

## 高分子研究方法（2017 年）

### 一、题型

1. 单选题 15 题，共 30 分；多选题 10 题，共 30 分；简答题 8 题，共 40 分。  
（各题型数量为暂定，试卷尚未出，可能有调整。）
2. 电镜部分主要为选择题，其他各部分题型均有。
3. 所有题目均要求在答纸上作答，写在试卷上的不计成绩。
4. 原则上多选题选错不得分，但考生对于个别确定的选项可以在答题时附加简短文字说明，老师评卷时会酌情给分。但请注意考试时间。

### 二. 重点考点

#### 第一部分 电镜和 XRD 部分

##### 1. 各分析方法最基本的原理，尤其是各方法之间联系和差别。

1. **光学显微镜**：电子显微镜的分辨本领虽然远胜于光学显微镜，但电子显微镜因需在真空条件下工作，所以很难观察到活的生物，而且电子束的照射也会使生物样品受到辐射损伤。

2. **扫描电镜原理**：扫描电子显微镜的制造是依据电子与物质的相互作用，工作原理是用一束极细的电子束扫描样品，在样品表面激发出次级电子，次级电子的多少与电子束入射角有关，也就是说与样品的表面结构有关，次级电子由探测体收集，并在那里被闪烁器转变为光信号，再经光电倍增管和放大器转变为电信号来控制荧光屏上电子束的强度，显示出与电子束同步的扫描图像。图像为立体形象，反映了标本的表面结构。

3. **透射电镜原理**：电子显微镜是以电子束为照明源，通过电子流对样品的透射或反射及电磁透镜的多级放大后在荧光屏上成像的大型仪器。透射式电子显微镜镜筒的顶部是电子枪，电子由钨丝热阴极发射出、通过第一，第二两个聚光镜使电子束聚焦。电子束通过样品后由物镜成像于中间镜上，再通过中间镜和投影镜逐级放大，成像于荧光屏或照相干版上。

#### TEM 与 SEM 区别

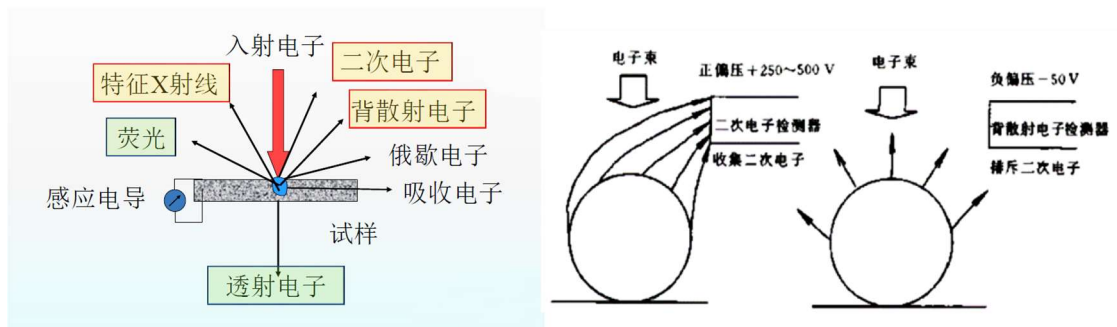
（1）TEM 观察那些用普通显微镜所不能分辨的细微物质结构；SEM 主要用于观察固体表面的形貌。

（2）TEM 电子束通过样品后由物镜成像于中间镜上，再通过中间镜和投影镜逐级放大，成像于荧光屏或照相干版上，扫描式电子显微镜的电子束不穿过样品，仅在样品表面扫描激发出二次电子。

（3）TEM 样品较薄或密度较低的部分，电子束散射较少，这样就有较多的电子通过物镜光栏，参与成像，SEM 不需要很薄的样品。

（4）SEM 的电子枪和聚光镜与 TEM 的大致相同，但是为了使电子束更细，在聚光镜下又增加了物镜和消像散器，在物镜内部还装有两组互相垂直的扫描线圈。物镜下面的样品室内装有可以移动、转动和倾斜的样品台。

## 2. 扫描电镜二次电子像和背散射的特点作用。



### 二次电子：

**定义：**1. 原理定义：入射电子与样品中弱束缚价电子非弹性散射结果而发射的电子，称为二次电子。

2. 技术定义：二次电子能量比较低，习惯上把能量小于 50eV 的电子统称为二次电子。

**特性：**二次电子仅在样品表面 5-10nm 的深度内才能逸出表面，这是二次电子像分辨率高的主要原因之一。

### 背散射电子：

**定义：**背散射电子是指入射电子与样品相互作用经多次散射后，重新逸出样品表面的高能电子，其最高能量接近于入射电子能量。

**二次电子像：**以形貌信息为主，分辨率较高。

**背散射电子像：**包含成分信息，可区分原子序数不同的材质，但分辨率较低。

**混合像：**以一定比例和算法混合上述两种图像，获得形貌与成分兼顾的图像。

### 补充：

**作用：**背散射电子像的衬度比二次电子像的衬度大，二次电子一般用于形貌分析，背散射电子一般用于区别不同的相。

### 特点：

#### 二次电子像：

1) 凸出的尖棱，小粒子以及比较陡的斜面处二次电子产额较多，在荧光屏上这部分的亮度较大。

2) 平面上的二次电子产额较小，亮度较低。

3) 在深的凹槽底部尽管能产生较多二次电子，使其不易被控制到，因此相应衬度也较暗。

#### 背散射电子像：

1) 用背散射电子进行形貌分析时，其分辨率远比二次电子像低。

2) 背散射电子能量高，以直线轨迹逸出样品表面，对于背向检测器的样品表面，因检测器无法收集到背散射电子而变成一片阴影，因此其图象衬度很强，衬度太大会失去细节的层次，不利于分析。因此，背散射电子形貌分析效果远不及二次电子，故一般不用背散射电子信号。

## 3. 扫描电镜放大倍数的定义。

(TEM 标示的放大倍数： $M=M_1 \times M_2 \cdots M_n$ )

SEM 标示的放大倍数： $M = \frac{\text{图像宽度}}{\text{电子束在试样上的扫描宽度}}$

有效放大倍数：若 SEM 分辨能力为 2nm，人眼分辨能力为 0.2mm，则

$$M_{\text{有效}} = 0.2\text{mm} / 2\text{nm} = 10^5$$

4. 扫描电镜下高分子样品的特点和应对方法。

1、试样的污染和损伤：聚合物材料对高温耐受性差，导热差，易受污染和损伤，电子束照射后材料表面会出现不同程度的损伤；

2、不导电试样表面的电荷积累：产生一些亮的扫描线；画面移动或图像畸变；产生异常衬度。

避免电荷积累的方法：喷镀导电膜；降低加速电压；试样倾斜；制成薄试样；检测透射电子；低真空模式。

3、轻元素，电子穿透深度大。

5. 透射电镜的主要衬度。

衬度：样品两个相邻部分电子束的强度差。 $C = \frac{I_1 - I_2}{I_2} = \frac{\Delta I}{I_2}$

其中：C—衬度；I—电子束强度

透射电镜的衬度通常包括：质厚衬度、衍射衬度和相位衬度。

质厚衬度（“吸收”衬度）：源于样品的原子序数和样品厚度差别。衬度的强弱还与加速电压有关。

衍射衬度：满足布拉格衍射条件的晶体，发生衍射。形成的衍射衬像与晶面对入射电子束的衍射强度有关。

振幅衬度：质厚衬度和衍射统称为振幅衬度。

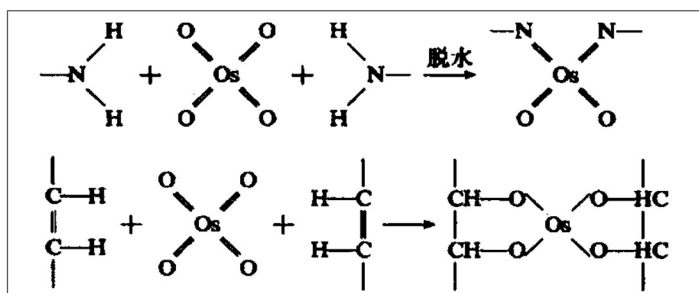
质厚衬度反映物样不同区域对电子的散射能力的差异。衍射衬度反映晶体样品不同区域满足布拉格衍射条件的程度差异。（通常包括晶体取向、种类的差异）

