

doi: 10.12452/j.fxcxb.26060904

ABC三嵌段共聚物微相结构的双重染色透射电镜表征方法

袁俊*, 石文, 蒋亦岚, 刘诗苑, 尤劲翔

(华南理工大学 电子显微中心, 广东 广州 511442)

摘要: 嵌段共聚物微相分离形成的纳米结构(如螺旋相、双连续相)与其功能密切相关,但由于各嵌段化学性质相似,透射电子显微镜(TEM)下衬度差异极低,给结构解析带来挑战。本文针对聚苯乙烯-*b*-聚4-乙烯基吡啶-*b*-聚乳酸(PS-*b*-P4VP-*b*-PLA)、聚苯乙烯-*b*-聚环氧乙烷-*b*-聚左旋乳酸(PS-*b*-PEO-*b*-PLLA)等多种三嵌段共聚物体系,发展了一套特异性化学染色与多模态联合表征策略。利用I₂蒸气对含吡啶基团(P4VP)嵌段进行选择性染色,利用RuO₄对PS及PLLA等嵌段进行差异化染色,实现了三组分体系中“核-壳-基体”各相的清晰分辨。在此基础上,结合基于快速傅里叶变换(FFT)的图像分析方法,实现了对无序双连续相、螺旋相(H*)及柱状相等复杂微相结构的快速鉴别。通过TEM、扫描电子显微镜(SEM)及小角X射线散射(SAXS)的联合使用,建立了“微观形貌-相结构-晶体学信息”的关联。该技术策略成功应用于手性传递机制解析及介孔材料孔道拓扑结构评价,为高分子复杂体系的形貌表征提供了实用的解决方案。

关键词: 嵌段共聚物; 微相分离; 电子显微镜; 选择性染色; 多模态表征

中图分类号: O657. ; 3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(XXXX)XX-0001-07

Transmission Electron Microscopy Characterization of ABC Triblock Copolymer Microphase Structures via a Dual-staining Strategy

YUAN Jun*, SHI Wen, JIANG Yi-lan, LIU Shi-yuan, YOU Jin-xiang

(Center for Electron Microscopy, South China University of Technology, Guangzhou 511442, China)

Abstract: The nanostructures (e. g., helical phase, bicontinuous phase) formed by microphase separation of block copolymers are closely related to their functions. However, due to the similar chemical properties of different blocks, the contrast under transmission electron microscope (TEM) is extremely low, posing challenges for structural analysis. In this paper, a specific chemical staining and multimodal characterization strategy was developed for various triblock copolymer systems including polystyrene-*b*-poly (4-vinylpyridine) -*b*-polylactide (PS-*b*-P4VP-*b*-PLA) and polystyrene-*b*-poly (ethylene oxide) -*b*-poly (L-lactide) (PS-*b*-PEO-*b*-PLLA). By using I₂ vapor for selective staining of pyridine-containing blocks (P4VP) and RuO₄ for differential staining of PS and PLLA blocks, clear visualization of the core-shell-matrix three-phase structure was achieved. Furthermore, combined with fast Fourier transform (FFT)-based image analysis, rapid identification of complex microphase structures such as disordered bicontinuous phases, helical phases (H*), and cylindrical phases was realized. Through the combined use of TEM, scanning electron microscopy (SEM) and small-angle X-ray scattering (SAXS), the correlation among microstructure, phase morphology and crystallographic information was established. This technical strategy has been successfully applied to the analysis of chirality transfer mechanisms and the evaluation of pore topology in mesoporous materials, providing a practical solution for morphology characterization of complex polymer systems.

Key words: block copolymer; microphase separation; electron microscopy; selective staining; multimodal characterization

收稿日期: 2026-06-09; 修回日期: 2026-08-07

基金项目: 广州市科技计划项目 (SL2024A04J01176)

* 通讯作者: 袁俊, 博士, 实验师, 研究方向: 高分子材料电子显微学与软物质微观结构表征研究, E-mail: roundjun@scut.edu.cn

网络首发日期: XXXX-XX-XX

嵌段共聚物通过微相分离可自组装形成球状、柱状、双连续结构、螺旋相等多种有序纳米结构,在分离膜、光子晶体、药物递送等领域具有重要应用价值^[1]。近年来,冷冻电镜等新型电镜技术不断发展,为高分子材料的微观结构解析提供了新的手段^[2]。对于ABC型三嵌段共聚物,通过设计不同嵌段的化学组成和体积分数,可以获得“核-壳-基体”等多级结构,为构建功能材料提供了丰富平台^[3]。然而,对这些纳米尺度结构的精确解析高度依赖于透射电子显微镜(TEM)^[4]。高分子材料主要由轻元素组成,各嵌段间的电子散射能力差异极小,导致在TEM下自然衬度极低,难以区分不同微相区域^[5]。因此,发展高选择性、高衬度的化学染色技术是实现精准形貌解析的关键。

