

高分子混合物薄膜的相分离行为

李 学, 韩艳春*, 安立佳*, 王 磊

(中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022)

摘要:从高分子混合物薄膜的相分离行为的机理、相分离后期粗化动力学微区尺寸与时间的标度关系、影响高分子混合物薄膜表面形态形成的因素等几个方面对近年来高分子混合物薄膜相行为的研究进展进行总结, 概述了今后可能的发展趋势。

关键词:高分子混合物; 相分离; 薄膜

高分子薄膜在许多高技术领域中的应用越来越广泛, 并发挥着重要作用, 如: 电子装置中的超薄介电层、光学防反射涂层、无润湿表面、平面波导器、生物相容性表面等。不同的应用领域, 对薄膜的结构和表面形态有不同的要求(如折光指数、介电常数、接触角等)。对许多特殊领域, 均聚物薄膜很难满足应用要求(通常需合成新的高聚物); 利用高分子混合物制备特定形态和面内尺度分布的高分子薄膜成为研究的焦点; 因其存在巨大的应用前景, 进而成为高分子科学研究及工业部门关注的热点之一。但由于多数高分子混合物为不相容体系, 在平衡条件下易发生相分离, 且高分子混合物薄膜存在两个不同的界面, 当薄膜厚度小于某临界值时, 除面内相分离外还伴随着去润湿现象。因此, 混合物表面微区粗化动力学、表面形态结构与高分子本体混合物有较大差别^[1]。本文从高分子混合物薄膜相分离行为的机理、相分离后期粗化动力学微区尺寸与时间的标度关系、影响高分子混合物薄膜表面形态形成的因素等几个方面对近年来高分子混合物薄膜相行为的研究进展进行了总结。

1 高分子混合物薄膜的相分离机理

关于本体高分子混合物的相分离行为已有系统研究^[3], 对高分子混合物薄膜相行为的研究报道也呈上升趋势^[3,4]。两组分(A 和 B)高分子本体混合物的相图如图 1 所示, 当混合物的一个组分(如 A)的组成分数 ϕ 在平衡态组成 ϕ_a 和 ϕ_b 之间时, 体系通过相分离变成组成为 ϕ_a 和 ϕ_b 的两相。相分离机理与体系的组成 ϕ 有关。当体系处于 binodal 和 spinodal 曲线之间时, 相分离按成核增长机理 NG(nucleation and growth)进行; 当处于 spinodal 曲线内时, 相分离按 SD(spinodal decomposition)机理进行(SD 和 NG 见图 2 和图 3)。在 SD 早期, 周期性的浓度涨落波(波长为 Δ)生成并通过整个样品表面, 浓度涨落波的振幅 $\Delta\phi$ 随时间增大, 波长 Δ 几乎不变; Δ 由体系的热力学条件(如淬火

基金项目: 国家杰出青年科学基金(59825113; 50125311); 国家自然科学基金(20074037; 29704008); 国家重点基础研究发展规划项目(G1999064800); 国家自然科学基金专项基金(50027001)以及吉林省杰出青年科学基金资助(20010101);

作者简介: 李学(1964—), 男, 山东平邑人, 高级工程师。1990 年毕业于中科院长春应用化学研究所高分子物理专业, 获硕士学位。现于长春应用化学研究所攻读博士学位, 主要从事高分子混合物薄膜相分离行为研究。

* 通讯联系人。

深度和过饱和度)控制, $\Delta\phi$ 由体系的动力学决定。然而, 当体系在 NG 区(初始组成 ϕ_{01}), 相分离按成核增长机理进行时, 核的平均尺寸 ξ 由动力学决定, $\Delta\phi$ 由体系的热力学条件决定。