相位衬度（位相衬度）：散射波和入射波发生干涉产生的衬度。条件：试样厚度小于 10nm，细节 1nm 以下，此时以相位衬度为主。

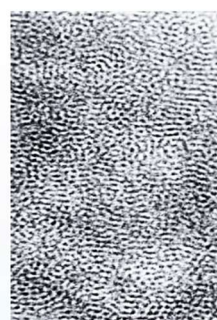
振幅衬度	质厚衬度	复型、粉末、切片、微晶等 高分子研究中的主要衬度
	衍射衬度	结晶性试样、晶粒界面、晶格缺陷等 常成为高分子研究中的干扰因素
相位衬度	晶格、支持膜无定形结构、Fresnel环等 高分辨像的主要衬度来源	

## 6. 透射电镜的染色剂，掌握四氧化锇、四氧化钌、磷钨酸的用途和用法。

(1)  $\text{OsO}_4$  染色，可染  $\text{C}=\text{C}$ -双键、 $-\text{OH}$ 基、 $-\text{NH}_2$ 基。  
其染色反应是：



PC/MBS

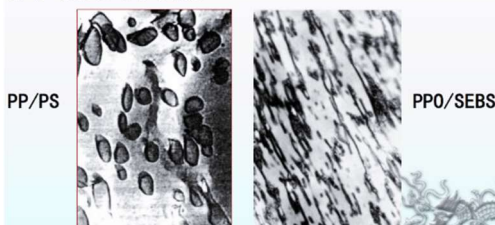


SBS

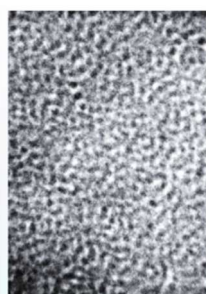
方法：将切片置于密闭容器中，用2%的 $\text{OsO}_4$ 水溶液熏30min，或将试样切成样条，在溶液中浸泡一周。

(2)  $\text{RuO}_4$  染色：

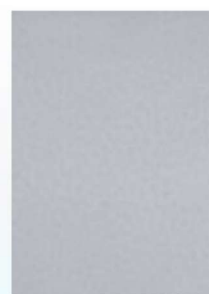
克服了 $\text{OsO}_4$ 染色的局限性。对大部分聚合物都能染色，对PVC、PMMA、PAN、PVF不能染色。对不同的聚合物的染色速率不同。



方法：用0.5% $\text{RuO}_4$ 水溶液熏15 ~ 40min。



$\text{RuO}_4$ 染色10分钟



$\text{RuO}_4$ 染色20分钟

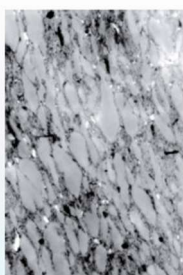
(3) 其它染色剂：

氯磺化后用乙酸双氧铈或钼酸染色，可染PE和CPE（氯化聚乙烯）等；

三氟乙酸汞可染PP0和PC等；

磷钨酸可染PA；

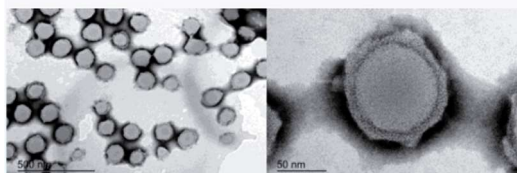
$\text{H}_2\text{S}-\text{AgNO}_3$ 可染PAN。



氯乙烯接枝CPE氯磺化后用 $\text{OsO}_4$ 染色

(4) 负染 (Negative Staining)：

常用磷钨酸的缓冲溶液，利用离子吸附，染色聚合物胶束、纳米颗粒、乳液（干）、蛋白质、病毒体等等



PS/PNIPAM核壳颗粒 (1:1 ?)

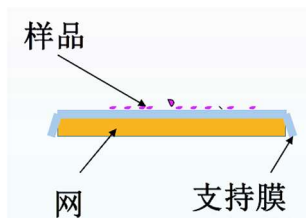
## 7. 支持膜的选择，掌握普通碳膜、微栅支持膜、超薄碳膜。

**选择：**(1) 有一定的机械强度；(2) 电子束照射下稳定性好；(3) 容易透过电子射线；(4) 本身在实验条件下无结构；(5) 化学稳定性好；(6) 容易确定厚度；(7) 容易制作。

**种类：**空载网；碳膜；

方华膜 (Formvar：聚乙烯醇缩甲醛)；

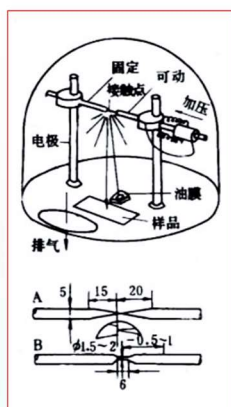
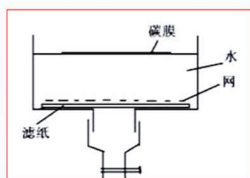
微栅膜；超薄碳膜；纯碳膜；氮化硅膜



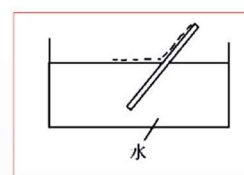


## 支持膜的制法

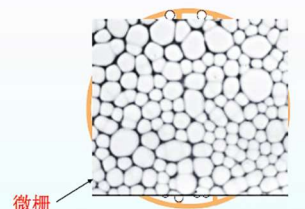
### (1) 碳膜:



### (2) Formvar (聚乙稀醇缩甲醛) 膜;



### (3) 微栅;



## 补充:

大多数透射电镜样品在制样时,为了确保样品能搭载在“载网”上,会在“载网”上覆一层有机膜,称为“支持膜”。

### 支持膜的选择:

- (1) 有一定的机械强度;
- (2) 电子束照射下稳定性好;
- (3) 容易透过电子射线;
- (4) 本身在实验条件下无结构;
- (5) 化学稳定性好;
- (6) 容易确定厚度;
- (7) 容易制作。

**普通碳膜:** 当样品放在电镜中观察时,“载网支持膜”在电子束照射下,会产生电荷积累,引起样品放电,从而发生样品漂移、跳动、支持膜破裂等情况。所以人们考虑在支持膜上喷碳,提高支持膜的导电性,达到良好的观察效果。这种经过“喷碳的载网支持膜”,简称“碳支持膜”,一般膜厚度为 7-10nm。从制作成本和使用效果看,铜网最经济实用,被普遍采用。

**微栅**是支持膜的一个品种,它是在制作支持膜时,特意在膜上制作的微孔,所以也叫“微栅支持膜”,是经过喷碳的支持膜,一般膜厚度为 15-20nm。主要是为了能够使样品搭载在支持膜微孔的边缘,以便使样品“无膜”观察。无膜的目的主要是为了提高图像衬度,所以观察管状、棒状、纳米团聚物等,常用“微栅”支持膜,效果很好,特别是观察这些样品的高分辨像时,更是最佳的选择。

**超薄碳膜**,也是支持膜的一种。它在微栅的基础上叠加了一层很薄的碳膜,一般为 3-5nm。这层超薄碳膜的目的,是用薄碳膜把微孔挡住。主要是针对那些分散性很好的纳米材料,如: 10nm 以下的样品,分散性极好,如果用微栅就有可能从微孔中漏出,如果在微栅孔边缘,由于膜厚可能会影响观察。所以用超薄碳膜,效果更好。