目前常用的染色剂包括四氧化锇(OsO_4)、四氧化钌(RuO_4)、碘蒸气(I_2)、磷钨酸(PTA)等。其中, RuO_4 的研究可追溯至1980年代,国内学者陈重酉等^[6]较早将 RuO_4 染色法应用于聚碳酸酯/聚对苯二甲酸乙二醇酯(PC/PET)共混体的TEM观察,证明 RuO_4 可成功用于含芳香环聚合物的微观形态研究。Trent等^[7]系统总结了 RuO_4 对多种聚合物的染色行为,发现其对富含芳香环的聚苯乙烯(PS)具有强亲和力,能使PS相呈现深黑色。Khandpur等^[8]利用 RuO_4 成功实现了聚烯烃嵌段共聚物微相分离结构的TEM成像。另一方面, I_2 能与含氮杂环(如聚4-乙烯基吡啶,P4VP)形成电荷转移络合物,实现对吡啶环的选择性标记^[9]。在透射电镜样品制备中,针对不同的样品体系选择合适的染色方法和电镜观察技术至关重要^[10-11]。

然而,针对更复杂的三组分体系(如聚苯乙烯-*b*-聚4-乙烯基吡啶-*b*-聚乳酸,PS-*b*-P4VP-*b*-PLA),单一染色往往只能区分两相,难以同时呈现三层结构。此外,对于螺旋相(H^*)、无序双连续相等特殊形貌,仅凭实空间图像或小角X射线散射(SAXS)均存在误判风险^[12]。SAXS是表征嵌段共聚物相结构的强大工具,其准确解析依赖特征衍射峰的峰位比值分析^[13-14]。国内学者谢瑞等^[15]曾综合运用SAXS和TEM研究了聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯(SBS)三嵌段共聚物的微相分离结构,系统总结了不同微相结构在SAXS上的特征峰位比值(如柱状相1: $\sqrt{3}$: $\sqrt{7}$: $\sqrt{9}$)。刘立志等^[16]也利用SAXS和TEM研究了聚甲基丙烯酸甲酯-聚四氢呋喃(PMMA-PTHF)嵌段共聚物的微观结构,证明了两者的联合是解析嵌段共聚物微观结构的有效手段。螺旋相的TEM表征可采用倾斜系列成像及电子断层扫描技术来确认其三维螺旋特征^[17]。双连续相结构的分析,常借助三维电子断层扫描(TEMT)技术获得孔道连通性的直接证据^[18]。快速傅里叶变换(FFT)图像分析已在嵌段共聚物的取向分析及缺陷表征中展现出独特的优势,可作为快速判断结构有序性的有效工具^[4, 12]。

本文选择PS-*b*-P4VP-*b*-PLA(SVA)、PS-*b*-PEO-*b*-PLLA(S-E-LA)和PS-*b*-PCL-*b*-PLLA(S-C-LA)三种代表性三嵌段共聚物作为研究对象。这三种体系分别涵盖了“含氮杂环/含芳香环/含聚酯”三类典型的嵌段组合,能够系统检验 I_2 染色、 RuO_4 染色及双重顺序染色方法的适用性和有效性。其中,SVA体系含P4VP中嵌段,可用于验证 I_2 对吡啶环的选择性染色;S-E-LA和S-C-LA体系含PS和聚酯嵌段,可用于验证 RuO_4 对PS与聚酯的差异化染色。

本文以课题组在手性嵌段共聚物自组装和功能介孔材料研究中的表征实践为基础,系统总结了一套针对多组分高分子体系的组合染色策略和多模态形貌表征方法。重点介绍了 I_2/RuO_4 双重染色技术、基于FFT的微相结构快速识别方法,以及“TEM+扫描电子显微镜(SEM)+SAXS”联合表征流程,以期为高分子电镜表征工作者提供技术参考。

1 实验部分

1.1 仪器与材料

本研究的电镜表征工作依托华南理工大学电子显微中心平台完成,透射电子显微镜(Talos F200X G2 S/TEM,赛默飞),加速电压200 kV;扫描电子显微镜(Verios 5 UC SEM,赛默飞);小角X射线散射实验在上海同步辐射光源(SSRF)BL16B1线站;比表面积分析仪(ASAP 2460,美国Micromeritics公司);超薄切片机(EM UC7,德国徕卡公司)。

