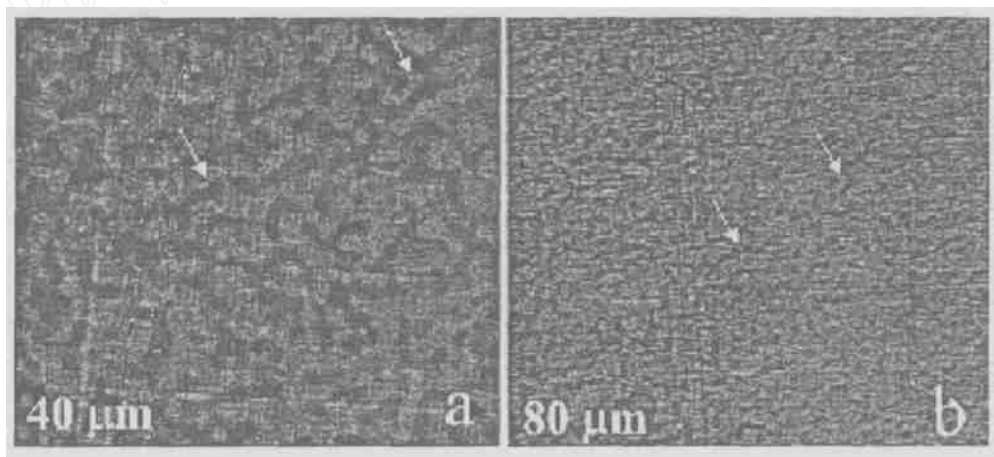


Figure 1. Spinodal decomposition in a thick film of TMPC/PS 50/50 blend annealed for 1000s at 245 °C. (a) AFM height image of the microtomed surface of the bulk film (40 × 40 μm² scan) and (b) corresponding optical micrograph (80 × 80 μm² scan).

另外,AFM 还可以在液相环境中操作,更用来观察材料表面在化学反应过程中的变化,以及生物活体的动态行为,这在生物医药科技领域应用广泛.1999 年 Nakahama 等^[12,13]报道了两亲嵌段共聚物:聚 2-羟乙基甲基丙烯酸酯-b-4-(7-辛烷基酰)苯乙烯在干、湿两种条件下最外表面纳米级相的结构调整.作为一种人工合成异肢材料,这个发现是非常重要的.其他还有许多两亲微相分离的聚合物材料被应用于生物医药领域,它们的两亲性质对抑止血液凝聚因子的粘性非常有效.J. H. Kim 等^[14]用 AFM 观测了链长不同的 PEO 接枝 PU/PS 高分子网络结构的表面组分图,结果显示在水中由于 PEO 的支链亲水,富 PU 区域增加但是结构未发生变化;而利用 AFM“力-距离(F/D)分析”方法研究得知水中 PEO 附属链的移动和弯曲增加了体系弹性及表面柔软度.

1.2 结晶

AFM 的发明使得对高分子结晶过程的直接观测成为可能,除了其高分辨率的优点外,AFM 的共振模式(TM)可通过原位成相为整个动力学过程提供实时观测,极大的完善和发展了高分子结晶理论及晶体熔融动力学研究^[15-23].

李林等人^[15-19]通过对聚双酚 A 正 8 烷醚(BA-C8)的结晶过程原位研究,证实了热力学理论对原始晶核形成过程的理论预测:即在一定过冷度下,由于局部热涨落,一些高分子链段规整排列形成晶胚,部分晶胚会由于周围链段热运动的带动而离开晶格,最终消失.同时另外一些晶胚随着更多高分子链段排列到它的晶格中,会逐渐长大形成稳定的晶核,并发展成为片晶.同时他们发现诱导晶核总是出现在母片晶的附近(图 2),并落后母片晶生长前端约 0.5 ~ 1.0 μm 处,由诱导核生成的子片晶也会同时向两个相反方向生长(图

2f), 分支片晶还可以再次诱导产生新的晶核并进一步分支, 如此反复进行, 一个母片晶逐渐产生大量的分支最终成为一个球晶, 为诱导成核导致片晶分支理论提供了直观的实验证据.