## 8. 能谱法的基本概念, 谱图中的基本信息和解读。

**概念:** 用具有一定能量的粒子束轰击试样物质,根据被激发的粒子能量(或被试样物质反射的粒子能量和强度)与入射粒子束强度的关系图(称为能谱)实现试样的非破坏性元素分析、结构分析和表面物化特性分析的方法。

## 9. Miller 指数的表示方法, 包括数字、括号的含义。

**方向的 Miller 指数:** 1.方向必须通过原点。如果未通过原点，则构造一个从原点出发，与原方向矢量平行的矢量；2. 取方向的三个分量；3. 消除分数（同乘以整数），并化简为最小整数；4. 平面指数放在方括号中，负数用上划线表示。

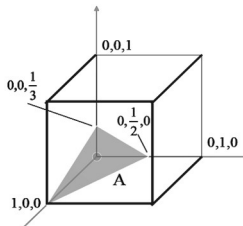
**方向族:** 一组性质相同的方向，Miller 指数的数字相同，符号、排列不同。沿立方晶胞棱的方向都由一个 1 与两个 0 组成，称作 100 方向族，用尖括号表示： $\langle 100 \rangle$ 。

$\langle 100 \rangle$  方向族包括 6 个方向：[100], [010], [001],  $\bar{1}$ [00],  $\bar{1}$ [010],  $\bar{1}$ [001]。

**平面的 Miller 指数:** 1. 确定平面与三个坐标轴上的交点。平面不能通过原点。如果平面通过原点，应移动原点；2. 取交点坐标的倒数(所以平面不能通过原点)。如果平面与某一坐标轴平行，则交点为 $\infty$ ，倒数为零；3. 消除分数(同乘以整数)，但不化简为最小整数，负数加上划线；4. 第四步：加圆括号，记作(hkl)。

**对晶面指数的说明:** 1. 根据 h, k, l 三个数的产生方法，三个数一定是整数；2. 晶面指数越大，代表的晶面离原点越近；3. 其中某一数为“0”，表示晶面与相应的晶轴平行，例如：(hk0)晶面平行于 z 轴；(h00)平行于 y, z 轴；4. (hkl) 代表一组互相平行、面间距相等的晶面，以距原点最近的晶面代表；5. 同一平面族中、面间距相同的平面，用一个平面代表。

例1：写出A平面的Miller指数



第一步：确定交点的坐标：  
x 轴：1, y 轴：1/2, z 轴：1/3  
第二步：取倒数：1, 2, 3  
第三步：消除分数。无分数，直接进入下一步。  
第四步：加圆括号，不加逗号，得到：(123)

**平面族 { }:** 一组性质相同的平面，Miller 指数的数字相同，符号、排列不同。

例如立方晶胞六个面所在的平面构成一个平面族{100}：{100}=(100), (010), (001), ( $\bar{1}$ 00), ( $\bar{1}$ 01), ( $\bar{1}$ 01)。

## 10. XRD 谱的解读。

## 11. 各种 XRD 图像的含义（读懂例图）。

## 12. 晶面间距的定义和计算。

晶面间距的计算公式：

立方，四方，正交（斜交）： $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$

六方： $\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$

单斜： $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$

三斜：略。

例题：立方晶体的晶胞参数为a，求晶面间距最大的三个平面

解：

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{a^2} + \frac{l^2}{a^2} \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

$$\frac{1}{d_{100}^2} = \frac{1}{a^2} \quad d = a \quad \frac{1}{d_{110}^2} = \frac{2}{a^2} \quad d = a/\sqrt{2}$$

$$\frac{1}{d_{111}^2} = \frac{3}{a^2} \quad d = a/\sqrt{3} \quad \frac{1}{d_{200}^2} = \frac{4}{a^2} \quad d = a/2$$

利用 Miller 指数来计算晶面间距：

$$d = \frac{1}{|H_{hkl}|}$$

### 13. 谢乐公式的含义、用途和局限。

### 14. 布拉格方程（例题习题）。

Bragg 方程：

$$2d'\sin\theta = n\lambda$$

其中  $d'$  为晶面间距， $\theta$  为 Bragg 角， $2\theta$  为衍射角， $n$  为衍射级数。

若将  $d=d'$  的  $n$  级衍射视作  $d=d'/n$  的一级衍射，

$$2d'\sin\theta_n = n\lambda \rightarrow 2\frac{d'}{n}\sin\theta_n = \lambda$$

则 Bragg 方程可一律写为：

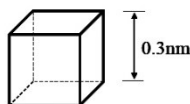
$$2d\sin\theta = \lambda$$

其中  $\lambda$  系数永远为 1

例：写出简单立方( $a=0.3\text{nm}$ )的前三条线(即 $2\theta$ 值最低的三个晶面)，入射线为 Cu  $K_\alpha$  ( $\lambda=0.154\text{nm}$ )

$$2d \sin \theta = \lambda$$

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$



可看出 $2\theta$ 值最低就是 $d$ 最大

$d$ 最大的三个平面是：

$$100 \quad d = 0.3\text{nm}$$

$$110 \quad d = 0.3/\sqrt{2} = 0.212\text{nm}$$

$$111 \quad d = 0.3/\sqrt{3} = 0.173\text{nm}$$

$$2d \sin \theta = \lambda$$

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d}$$

$$100 \quad d=0.3\text{nm} \quad \sin\theta=0.257 \quad 2\theta=29.8^\circ$$

$$110 \quad d=0.212\text{nm} \quad \sin\theta=0.363 \quad 2\theta=42.6^\circ$$

$$111 \quad d=0.173\text{nm} \quad \sin\theta=0.445 \quad 2\theta=52.9^\circ$$

## 第二部分 AFM 及热分析

### 1. 热分析概念、种类；

**概念：**1977 年在日本京都召开的国际热分析协会（ICTA）第七次会议上，给热分析下了如下定义：即热分析是在程序控制温度下，测量物质的物理性质与温度的关系的一类技术。

**定义表达式：**热分析的本质是温度分析。物质经历温度变化时，常常出现一种或几种物理性质的变化，即  $P=f(T)$ ；

监测温度引起的性质变化，可分析出结构、机理等信息按一定规律设计温度变化，即程序控制温度： $T=\beta(t)$ ；

故性质既是温度的函数也是时间的函数： $P=f(T \text{ or } t)$ 。

**种类：**DTA: Differential thermal analysis;

DSC: Differential scanning calorimetry;

DMA/DMTA: Dynamic mechanical analysis;

TMA: Thermomechanical analysis;

TGA: Thermogravimetric analysis;

EGA: Evolved gas analysis;  
DETA: Dielectric thermal analysis;

## 2. 热重分析定义、原理；热重分析研究内容、影响因素、试样皿选择、温度校准；

**定义:** 是指在程序控制温度下测量待测样品的重量与温度变化关系的一种热分析技术，用来研究材料的热稳定性和组份。

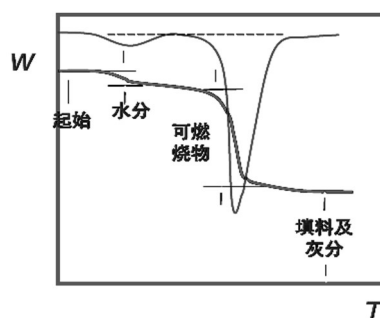
监测样品重量随温度的变化。

加热条件或为恒定速度升温或等温。

定量的本质使其成为强有力的分析手段。

**原理:**

**热天平测量原理:** 当天平左边称盘中试样因受热产生重量变化时，天平横梁连同光栏则向上或向下摆动，此时接收元件（光敏三极管）接收到的光源照射强度发生变化，使其输出的电信号发生变化。这种变化的电信号送给测重单元，经放大后再送给磁铁外线圈，使磁铁产生与重量变化相反的作用力，天平达到平衡状态。因此，只要测量通过线圈电流的大小变化，就能知道试样重量的变化。