TEM成像时,电子束剂量控制在约50–100 $\text{e}^-/\text{\AA}^2$,以避免高分子样品的辐照损伤。成像时采用低剂量模式(low-dose mode)进行合轴和聚焦,并在样品区域附近选择未辐照区域进行曝光采集。加速电压的选择需兼顾成像分辨率(200 kV可提供约0.2 nm的点分辨率)和样品耐受性——过高的电压虽

可提高分辨率,但会增加样品的辐照损伤和溅射损伤风险。

RuO_4 (4 wt%水溶液)、 I_2 (分析纯)、磷钨酸 (分析纯) 均购自阿拉丁公司。三种嵌段共聚物样品的合成方法如下:

PS-*b*-P4VP-*b*-PLA (SVA): 采用可逆加成-断裂链转移 (RAFT) 聚合法。首先以偶氮二异丁腈 (AIBN) 为引发剂、羟基化 RAFT 链转移剂 5-羟基戊基-2- (十二烷基硫代羰基硫代) -2-甲基丙酸酯 (DMP-OH), 在 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 中于 70 °C 反应 5~6 h, 通过 RAFT 聚合 4-乙基吡啶 (4VP) 制备 P4VP 均聚物; 然后以 P4VP 为大分子链转移剂, 在苯乙烯中于 70 °C 反应 12 h, RAFT 聚合得到 PS-*b*-P4VP-OH; 最后以 PS-*b*-P4VP-OH 为大分子引发剂, 在无水甲苯中于 110 °C 反应 5 h, 在辛酸亚锡 ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) 催化下通过 L-丙交酯的开环聚合 (ROP) 得到目标产物 SVA。数均分子量 $M_{n, \text{PS}} = 27\,500 \text{ g/mol}$, $M_{n, \text{P4VP}} = 5\,800 \text{ g/mol}$, $M_{n, \text{PLA}} = 19\,800 \text{ g/mol}$, 体积分数 $f_{\text{PS}} = 0.64$, $f_{\text{P4VP}} = 0.08$, $f_{\text{PLA}} = 0.28$ 。

PS-*b*-PEO-*b*-PLLA (S-E-LA): 首先以聚乙二醇 (PEO) 为原料进行单端溴化得到 Br-PEO-OH; 然后以 Br-PEO-OH 为引发剂, 在甲苯中于 90 °C 反应 6~8 h, 通过 ATRP 聚合苯乙烯得到 PS-*b*-PEO-OH; 最后以 PS-*b*-PEO-OH 为大分子引发剂, 在甲苯中于 110 °C 反应 5 h, 在 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 催化下通过 L-丙交酯的 ROP 得到 S-E-LA。数均分子量 $M_{n, \text{PS}} = 48\,000 \text{ g/mol}$, $M_{n, \text{PEO}} = 6\,000 \text{ g/mol}$, $M_{n, \text{PLLA}} = 16\,600 \text{ g/mol}$, 体积分数 $f_{\text{PS}} = 0.64$, $f_{\text{PEO}} = 0.10$, $f_{\text{PLLA}} = 0.26$ 。

PS-*b*-PCL-*b*-PLLA (S-C-LA): 以 3-羟基-2, 2-二甲基丙基-2-溴-2-甲基丙酸酯 (Br-OH) 为双官能团引发剂, 在甲苯中于 100 °C 反应 6~8 h, 通过 ATRP 聚合苯乙烯得到 PS-OH; 然后以 PS-OH 为大分子引发剂, 在甲苯中于 110 °C 反应 5 h, 在 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 催化下通过 ϵ -己内酯 (ϵ -CL) 的 ROP 得到 PS-*b*-PCL-OH; 最后以 PS-*b*-PCL-OH 为大分子引发剂, 在甲苯中于 110 °C 反应 5 h, 在 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 催化下通过 L-丙交酯的 ROP 得到 S-C-LA。数均分子量 $M_{n, \text{PS}} = 39\,800 \text{ g/mol}$, $M_{n, \text{PCL}} = 2\,300 \text{ g/mol}$, $M_{n, \text{PLLA}} = 20\,000 \text{ g/mol}$, 体积分数 $f_{\text{PS}} = 0.63$, $f_{\text{PCL}} = 0.07$, $f_{\text{PLLA}} = 0.30$ 。