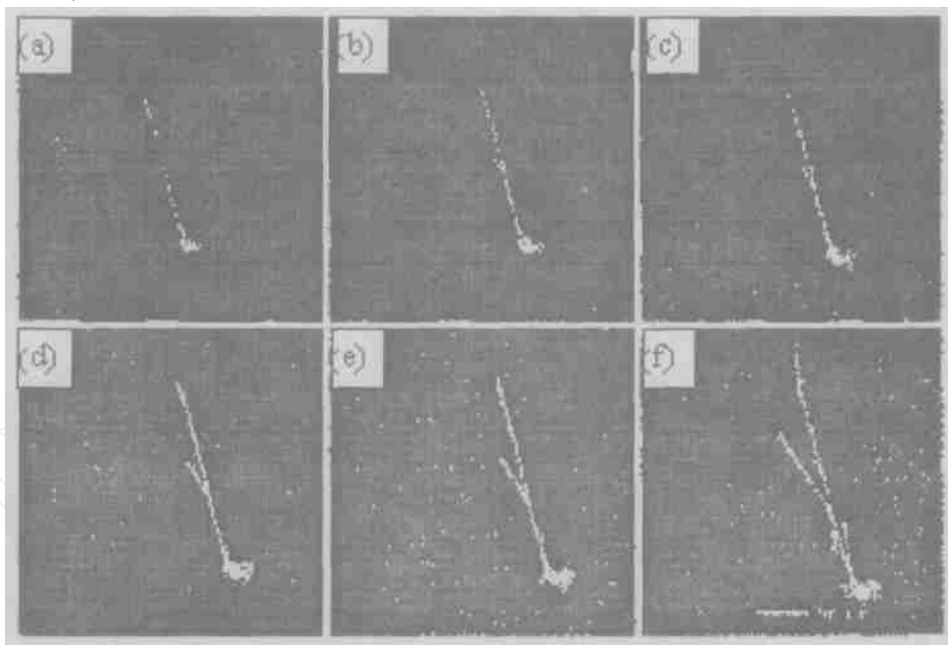


Figure 2 Nucleation process of BA-C8 induced by lamellar crystal

Holger Schonherr 等^[20]利用热台 AFM 跟踪观测了低结晶度聚丙烯在 30 - 60 的成核及生长过程, 结晶以片晶的形式从稳定的晶核开始生长, 其生长速度 $< 3.0 \times 10^{-3} \mu\text{m}/\text{min}$ 且在 40 到 45 间达到最大. 这些结果为更好的了解超低结晶度聚丙烯及其他类似高聚物的结晶过程提供了基础知识.

2 物理性能

2.1 杨氏模量

纳米压痕技术 (nanoindentation) 是 AFM 新发展的一种技术. 它使用一个嵌有金刚石针尖的金属悬臂压陷样品表面, 然后立即对凹陷成像来获得样品的性能信息^[24], 使 AFM 可低载荷、浅深度进行纳米刻压, 表征材料的形变^[25-27]. Binyang Du^[25]等人用这项技术表征了聚碳酸酯 (PC)、聚苯乙烯 (PS) 薄膜的弹性模量, 通过 AFM 载荷—凹痕曲线获得的杨氏模量值与文献吻合的很好. T. R. Matzelle 等人^[27]则用 AFM 表征了不同交联剂浓度条件下, 聚 N-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAAm) 和聚丙烯酰胺 (PAAm) 凝胶在不同温度水中的膨胀行为. 分别使用了球形和圆锥形两种探针施加载荷并获取位移数据, 由施加的载荷和凝胶表面的凹痕作函数得到杨氏模量的值. 对于 PNIPAAm, 当温度为 33 左右发生相转变时凝胶表面硬度急剧增加 (约为原来的 10 倍), 这个温度称之为临界温度. 在 33 以下, 交联剂浓度对于杨氏模量作用很小, 而在高于临界温度时则相反. PAAm 则表现有所不同: 温度对杨氏模量影响很小, 而交联剂浓度的影响作用却很大. 实验也证明了 AFM 技术应用在微米甚至纳米流变学的精细材料是可靠的, 如这种软凝胶, 甚至杨氏模量更低的生物细胞, 而扩展频率调制凹痕技术则是用局部探针研究凝胶中高分子链与不同交联剂浓度的非线性动力学效应的一个引起关注的新方向.