高分子混合物薄膜的相分离行为是否也遵从上述机理? 大量研究表明, 当薄膜厚度大于 $1\mu\text{m}$ 时, 两组分混合物薄膜的相分离过程与本体类似^[5]。在适当温度下淬火使体系进入不稳定区时即发生 SD^[2,6], 导致体系由均相到两相共存的浓度涨落自动进行, 体系自由能的降低就是通过小的组成涨落进行的, 无规取向的组成波 (composition wave) 波矢的大小接近于最快增长波的波矢 (用 qm 表示), 随着时间的延长, 相分离结构粗化, qm 变小; SD 过程分为三个阶段 (早期、中期、后期), 在 SD 过程的早期和中期, 扩散传输占主导地位, 微区尺寸 $R(t)$ 与时间 t 遵从标度关系:

$$R(t) \sim t^{\alpha} \tag{1}$$

α 为增长指数, α 值在 $1/3 \sim 1/2$ 之间 (与传输方向有关)^[7,8]。在 SD 后期, 扩散增长与长程动力学作用有关 (惯性动力学区), $\alpha=1$ (微区尺寸呈线性增长)^[9,10]。然而, 上述简单的标度关系是否能描述任意粘度体系的微区粗化过程, 目前还不清楚^[11,12], 因在 SD 过程后期, 曾在理论上^[13,14] 得出 $\alpha=2/3$, 由于种种困难, 这一结果在实验上还未得到证实。

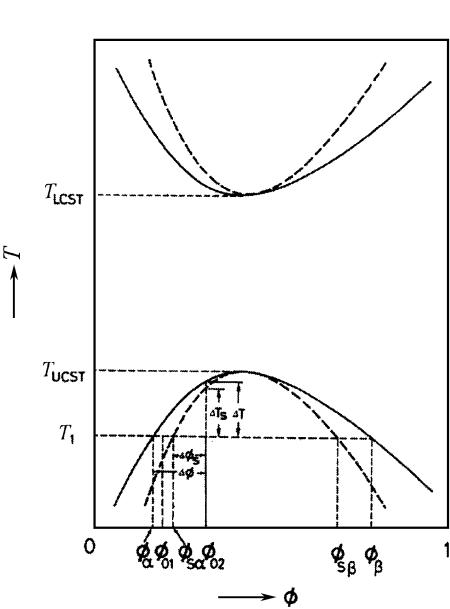


图 1 高分子混合物的相图 (示意图)
实线代表 binodal 曲线, 虚线代表 spinodal 曲线; 图中示出在一个组分的初始组成 $\phi = \phi_{02}$ 和温度 T_1 时, 淬火深度 ΔT 和 $\Delta T_s (\Delta T_s = T_s - T_1)$ 、过饱和度和 $\Delta\phi_s = \phi_{02} - \phi_{sa}$ 和 $\Delta\phi$ 以及 ϕ_α 、 ϕ_{sa} 、 ϕ_β 、 $\phi_{s\beta}$ 的定义; T_s 为 spinodal 温度, T_{LCST} 为低临界共溶温度, T_{UCST} 为高临界共溶温度。

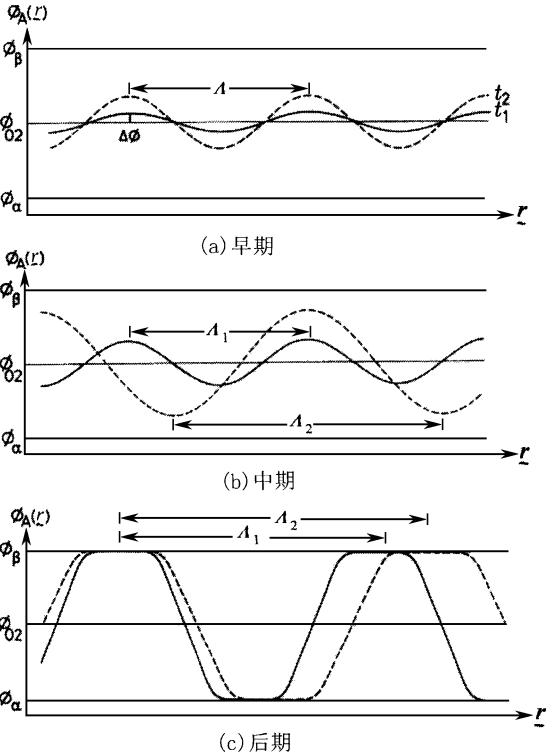


图 2 相分离按 SD 机理进行时组分 A 的浓度涨落增长示意图
(a) 早期; (b) 中期; (c) 后期; Λ 和 $\Delta\phi$ 分别为浓度涨落波的波长和振幅

当薄膜厚度在 $1\mu\text{m}$ 时, 由于薄膜存在两个界面 (如基底-高分子界面, 高分子-空气界面), 这时相分离与高分子和界面间的长程、短程相互作用及组分与界面的亲和性有关, 出现表面诱导 SD。