填充尼龙的TG与 DTG曲线

样品质量或质量分数  $w$  对温度  $T$  或时间  $t$  作图得**热重曲线 (TG 曲线)**:

$$w = f(T \text{ or } t)$$

因多为线性升温， $T$  与  $t$  呈线性关系；

TG 曲线对温度或时间的一阶导数  $dw/dT$  或  $dw/dt$  称**微分热重曲线 (DTG 曲线)**。

**研究内容:** 热稳定性；材料鉴定；成分分析；动力学；腐蚀性；工业过程模拟

**影响因素:**

### 发生质量变化的主要过程

1. **升温速度:** 升温速度越快，温度滞后越大， $T_i$  及  $T_f$  越高，反应温度区间也越宽。建议高分子试样为 5~10K/min，无机、金属试样为 10~20K/min。

2. **样品的粒度和用量:** 样品的粒度不宜太大、装填的紧密程度适中为好。同批试验样品，每一样品的粒度和装填紧密程度要一致。

3. **气氛:** 常用气氛为空气和  $N_2$ ，亦使用  $O_2$ 、 $He$ 、 $H_2$ 、 $CO_2$ 、 $Cl_2$  和水蒸气等。气氛不同反应机理不同。气氛与样品发生反应，则 TG 曲线形状受到影响。

4. **试样皿:** 试样皿的材质有玻璃、铝、陶瓷、石英、金属等；  
试样皿对试样、中间产物和最终产物应是惰性的；

过程	增重	失重
吸附	*	
脱附		*
脱水/脱溶剂		*
升华		*
蒸发		*
分解		*
固固反应		*
固气反应	*	*

主要过程为失重，故又称热失重分析



聚四氟乙烯类试样不能用陶瓷、玻璃和石英类试样皿，因相互间会形成挥发性碳化物；

白金试样皿不适宜作含磷、硫或卤素的聚合物的试样皿，因白金对该类物质有加氢或脱氢活性；

试样皿的形状以浅盘为好，将试样薄薄摊放，利于传热和生成物的扩散。

5. 温度的标定：热天平可采用不同居里温度(Curie temperature )磁性物质。在居里点产生表观失重。

#### 试样皿的选择：

试样皿的材质有玻璃、铝、陶瓷、石英、金属等；

试样皿对试样、中间产物和最终产物应是惰性的；

聚四氟乙烯类试样不能用陶瓷、玻璃和石英类试样皿，因相互间会形成挥发性碳化物；

白金试样皿不适宜作含磷、硫或卤素的聚合物的试样皿，因白金对该类物质有加氢或脱氢活性；

试样皿的形状以浅盘为好，将试样薄薄摊放，利于传热和生成物的扩散。

温度校准：热天平可采用不同居里温度磁性物质。在居里点产生表观失重。

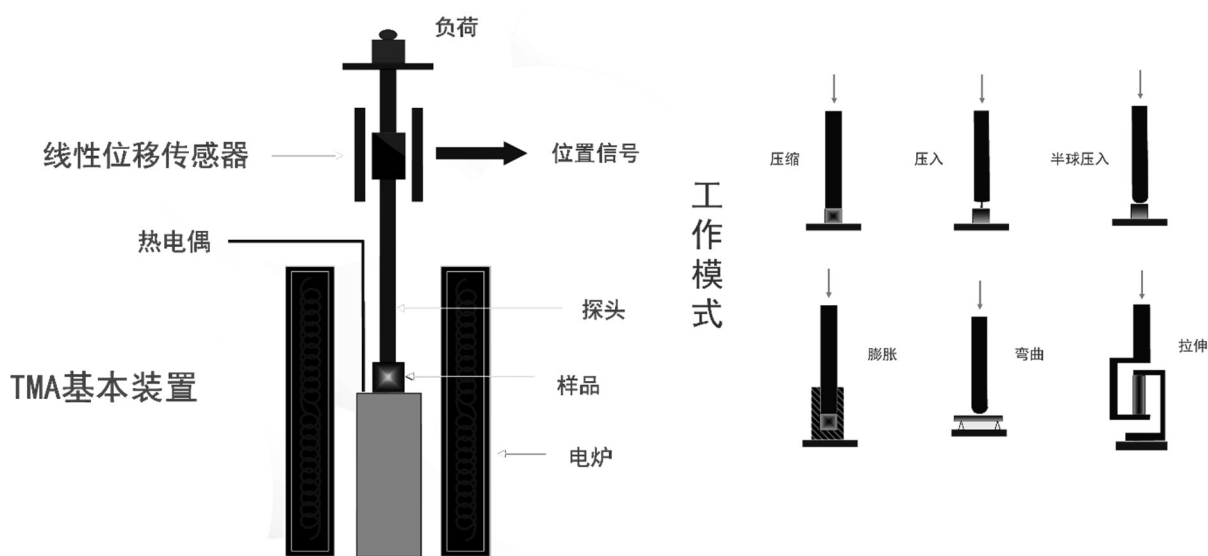
3. 掌握典型高分子材料热重谱图及利用热重谱图分析高分子材料组成；识别失重过程及机理，会“读图”

#### 4. 热机械分析定义、工作模式、典型应用

##### 热机械分析（TMA）：

定义：观察样品线性尺寸随温度或时间的变化。

##### 工作模式：



#### 典型应用：

1. 玻璃化转变温度测定：高交联度、高填充量、共混材料链段运动受限，TMA 测定比 DSC 灵敏度高得多；涂层的  $T_g$  用 TMA 测定非常方便。

2. 聚合物中多种行为观察：

压入模式测定交联与非交联 PE 的软化行为；

压缩模式观察 PE 熔点与发泡过程；

拉伸模式观察 PET 的冷结晶；

研究水分对尺寸的影响；

3. 热胀系数测定：

$$\text{线膨胀系数} \quad \alpha_L = \frac{dL}{LdT}$$

$$\text{体膨胀系数} \quad \alpha_V = \frac{dV}{VdT} \quad \text{单位温度所引起的尺寸分数的变化}$$

### 5. DSC 定义、原理、温度及热量校准

**定义**：DSC（Differential Scanning Calorimeter）是测量输入到试样和参比物的热量差或功率差与温度或时间的关系。

**原理**：DSC 是在控制温度变化情况下，保持  $\Delta T=0$ ，测定  $\Delta H-T$  的关系。DSC 可定量分析。

**温度及热量校准**：用校准物质同时进行温度和热量校准。

**校准物质**：高纯度( $\geq 99.999\%$ )、物质的特性数据已知、不吸湿、对光稳定、不分解、无毒、与器皿或气氛不反应、非易燃易爆。校准前应彻底清洗器皿，确保校准物质无吸附层和氧化层，准确称重。

国际热分析与量热学协会所建议的标准物质有环戊烷、水、铟、苯甲酸、锡、铝等

## 标准物质的熔点和熔融焓

Material	$T_m$ (°C)	$H_f$ (J/g)
Mercury 汞	-38.8344	11.469
Gallium 镓	29.7646	79.88
Indium 铟	156.5985	28.62
Tin 锡	231.298	7.170
Bismuth 铋	271.40	53.83
Lead 铅	327.462	23.00
Zinc 锌	419.527	108.6
Aluminium 铝	660.323	398.1

