

## 受限薄膜中不对称两嵌段共聚高分子的微相形态

杨颖梓 邱枫\* 张红东 杨玉良

(复旦大学高分子科学系 教育部聚合物分子工程重点实验室 上海 200433)

**摘要** 用强分凝理论方法研究了组分不对称( $f \approx 0.25$ )的两嵌段共聚高分子在受限薄膜中的微相形态——层状相、平行柱状相和垂直柱状相。发现对中性基底,无论薄膜厚度为多少,垂直柱状相总是最稳定的相;而对亲少数相的基底,嵌段高分子的平均组成以及基底和两嵌段之间的相互作用能对薄膜体系的相行为有决定性影响。随着薄膜厚度的增加,层状相(包括奇数和偶数层数)、平行柱状相和垂直柱状相都有可能交替出现。

**关键词** 两嵌段高分子,薄膜,微相形态,柱状相,层状相,强分凝理论

## Microphases of Asymmetric Diblock Copolymers in Confined Thin Films

YANG, Ying-Zi QIU, Feng\* ZHANG, Hong-Dong YANG, Yu-Liang

(Department of Macromolecular Science, Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Ministry of Education, Fudan University, Shanghai 200433)

**Abstract** Microphase formation of an asymmetric diblock copolymer (with  $f \approx 0.25$ ) confined in a thin film was investigated by using strong segregation theory. The stability of microphases, such as surface-parallel lamella, surface-parallel and surface-perpendicular cylinders, was determined. It was found that for neutral substrates the surface-perpendicular cylinders are always stable as the film thickness is varied. However, for substrates that prefer the minor component, the stability of these microphases is crucially influenced by the composition of the diblock and the surface interactions between the diblock and the two substrates. Therefore, varying the thickness of the thin film, surface-parallel lamella, including both odd and even layers, surface-parallel and surface-perpendicular cylinders could alternatively exist.

**Keywords** diblock copolymer, thin film, microphase, lamella, cylinder, strong segregation theory

嵌段共聚高分子是由化学性质不同的嵌段通过共价化学键相连接而组成的大分子。嵌段共聚高分子这种独特的分子结构,使其各组分间只能发生微观相分离,从而生成特征尺寸为10~100 nm的微相结构。对AB两嵌段高分子,已知体系会出现四种热力学上稳定的有序微相形态:层状相、Gyroid相、柱状相和球状相<sup>[1]</sup>。当嵌段共聚高分子被限制在一层薄膜中,而薄膜的厚度和嵌段高分子微相结构的特征尺度相当时,由于空间限制以及高分子与基底和膜表面间的界面作用,会导致许多有趣的微相结构变化。例如,对称AB两嵌段高分子(即两嵌段的体积分数相等 $f=0.5$ )在本体中通常形成层状相。当层状相受限在薄膜中时,理论、实验和模拟都发现<sup>[2]</sup>,薄膜的厚度以及膜表面和基底的相互作用都会影

响层状相的取向。当基底是中性时,形成的层状相的法向总是平行于膜表面。而当基底有选择性时,随着膜厚度的增加,平行于膜表面和垂直于膜表面的层状相法向会交替出现。这些不同取向的微相形态可以作为制备新型人工微结构的模板,用来制造新一代光电器件、催化剂载体和生物传感器等<sup>[2]</sup>。

对于组成不对称的AB嵌段共聚高分子( $f \neq 0.5$ ),以柱状相为例,同样存在着柱状结构在薄膜中的取向问题,而这方面的研究工作,无论是实验<sup>[3~9]</sup>还是理论<sup>[10~12]</sup>,开展得都比较少。实际上,非对称两嵌段共聚高分子薄膜不仅会发生相结构在取向上的变化,更重要的是还会发生不同相形态之间的转变,例如从柱状相到层状相的转变。最近,Wang等<sup>[13]</sup>

\* E-mail: fengqiu@fudan.edu.cn

Received January 12, 2004; revised and accepted May 10, 2004.