理论^[15~19]和实验^[6,20~23]结果表明,在垂直于基底表面方向上组成发生较大变化,组成波的粗化过程仍与本体相分离类似。

当薄膜厚度达到比 spinodal 特征波长小的时候,表面诱导 SD 被抑制^[5,20,24]。Krausch^[21]等认为薄膜的这一临界厚度为 100nm 左右,这时相分离在面内(in-plane)发生^[25,26]。

对超薄膜(薄膜厚度 $L < 2R_g$, R_g 为两组分混合物中分子量较大组分的分子无扰尺寸),由于相分离导致表面张力发生变化,薄膜高度出现起伏现象。在对称性临界体系超薄膜中形成双连续 SD 形态;对非临界体系,则出现突起(bump)、孔洞、且存在自动去润湿行为,即在空气-高分子界面上,毛细管波的起伏导致薄膜破裂,起伏的形态对 SD 的形状有记忆效应,这种 spinodal 过程最终使薄膜破裂成具有均匀大小和分布的滴状粒子(droplet)^[25~27]。

2 标度关系

相分离后期,微区尺寸与时间的关系也采用标度关系式(1)描述,结构因子 $S(k, t)$ 遵从下列标度关系:

$$S(k, t) = R^d(t)F(x) \tag{2}$$

$F(x)$ 为标度函数, $x = kR(t)$, k 为波矢。当 $x \gg 1$ 时, $F(x) \sim x^{-(d+1)}$; 当 $x < 1$ 时, $F(x) \sim x^\delta$, 其中 d 为体系的空间维数。标度指数 α 和 δ 可通过维数分析和现象学模型(phenomenological models)等理论方法得到。目前大多采用计算机模拟[如: MD (molecular dynamics)、CDS (cell dynamics scheme)、Langevin model、Lattice gas method]形态的形成过程得到标度指数,实验测量方面的文献较少。对二元混合物在(准)二维空间(2D)条件下取得的标度指数列于表 1。

相分离后期,分散相粒子的粗化若遵循 Lifshitz-Slyozov^[7]的蒸发凝聚机理,则固体二元混合物的粗化遵从 1/3 标度规则。Brown 等^[32]在体系深度淬火进入 SD 区时也得出 $\alpha = 1/3$, Marko^[31]认为这一结果适用于近表面(near a surface)

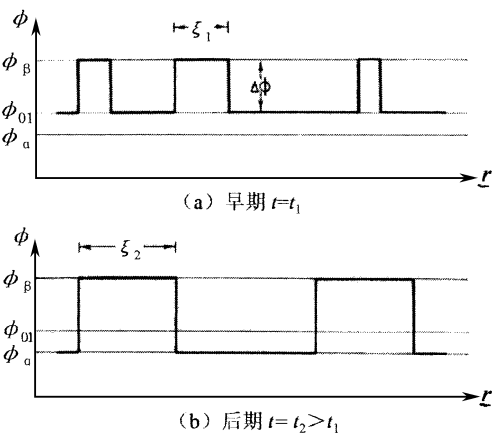


图 3 相分离按 NG 机理进行时组分的浓度涨落增长示意图
(a)早期;(b)中期;(c)后期;
 ξ —核(分散微区)的平均尺寸; $\Delta\phi$ —振幅

表 1 (准)二维空间(2D)二元混合物的标度指数 α 、 δ

作者	方法	标度指数	参考文献
Furukawa et al	理论	$\alpha=2/3$ (临界淬火)	13, 28
		$\alpha=2/5$ (非临界淬火)	
		$\delta=4$	
Miguel et al	模拟	$\alpha=1/2$	29
Farrell and Valls	模拟	$\alpha=0.35$ (非临界淬火)	30
		$\alpha=0.69$ (临界淬火)	
Marko	模拟	$\alpha=1/3$	31
Brown et al	模拟	$\alpha=1/3$ (深度淬火)	32
Wu	模拟	$\alpha=0.46$ (非临界淬火)	33
		$\alpha=1/3$ (Lifshitz-slyozov)	
		$\alpha=0.72$ (临界淬火)	
Chen et al	模拟	$\alpha=0.4$ (非临界淬火)	34
Toxvaerd	模拟	$\alpha \approx 1/3$ (垂直方向)	
		$\alpha \approx 1/2$ (水平方向)	
Sung et al	实验	$\alpha=1$ (薄膜厚 100nm)	25
		$\alpha=0.46$ (薄膜厚 20nm)	
Kubota et al	实验	$\delta=2$ (低分子量二元流体)	35