1.2 样品制备

将嵌段共聚物溶于二氯甲烷或氯仿中, 配制成 1~2 wt% 的溶液, 采用溶液浇铸法在室温下缓慢挥发溶剂 (将溶液置于小瓶中, 用带小孔的铝箔封口), 待溶剂完全挥发后, 于 40 °C 真空干燥过夜。本体样品经超薄切片 (厚度约 70 nm) 后, 用铜网捞取。

1.3 染色方法

RuO_4 染色: 将载有切片的铜网置于 RuO_4 (4 wt%水溶液) 蒸气氛围中, 室温密闭染色 1~3 h。

I_2 染色: 将载有切片的铜网置于含碘单质颗粒的密闭染色瓶中, 室温避光染色 12~24 h。

双重顺序染色: 先按 I_2 染色法染色 12 h, 再按 RuO_4 染色法染色 1.5 h。

2 结果与讨论

2.1 I_2 对 P4VP 的选择性染色

图 1A 为 SVA (PS-*b*-P4VP-*b*-PLA) 经 I_2 染色后的 TEM 图像。图中 P4VP 微区呈现深黑色, 而 PS 基体和 PLA 微区均为亮灰色。由于 P4VP 体积分数仅为 8%, 其在 SVA 中形成了围绕 PLA 核的壳层结构, I_2 染色后可以清晰分辨出环状或点状的暗区 (标注为 P4VP 壳层)。这与文献中报道的 I_2 与吡啶环形成电荷转移络合物而产生电子致密沉积的机理一致^[9]。相比之下, 未经染色的 SVA 超薄切片 (图 1B) 在 TEM 下几乎无法区分任何相区, 仅能依靠边缘褶皱判断形貌 (图中标注 “各相区无法区分”)。这证实了 I_2 对吡啶环具有极高的选择性, 是表征含氮杂环高分子体系的必要染色手段。

2.2 RuO_4 对 PS 与聚酯的差异化染色

图 2 为 S-E-LA (PS-*b*-PEO-*b*-PLLA) 经 RuO_4 染色后的 TEM 图像。PS 基体呈现深黑色 (标注为 PS 基体), 而 PLLA 柱状微区呈现明亮的白色 (标注为 PLLA 柱状相)。这是因为 RuO_4 与 PS 的苯环发生强氧化反应, 在 PS 区域沉积电子致密的钌氧化物; PLLA 因缺乏可反应基团而保持低衬度。这一结果与陈重西等^[6]报道的 RuO_4 对 PC/PET 共混体的染色行为以及 Trent 等^[7]的研究结果一致。PEO 中间嵌段 (体积分数约 3%~10%) 在 RuO_4 染色下通常呈现中等灰色衬度, 但因嵌段较短, 在常规放大倍数下不易直接分辨。该染色方法同样适用于 S-C-LA (PS-*b*-PCL-*b*-PLLA) 等含聚酯嵌段的样品。

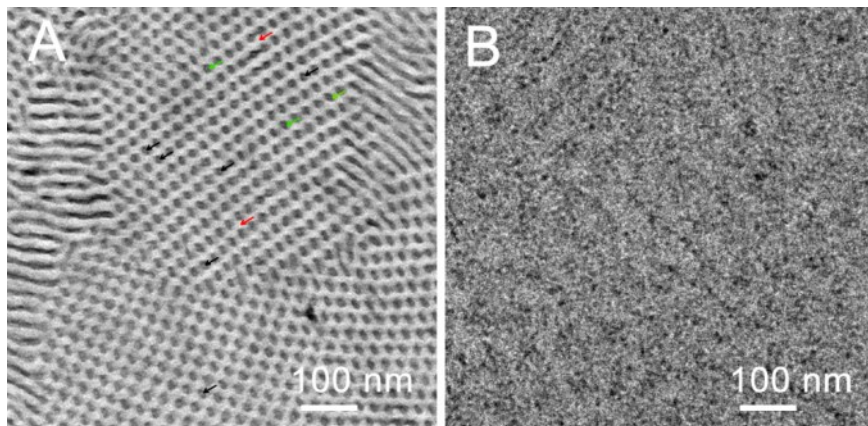


图1 I_2 染色前后SVA的TEM图像

Fig. 1 TEM images of SVA before and after I_2 staining

A. The deep black regions correspond to the P4VP shell (indicated by green arrows), while the light gray regions correspond to the PS matrix (indicated by red arrows) and PLA cores (indicated by black arrows); B. In the unstained sample, no distinct microphase-separated domains can be resolved (A. 深黑色区域为P4VP壳层(绿色箭头标注的位置), 亮灰色区域为PS基体(红色箭头标注的位置)和PLA核(黑色箭头标注的位置); B., 未染色样品各相区无法区分)