### 6. DSC 测定热容原理

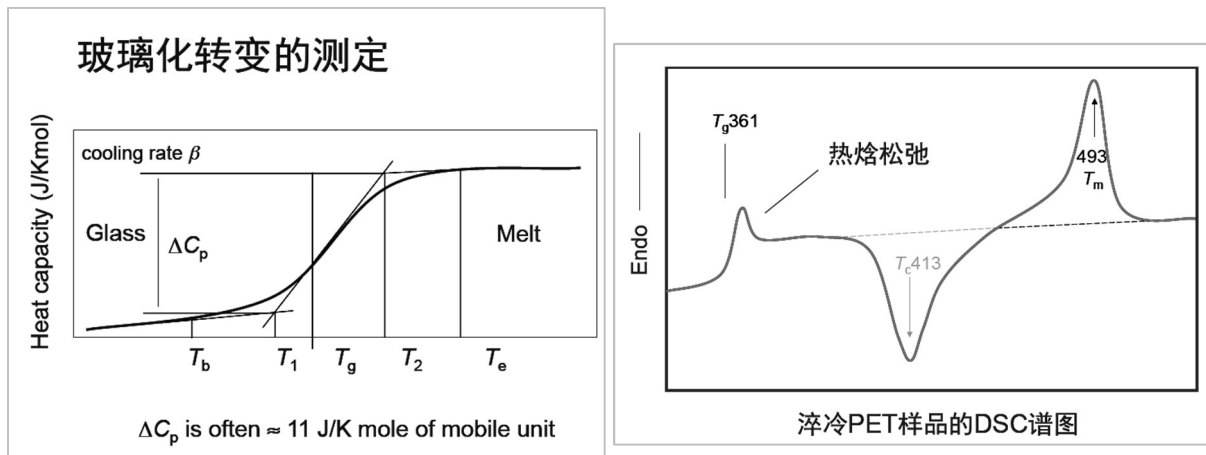
样品质量不变、无反应时：DSC 的纵坐标即为热容  $C_p$ 。

单位时间的热:  $\frac{dH}{dt} (W)$

单位质量、变化单位温度所需的热(J/g·K)

热容的测定公式:  $\frac{D(\text{样品})}{D(\text{红宝石})} = \frac{C_p(\text{样品}) \times \text{样品质量}}{C_p(\text{红宝石}) \times \text{红宝石质量}}$

## 7. DSC 测定玻璃化转变温度、热焓松弛及其影响因素



**热焓松弛:** 在玻璃态某一温度  $T_a$  退火, 体系热容随退火时间下降, 焓值也下降, 称作热焓松弛。

**最大可松弛焓:**  $\Delta H_0 = \int_{T_a}^{T_g} C_{pv}(T) dT - \int_{T_a}^{T_g} C_{pg}(T) dT$

**影响热焓松弛的因素:** 冷却速率越慢、退火时间越长、松弛焓越大, 需要补偿的焓越多。退火温度 (隐含  $\tau$ ), 温度越高,  $\tau$  越小, 热焓松弛越快。

## 8. 典型高分子材料 DSC 谱图及利用 DSC 谱图研究高分子材料熔融结晶玻璃化转变等现象

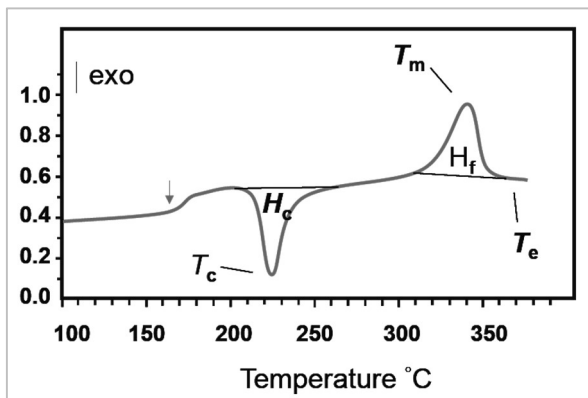
### 9. DSC 研究聚合物结晶、固化动力学各参数意义

表征熔融的三个参数:

- $T_m$ : 吸热峰峰值  
——样品量越大,  $T_m$  越高;
- $H_f$ : 吸热峰面积
- $T_e$ : 熔融完全温度

表征结晶的两个参数:

- $T_c$ : 放热峰峰值
- $H_c$ : 放热峰面积



### 10. DSC 研究固化反应的玻璃化转变温度监测

传统方法用量热监测化学反应, 但 DSC 对热效应并不敏感, 对无热反应更

无法测定，可用  $T_g$  法监测。

实例（略）。

## 11. MDSC 原理及特点

Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC) 调幅式、调制温度式

**原理：**MDSC 是对传统 DSC 的一个强有力的补充；一些叠加的转变如在半结晶材料的熔融/重结晶过程，伴随着玻璃化转变过程的热焓松弛现象以及共混体系

DSC 是在相同的条件(气压、气体气氛)下,按照程序改变温度,对物转移过程中温度和热量加以定量,测量试样和标样在单位时间的热能输入差。控温程序可以是恒温也可以是温度随时间呈线性变化。而对于 MDSC,由于调幅温度的使用,使到升温的速率不再是一个常数,而是在有固定周期的小小温度范围内上下振荡。相对于传统 DSC,平均的升温速率称为基本升温速率、振荡升温速率在一个最大和最小值之间变化,具体的变化由所施加温度波的平均升温速率、调幅式振幅和调幅式周期所决定。三者的结合可以使到最小的振荡升温速率为正值(只加热过程)、零(恒温过程)和负值(加热-降温过程)。同时,由于叠加正弦的温度加热速率,可以利用傅立叶变换不断对调幅热流进行计算,从而得到比传统 DSC 更多的信息,如总热流、振荡热流、可逆热流、不可逆热流和热容等,使很多传统 DSC 所棘手的问题迎刃而解。

在传统 DSC 和 MDSC 的实验中,样品和参比物之间的最终热流可以用下列的方程表示:

$$dQ/dt = C_p b + f(T, t) \quad (1)$$

式(1)中  $dQ/dt$  为最终的热流,  $C_p$  是样品的热容,  $b$  为温度变化的速率( $dT/dt$ ),  $f(T, t)$  为动力学过程的热流。对于 MDSC 实验,综合的热流是呈周期变化的,即所谓的振荡热流。

从式(1)可以看出,最终的热流由两个部分组成:一部分是样品热容  $C_p$  的函数,是由于样品分子的运动(包括分子的振动、转动和平动)而引起的,与温度变化的速率有关;另一部分  $f(t, T)$  是由于分子运动过程受阻的结果而产生的热流,与绝对的温度和时间有关,它随转变类型的不同而不同,随不同的动力学规律而不同。传统 DSC 所检测到的是这两部分的加和,称为总热流,而在 MDSC,热流的图谱可解析为可逆部分(与材料的比热有关  $C_p b$ )和不可逆部分(与动力学有关  $f(T, t)$ )。这些信号能通过时间、振荡温度和振荡热流这三个参数计算得到。总热流是从平均振荡热流计算得到的,这个平均热流相当于在相同的升温速率下传统 DSC 的总热流;可逆的热流是由  $C_p$  乘以升温速率  $b$ ;不可逆热流部分的算法与总热流和可逆热流的算法有所不同,是时间和温度的函数。

中来自不同组份的转变等都能给分解开来;

**特点：**在表征微弱转变的时候,MDSC 能同时实现高灵敏度和高解析度;恒温过程中热流的测量实现对材料导热系数的定量测定。

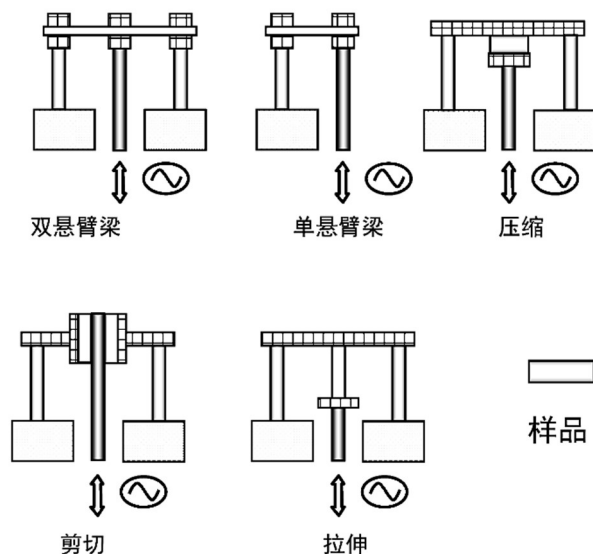
## 12. DMTA 定义及操作模式

Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA)