即二维体系。从表1看出,对(准)二维薄膜,目前在理论、计算机模拟和实验上对薄膜相分离后期微区增长规律还未取得相互一致的结果,Sung等^[25]对聚苯乙烯/聚丁二烯(PS/PB)体系的研究结果显示,对较厚的薄膜($D=100\text{nm}$)其相分离行为与本体类似;对较薄的薄膜($D=20\text{nm}$),其相分离遵循与本体混合物完全不同的规律,并把这一差别归因于二维粗化动力学,只是作者未给出不同厚度薄膜的相图。当薄膜厚度不同时是否引起体系临界组成的位移,从而进一步影响粗化过程,目前还不清楚。

另外,近年来对均相高分子薄膜的研究表明^[36],由于几何限制,链缠结密度减小,其玻璃化转变温度、热容、粘弹性等与本体有较大差别。当薄膜厚度与 R_g 相当时存在自动去润湿现象;对共混物薄膜,理论与实验研究表明,其相行为和润湿行为之间存在着复杂的相互作用。当从三维向二维过渡时临界相分离温度下降,在临界点附近两相共存线变得比较平^[37~40]。Toxvaerd等^[34]的MD模拟结果表明,二组分混合物的表面诱导SD是由系统的旋转对称性破坏造成的,而不是表面对某一组分的优先吸附造成的,结果形成层状夹心结构,与受限几何形状表面的物理化学性质无关,微区增长指数在垂直表面方向为 $1/3$,平行于表面方向为 $1/2$ 。Rouault等^[39]得到类似的结果。但在对与成核完全无关的条件下可形成滴状粒子形态,目前还无令人满意的解释,文献中存在相互矛盾的结果。有关高分子混合物薄膜润湿行为的理论、实验及计算机模拟见文献44中的参考文献[10, 13~16, 17~21, 22~24]。

3 影响高分子混合物薄膜表面形态形成的因素

高分子混合物旋涂膜结构形态的形成与许多因素有关,包括高分子混合物的组成、分子量、相容性、在溶剂中的溶解性、薄膜厚度及外场条件(如温度、电场等)。理论上,Mayes等^[42]从界面能之间的相互关系预测高分子混合物薄膜的形态见图4。实验上已观察到的形态有两相共连续结构、双层结构、夹心结构、海岛相结构及一相以类球体分散在另一相的连续层上面。这方面的主要进展如下。

3.1 基底对薄膜表面形态结构的影响^[23, 43~47]

研究表明,基底的表面自由能对薄膜的初始和最终形态有重要影响。Winesett等^[43]用NEXAFS(near edge X-ray absorption fine structure microscopy)以Si、Au、Co为基底,研究50nm厚的聚苯乙烯(PS)/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)(50/50)薄膜的组成图与退火时间的关系。在三种基底上,初始PS均为连续相,PMMA为岛状分散相(只是横向尺寸存在差别)。退火后Co基底上PS完全形成连续相,PMMA为分散相;而在Si和Au基底上则形成互锁结构。Walheim^[44]用原子力显微镜(AFM)研究PS/PMMA(50/50)薄膜在ODM(十八烷基硫醇自组装单层膜)、 SiO_x 、Au基底上的形态,以THF为溶剂时,在Au、 SiO_x 基底上,薄膜的表面形态基本一致(其中在基底上形成一20~30nm

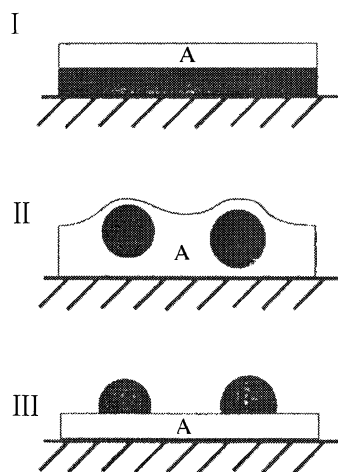


图4 高分子混合物相分离薄膜形态的理论预测

I: $\gamma_A < \gamma_B$ 且 $\gamma_{AB} \ll \gamma_B - \gamma_A$; II: $\gamma_A < \gamma_B$ 且 $\gamma_{AB} \ll \gamma_B - \gamma_A$; III: $\gamma_A < \gamma_B$ 且 $\gamma_{AB} \gg \gamma_B - \gamma_A$; 其中 γ_A 和 γ_B 分别为组分A和组分B的表面张力, γ_{AB} 为组分A和组分B间的界面张力(白色代表A,黑色代表B)