2.2 摩擦性能

润滑性能和稳定性较好的分子级超薄润滑膜是纳米摩擦学的重要研究内容. 黄兰等人用 AFM 表征了聚电解质自组装膜的微摩擦性能^[28-30]. 在接触模式下得到薄膜表面的横向力即摩擦图像. 选取特定区域在一定加载下通过往复循环扫描得到此载荷下的摩擦力数据, 收集在不同载荷下测得的摩擦力数据得到二者关系曲线. 结果显示含 C₆₀的聚电解质自组装膜在负载 100 nN 以上依然稳定, 且有良好的负载性, 应用前景较为可观.

Seong Han Kim^[31]利用 AFM 研究了用作隐形眼镜的高分子树脂在生理盐溶液中的摩擦性能. 结果显示表面带有离子官能团的树脂可以使摩擦力降低, 性能较好.

2.3 玻璃化转变

M. Meincken 等^[32]用 AFM 观察了合成聚合物乳液中粒子尺寸及形貌对成膜行为的影响.在一定温度范围内或者室温下改变时间得到一系列 AFM 图像显示,表层乳液粒子的平均直径是温度及时间的函数,证实了成膜行为的确受粒子尺寸及形态的影响.在粒子结构不同的研究中(同样尺寸及单体),硬核—软壳粒子与传统的无结构的粒子相比成膜较快,因壳高分子 T_g 较低包围在硬核周围可以流动并互相联合,对温度作平均粒子直径点图可以确定乳胶粒子的 T_g 范围. T_g 是粒子开始流动并变形的温度,在这里 T_g 就是平均粒子直径开始增加的温度.

在结构化高分子如核—壳聚合物,若核没有发生交联,可以象壳那样流动,用 AFM 就可以确定不同聚合物相各自的 T_g ,是一般方法如 DSC 或 DMA 不可能得到的.

而若核发生交联,则外壳的 T_g 可测,核的不可,因其交联后温度升高其尺寸保持不变.在核—壳结构高分子中,若外壳是由渐变组分组成的, T_g 也不可测.它从内到外是由硬到软,里面的较硬的高分子相 T_g 远远高于室温,粒子直径保持基本不变.

此外,AFM 还可以用于探测高分子导电性质^[33-35].Jian Wang 和 Allen J. Bard^[33]利用 AFM 研究发现导电高分子膜电极并不象金属电极一样存在“双电层”,而是由于高分子表面自身的不规整性而导致双电层消失;Planes J^[35]等则在 AFM 接触模式下使用带导电探针探测了导电高分子聚苯胺和绝缘高分子基质共混后形成的导电网络,观察到了 10 nm 尺寸范围内两者电阻的巨大差异和明显界限.

3 分子量及其分布

由于高分子许多物理性能取决于其分子链的尺寸,所以准确表征分子量分布是很重要的.对于分子量较低、结构较简单的高分子来说,可以直接用传统方法进行表征.但是在研究具有结构复杂、不同化学组成、或表面有活泼基团的大分子时,就遇到许多困难.

目前,利用 AFM 技术测定接枝聚合物分子量和多分散性指数主要有两种方法^[36-40]:Sabah Al - Maawali^[37]等人利用 AFM 单分子力技术测得了接枝于 Si 表面上的聚二甲基硅氧烷的高分子多分散性.

