

• 研究简报 •

嵌段共聚物薄膜中条纹形态的螺旋结构

陈学琴 徐峰 邱枫* 杨玉良*

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

摘要 利用溶液滴膜的方法在云母表面制备聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯(SIS)三嵌段共聚物薄膜,用原子力显微镜(AFM)观察其表面形态,发现共聚物经微相分离,在薄膜中形成平行于表面的条纹形态,相周期约(38±5) nm,并且观察到条纹环绕形成的螺旋图案,图案尺寸超过1 μm。在螺旋中心某一组分形成闭合端,而其它区域条纹相沿螺旋切线方向平行排列。嵌段共聚物溶液成膜过程中,螺旋图案的产生是由于微相分离过程耦合流体力学相互作用产生的不稳定性所导致。

关键词 嵌段共聚物;螺旋;原子力显微镜

Spiral Structures in a Stripe-forming Block Copolymer Thin Film

CHEN, Xue-Qin XU, Feng QIU, Feng* YANG, Yu-Liang*

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

Abstract Polystyrene-polyisoprene-polystyrene (SIS) triblock copolymer thin film was prepared by solution casting on the freshly cleaved mica surface. The film was then directly scanned using atomic force microscopy (AFM). It was observed that the copolymer microphase separated into stripe structure mostly parallel to the film surface with a period of 38±5 nm. A spiral structure with a diameter of more than 1 μm was circulated by the stripes. A closed end was formed with one of the components in the center of the spiral, and away from the spiral center the stripes bent along the tangent of the spiral. The occurrence of the spiral is due to the instability caused by the block copolymer microphase separation coupled with the hydrodynamic effect during the course of the film formation.

Keywords block copolymer; spiral; atomic force microscopy

具有长程有序的嵌段聚合物薄膜可以被用来作为纳米器件的模版,因此近年来有关共聚物薄膜中的微相分离研究得到了许多关注^[1-5]。嵌段共聚物薄膜中的微相分离,除了受到嵌段的体积分数和嵌段之间相互作用能的影响外,还受到界面的影响。尤其是通过溶液制得的薄膜,在未经任何溶剂或热处理之前,其微相分离形态并非热力学平衡态,而是可能处于由相分离动力学所控制的中间状态。实验上发现,对特定的溶液体系和

薄膜基底,控制溶剂挥发速率^[6],或用溶剂饱和蒸汽处理^[7],可以使形态趋于平衡态。在理论方面,Shiwa^[8]将流体力学效应引入,并结合TDGL (Time-Dependent Ginzburg-Landau)方程模拟了嵌段共聚物薄膜中微相分离动力学,在微相分离的演变过程中发现了螺旋结构,但在实验上一直缺少证据。本文首次报道嵌段共聚物薄膜经微相分离所产生的螺旋结构,并结合前人的理论研究,对这种结构生成机理作了初步探讨。

* E-mail: fengqiu@fudan.edu.cn; ylyang@fudan.edu.cn

Received July 15, 2005; revised November 1, 2005; accepted December 5, 2005.

国家自然科学基金(Nos. 20374016, 20234010, 20221402, 20490220)和国家基础研究专项经费(No. 2005CB623800)资助项目。

1 实验部分

1.1 聚合物合成及表征

实验所用嵌段共聚物 SIS 由阴离子分步聚合法依次聚合苯乙烯(S), 异戊二烯(I), 苯乙烯. GPC 测得数均分子量(M_n)是 20000, 单分散系数(D)是 1.07. 用布鲁克(Bruker)公司生产的 DMX500 谱仪进行 ^1H NMR 测试, 共聚物中聚苯乙烯的体积分数为 0.34.

1.2 聚合物溶液的配制及膜的制备

SIS 经分离提纯后, 用减压蒸馏过的甲苯溶解, 配置溶液中 SIS 质量分数为 2%, 用注射器吸取溶液, 滴在新剥离的云母表面上, 待溶剂自然挥发后即可观察.

1.3 原子力显微镜观察 SIS 薄膜

将步骤 1.2 制备的薄膜在美国 DI 公司的 MultiMode Nanoscope IV 原子力显微镜(AFM)上以敲击模式扫描, 所用探针的材料是单晶硅, 频率为 300 kHz 左右, 针尖曲率标准小于 15 nm (一般近似为 10 nm), 悬臂弹性系数为 40 N/m. 扫描振幅设定值与自由振幅的比值 r_{sp} 为 0.6.

2 结果和讨论

将制备的 SIS 薄膜(未经任何热处理)进行 AFM 扫描, 所得结果如图 1 所示. 其中, 图 1a 为薄膜表面拓扑形貌, 图中色彩亮暗对应垂直于样品表面的高低, 图中显示表面起伏的范围是 5 nm; 图 1b 为相位图, 图中颜色差异对应于敲击式扫描中相位的偏移, 偏移范围约 $0^\circ \sim 8^\circ$. 在振幅恒定的情况下, 相位的偏移是针尖与样品之间吸引力和排斥力竞争的结果^[9,10], 可定性理解为, 薄膜中塑料相(聚苯乙烯)和橡胶相(聚异戊二烯)之间的粘弹性差异导致. 由于 AFM 在相位图成像过程中机理较复杂, 不能从图中图案颜色的差异直接判断与两组分的对应关系.