厚的 PMMA 层,在 PMMA 层上面为相分离微区);在 ODM 基底上,靠近基底的为 PS 层,上层为 PMMA(图 5)。这一结果肯定了关于二组分高分子熔体在接近基底表面处吸附动力学的研究结果, Kraush 等^[23]和 Kim 等^[45]结果表明,通过选择适当的基底表面,可使基底优先吸附混合物中的某一组分。

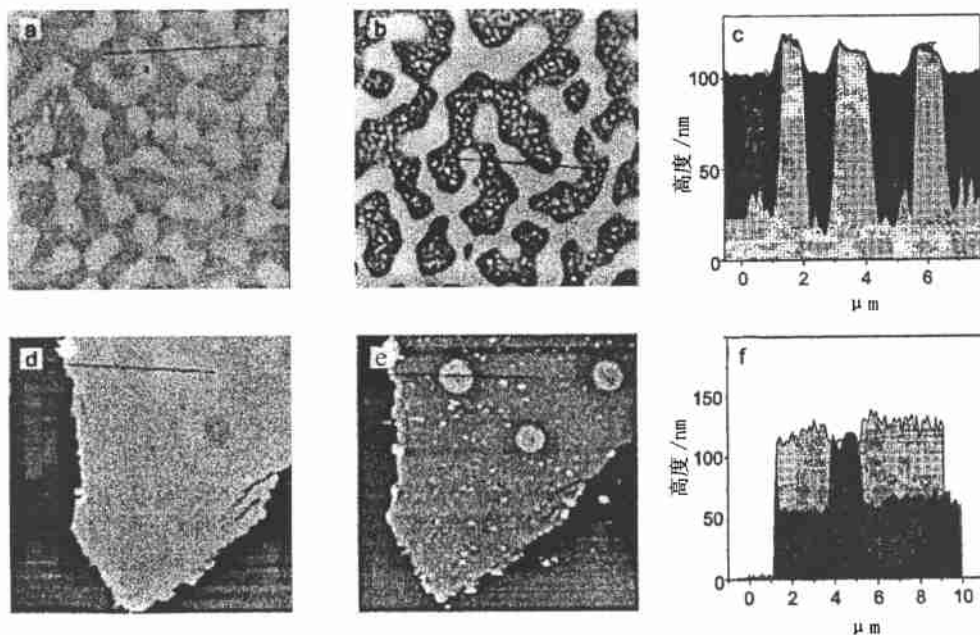


图 5 基底对旋涂 PS/PMMA 薄膜微区结构的影响

AFM 图像的尺寸为 $14\mu\text{m} \times 14\mu\text{m}$: (a~c) 基底为 SiO_x ; (d~f) 基底为 ODM: a 和 d 为旋涂膜; b 为用环己烷蚀掉 PS;

e 为用乙酸蚀掉 PMMA 后的 AFM 图像; c, f 中黑色为 PS 相; 灰色为 PMMA 相

Dalnoki-Veress^[46]研究 PS/聚异戊二烯 (PI) 混合物薄膜 (100nm) 时发现, PS 在 SiO_x 基底上于 160°C 退火 24h 即发生去润湿行为。在 Si、Si/Au/Pd 上退火一周也无去润湿现象发生。PS/PI 薄膜在 SiO_x 基底上, 当 PS 的质量分数 $\Phi_m < 0.45$ 时, PS 富相分散在 PI 基体中; 当 $\Phi_m = 0.45$ 形成双连续结构 (出现双连续形态时 PS 的质量分数 $\Phi_{mb} = 0.45$)。与用 Flory-Huggins 理论计算的临界质量分数 $\Phi_{mc} = 0.51$ 差别较大。在 Si 基底上则转变范围较大 ($0.5 \sim 0.7$), 在该组成范围之外, 微区的结构与在 SiO_x 上类似。对 Si/Au/Pd 基底, 薄膜的表面形态也与在 SiO_x 基底上的类似, 并认为薄膜的表面张力起主要作用。但当薄膜的厚度为 35nm 时, 在 SiO_x 基底上 ($\Phi_m = 0.45$ 时) PI 富相微区分散 PS 连续相中; 在 Si/Au/Pd 基底上, PS 富相分散在 PI 连续相中。因此, 当薄膜厚度下降时, Φ_{mb} 发生移动 (在 Si/Au/Pd 基底上 Φ_{mb} 向 Φ_{mc} 方向移动, 对 SiO_x 基底则向远离 Φ_{mc} 方向移动), 出现上述现象的原因尚不清楚。