2.3 双重顺序染色实现三组分区

对于三组分体系(如SVA),单一染色剂最多只能区分两个相。本文采用“ $I_2 \rightarrow RuO_4$ ”双重顺序染色法:先 I_2 标记P4VP,再 RuO_4 标记PS,PLA保持亮色。

图3展示了SVA经双重染色后的TEM结果。通过灰度分析可以区分三个区域:最暗的P4VP(壳层)(标注“P4VP(最暗)”)、中等暗度的PS(基体)(标注“PS”(中等))、最亮的PLA(核)(标注“PLA”(最亮))。该策略拓展了文献中 OsO_4 和 RuO_4 组合双染色法^[7]的应用范围,首次实现了使用常规染色剂对ABC型三嵌段共聚物三组分的TEM可视化结构。

2.4 基于FFT的微相结构快速识别

对于复杂微相结构(如螺旋相、无序双连续相),仅凭TEM实空间图像有时难以得出确定结论。本文开发了一种基于TEM图像快速傅里叶变换(FFT)的辅助判定方法:有序周期结构在倒空间产生锐利衍射斑点,无序或准有序结构则产生弥散环。

图4展示了该方法的应用实例。六方密排柱状相(HC)的FFT图中出现六重对称的锐利衍射斑点(图4A)(经高斯滤波降噪处理后,衍射斑点信噪比显著提高);无序双连续相(如

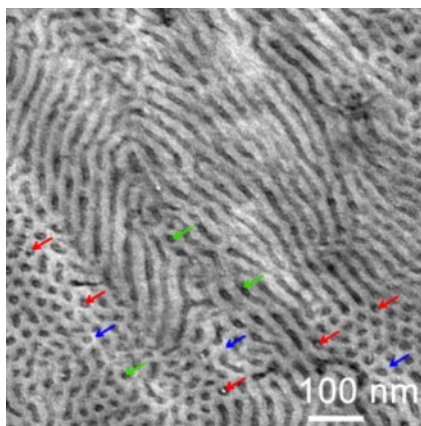


图3 双重染色后SVA的TEM图像

Fig. 3 TEM image of SVA after sequential dual staining ($I_2 + RuO_4$)

The darkest regions correspond to the P4VP shell (indicated by green arrows), the medium gray regions correspond to the PS matrix (indicated by blue arrows), and the brightest regions correspond to the PLA cores (indicated by red arrows) (P4VP(最暗)(绿色箭头标注的位置) $\rightarrow$ PS(中等)(蓝色箭头标注的位置) $\rightarrow$ PLA(最亮)(红色箭头标注的位置))

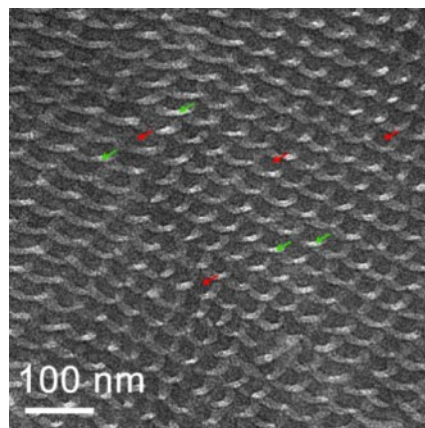


图2 RuO_4 染色后S-E-LA的TEM图像

Fig. 2 TEM image of S-E-LA after RuO_4 staining

The deep black regions correspond to the PS matrix (indicated by red arrows), the bright white cylindrical microdomains correspond to the PLLA phase (indicated by green arrows), and the medium gray regions correspond to the PEO middle block, which is difficult to distinguish due to its short block length (深黑色区域为PS基体(红色箭头标注的位置), 亮白色柱状微区为PLLA相(绿色箭头标注的位置), 中等灰色区域为PEO中间嵌段(因嵌段较短不易分辨))

SVA/N10)的FFT图呈现单弥散环(图4B)。图4A的实空间TEM图像沿HC相的 $[001]$ 带轴采集,可见六方对称排列的环状暗区,与FFT花样的六重对称锐利衍射斑点相互印证,共同证实了HC相的结构特征。该FFT方法可作为快速判定“有序/无序”的有效辅助手段,尤其适用于SAXS信号微弱或峰形宽化时的结构初筛。