国家自然科学基金(Nos. 20104002, 20234010, 20374016, 20221402),教育部全国优秀博士学位论文专项基金(No. 200225)资助项目。

的 Monte Carlo 模拟和 Huinink 等<sup>[11]</sup>的动态密度泛函理论提供了关于这类转变的初步图像.但是,这些模拟方法需要进行大量的数值计算,因此,所研究的薄膜厚度仅限于大约为嵌段高分子的线圈尺寸大小,并且体系容易滞留在一些亚稳态中,使得结果的可靠性降低.本文我们用 Semenov 等<sup>[14~16]</sup>发展的关于嵌段高分子相分离的强分凝理论(strong segregation theory, SST)来研究受限薄膜中不对称嵌段高分子的相行为.该方法的优点是可以直接写出体系的自由能,通过比较不同微相结构的自由能,可以方便地计算出体系的相图,从而获得其相行为. Turner<sup>[17]</sup>和 Walton 等<sup>[18]</sup>用强分凝理论方法研究对称两嵌段高分子的层状相在受限薄膜中的取向问题,其结论在定性上和更精确的自洽场理论计算以及实验结果完全符合. Suh 等<sup>[10]</sup>和 Pereira<sup>[12]</sup>在强分凝近似下考察了柱状相在薄膜中可能出现的垂直和平行取向,但没有考虑到由于薄膜和基底之间的相互作用可能导致的从柱状相到层状相的转变.本文中我们将用强分凝理论方法(结合薄膜和基底之间的相互作用)来考察不对称嵌段高分子柱状相在薄膜中的取向和柱状相-层状相转变问题.

## 1 层状相和柱状相的强分凝理论

考虑被限制在两个光滑基底之间的由  $n$  条 AB 两嵌段共聚高分子构成的薄膜,膜的表面为  $x$ - $y$  平面,面积为  $L_x \times L_y$ ,膜的厚度为  $L$  且沿  $z$  方向,如图 1 所示.设膜的两个表面的性质是等同且均匀的,并且基底对 A 链段有更强的亲和力.定义基底与 A 单体之间的单位面积界面能为  $-\sigma'$  ( $\sigma' \geq 0$ ,其能量以  $k_B T$  为单位),而与 B 单体之间的单位面积界面能为  $\sigma'$ .

在强分凝极限下,两嵌段共聚高分子相分离后,只在富 A 区和富 B 区之间的界面附近很薄的区域内存在 A, B 链段间的混合,所以两嵌段高分子的自由能  $F$  可以写为三部分之和<sup>[14]</sup>:

$$F = F_{st}^A + F_{st}^B + F_{int} \quad (1)$$

这里  $F_{st}^A$  和  $F_{st}^B$  分别表示 A 嵌段和 B 嵌段的熵弹性自由能,  $F_{int}$  表示富 A 区域与富 B 区域之间的界面能,界面厚度  $\zeta < R_g = aN^{1/2}$ ,这里  $a$  是链段的 Kuhn 长度(假设 A 链段与 B 链段的 Kuhn 长度是相同的)而  $N$  是高分子的聚合度.于是界面能可以写为<sup>[16]</sup>:

$$\frac{F_{int}}{k_B T} = \rho_0 A a \left( \frac{\chi}{6} \right)^{1/2} = \sigma A \quad (2)$$

其中  $\rho_0$  是体系的平均链段浓度,  $A$  是界面的面积,  $\sigma$  是 AB 间单位面积界面能(以  $k_B T$  为能量的单位),  $\chi$  为反映 AB 链节相互作用能的 Flory-Huggins 参数.嵌段高分子单链的熵弹性自由能可以写成以下这种简单的形式<sup>[15]</sup>:

$$\frac{F_{st}^A}{nk_B T} = \frac{3\pi^2}{8f^2 Na^2 V} \int_{V_A} \chi(r) \chi(r) dr \quad (3)$$

$$\frac{F_{st}^B}{nk_B T} = \frac{3\pi^2}{8(1-f)^2 Na^2 V} \int_{V_B} \chi(r) \chi(r) dr \quad (4)$$