为更好地理解在不同基底上薄膜表面形态形成的机制, 通过预先在基底上形成自组装单分子层 (SAM), 以改变基底表面自由能的大小。对 dPS/PB 薄膜 ($100 \sim 200\text{nm}$) 相分离的 AFM 观察表明^[47], 相分离与表面变形模式发生耦合, 在相分离早期, 高频模式被激发, 当相分离形态进一步粗化时, 高频模式随时间而下降, 当薄膜厚度与 SAM 基底形态相匹配时, 分辨率提高。

3.2 薄膜厚度的影响^[26,44,48~52]

1981年 Reich 和 Cohen^[48]报道了 PS/PVME 薄膜在受限表面存在下的相分离行为,发现边界和高分子与表面相互作用对相分离过程有明显影响,这种影响随薄膜厚度下降而增加。在 Au 基底上当薄膜厚度小于 $1\mu\text{m}$ 时随薄膜厚度的下降,薄膜的 spinodal 温度升高。并对 Flory-Huggins 参数进行厚度依赖性校正。Neserov 等^[49]研究聚乙酸乙烯酯/聚甲基丙烯酸甲酯(PVA/PMMA)混合物薄膜时得出相似的结果。

对二组分混合物在维数限制条件下的相分离行为,Tanaka 等^[51]首先开展了实验研究。结果表明,当薄膜厚度小于 $1\mu\text{m}$ 时,薄膜厚度对混合物的分子聚集结构有明显的影响。PS/PVME (50/50) (PVME 的表面自由能比 PS 的低)体系的相分离温度随薄膜厚度的减小而降低(SiO_x 基底),与计算机模拟的结果一致;当薄膜厚度小于 30nm 时无明显云点。XPS 结果说明,PVME 富相在空气-固体界面上,然而 PVME 在表面上的重量分数减小。AFM 结果认为,薄膜处于表观相分离状态,因 SVM (Scanning Viscoelasticity Microscope)测量滴状粒子微区的模量比基体的低,即 PVME 为滴状微区,PS 为连续基体,认为由于 PS 优先被吸附、PVME 在 PS 上的负扩散系数及构象熵的回复造成的。Kari-m^[26]对该体系(PS/PVME = 30/70,薄膜厚度 85nm)研究表明,相分离导致空气-固体界面发生起伏,相分离后期也形成扁平状的滴状微区。

Tanaka^[50]对 PS ($M_n = 90\text{k}$)/PMMA ($M_n = 69\text{k}$)(30/70)体系研究发现,当薄膜厚度为 $25\mu\text{m}$ 时出现宏观相分离,表层为 PS,其形态与基底的表面自由能无关。当薄膜厚度为 100nm 时,PMMA 富相微区从 PS 基体中分离出来,聚集在薄膜表面,认为由于溶剂的挥发,在形成 PS 表层之前,PMMA 聚集结构被冻结在空气-聚合物界面区,而与基底的表面自由能无关。当薄膜厚度为 10.2nm 时,未观察到明显的相分离结构(认为与基底的特征无关)。当薄膜厚度达到 6.7nm 时则呈现出明显的相分离结构(介观相分离),微区尺寸为几百纳米。而 Walheim^[44]对 PS ($M_w = 94.9\text{k}$)/PMMA ($M_w = 100\text{k}$)(50/50)的研究结果表明,改变基底(薄膜厚度小于 100nm),在基底上可形成任一均聚物的均相层,另一组分以微区形成分散在该层上,并观察到在相分离过程中存在双层结构(过渡态),认为由一相在基底上优先聚集和相分离复杂作用的结果,与 Tanaka^[50]的结果与解释不一致(图 6 和图 7)。