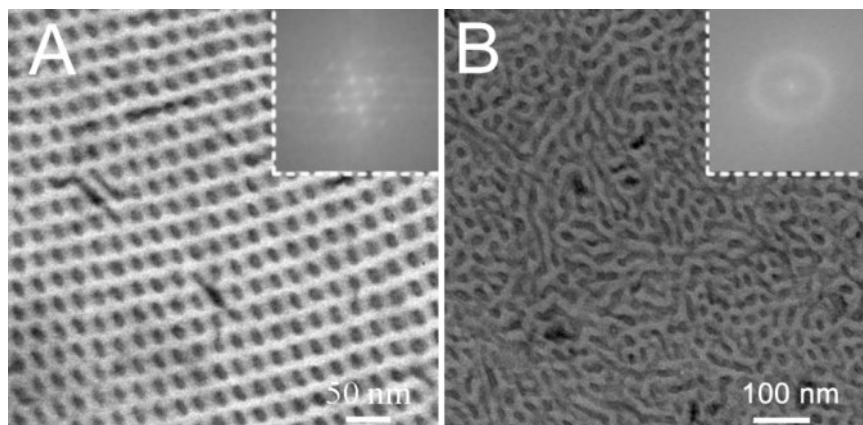


图4 不同微相结构的TEM图像及其FFT花样

Fig. 4 TEM images and corresponding FFT patterns of different microphase structures

A. The real-space TEM image of the HC phase shows a hexagonal arrangement, and the corresponding FFT pattern after noise reduction exhibits sixfold-symmetric sharp diffraction spots; B. The FFT pattern of the disordered bicontinuous phase shows a single diffuse ring (A: HC相实空间图像显示六方对称排列, FFT花样经降噪后显示六重对称锐利衍射斑点; B: 无序双连续相FFT花样显示单弥散环)

2.5 多模态联合表征实例

以手性三嵌段共聚物 S-E-LA (PS-*b*-PEO-*b*-PLLA) 为例 (图5), TEM (RuO₄染色) 观察到 PLLA 微区呈现 C 形或月牙形投影 (图5A), 这是螺旋相的典型特征; SAXS 一维散射曲线出现峰位比值为 1: $\sqrt{3}$: $\sqrt{7}$ (图5B), 严格符合六方堆积螺旋相 (H*) 特征; 此外, 对于需要观察三维表面形貌的样品, SEM 的背散射电子成像模式可有效区分不同组分的衬度差异^[19]。倾斜 TEM 进一步确认了螺旋结构: 图6为样品倾斜不同角度 (0°–30°) 后的 TEM 图像, C 形/月牙形投影发生了规律性的移动和形变, 这是螺旋结构的有力证据^[17]。三者结合证实了手性从 PLLA 嵌段跨过 PEO 中间嵌段的成功传递。文韬^[20]系统综述了嵌段共聚物本体手性自组装的研究进展, 指出螺旋相的形成依赖于手性嵌段与中间嵌段的相容性及中间嵌段长度, 这与本文的实验观察一致。

以 SVA/N5 (NPG 掺杂质量分数 5% 的 SVA 样品) 介孔材料为例 (图7), SEM 图像呈现出三维连通多孔网络 (图7A), 表明刻蚀后形成了相互连通的介孔结构; TEM 图像显示孔道呈无序互联结构 (图7B), 其 FFT 花样为弥散环 (图7B插图); N₂ 吸附脱附等温线为典型 IV 型等温线 (图7C), 采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 模型计算比表面积为 52.2 m²/g, 采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型计算平均孔径约 20 nm。多模态数据共同证实了无序双连续结构的形成, 以及 P4VP 功能化孔壁的吸附能力。Jinnai 等^[19]曾利用三维电子断层扫描技术研究了嵌段共聚物/均聚物共混物中共存的有序和无序双连续形态, 揭示了二者的三维拓扑特征, 本工作则侧重于通过常规二维 TEM 结合 FFT 分析实现快速筛选与识别。