定义：程序升温条件下向样品施加交变应变，从样品的应力响应获得模量与粘度信息。

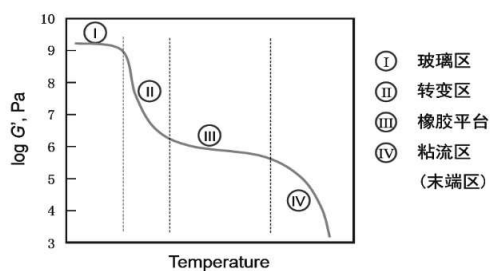
操作模式：

双悬臂梁  
单悬臂梁  
压缩  
剪切  
拉伸等

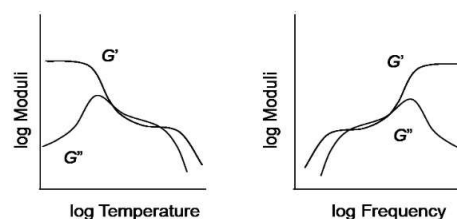


### 13. DMTA 的温度、频率、时间/温度扫描的典型谱图分析及应用

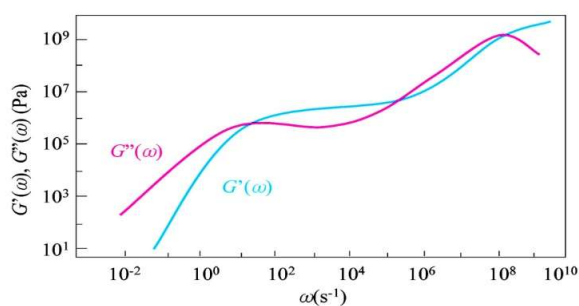
1. 温度扫描：固定频率，线性升温；2. 频率扫描：固定温度，变化频率；3. 时间/温度扫描：研究固化体系



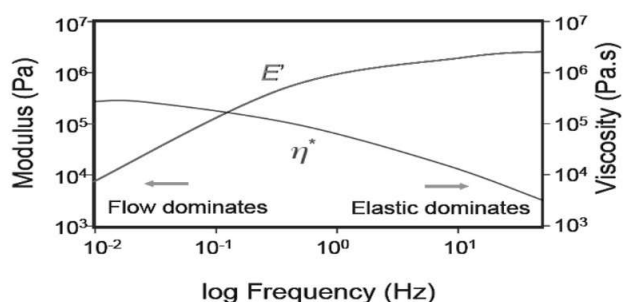
①温度扫描



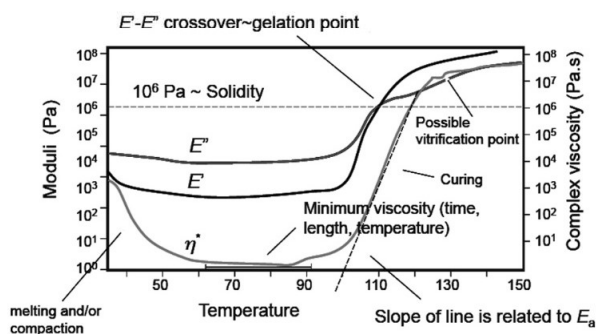
频率扫描与温度扫描的等效性



②频率扫描



常用的频率扫描



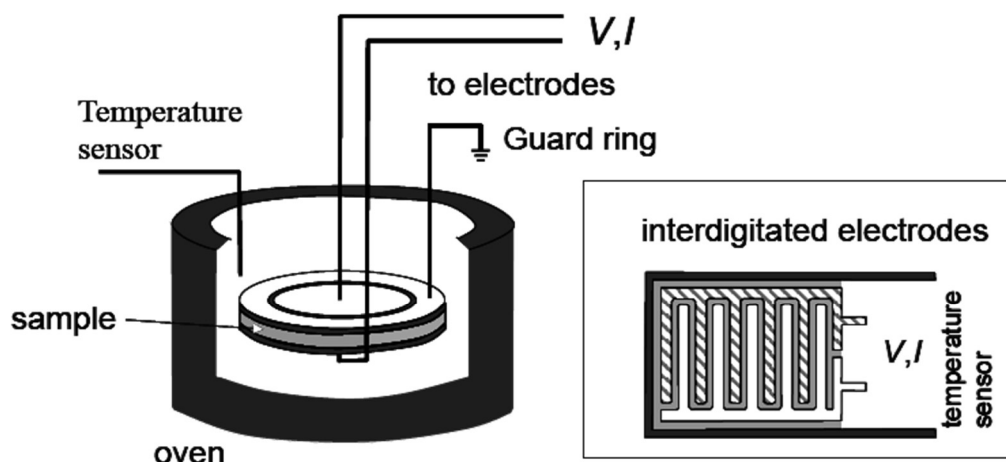
③时间/温度扫描

六个信息：  
① minimum viscosity ( $\eta^*_{min}$ )  
② time to  $\eta^*_{min}$   
③ length of  $\eta^*_{min}$   
④ onset of cure  
⑤ point of gelation  
⑥ beginning of vitrification



## 14. 热电分析及其原理

热点分析: Dielectric Thermal Analysis (DETA)

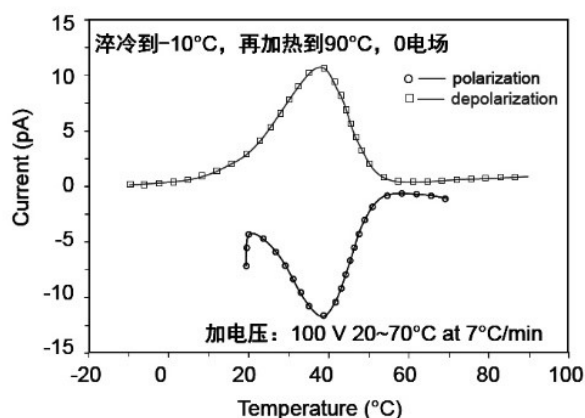


样品为1~2mm厚的薄膜, 电极为两平行板; 测定非薄膜件(如复合材料、热固体系)则采用交叉(interdigitated)电极

## 15. 热激发电流分析和介电热分析典型应用

热激发电流分析: Thermally stimulated current analysis (TSCA)

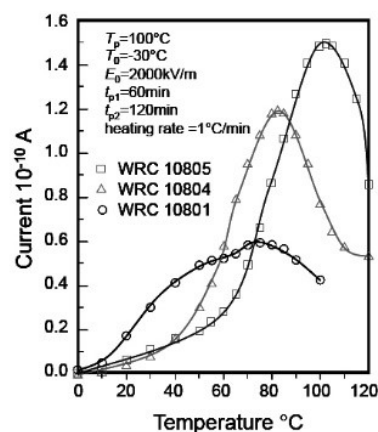
冻干药物玻璃化转变的测定



Medium vinyl  
SSBR (vinyl  
BR50wt%, St 23wt  
%

测试结果

10805  $T_m = 102^\circ\text{C}$   
10804  $T_m = 82^\circ\text{C}$   
10801  $T_m = 76^\circ\text{C}$



介电热分析: Dielectric Thermal Analysis (DETA)

分为温度扫描和频率扫描。

## 16. SPM 发展历史及种类, 特点

扫描探针显微术 (SPM):

发展历史: 略。

种类: 原子力显微镜 (AFM); 扫描隧道显微镜 (STM); 导电原子力显微镜 (c-

AFM); 光电 AFM (pc-AFM); 摩擦力显微镜 (FFM); [接触类显微镜]; 磁力显微镜 (MFM); 扫描热显微镜 (SThM); 开尔文探针显微镜 (KPFM); 扫描电化学显微镜 (SECM); 静电力显微镜 (EFM); 扫描近场光学显微镜 (SNOM); 扫描电容显微镜 (SCM); [不接触类显微镜]。