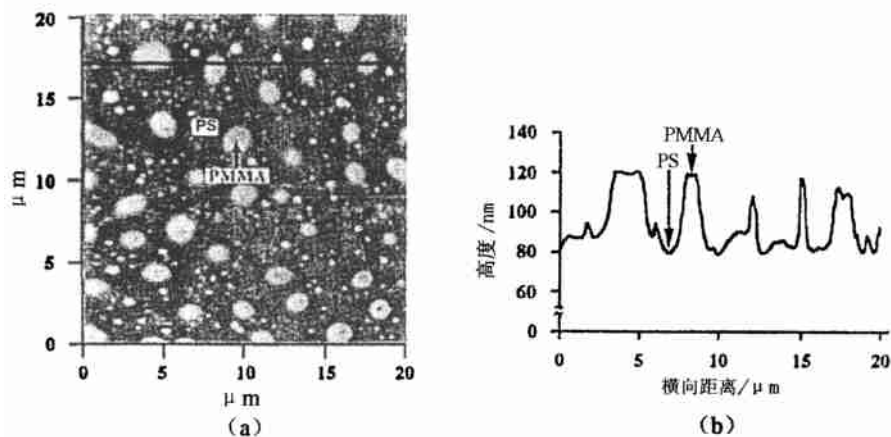


图 6 100nm 厚的 PS/PMMA (50/50) 共混物薄膜(以金为基底)的 AFM 图像(a)及其截面图(b)

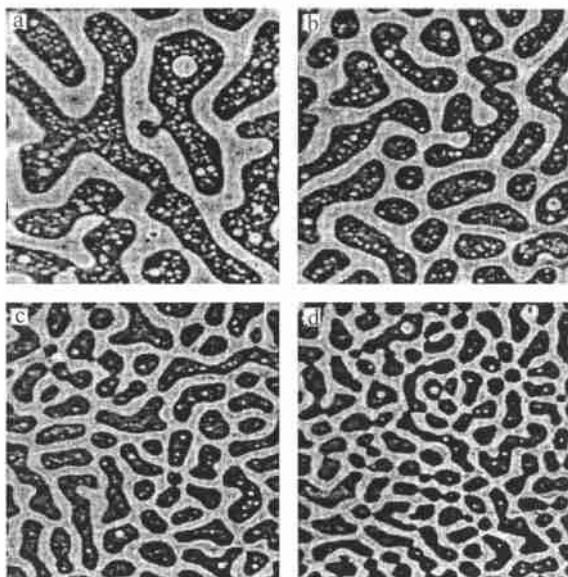


图 7 不同厚度的 PS/PMMA 薄膜的

AFM 图像(以金为基底)。

(a)140nm; (b)105nm; (c)95nm; (d)80nm;

图像尺寸为高×宽=284μm×264μm

Jandt 等^[52]用 AFM 和 TOF-FRES(Time-of-flight forward recoil spectrometry)研究了聚(乙烯-丙烯)[poly(ethylene-propylene), PEP]与氘代聚(乙烯-丙烯)(*d*-PEP)共混物薄膜相分离时的表面形态、在薄膜厚度方向上组成的变化。200nm 厚的薄膜在退火一段时间后,在垂直薄膜厚度方向上,相当于从四层结构(*d*-PEP/PEP/*d*-PEP/PEP)向两层相分离微区结构(*d*-PEP/PEP)转变,长时间退火时具有两层结构的薄膜又变平。当薄膜厚度大于 240nm 时,在实验上未观察到上述过渡现象。

3.3 组分分子量的影响^[53,54]

分子量对薄膜表面分子聚集结构和表面分子运动有重要影响。Tanaka 等^[53]对高分子量聚苯乙烯与低分子量聚甲基丙烯酸甲酯(Hw-PS/Lw-PMMA)共混体系研究结果表明,尽管 PMMA 的表面自由能比 PS 的高,但 PMMA 的分子量较小,其构象熵的变化不显著,由于端基效应,PMMA 优先在空气-聚合物界面上聚集并形成微区分散于 PS 基体中。