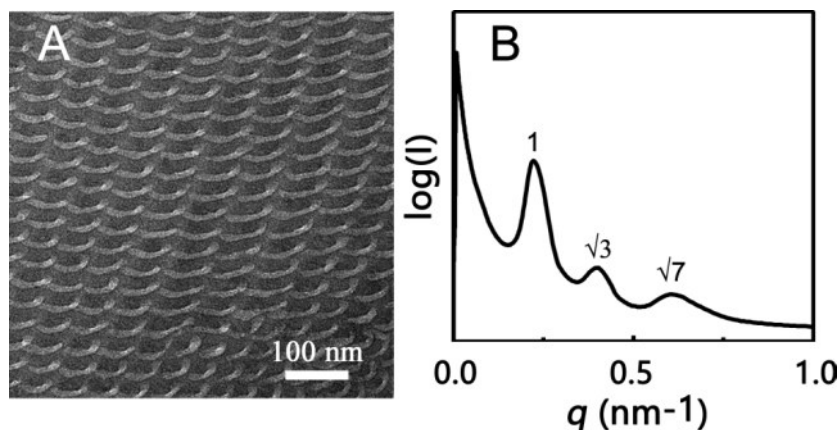


图5 S-E-LA 的TEM图像及SAXS曲线

Fig. 5 TEM image and SAXS profile of S-E-LA

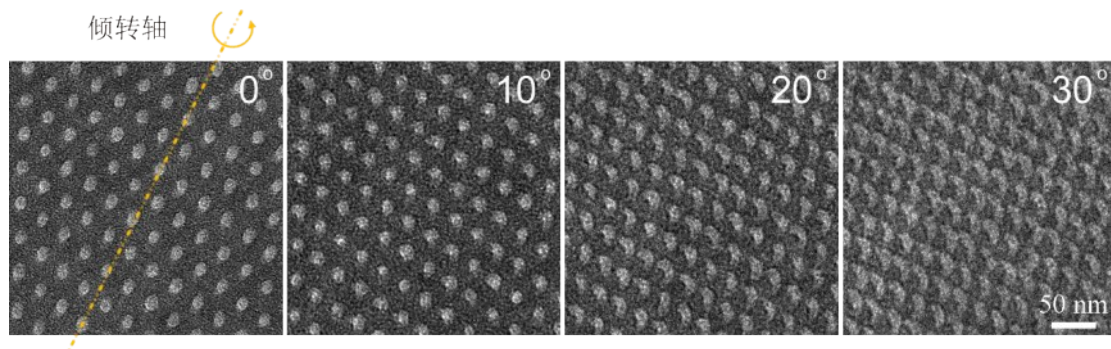
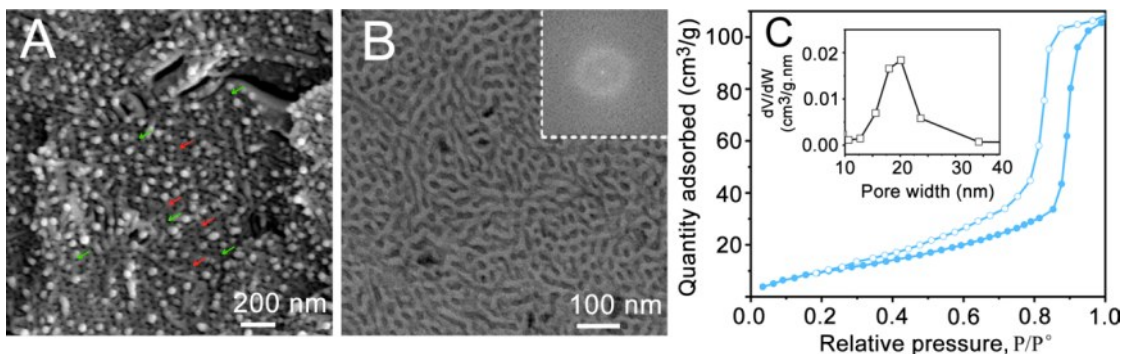


图6 螺旋相S-E-LA在0°-30°倾斜角度下的TEM图像

Fig. 6 Tilt-series TEM images (0°-30°) of the helical phase of S-E-LA

图7 eSVA/N5的SEM、TEM图像及N₂吸附脱附等温线Fig. 7 SEM, TEM images and N₂ adsorption-desorption isotherm of eSVA/N5

2.6 染色方法的适用范围与局限性

上述三种染色方法各有其适用范围和局限性，在实际应用中需根据样品体系谨慎选择。

2.6.1 I₂染色 I₂染色对P4VP、P2VP等含氮杂环嵌段具有高度选择性，但对不含氮杂环的体系（如PS-*b*-PEO-*b*-PLLA）完全无效。此外，I₂染色时间较长（12~24 h），且染色后需充分挥发物理吸附的碘，否则可能引入额外的质厚衬度干扰。

2.6.2 RuO₄染色 RuO₄染色对PS等含芳香环或不饱和键的嵌段具有优异的染色效果，但对聚酯类嵌段（PLA、PCL、PLLA）染色极弱。RuO₄的染色效果受环境湿度影响较大，需在干燥环境中进行以确保染色重现性。此外，RuO₄蒸气具有较强的氧化性和毒性，操作时需在通风橱中进行并做好个人防护。