利用反馈回路通过针尖和样品的某种相互作用（光、电、热、磁、力等）来控制针尖在距样品表面定距离处扫描，从而获得样品表面的各种信息。

**优势：** xy 0.1nm, z 0.01nm, 实时高分辨率三维图像，单个原子层的局部表面结构；设备简单、体积小、价格便宜，日常维护运行费用低；对样品无特殊要求，制样容易。

(1) SPM 具有极高的分辨率，分辨率在原子级 0.1nm。它可以轻易的“看到”原子，这是一般显微镜甚至电子显微镜所难以达到的。

(2) SPM 得到的是实时的、真实的样品表面的高分辨率图像，SPM 能真正看到原子。

(3) SPM 的使用环境宽松。既可以在真空中工作，又可以在大气中、低温、常温、高温，甚至在溶液中使用，适用于各种工作环境下的科学实验。

(4) SPM 的应用领域是宽广的。

(5) 设备简单、体积小、价格便宜，日常维护与运行费用低

(6) 可以成三维的样品表面图像，还可对材料的各种不同性质进行研究。

(7) SPM 作为静态观察，还可以实现动态成像。

(8) 对样品无特殊要求，制样容易。

**缺点：** (1) 扫描速度受到限制，测效率较其他显微技术低；

(2) 不能做到象电子显微镜的大范围连续变焦，定位和寻找特征结构比较困难；

(3) 扫描探针显微镜对样品表面的粗糙度有较高的要求；

(4) 探针的几何宽度、曲率半径及各向异性都会引起成像的失真。

## 17. STM 成像原理

**扫描隧道显微镜 (STM):**

**基本原理:** 利用量子理论中的隧道效应,将原子线度的极细探针和被研究物质的表面作为两个电极,当样品与针尖的距离非常接近时(通常小于 1nm),在外加电场的作用下,电子会穿过两个电极之间的势垒流向另一电极。这种现象即是隧道效应。

**补充:**

扫描隧道显微镜的工作原理是基于量子力学中的隧道效应。对于经典物理学来说,当一个粒子的动能  $E$  低于前方势垒的高度  $V_0$  时,它不可能越过此势垒,即透射系数等于零,粒子将完全被弹回。而按照量子力学的计算,在一般情况下,其透射系数不等于零,也就是说,粒子可以穿过比它能量更高的势垒,这个现象称为隧道效应。

扫描隧道显微镜的基本原理是将原子线度的极细探针和被研究物质的表面作为两个电极,当样品与针尖的距离非常接近(通常小于 1nm)时,在外加电场的作用下,电子会穿过两个电极之间的势垒流向另一电极。隧道电流强度对针尖

和样品之间的距离有着指数依赖关系，当距离减小 0.1nm，隧道电流即增加约一个数量级。因此，根据隧道电流的变化，可以得到样品表面微小的高低起伏变化的信息。如果同时对 x-y 方向进行扫描，就可以直接得到三维的样品表面形貌图，这就是扫描隧道显微镜的工作原理。

## 18. AFM 工作原理和仪器构造

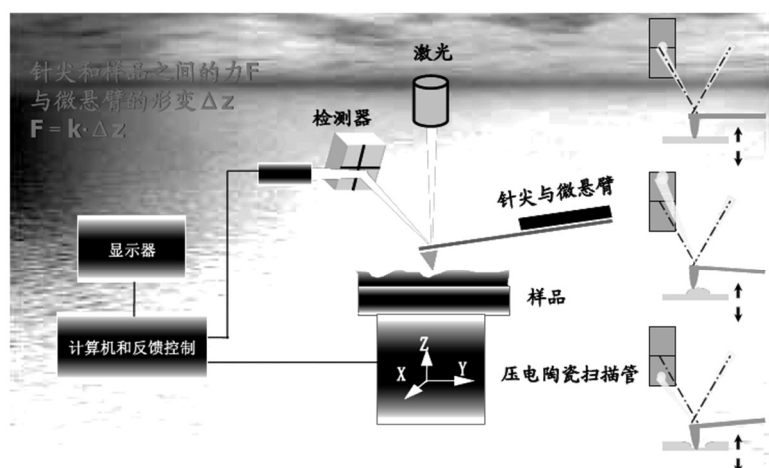
### 原子力显微镜 (AFM):

**基本原理:** 在 AFM 系统中，是利用微小探针与待测物之间的相互作用力来研究待测物表面的形貌和物理化学特性的。

有几种典型的相互作用力可以作为 AFM 的检测信号：范德华力，静电力，磁力等。

**仪器构造:**

### 原子力显微镜的系统组成



1. 探针扫描系统；2. 力检测和反馈系统；3.

数据处理与显示系统；4. 振动隔离系统

### 补充:

**工作原理:** 在 AFM 系统中，是利用微小探针与待测物之间的相互作用来研究待测物表面的形貌和物理化学性质。

将一个对微弱力极敏感的微悬臂一端固定，另一端有一微小的针尖，针尖与样品表面轻轻接触，由于针尖尖端原子与样品表面原子间存在极微弱的排斥力，通过在扫描时控制这种力的恒定，带有针尖的微悬臂将对应于针尖与样品表面原子间作用力的等位面而在垂直于样品的表面方向起伏运动。利用光学检测法或隧道电流检测法，可测得微悬臂对应于扫描各点的位置变化，从而可以获得样品表面形貌的信息。

**仪器构造:** 在原子力显微镜 (Atomic Force Microscopy, AFM) 的系统中，可分成三个部分：力检测部分、位置检测部分、反馈系统。

### 力检测部分

在 AFM 的系统中，所要检测的力是原子与原子之间的范德华力。所以在本系统中是使用微小悬臂来检测原子之间力的变化量。微悬臂通常由一个一般

100~500 $\mu\text{m}$  长和大约 500nm~5 $\mu\text{m}$  厚的硅片或氮化硅片制成。微悬臂顶端有一个尖锐针尖，用来检测样品一针尖间的相互作用力。这微小悬臂有一定的规格，例如：长度、宽度、弹性系数以及针尖的形状，而这些规格的选择是依照样品的特性，以及操作模式的不同，而选择不同类型的探针。

#### 位置检测部分

在 AFM 的系统中，当针尖与样品之间有了交互作用之后，会使得悬臂摆动，当激光照射在微悬臂的末端时，其反射光的位置也会因为悬臂摆动而有所改变，这就造成偏移量的产生。在整个系统中是依靠激光光斑位置检测器将偏移量记录下并转换成电的信号，以供 SPM 控制器作信号处理。

#### 反馈系统

在 AFM 的系统中，将信号经由激光检测器取入之后，在反馈系统中会将此信号当作反馈信号，作为内部的调整信号，并驱使通常由压电陶瓷管制作的扫描器做适当的移动，以保持样品与针尖保持一定的作用力。

### 19. AFM 操作模式、工作环境及特点

**操作模式：** 1. Contact mode：利用原子间斥力的变化表征表面形貌。

2. Non-contact mode：利用原子间吸引力的变化表征表面形貌。

3. Tapping mode：接触与非接触两种模式的混合。

#### 接触式 AFM：

检测时探针与样品保持接触，作用力（斥力）通过微悬臂的变形进行测量。该模式下，针尖与样品表面相接触，分辨率高，但成像时针尖对样品的作用力较大，适合样品不易变形、表面结构稳定的样品。

**优点：** 可获得稳定、高分辨图像。

**缺点：** 由于表面摩擦和粘滞可能会有假象表面变形，针尖容易磨损钝化。

#### 非接触式 AFM：

相互作用力是范德华力或静电力，远小于排斥力。用处于共振状态、上下振荡的探针对样品表面进行扫描，样品表面起伏使微悬臂探针的振幅或频率产生相应变化，从而得到样品的表面形貌。