本实验中所用的 SIS 样品, 经核磁测试证明, S 在共聚物中所占的体积分数为 0.34. 从 Matsen^[4]用自洽场计算得到的 ABA 本体相图上, 我们看到这样的比例正处在柱状相和层状相交界的区域, 本体相形态很难判定, 而在我们的薄膜体系中, 由于存在严重的界面受限效应, 因此更不能判定图中观察到的条纹属于哪种形态. 图 1b 所示的形态在许多文献中被称为条纹(stripe), 条纹的主轴大多平行于薄膜表面, 周期约 (38 ± 5) nm. 关于 ABA 三嵌段聚合物的薄膜表面形态研究已有报道, 如聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯(SBS)的薄膜, 研究结果称, 微相分离呈柱状相, 其主轴平行于表面^[5]. 我们的实验中, 条纹的主轴平行于表面主要是由于嵌段高分

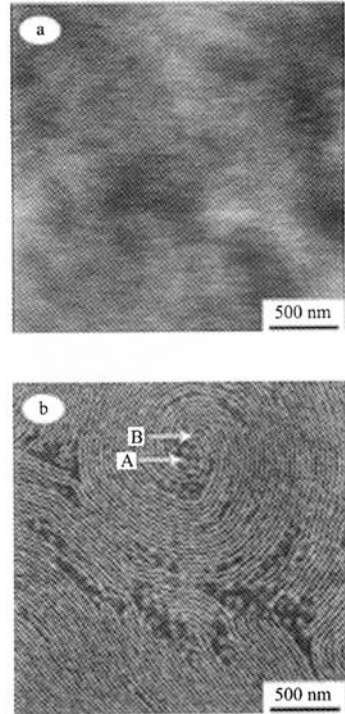


图 1 SIS 薄膜的原子力显微镜图像

a—高度图(z 方向标尺为 5 nm); b—相位图(z 方向标尺为 8°)

Figure 1 Atomic force microscopy (AFM) images of the SIS thin film by solution casting on freshly cleaved mica

a—Height image (z scale 5 nm); b—phase image (z scale 8°)

子微相结构周期在薄膜中受限而造成的. 这种受限效应得到了薄膜 ABA 三嵌段动态密度泛函理论模拟结果的证实^[4].

图 1b 中条状相围绕一个核(缺陷中心)扭转形成螺旋结构, 螺旋的半径超过 $1 \mu\text{m}$, 相当于二十多个相周期. 图中箭头 A 指示为形态出现缺陷的地方, 在扫描范围内出现多处这样的缺陷. 对应图 1a 可以发现, 出现缺陷的地方均对应薄膜表面高度的凸起, 由于薄膜中微相分离的形态及排列方向与薄膜厚度有比较敏感的关系^[5], 我们认为, 膜的厚度发生变化是导致缺陷形成的原因之一. 此外, 由于我们观测的薄膜没有经过热或溶剂的处理, 并非热力学的平衡态, 因此出现这样的缺陷是正常的. 图中箭头 B 指示为螺旋内部闭合端, 其中的一个组分连续分布, 而在螺旋其它地方, 同一组分沿螺旋的切线方向平行分布.

关于嵌段共聚物薄膜微相分离后形成螺旋图案, 之前未见过实验方面的结果, 这里尚属首次报道. 而在均聚物聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)薄膜中, Peng 等^[11]通过在薄膜的两个界面间产生温度梯度, 用 AFM 观察到了几十微米的螺旋图案, 他们认为高分子薄膜与宏观流体

类似, 存在对流不稳定性, 从而造成螺旋图案. 在理论方面, Huo 等^[12]研究了流体力学效应对二元共混聚合物耦合可逆的化学反应体系相分离的影响, 发现了宏观相分离形成螺旋图案, 在相分离过程中存在螺旋分布流场. Shiwa^[8]将流体力学效应引入嵌段共聚物薄膜中, 研究了微相分离的动力学演变过程, 当赋予比较大的流场作用时, 得到明显的螺旋图案. 由此可见, 流体力学相互作用对聚合物薄膜表面图案的形成, 产生不容忽视的影响. 分析本实验的过程, 聚合物溶液在云母表面流动铺展成膜, 溶剂挥发导致了一个类似于由于温度场导致的流场, 聚合物薄膜发生微相分离时, 流体力学相互作用引起 skewed-varicose 不稳定性, 这种不稳定性导致相区之间发生严重的位错, 最终形成螺旋图案的微相分离.