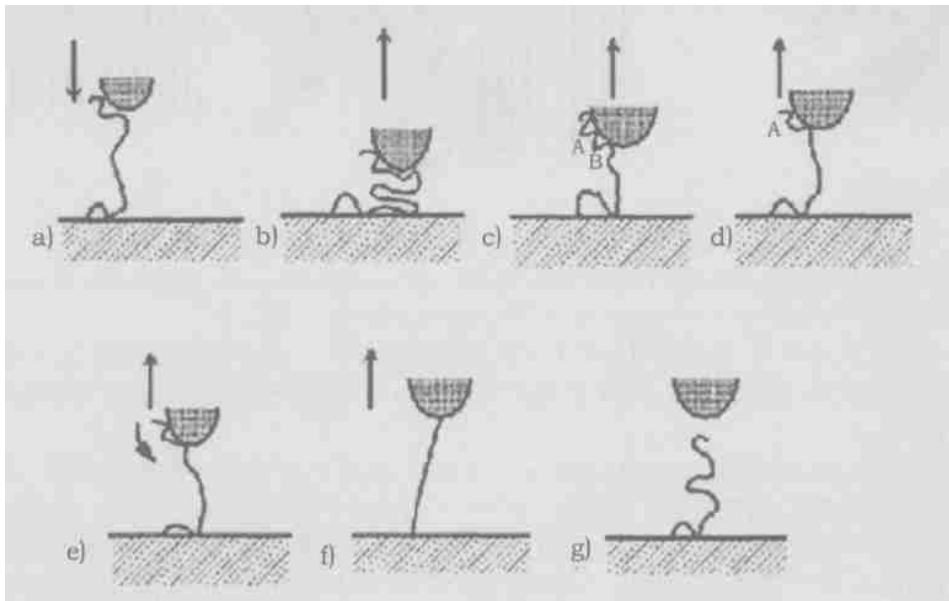


Figure 3. Stages of tip-polymer interaction.

他们认为 AFM 椭圆形探尖与固体表面上的高分子接枝链相互作用过程如图 3 :a)椭圆形探尖接近高分子链;b,c)探尖接触到一定程度后分开,高分子链由于粘力的作用粘在探尖上;d,e)探尖离开高分子链并没有立刻脱开,而是随着探尖的渐去到达极限状态 f) ,g) 状态完全脱开.根据探尖所测力与离开距离作图,得到单个高分子伸直链的长度 L_i 及分子量 M_i ,从而推算出 M_n 、 M_w 和多分散指数.

Sergei S. Sheiko^[39]等人则将两种方法结合在一起:AFM 与 LB(Langmuir Blodget)技术,来测定数均分子量及其分子量分布.这种方法不需要任何对大分子化学组成及构造的预先了解.他们用 LB 技术与 AFM 结合测定了圆柱刷状分子的绝对分子量.LB 技术给出了单层分子的质量密度:单位面积的质量数,而 AFM 观察分子个体可以确定分子密度:单位面积的分子数.从质量密度与分子密度的比率即可得数均分子量的绝

对值. 设定刷状分子其结构都是统一沿着主链排列, 其长度分布实质上是与分子量分布一致的. 这种 AFM - LB 结合得到的数据与 MALLS - GPC 所得到的结果吻合的很好.

4 AFM 新技术

4.1 高分子取向控制

控制高分子薄膜中分子链的方向对于获取大且无损伤的晶体来说是非常重要的, 同时也可为其材料性能如弹性常数、传声速度、折射常数及介电常数引入各向异性. 特别是在特定的区域进行取向对高分子材料中纳米尺寸结构的发展非常有用. 这种纳米尺寸结构可应用于高密度光电记忆装置、高质量显示装置, 甚至制造纳米尺寸的传感器和制动器. 而高分子膜最普遍的取向技术—拉伸, 并不适合特定区域的控制且不能用于厚度超过 $1\mu\text{m}$ 的膜.

AFM 是一种对有机薄膜特定区域加工或改性的很有前途的工具. 它已经应用于高分子表面的压陷 (indentation) 及刮擦改性 (scratching modification) 如 PC、PMMA、环氧树脂、聚酰亚胺、聚氧化苯撑和聚乙炔^[41]. 这些研究为显示装置中液晶分子的排列带来了纳米平板印刷和拓印技术^[42-44]. K. Kimura^[41] 等应用 AFM 接触模式下的取向控制技术, 在刚刚低于聚偏二氟乙烯 - 三氟乙烯熔点温度下, 对其薄膜用 AFM 悬臂端扫描的方法, 成功改进了其分子链方向. 在 70 - 100 下用 AFM 悬臂尖端扫描样品薄膜表面, 得到沿扫描方向排列的晶体; 在更高一些的温度 (135) 条件下, 又成功的将分子链排列到扫描方向 (图 4).