这里  $\chi(r)$  为富 A 区或富 B 区中任一点  $r$  到 AB 界面的最短

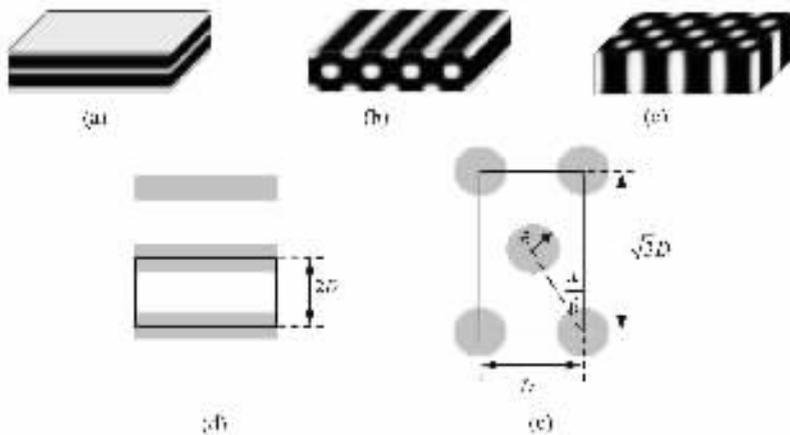


图 1 受限在两个平行基板之间的嵌段高分子微相形态的示意图

(a) 平行层状相 (b) 平行柱状相 (c) 垂直柱状相 (d) 平行层状相的元胞,其中  $2D$  是层状相的周期 (e) 平行或垂直柱状相的元胞,其中  $D$  是最近邻的两个圆柱的轴之间的距离,  $R$  是圆柱的半径

Figure 1 Schematic illustrations of microphases for diblock copolymers confined between two parallel substrates

(a) Surface-parallel lamella; (b) surface-parallel cylinders; (c) surface-perpendicular cylinders; (d) unit cell for surface-parallel lamella, where  $2D$  is the period of the lamella; (e) unit cell for surface-parallel or surface-perpendicular cylinders, where  $D$  is the distance between the centers of two nearest cylinders, and  $R$  is the radius of the cylinders

距离,  $n$  为体系中的高分子链数目,  $f$  是 A 嵌段的体积分数,  $V$  为体系的总体积,  $V_A$  与  $V_B$  分别表示体系中 A 嵌段与 B 嵌段的总体积,  $V = V_A + V_B$ . 在本文以后的部分中, 将取  $k_B T = 1$  的单位, Kuhn 长度  $a = 1$  以及平均链段浓度  $\rho_0 = 1$ . 为了方便计算, 本文使用一个单位为长度量纲的参数  $D$  来表征微相结构的周期大小. 在层状相时  $D$  为半周期的长度, 而在柱状相时  $D$  为最近邻圆柱轴之间的距离.

### 1.1 平行层状相

考虑如图 1(a) 所示的平行层状相结构, 其中  $L_x, L_y \gg L$ ,  $m$  表示在厚度为  $L$  的薄膜中平行于膜表面的 AB 界面数量, 如果层状相的半周期是  $D$ , 就有  $L = mD$ ,  $m = 1, 2, 3 \dots$  [见图 1(d)]. 当  $m$  是奇数时我们假设 A 嵌段和 B 嵌段分别富集在两个不同的薄膜表面上, 而当  $m$  是偶数时, 我们假设总是 A 嵌段富集在薄膜的两个表面(因为基底与 A 链段之间的亲和力较高).

在强分凝条件下, 在平行层状相中每条链的相互作用自由能十分容易得到:

$$\text{当 } m \text{ 为奇数时, } \frac{F_{\text{int}}^{\text{LAM}}}{nk_B T} = \frac{1}{n} mL_x L_y \sigma \quad (5)$$

$$\text{当 } m \text{ 为偶数时, } \frac{F_{\text{int}}^{\text{LAM}}}{nk_B T} = \frac{1}{n} mL_x L_y \sigma - \frac{2}{n} L_x L_y \sigma' \quad (6)$$

式(6)的右边第一项是 AB 相界面的界面能, 第二项是膜表面和基底的相互作用能. 利用  $\frac{\rho_0}{n} = \frac{N}{V} = \frac{N}{L_x \times L_y \times L}$ , 可将式(5)和式(6)简化为只与薄膜的厚度  $L$  有关而与  $L_x, L_y$  无关的表达式:

$$\text{当 } m \text{ 为奇数时, } \frac{F_{\text{int}}^{\text{LAM}}}{nk_B T} = \frac{N}{\rho_0 L} m \sigma \quad (7)$$

$$\text{当 } m \text{ 为偶数时, } \frac{F_{\text{int}}^{\text{LAM}}}{nk_B T} = \frac{N}{\rho_0 L} (m \sigma - 2 \sigma') \quad (8)$$

其中  $\sigma$  可以通过式(2)求得.