3 结论

SIS 三嵌段共聚物微相分离形成条纹状螺旋图案, 螺旋半径相当于相周期的二十多倍, 在螺旋中心一个组分形成条纹状闭合端. 在螺旋内, 部分区域因薄膜厚度发生了变化, 此外, 也因为薄膜没有经过热或溶剂处理, 处于动力学控制的中间状态, 存在许多缺陷, 平行于表面排列的条纹出现了断裂缺陷, 但这并不影响螺旋继续发展成较大尺度的图案. 结合已有的理论, 我们认为,

在溶剂挥发成膜过程中, 嵌段共聚物微相分离耦合流体力学相互作用, 产生 skewed-varicose 不稳定性, 导致了螺旋图案的产生.

References

- 1 Horvat, A.; Lyakhova, K. S.; Sevink, G. J. A.; Zvelindovsky, A. V.; Magerle, R. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 1117.
- 2 Kim, S. O.; Solak, H. H.; Stoykovich, M. P.; Ferrier, N. J.; de Pablo, J. J.; Nealey, P. F. *Nature* **2003**, *424*, 411.
- 3 Leibler, L. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602.
- 4 Matsen, M. W. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 5539.
- 5 Knoll, A.; Horvat, A.; Lyakhova, K. S.; Krausch, G.; Sevink, G. J. A.; Zvelindovsky, A. V.; Magerle, R. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 035501.
- 6 Niu, S.-J.; Saraf, R. F. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2428.
- 7 Xuan, Y.; Peng, J.; Cui, L.; Wang, H.-F.; Li, B.-Y.; Han, Y.-C. *Macromolecules* **2004**, *37*, 7301.
- 8 Shiwa, Y. *Phys. Rev. E* **2000**, *61*, 2924.
- 9 Cleveland, J. P.; Anczykowski, B.; Schmid, A. E.; Elings, V. B. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 2613.
- 10 Chen, X.; Davies, M. C.; Roberts, C. J.; Tendler, S. J. B.; Williams, P. M.; Burnham, N. A. *Surf. Sci.* **2000**, *460*, 292.
- 11 Peng, J.; Wang, H.-F.; Li, B.-Y.; Han, Y.-C. *Polymer* **2004**, *45*, 8013.
- 12 Huo, Y.-L.; Jiang, X.-L.; Zhang, H.-D.; Yang, Y.-L. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9830.

(A0507156 PAN, B. F.; FAN, Y. Y.)

嵌段共聚物薄膜中条纹形态的螺旋结构

作者: [陈学琴](#), [徐峰](#), [邱枫](#), [杨玉良](#), [CHEN, Xue-Qin](#), [XU, Feng](#), [QIU, Feng](#), [YANG, Yu-Liang](#)
作者单位: [复旦大学高分子科学系, 聚合物分子工程教育部重点实验室, 上海, 200433](#)
刊名: [化学学报](#) ISTIC SCI PKU
英文刊名: [ACTA CHIMICA SINICA](#)
年, 卷(期): 2006, 64(7)
被引用次数: 1次

参考文献(12条)

1. [Cleveland J P;Anczykowski B;Schmid A E;Elings V B](#) [查看详情](#) 1998
2. [Shiwa Y](#) [Hydrodynamic interactions in microphase separation of block copolymer films: Stability and spirals](#)[外文期刊] 2000(3)
3. [Xuan Y;Peng J;Cui L;Wang H;F;Li B;Y;Han Y;C](#) [查看详情](#) 2004
4. [Niu S J;Saraf R F](#) [查看详情](#) 2003
5. [Knoll A;Horvat A;Lyakhova K S;Krausch G;Sevink G J A;Zvelindovsky A V;Magerle R](#) [查看详情](#)[外文期刊] 2002
6. [Matsen M W](#) [Equilibrium behavior of asymmetric ABA triblock copolymer melts](#)[外文期刊] 2000(13)
7. [Leibler L](#) [查看详情](#) 1980
8. [Huo Y L;Jiang X L;Zhang H D;Yang Y;L](#) [Hydrodynamic effects on phase separation of binary mixtures with reversible chemical reaction](#)[外文期刊] 2003(21)
9. [Peng J;Wang H F;Li B Y;Han Y;C](#) [查看详情](#) 2004
10. [Chen X;Davies M C;Roberts C J;Tendler S J B;Williams P M;Burnham N A](#) [查看详情](#) 2000
11. [Kim S O;Solak H H;Stoykovich M P;Ferrier N J;de Pablo J J;Nealey P F](#) [Epitaxial self-assembly of block copolymers on lithographically defined nanopatterned substrates](#)[外文期刊] 2003(6947)
12. [Horvat A;Lyakhova K S;Sevink G J A;Zvelindovsky A V;Magerle R](#) [Phase behavior in thin films of cylinder-forming ABA block copolymers: Mesoscale modeling](#)[外文期刊] 2004(2)

引证文献(1条)

1. [陈学琴](#) [PBT及其纳米复合体系的结晶和熔融行为研究及嵌段共聚物自组装行为的TMAFM研究](#)[学位论文]博士 2006

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_hxxb200607019.aspx