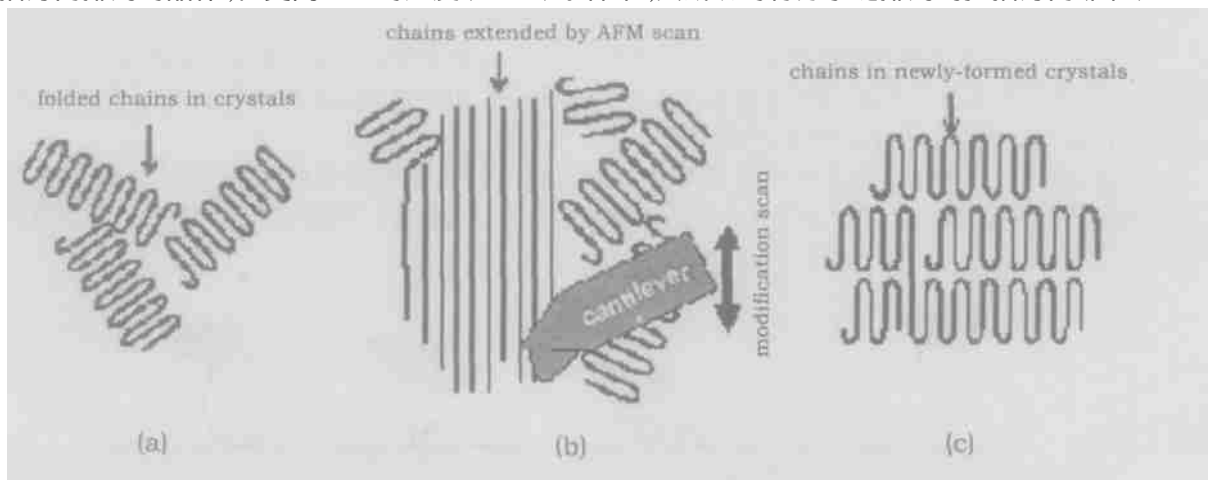


Fig. 4. Schematic illustrations (top view) of molecular chains: (a) before the modification scan, (b) during the modification scan, and (c) after the modification and decreasing the film temperature down to 30

PVDF - TrFE 自身由 C - F 偶极可以产生一股很强的极化力, 在低于其居里温度 ($T_c = 123$) 显示出显著的铁电和压电性质. 分子链的重新排列形成了大的片晶, 整个高分子的铁电性能没有受到影响.

4.2 单分子力谱

单分子力谱 (single molecule force spectroscopy, SMFS), 是基于 AFM 的一种新技术^[45]. 由于其对极小力的敏感和亚纳米精确度, 为高分子体系提供了研究分子内及分子间效应的新方法和一些通过传统方式无法获得的更为精细的指纹信息如: 单个高分子链弹性性能^[46-48]、多糖的构象变化^[49]、螺旋结构的分裂或展开^[50]等等. Hongbin Li^[46] 等人用 SMFS - AFM 研究了 PVA 和 PVAc 单分子在不同溶剂条件下的弹性性能. PVA 在 0.2M NaCl 水溶液中的单分子谱图显示在 200 pN 处有一个转折, 与 WLC 模型预测的无规线团弹性行为有偏差, 这可能是由于 PVA 中存在的 - OH, 这些羟基可以很容易在彼此及与水分子之间形成氢键, PVA 水溶液中明显的氢键作用导致 WLC 模型不再适用; 而 PVAc 在 3 - 庚酮中的单分子谱图与 WLC 曲线吻合, 200pN 处的转折消失, 这表示 PVAc 的行为符合无规线团, PVAc 中羟基已经酯化, 也证明了 PVA 谱图中的扭转是由于氢键的原因, 同时也表明这个扭转是氢键固定的水中 PVA 超分子结构的变形特征; 用类似蛋白质变性实验的方法, 在以 8 mol/L 尿素作变性剂的 PVA 单分子力谱中, WLC 模型可以很好的描述其力曲线, 变性后的 PVA 也符合无规线团的行为, 进一步说明了 PVA 螺旋结构在水溶液中可被氢键固定, 与蛋白质相似.

由于扭转总是出现在 200pN 处, 扭转前后 PVA 螺旋的弹性变化很大, 这表示在 200pN 处 PVA 的超分子结构出现了一个构象的变化, 从松弛的变为拉紧的螺旋结构. 当单个 PVA 螺旋重复拉紧和松弛时, 没有滞

后现象,这表示这个构象上的转变是完全可逆的并且在热力学平衡态下发生.相比 DNA 双螺旋结构来说,也存在类似的构象转变但是有滞后现象.这些构象转变可以作为这些高分子机械性能的指纹信息.