用式(3),(4)求出层状相的单链熵自由能, 可发现它与平均组成  $f$  无关, 只与半周期长度  $D$  有关:

$$\frac{F_{\text{st}}^{\text{LAM}}}{nk_B T} = \frac{\pi^2}{8Na^2} \times D^2 = \frac{\pi^2}{8Na^2} \times \left(\frac{L}{m}\right)^2 \quad (9)$$

式(7),(8)分别与式(9)相加后, 就能得到层状相的单链自由能关于  $L$  和  $m$  表达式, 在不同的  $L$  值时都对所有  $m$  求最小值, 可以得到层状相随着薄膜的厚度变化的自由能曲线.

### 1.2 柱状相

首先考虑平行柱状相, 假设圆柱相由 A 嵌段构成 ( $f < 0.5$ ) 柱的轴取向平行于膜的表面, 沿  $x$  轴方向[见图 1

(b)], 半径为  $R$ . 在这里, 我们假设圆柱总是排成六角状晶格 [见图 1(e)], 如果令两个近邻圆柱的轴之间的距离为  $D$ , 则薄膜的厚度可表示为  $L = m(\sqrt{3}/2)D$ ,  $m = 1, 2, 3 \dots$ , 于是平行柱状相的相互作用能可写为:

$$\begin{aligned} \frac{F_{\text{int}}^{\text{CYL}}}{nk_B T} &= \frac{1}{n} \left[ 2\pi m \sigma \cdot RL_x \cdot \frac{L_y}{D} + 2\sigma'(D - 4R)L_x \cdot \frac{L_y}{D} \right] \\ &= \frac{\sqrt{3}N}{\rho_0 L} \left[ \pi m \sigma \sqrt{\frac{2f}{3\pi}} + \left( \frac{2}{\sqrt{3}} - 4\sqrt{\frac{2f}{3\pi}} \right) \sigma' \right] \quad (10) \end{aligned}$$

同样, 上式括号中的第一项为 A/B 的界面能, 第二项为薄膜和基底的相互作用能. 在六角晶格单元中计算柱状相的单链熵弹性自由能得:

$$\begin{aligned} \frac{F_{\text{st}}^{\text{CYL}}}{nk_B T} &= \frac{\pi}{16fNa^2} R^2 + \frac{9\pi}{\chi(1-f)^2 Na^2} f R^2 \cdot \int_0^{\frac{\pi}{6}} d\theta \cdot \\ &\left[ \frac{1}{4} \frac{C^4}{\cos^4 \theta} - \frac{2}{3} \frac{C^3}{\cos^3 \theta} + \frac{1}{2} \frac{C^2}{\cos^2 \theta} - \frac{1}{12} \right] \quad (11) \end{aligned}$$

其中,  $C = [\pi(2\sqrt{3}f)]^{1/2}$ ,  $R = [2f(\sqrt{3}\pi)]^{1/2} L/m$ , 上式中的第一项和第二项分别为 A 嵌段和 B 嵌段的熵弹性自由能. 式(10)与式(11)之和为平行柱状相的单链自由能表达式. 与层状相类似, 在不同的  $L$  时对所有  $m$  求最小值, 就可得到自由能随膜厚的变化曲线.

对称两嵌段共聚高分子会在改变膜厚时发生取向变化, 形成垂直或平行于膜表面的层状相<sup>[2]</sup>, 同样, 柱状相也可能发生取向变化, 形成垂直于膜表面的柱状相 [图 1(c)]. 垂直柱状相的熵与式(11)基本相同, 所不同的是平行柱状相的圆柱半径  $R$  会随  $L$  和  $m$  变化, 而垂直柱状相的半径  $R$  是一个定值, 等于本体柱状相的半径  $R_0$ , 这是因为膜的面积  $L_x \times L_y$  远大于柱的截面面积, 因而在  $x, y$  方向体系没有受到限制作用. 同样, 可以用强分凝理论计算本体柱状相的自由能:

$$\frac{F_{\text{int}}^{\text{CYL}}}{nk_B T} = \frac{C_1}{R} + C_2 R^2 \quad (12)$$

$$\text{其中, } C_1 = \frac{2Nf\sigma}{\rho_0},$$

$$\begin{aligned} C_2 &= \frac{\pi^2}{16fNa^2} + \frac{9\pi}{\chi(1-f)^2 Na^2} f \cdot \int_0^{\frac{\pi}{6}} d\theta \cdot \\ &\left[ \frac{1}{4} \frac{C^4}{\cos^4 \theta} - \frac{2}{3} \frac{C^3}{\cos^3 \theta} + \frac{1}{2} \frac{C^2}{\cos^2 \theta} - \frac{1}{12} \right] \end{aligned}$$

由  $\partial F^{\text{CYL}}/\partial R = 0$  求得在本体柱状相自由能最小时  $R_0 = (C_1/2C_2)^{1/3}$ .