**优点：** 针尖不接触样品，对样品无损伤

**缺点：** 环境噪声干扰大，需在真空中实验；液体吸附膜、气体；不能在液体环境中操作；半导体样品

#### 间歇接触式 AFM：

介于接触模式与非接触模式之间，其特点是扫描过程中微悬臂也是振荡的并具有比非接触模式更大的振幅（5nm~10nm），针尖在振荡时间断地与样品接触。

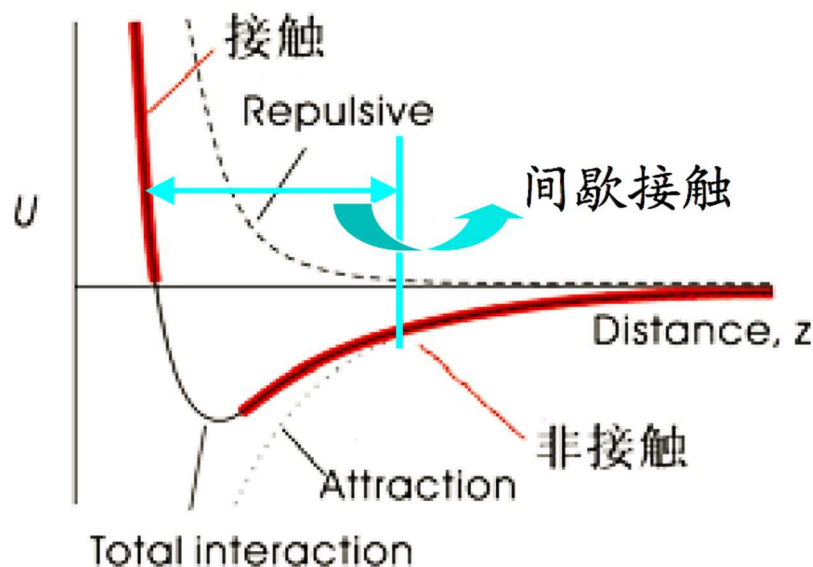
**优点：** 1. 分辨率几乎同接触模式一样高；2. 瞬间接触，对软样品成像，由剪切力引起的分辨率的降低和对样品的破坏几乎消失；3. 克服了室温大气环境下大多数样品表面上薄液层的粘滞。

#### 工作环境：

AFM 受工作环境的限制较小，可以在超高真空、气相、液相和电化学的环境下操作；

- (1) 真空环境：真空环境可以避免中杂质和水膜的干扰，但其操作较复杂。
- (2) 气相环境：气相环境中，AFM 多受样品表面膜干扰，但其操作比较容易，它是广泛采用的一种工作环境。可以在空气中研究任何固体表面，不受样品导电性的限制。
- (3) 液相环境：液相环境中，AFM 消除了针尖和样品之间的毛细现象，因此减少了针尖对样品的总作用。液相 AFM 可以在液相中研究样品的形貌，其应用广阔，可用于生物体系、腐蚀或液固界面的研究。
- (4) 电化学环境：如超高真空系统一样，电化学系统为 AFM 提供了另一种控制环境。电化学 AFM 是在原有 AFM 基础上添加了电解池、双恒电位仪和相应的应用软件。电化学 AFM 可以现场研究电极的性质。包括化学和电化学过程诱导的吸附、腐蚀以及有机和生物分子在电极表面的沉积和形态变化等。

## 20. AFM 力-位移曲线



## 21. 单分子力谱，纳米力学图谱，纳米压痕典型应用

## 22. AFM 衍生功能及应用

- 导电原子力显微镜 (c-AFM)
- 光电原子力显微镜 (pc-AFM)
- 磁力显微镜 (MFM)
- 摩擦力 (侧向力) 显微镜 (FFM 或 LFM)
- 原子力显微镜-红外联用 (AFM-IR)

### 补充：

**应用：**小尺寸样品的观察：适用于观察原子级样品，DNA 分子等，在纳米材料科学、分子生物学、仿生学等研究领域有广泛研究。



**纳米加工：**利用 AFM 可以对样品进行表面原子搬运，原子蚀刻，从而制造纳米器件。

AFM 可以在大气、真空、低温和高温、不同气氛以及溶液等各种环境下工作，且不受样品导电性质的限制，因此已获得比 STM 更为广泛的应用。

**主要用途：**

1. 导体、半导体和绝缘体表面的高分辨成像；2. 生物样品、有机膜的高分辨成像；3. 表面化学反应研究；4. 纳米加工与操纵；5. 超高密度信息存储；6. 分子间力和表面力研究；7. 摩擦学及各种力学研究；8. 在线检测和质量控制。

## 23. AFM 液相里操作的特点和难点

**液相环境与空气环境的比较：**1. 可以消除空气中因湿度而引起的毛细力，提高扫描成像精度；2. 可以降低范德华力的影响；3. 可以完全模拟样品的实际环境，如溶液中晶体的增长、细胞的发育等；4. 可以方便快速调控针尖与样品间的相互作用力。

**难点：**

1. **AFM 图像质量：**加宽效应，窄化效应，针尖尺寸和形状（圆锥形、抛物线形、圆柱形、金字塔形）对样品扫描成像的影响。

侧向分辨率：1. 针尖曲率半径；2. 像素数：所要解析的形貌不能小于该图像的像素数  $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m} / 512 \times 512$  像素  $50\mu\text{m} / 512 = 0.098\mu\text{m}$  or 98 nm

垂直分辨率：1. 压电陶瓷管；2. 像素数；3. 噪音。

2. **AFM 图像假象：**针尖污染：钝的或脏针尖、双针尖或多针尖；光学污染等容易造成 AFM 图像假象。

3. **AFM 针尖污染与清洁：**

鉴别方法：1. 共振频率；2. 力-距离曲线；3. 扫描图像；4. 显微镜。

清洁方法：1. 高频振动法：轻度污染，如空气中微尘污染；

2. 清洗法：中等污染，去离子水，酒精，有机溶剂，弱酸性或弱碱性溶液；

3. 紫外线和臭氧氧化还原法：有机物污染；

4. 更换针尖。

4. **高质量图像的获得：**高分辨率针尖；小的扫描力；慢的扫描速度；合适的像素大小；清洁的样品表面与针尖；好的隔音降噪系统；合适的环境湿度等。

## 24. AFM 样品的制备，如何制备粉状及粒子样品

**对样品的要求：**平滑的表面

**制样方法：**溶液制膜：滴膜、铸膜、旋转涂膜...；**基板**—硅片、云母、玻璃片...；润湿与非润湿；

**滴膜与铸膜：**无气泡，控制溶剂挥发速度；

**旋转涂膜：**几纳米到几百纳米，甚至微米级薄膜

## 25. 什么是相图

辅助图像

**振幅图：**在接触模式下，给微悬臂加上一个小振幅、低频率的简谐振动后（力调

制技术)，通过记录微悬臂振幅的变化而成像。

**相图：**是与振幅图相类似，在轻敲模式下，通过记录高频振动的针尖在接触样品表面后，振动相位的变化（滞后）程度而成像。

## **26. AFM 假象，如何避免假象、AFM 针尖污染与清洁**

**AFM 图像假象：**只要是在 AFM 图像上出现的不属于样品真实信息的结构特征，都可称做假象，包括振动噪音、电子噪音（改善实验室环境）、扫描参数的设置（反馈系数设置、扫描速度设置）、图像处理方法（图像平滑处理）、光的干涉假象、针头展宽效应。

**造成假象的原因：**针尖污染：钝的或脏针尖、双针尖或多针尖；光学污染等容易造成 AFM 图像假象。

**避免假象的方法：**进一步优化系统结构、定期校正扫描头、改善实验环境、提高实验操作水平。

### **AFM 针尖污染与清洁：**

鉴别方法：1. 共振频率；2. 力-距离曲线；3. 扫描图像；4. 显微镜。

清洁方法：1. 高频振动法：轻度污染，如空气中微尘污染；

2. 清洗法：中等污染，去离子水，酒精，有机溶剂，弱酸性或弱碱性溶液；

3. 紫外线和臭氧氧化还原法：有机物污染；

4. 更换针尖。