这些研究也说明了 AFM 在人工合成高分子领域辨别超分子结构和探索构象转变的独特的应用.这项技术可以应用于氢键或其他相互作用占优势的一系列高分子中.

参考文献:

- [1] 白春礼.扫描隧道显微术及其应用[M].上海:上海科学技术出版社,1992.
- [2] Binning G, Quate C F, Gerner C. Atomic force microscopy[J]. Phys. Rev. Lett., 1986, 56:930.
- [3] 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, 64:1178.
- [4] Donovan N, Leonard, Richard J. Spontak, Steven D. Smith, Phillip E. Russell. Topological coarsening of low-molecular-weight block copolymer ultrathin films by environmental AFM[J]. Polymer, 2002, 43:6719 - 6726.
- [5] Collins S, Hamley I W, Mykhaylyk T. An atomic force microscopy study of ozone etching of a polystyrene/polyisoprene block copolymer[J]. Polymer, 2003, 44:2403 - 2410.
- [6] Viatcheslav Freger, Jack Gilron, Sofia Belfer. TFC polyamide membranes modified by grafting of hydrophilic polymers: an FT-IR/AFM/TEM study[J]. J. Membrane Sci., 2002, 209:283 - 292.
- [7] Raju Francis et al. Aggregation and Surface Morphology of a Poly(ethylene oxide)-block-polystyrene Three-Arm Star Polymer at the Air/Water Interface Studied by AFM[J]. Macromolecules, 2002, 35:6483 - 6485.
- [8] Mitsuteru Mutsuda, Hitomi Omae. Morphological Transition of the Regular Structure of Poly(styrene-block-butadiene-block-styrene) at the Interface with Poly(xylenyl) ether[J]. Macromolecules, 2004, 37:3346 - 3352.
- [9] 余海湖,姜德生.富勒醇与阳离子聚电解质复合薄膜的制备与表征[J].高分子学报, 2002(3):369 - 373.
- [10] Magonov S N, Cleveland J, Elings V, Denley R, Whangbo M H. Tapping-mode atomic force microscopy study of the near-surface composition of a styrene-butadiene-styrene triblock copolymer film[J]. Surf. Sci., 1997, 85:201.
- [11] Cabral J T, Higgins J S. Bulk Spinodal Decomposition Studied by Atomic Force Microscopy and Light Scattering[J]. Macromolecules, 2001, 34:3748 - 3756.
- [12] Senshu K, Yamashita S, Mori H, Ito M, Hirao A, Nakahama S. Time-Resolved Surface Rearrangements of Poly(2-hydroxyethyl methacrylate-block-isoprene) in Response to Environmental Changes[J]. Langmuir, 1999, 15:1754.
- [13] Senshu K, Yamashita S, Mori H, Ito M, Hirao A, Nakahama S. Relationship between Morphology of Microphase-Separated Structure and Phase Restructuring at the Surface of Poly[2-hydroxyethyl methacrylate-block-4-(7-octenyl)styrene] Diblock Copolymers Corresponding to Environmental Change[J]. Langmuir, 1999, 15:1763.
- [14] Kim J H, S C Kim. Effect of PEO Grafts on the Surface Properties of PEO-Grafted PU/PS IPNs: AFM Study[J]. Macromolecules, 2003, 36:2867 - 2872.
- [15] Lin Li, Kai-Mo Ng, Chi-Ming Chan, Ji-Yun Feng, Xin-Miao Zeng. Surface Studies of the Rearrangement of End Groups of a Polymer by ToF-SIMS and AFM[J]. Macromolecules, 2000, 33:5588 - 5592.
- [16] Lin Li, Chi-Ming Chan, King Lun Yeung, Jian-Xion Li, Kai-Mo Ng, et al. Direct Observation of Growth of Lamellae and Spherulites of a Semicrystalline Polymer by AFM[J]. Macromolecules, 2001, 34:316 - 325.
- [17] 罗艳红,姜勇,雷玉国,陈志明,金熹高,李林.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.
- [18] Yan-Hong Luo, Yong Jiang, Xi-Gao Jin, Lin Li, Chi-Ming Chan. Real-time AFM study of lamellar growth of semicrystalline polymers[J]. Macromol. Symp, 2003, 192:271 - 279.
- [19] Yong Jiang, Charles C. Han, Lin Li, Yong Wang, Chi-Ming Chan et al. Lamellar Branching of Poly(bisphenol A-co-decane) Spherulites at Different Temperatures Studied by High-Temperature AFM[J]. Macromolecules, 2003, 36:3652 - 3655.
- [20] Holger Schonherr, Robert M. Waymouth, Curtis W. Frank. Nucleation and Crystallization of Low-Crystallinity. Polypropylene Followed in Situ by Hot Stage Atomic Force Microscopy[J]. Macromolecules, 2003, 36:2412 - 2418.
- [21] Junichi Nakamura, Akiyoshi Kawaguchi. In Situ Observations of Annealing Behavior of Polyethylene Single Crystals on Various Substrates by AFM[J]. Macromolecules, 2004, 37:3725 - 3734.
- [22] Beekmans L G M, Hempenius M A, Vancso G J. Morphological development of melt crystallized poly(propylene oxide) by in situ AFM: formation of banded spherulites[J]. European Polymer Journal, 2004, 40:893 - 903.
- [23] Sally J. Organ, Jamie K. Hobbs, Mervyn J. Miles. Reorganization and Melting of Polyethylene Single Crystals: Complementary TEM, DSC, and Real-Time AFM Studies[J]. Macromolecules, 2004, 37:4562 - 4572.
- [24] 殷敬华,莫志深.现代高分子物理学(下册)[M].北京:科学出版社,2001.