垂直柱状相的界面相互作用能为:

$$\frac{F_{\text{int}}^{\text{CYL}\perp}}{nk_B T} = \frac{2Nf\sigma}{\rho_0 R_0} + \frac{2N}{\rho_0 L} (1 - 2f)\sigma' \quad (13)$$

将  $R = R_0$  代入式 (11) 可获得垂直柱状相熵弹性自由能, 再和 (13) 式相加即可得垂直柱状相的自由能.

## 2 结果和讨论

图 2 给出了  $f = 0.29$ ,  $N = 100$ ,  $\chi N = 30$  时层状相、平行和垂直柱状相的自由能随薄膜厚度变化情况, 其中图 2a 对应于中性基底, 即  $\sigma' = 0$ , 而图 2b 对应于对 A 嵌段 (少数相) 有选择性的基底,  $\sigma' = 0.02$ . 可以看到, 随膜厚的增加, 层状相的自由能发生周期性变化, 并且每个周期中自由能的最大值和最小值逐渐接近, 最后收敛到其在本体中的值. 平行柱状相的自由能随薄膜厚度的变化和层状相类似. 而垂直柱状相的表现则完全不同, 对于中性基底, 其自由能和膜厚无关; 而对选择性基底其自由能随薄膜厚度的增加单调下降, 最后趋向于在本体中的值. 由图 2a 可知, 不论膜厚为多少, 垂直柱状相的自由能总是最低的, 因此对中性基底, 垂直柱状相将总是最稳定的相. 这和对称嵌段高分子 ( $f = 0.5$ ) 薄膜中的层状相类似, 在中性基底时垂直层状相总是最稳定的.

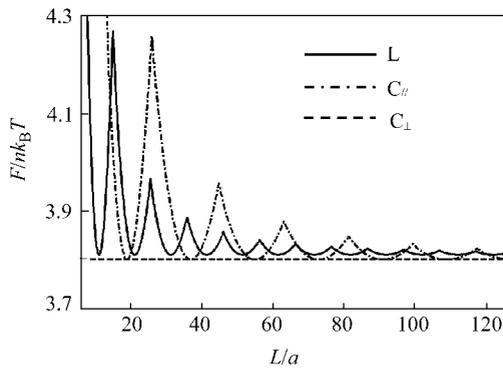


图 2a 受限在中性基板间的嵌段高分子自由能随膜厚的变化

( $f = 0.29$ ,  $N = 100$ ,  $\chi N = 30$ ) 实线代表平行层状相, 点划线代表平行柱状相, 短划线代表垂直柱状相

**Figure 2a** Free energy for diblock copolymer films confined between two neutral substrates as predicted by the strong segregation theory as a function of the film thickness at  $f = 0.29$ ,  $N = 100$ ,  $\chi N = 30$ , where the solid line corresponds to surface-parallel lamella, the dash-dotted line corresponds to surface-parallel cylinders, and the dashed line corresponds to surface-perpendicular cylinders

对于选择性基底, 可以定义其选择性系数为 AB 单位相界面的界面能和 A, B 嵌段和基底之间的相互作用能的比值, 即  $\alpha = 2|\sigma'|/\sigma$ . 在  $\alpha < 0.5$  时即可认为基底的选择性较弱<sup>[13]</sup>. 由式 (2) 可知对图 2b 中  $N = 100$ ,  $\chi N = 30$  的体系 AB 两相的单位面积界面能约为  $\sigma = 0.22$ , 而 A, B 嵌段和基底之间的相互作用能为  $\sigma' = \mp 0.01$ , 所以  $\alpha \approx 0.1$ . 因此, 即使在弱选择性基底的情况下, 三种相形态的自由能曲线已经相互交叉, 这也就意味着, 随着薄膜厚度的增加, 不同的相形态会

交替出现. 实验上也多次观察到了非对称嵌段高分子膜的相形态随膜厚变化<sup>[5-7,9]</sup>, 尤其是在膜的淬火过程中形成的有厚度差的“岛屿”附近<sup>[5,9]</sup>.