2.6.3 双重顺序染色（I₂ → RuO₄） 双重顺序染色（I₂ → RuO₄）可实现三组分体系的区分，但染色时间更长（总时长约13.5 h），且两种染色剂的先后顺序不可颠倒——若先RuO₄后I₂，RuO₄的强氧化性可能会改变P4VP吡啶环的化学状态，影响后续I₂的电荷转移络合效果。该方法适用于含P4VP和PS的三组分体系，对于不含P4VP的体系则只需RuO₄单染即可。

3 结论

本文针对高分子多组分体系电镜衬度差、结构解析难的问题，建立了一套基于选择性化学染色与多模态联合表征的解决方案。通过I₂/RuO₄双重顺序染色实现了ABC型三嵌段共聚物三组分的TEM可视化区分，结合FFT图像分析建立了微相结构快速判据，并实践了“TEM+SEM+SAXS”多模态表征策略。该技术方法操作简便、试剂易得、普适性强，可推广至高分子共混物、嵌段共聚物及多孔聚合物材料的电镜表征中，为软物质纳米结构的精准解析提供了实用工具。

参考文献：

- [1] Bates F S, Fredrickson G H. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1990**, 41: 525-557.
- [2] Yue J L, Liu K A, Cheng Y X, Guan B. *J. Instrum. Anal.* (岳纪玲, 刘凯昂, 程永鑫, 关波. 分析测试学报), **2024**, 43 (4): 211-231.

- [3] Tang P, Qiu F, Zhang H D, Yang Y L. *Phys. Rev. E*, **2004**, 69 (3): 031803.
- [4] Chun J, Zhang K, Zhang T, Liang W X, Song Y M, Guo P R. *J. Instrum. Anal.* (淳杰, 张凯, 张婷, 梁维新, 宋玉梅, 郭鹏然. 分析测试学报), **2024**, 43 (8): 1144-1153.
- [5] Sawyer L C, Grubb D T, Meyers G F. *Polymer Microscopy*. 3rd ed. New York, USA: Springer, **2008**: 235-268.
- [6] Chen C X, Dou C A, Jiang M, Cheng S K. *Chem. J. Chin. Univ.* (陈重西, 窦传爱, 姜明, 成世逵. 高等学校化学学报), **1993**, 14 (2): 276-279.
- [7] Trent J S, Scheinbeim J I, Couchman P R. *Macromolecules*, **1983**, 16 (4): 589-598.
- [8] Khandpur A K, Macosko C W, Bates F S. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **1995**, 33 (2): 247-252.
- [9] Flynn S P, Bogan J, Lundy R, Morris M A. *Nanotechnology*, **2018**, 29 (35): 355302.
- [10] Shi Y X, Shao L, Chen J F. *J. Instrum. Anal.* (施用晞, 邵磊, 陈建峰. 分析测试学报), **2006**, 25 (3): 103-105.
- [11] Liu H F, Peng T J, Sun H J, Ma G H. *J. Instrum. Anal.* (刘海峰, 彭同江, 孙红娟, 马国华. 分析测试学报), **2009**, 28 (4): 419-423.
- [12] Jinnai H, Nishikawa Y, Spontak R J, Smith S D, Agard D A, Hashimoto T. *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, 84 (3): 518-521.
- [13] Hamley I W, Castelletto V. *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, 29 (9): 909-948.
- [14] Lecommandoux S, Borsali R, Schappacher M, Deffieux A, Narayanan T, Rochas C. *Macromolecules*, **2004**, 37 (5): 1843-1848.
- [15] Xie R, Jing J K, Liu C M, Jiang B Z. *Chin. J. Appl. Chem.* (谢瑞, 景蛟凯, 刘春梅, 姜炳政. 应用化学), **1996**, 13 (3): 81-83.
- [16] Liu L Z, Jiang B Z, Cui W, Yan D Y. *Acta Polym. Sin.* (刘立志, 姜炳政, 崔蔚, 颜德岳. 高分子学报), **1990**, (6): 641-646.
- [17] Yao L, Lu X M, Chen S S, Watkins J J. *Macromolecules*, **2014**, 47 (19): 6547-6553.
- [18] Jinnai H, Hasegawa H, Nishikawa Y, Spontak R J. *Macromol. Rapid Commun.*, **2006**, 27 (17): 1424-1429.
- [19] Feng S E, Gao W J. *Anal. Test. Technol. Instrum.* (冯善娥, 高伟建. 分析测试技术与仪器), **2015**, 21 (1): 54-57.
- [20] Wen T. *Acta Polym. Sin.* (文韬. 高分子学报), **2025**, 56 (1): 91-103.

(责任编辑: 盛文彦)