- [25] Binyang Du , Ophelia K C Tsui , Qingling Zhang , Tianbai He. Study of Elastic Modulus and Yield Strength of Polymer Thin Films Using Atomic Force Microscopy[J]. *Langmuir* , 2001 , 17 :3286 - 3291.
- [26] Lili L. Johnson , R K Eby , Mary Ann B. Meador. Investigation of oxidation profile in PMR-15 polyimide using atomic force microscope(AFM) [J]. *Polymer* ,2003 ,44 :187 - 197.
- [27] Matzelle T R , Geuskens G , Kruse N. Elastic Properties of Poly (*N*-isopropylacrylamide) and Poly (acrylamide) Hydrogels Studied by Scanning Force Microscopy[J]. *Macromolecules* ,2003 ,36 :2926 - 2931.
- [28] Huang L , Luo G B , Zhao X S et al. Self-assembled multilayer films based on diazoresins studied by atomic force microscopy/ friction force microscopy[J]. *J. Applied Polymer Science* ,2000 ,78 ,631 - 638.
- [29] 黄兰 ,顾倩倩 ,何元康 ,罗国宾 ,赵新生 ,曹维孝. 含 C₆₀ 的聚电解质自组装膜微摩擦性能的研究[J]. *高等学校化学学报* ,2002 ,23 :1193 - 1197.
- [30] 黄兰 ,黄飞 ,何元康 ,魏芳 ,赵新生 ,曹维孝. 水溶性含 C₆₀ 聚电解质的制备及其与重氮树脂自组装膜 AFM/FFM 的初步研究[J]. *高分子学报* ,2002 (2) :192 - 197.
- [31] Seong Han Kim , Aric Opdahl , Chris Marmo , Gabor A. Somorjai. AFM and SFG studies of pHEMA-based hydrogel contact lens surfaces in saline solution : adhesion , friction , and the presence of non-crosslinked polymer chains at the surface [J]. *Biomaterials* , 2002 , 23 :1657 - 1666.
- [32] Martina Meincken , Ronald D. Sanderson. Determination of the influence of the polymer structure and particle size on the film forzation process of polymers by atomic force microscopy[J]. *Polymer* ,2002 ,43 :4947 - 4955.
- [33] Jian Wang , Allen J. Bard. On the Absence of a Diffuse Double Layer at Electronically Conductive Polymer Film Electrodes. Direct Evidence by Atomic Force Microscopy of Complete Charge Compensation[J]. *J. Am. Chem. Soc.* ,2001 ,123 :498 - 499.
- [34] Takao Ishida , Wataru Mizutani , Ypichiro Aya , Hisato Ogiso , Shinya Sasaki , and Hiroshi Tokumoto. Electrical Conduction of Conjugated Molecular SAMs Studied by Conductive Atomic Force Microscopy[J]. *J. Phys. Chem. B* ,2002 ,106 :5886 - 5892.
- [35] Planes J , Houze F , Chretien P , Schneegans O. Conducting probe atomic force microscopy applied to organic conducting blends[J]. *APPLIED PHYSICS LETTERS* ,2001 ,79 (18) : 2993 - 2995.
- [36] Yamamoto S , Tsujii Y , Fukuda T. Atomic Force Microscopic Study of Stretching a Single Polymer Chain in a Polymer Brush [J]. *Macromolecules* ,2000 , 33 :5995.
- [37] Al - Maawali S , Bemis J E , Akhremitchev B B , Lecoharen R , Janesko B G , Walker G. Study of the Polydispersity of Grafted Poly (dimethylsiloxane) Surfaces Using Single-Molecule Atomic Force Microscopy[J]. *J. Phys. Chem. B* 2001 ,105 :3965.