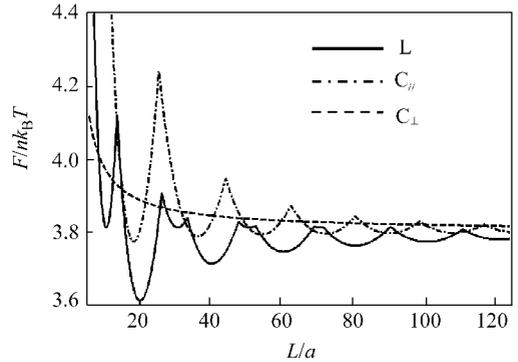


图 2b 受限在选择性基板间的嵌段高分子自由能随膜厚的变化

( $f = 0.29$ ,  $N = 100$ ,  $\chi N = 30$ ,  $\sigma' = 0.02$ ) 实线代表平行层状相, 点划线代表平行柱状相, 短划线代表垂直柱状相

**Figure 2b** Free energy for diblock copolymer films confined between two selective substrates as predicted by the strong segregation theory as a function of the film thickness at  $f = 0.29$ ,  $N = 100$ ,  $\chi N = 30$ ,  $\sigma' = 0.02$ , where the solid line corresponds to surface-parallel lamella, the dash-dotted line corresponds to surface-parallel cylinders, and the dashed line corresponds to surface-perpendicular cylinders

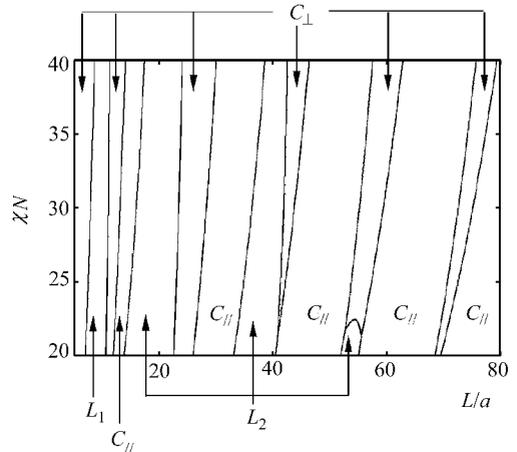


图 3a 不对称两嵌段高分子薄膜的相图

$f = 0.25$ ,  $N = 100$ ,  $\sigma' = 0.02$ .  $L_1$  代表  $m$  为奇数的平行层状相,  $L_2$  代表  $m$  为偶数的平行层状相,  $C_{||}$  代表平行柱状相,  $C_{\perp}$  代表垂直柱状相

**Figure 3a** Phase diagram for an asymmetric diblock film with  $f = 0.25$ ,  $N = 100$ ,  $\sigma' = 0.02$ , calculated using strong segregation theory. The diagram is plotted in terms of the incompatibility  $\chi N$  vs. the dimensionless film thickness  $L/a$ .  $L_1$  and  $L_2$  represent the surface-parallel lamella with odd and even layers, respectively.  $C_{||}$  and  $C_{\perp}$  represent the surface-parallel and surface-perpendicular cylinders, respectively

如果我们系统地改变  $\chi N$  值和膜厚  $L$ , 然后比较平行层状相、平行和垂直柱状相的自由能就可以得到薄膜体系相图. 图 3a 给出了  $f = 0.29, N = 100, \sigma' = 0.02$  时薄膜体系的相图, 其中横坐标为无量纲膜厚  $L/a$ , 纵坐标为  $\chi N$ . 由相图可以看到, 当  $L/R_g \leq 5$  时, 体系的相行为比较复杂, 奇数和偶数层数的平行层状相 ( $L_1$  和  $L_2$ ) 以及平行和垂直柱状相 ( $C_{//}$  和  $C_{\perp}$ ) 都会出现. 而当  $L/R_g > 5$  时, 随着薄膜厚度的增加, 垂直和平行柱状相交替出现. 如果减小嵌段高分子的不对称性, 即增加  $f$ , 如图 3b 所示图中  $f = 0.29$ , 略大于图 3a 中的  $f$  值,  $N$  和  $\sigma'$  同图 3a), 则体系在  $L/R_g > 5$  以后, 以偶数层数的平行层状相和平行柱状相交替出现为主. 可见, 不对称两嵌段高分子薄膜的相图对两组分的相对比例十分敏感.

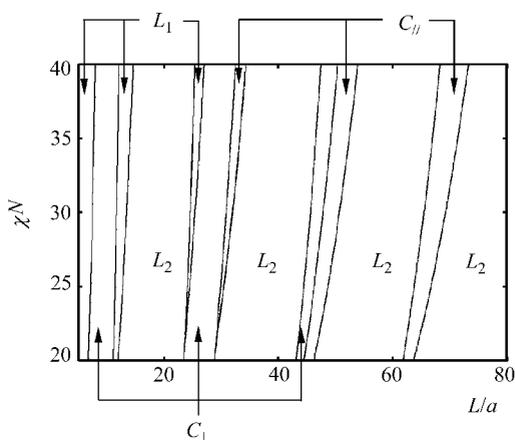


图 3b 不对称两嵌段高分子薄膜的相图

$f = 0.29, N = 100, \sigma' = 0.02$ .  $L_1$  代表  $m$  为奇数的平行层状相,  $L_2$  代表  $m$  为偶数的平行层状相,  $C_{//}$  代表平行柱状相,  $C_{\perp}$  代表垂直柱状相

**Figure 3b** Phase diagram for an asymmetric diblock film with  $f = 0.29, N = 100, \sigma' = 0.02$ , calculated using strong segregation theory. The diagram is plotted in terms of the incompatibility  $\chi N$  vs. the dimensionless film thickness  $L/a$ .  $L_1$  and  $L_2$  represent the surface-parallel lamella with odd and even layers, respectively.  $C_{//}$  and  $C_{\perp}$  represent the surface-parallel and surface-perpendicular cylinders, respectively

从 Lammertink 等<sup>[6]</sup>的实验中也可以看到, 当  $f$  较小时, 易出现垂直柱状相. 对  $f = 0.25$  和  $f = 0.29$  时相图的差异可以定性地解释: 从 Matsen 和 Schick 用自洽场理论计算出的本体相图知道<sup>[19]</sup>, 在  $\chi N = 20 \sim 40$  的区域, 这两个  $f$  所对应的体系都是在柱状相区域.  $f = 0.25$  的体系处在相图中柱状相区域的中间部分, 而  $f = 0.29$  的体系却较靠近相图中的层状相区域. 如果膜表面带有均匀的对 A 组分吸附性, 即基底选择性地吸附少数相, 则对于无论哪一种柱状相, 薄膜和基底的界面能都上升, 而对层状相却是使界面能降低. 因此, 当基底和薄膜的界面能下降能够抵消由于薄膜取层状相而带来的自由能升高时, 体系就会选择平行层状相. 嵌段高分子体

系的组分  $f$  越接近其本体相图中层状相区域时, 这两种相形态之间的自由能差异就越小, 所以当  $L/R_g > 5$  时, 在图 3a 中主要是两种不同取向的柱状相之间的竞争, 而图 3b 中却出现了层状相和柱状相的竞争.

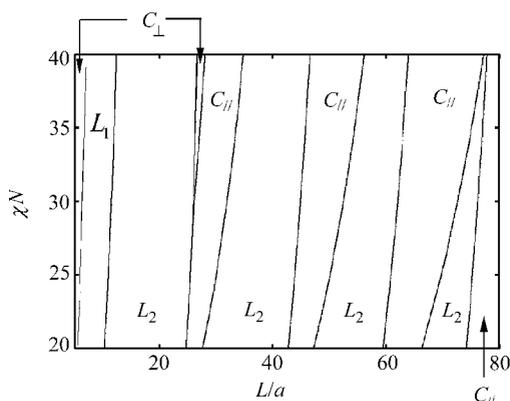


图 3c 不对称两嵌段高分子薄膜的相图

$f = 0.25, N = 100, \sigma' = 0.04$ .  $L_1$  代表  $m$  为奇数的平行层状相,  $L_2$  代表  $m$  为偶数的平行层状相,  $C_{//}$  代表平行柱状相,  $C_{\perp}$  代表垂直柱状相