- [38] Diane Goodman Jayachandran N. Kizhakkedathu , Donald E. Brooks . Molecular Weight and Polydispersity Estimation of Adsorbing Polymer Brushes by Atomic Force Microscopy[J]. *Langmuir* ,2004 , 20 :3297 - 3303.
- [39] Sheiko S S , da Silva M , Shirvanians D , LaRue I , Prokhorova S , Moeller M , Beers K , Matyjaszewski K. Measuring Molecular Weight by Atomic Force Microscopy[J]. *J. Am. Chem. Soc.* ,2003 , 125 :6725.
- [40] Goodman D , Kizhakkedathu J N , Brooks D E. Evaluation of an Atomic Force Microscopy Pull-Off Method for Measuring Molecular Weight and Polydispersity of Polymer Brushes : Effect of Grafting Density[J]. *Langmuir* , 2004 , 20 :6238 - 6245.
- [41] Kuniko Kinmura Kei Kobayashi , Hirofumi Yamada , Toshihisa Horiuchi , Kenji Ishida , Kazumi Matsushige. Orientation control of ferroelectric polymer molecules using contact-mode AFM[J]. *European Polymer Journal* ,2004 , 40 : 933 - 938.
- [42] Yamamoto S , Yamada H , Tokumoto H. Nanometer modifications of non-conductive materials using resist-films by atomic force microscopy[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.* ,1995 ,34 , (Part 1 ,68) :3396 - 3399.
- [43] Klehn B , Kunze U. Nanolithography with an atomic force microscope by means of vector-scan controlled dynamic plowing[J]. *J. Appl. Phys.* ,1999 ,85 :3897 - 3903.
- [44] Shahab Jahromi , Jan Dijkstra , Eric van der Vegte , and Ben Mostert. In Situ Polymerisation of Pyrrole in Nanochannels Produced by Means of AFM Lithography[J]. *ChemPhysChem* , 2002 (8) : 693 - 696.
- [45] Shuxun Cui , Wenke Zhang , Qiaobing Xu , Chi Wang , Xi Zhang. Supramolecular research by single molecule force spectroscopy [J]. *Macromol. Symp* ,2003 , 195 :109 - 114.
- [46] Hongbin Li , Wenke Zhang , Weiqi Xu , Xi Zhang . Hydrogen bonding governs the elastic properties of poly (vinyl alcohol) in water : single-molecule force spectroscopic studies of PVA by AFM[J]. *Macromolecules* ,2000 ,33 :465 - 469.
- [47] Zhang W , Zou S , Wang C , Zhang X. Single polymer chain elongation of poly (N-isopropylacrylamide) and poly (acrylamide) by atomic force microscopy[J]. *J. Phys. Chem. B* , 2000 ,104 :10258.
- [48] Weiqing Shi , Shuxun Cui , Chi Wang , Liyan Wang , Xi Zhang. Single chain elasticity of poly (ferrocenyl dimethylsilane) and poly (ferrocenylethylphenylsilane) [J]. *Macromolecules* , 2004 , 37 :1839 - 1842.
- [49] Marszalck P , Pang Y , Li H , Yazal J . Oberhauser A , Fernandez J. Atomic levers control pyranose ring conformations[J]. *Proc. Nati. Acad. Sci. USA* ,1999 , 96 :7894.
- [50] Xu , Q B , Zou S , Zhang , W K , Zhang , X. Single-Molecule Force Spectroscopy on Carrageenan by Means of AFM[J]. *Macromol. Rapid Commun.* ,2001 , 22 :1163.