**Figure 3c** Phase diagram for an asymmetric diblock film with  $f = 0.25, N = 100, \sigma' = 0.04$ , calculated using strong segregation theory. The diagram is plotted in terms of the incompatibility  $\chi N$  vs. the dimensionless film thickness  $L/a$ .  $L_1$  and  $L_2$  represent the surface-parallel lamella with odd and even layers, respectively.  $C_{//}$  and  $C_{\perp}$  represent the surface-parallel and surface-perpendicular cylinders, respectively

类似的理由也可以解释基底的选择性增强时, 即  $\sigma'$  增加时受限薄膜体系的相行为, 如图 3c 所示, 其中  $\sigma' = 0.04, N$  和  $f$  同图 3a. 可以看到, 当  $L/R_g \leq 5$  时, 体系的相行为仍然比较复杂, 出现奇数和偶数层数的平行层状相 ( $L_1$  和  $L_2$ ) 以及平行和垂直柱状相 ( $C_{//}$  和  $C_{\perp}$ ), 而当  $L/R_g > 5$  时, 和图 3b 中的情形一样, 也出现了偶数的平行层状相和平行柱状相之间的竞争.

综上所述, 我们运用嵌段共聚高分子相分离的强分凝理论方法研究了本体中为柱状相的组分不对称 AB 两嵌段共聚高分子在受限薄膜中的微相形态. 着重考察了平行和垂直柱状相以及平行层状相 (包括奇数和偶数层数) 的稳定性, 并计算了薄膜体系的相图. 我们发现体系的平均组成及基底性质对其相图有很大的影响. 当基底为中性时, 无论薄膜厚度怎样变化, 垂直柱状相总是最稳定的相. 而对于选择性基底, 我们考察了最为有趣的基底亲少数相而排斥多数相的情形. 当基底和少数相的亲性和性较弱时, 随着薄膜厚度的增加, 主要是垂直和平行的柱状相交替出现, 无论是增加嵌段高分子的平均组成还是增加基底和少数相的亲性和性, 都会导致薄膜中随着膜厚增加平行层状相和平行柱状相的交替出现.

## References

- 1 Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. *Phys. Today* **1999**, 52, 32.
- 2 Fasolka, M. J.; Mayes, A. M. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2001**, 31, 323 and the references therein.
- 3 Karim, A.; Singh, N.; Sikka, M.; Bates, F. S.; Dozier, W. D.; Felcher, G. P. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 1620.
- 4 Liu, Y.; Zhao, W.; Zheng, X.; King, A.; Singh, A.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J. *Macromolecules* **1994**, 27, 4000.
- 5 Harrison, C.; Park, M.; Chaikin, P.; Register, R. A.; Adamson, D. H.; Yao, N. *Macromolecules* **1998**, 31, 2185.
- 6 Lammertink, R. G. H.; Hempenius, M. A.; Vancso, G. J. *Langmuir* **2000**, 16, 6245.
- 7 Fasolka, M. J.; Banerjee, P.; Mayes, A. M. *Macromolecules* **2000**, 33, 5702.
- 8 Thurm-Albrecht, T.; Steiner, R.; DeRouchey, J.; Stafford, C. M.; Huang, E.; Bal, M.; Tuominen, M.; Hawker, C. J.; Russell, T. P. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 787.
- 9 Lammertink, R. G. H.; Hempenius, M. A.; Vancso, G. J. *Macromolecules* **2001**, 34, 942.
- 10 Suh, K. Y.; Kim, Y. S.; Lee, H. H. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 1253.
- 11 Huinink, H. P.; Brokken-Zijp, J. C. M.; van Dijk, M. A. *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 2452.
- 12 Pereira, G. G. *Phys. Rev. E* **2001**, 63, 061809.
- 13 Wang, Q.; Nealley, P. F.; de Pablo, J. J. *Macromolecules* **2001**, 34, 3458.
- 14 Semenov, A. N. *Sov. Phys. -JEPT* **1985**, 61, 733.
- 15 Milner, S. T.; Witten, T. A.; Cates, M. E. *Europhys. Lett.* **1988**, 5, 413.
- 16 Matsen, M. W. *J. Phys. : Condens. Matter* **2002**, 14, R21.
- 17 Turner, M. S. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 69, 1788.
- 18 Walton, D. G.; Kellogg, G. J.; Mayes, A. M. *Macromolecules* **1994**, 27, 6225.
- 19 Matsen, M. W.; Schick, M. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 72, 2660.

(A0401128 SHEN, H.; LING, J.)