Geoghegan 等^[54]用中子反射(NR)、核反应分析(NRA)、TEM 研究 PS/PB 薄膜的形态结构,得出表层为 PS 富相层,中间为 PB 富相层,靠近 Si 基底为另一 PS 富相层,在 PB 富相层中含有呈扁球状的 PS 微区(特征比为 1.5~3),PS 与 PB 之间界面层的厚度为 2nm 左右。由于形成的机理尚不清楚,也无相应的理论预言共混物薄膜的形态,为此作者又考察了分子量对薄膜最终形态结构的影响,发现 PS 的分子量较低时,PS/PB 对称体系形成双层结构,表层(空气-聚合物界面层)为 PB,靠近 Si 基底为 PS 层。

3.4 混合物的组成与相容性的影响

为考察组分间相容性对薄膜表面形态结构的影响,对弱不相容体系(主要是含同位素的混合物 isotopic blends)研究较多,如 PS/氘代聚苯乙烯 *d*-PS^[55,56]、*d*-PS/聚对甲基苯乙烯 PpMS^[57~59]、*d*-PS/苯乙烯-对溴苯乙烯共聚物 PBr_xS^[60~62]、PEP/*d*-PEP^[52]以及分子构造存在差别的高分子,如含溴量不同的苯乙烯-对溴苯乙烯共聚物组成二组分共混物 PBr_xS/PBr_yS^[57]、不同丙烯腈含量的苯乙烯-丙烯腈无规共聚物组成的二组分共混物 *d*-S_xAN_{1-x}/S_yAN_{1-y}^[63]、*d*-SAN₂₃/SAN₂₇^[64]。

Gutmann 等^[57]研究 PS/PpMS 超薄膜时,认为在相分离过程中形成的结构特征长度是组成和相容性的函数,在薄膜的结构形成中具有与控制本体相分离相同的基本相互作用在起作用。该小组对 *d*-PS/PpMS 不同组成比的薄膜进行了系统研究,结果表明,薄膜在退火时发生相分离和去润湿行为,通过改变体系的组成,通过相分离和去润湿行为的控制,可得到具有不同表面形态结构的薄膜。在退火之前,表层为 *d*-PS 富相(中子反射结果),退火后进行 AFM 观察结果表明,平行于样品表面的面内长度可从 0.1μm 到 100μm。该作者^[58]研究 PBr_xS/PBr_yS 体系时,通过改变 *x*、*y* 调节相容程度,AFM 观测结果表明,对相容性不同的两个系列共混物薄膜,随组成的变化都观察到表面形

态从孔(holelike)到岛状结构的逆转。对相容性好的共混物,在相反转前孔一直较小,但相反转后,岛状结构明显变大且呈多分散性。而相容性较差的共混物在相反转之后岛相尺寸和分散性较小。

对均聚物组成的共混体系,由于相分离的影响,很难制得具有均匀表面特性的高分子混合物薄膜。为改善体系的相容性,已有少量关于均聚物/嵌段共聚物或多组分(其中一组分起表面活性剂的作用,以改善其它相间的表面能)共混物薄膜的研究工作。Israels 用 SCF (self-consistent field) 模型的计算与实验结果表明^[65], AB 嵌段共聚物在 A 和 B 的界面上可形成乳液或多相结构,界面张力可为零(AB 嵌段长度大于均聚物的分子链长)。Zhu 等^[66]研究发现,使用共聚物相容剂,在受限条件下高分子混合物可完全相容。在 PS/PMMA 中加入聚苯乙烯聚甲基丙烯酸甲酯二嵌段共聚物(PS-*b*-PMMA),当受限尺寸约为本体中形成的微束(micelle)半径的二倍时,体系的行为发生改变,PS-*b*-PMMA 向 PS、PMMA 界面迁移,当共聚物的浓度足够高时,界面张力为零,认为观察到的表面形态为微乳液(microemulsion)而不是相分离结构(图 8),与 SCF 结果相符。Walheim 等^[67]用 AFM 观察了三元共混体系 PS/PMMA/PVPy(PVPy 为聚乙烯基吡啶)薄膜的形态结构,其中 PMMA 在基底上形成网状结构(mesh),网眼被 PS、PVPy 以交替方式填入,即 PMMA 把 PVPy 和 PS 隔开,当 PMMA 含量较低时,PMMA 分散在 PS/PVPy 界面上。

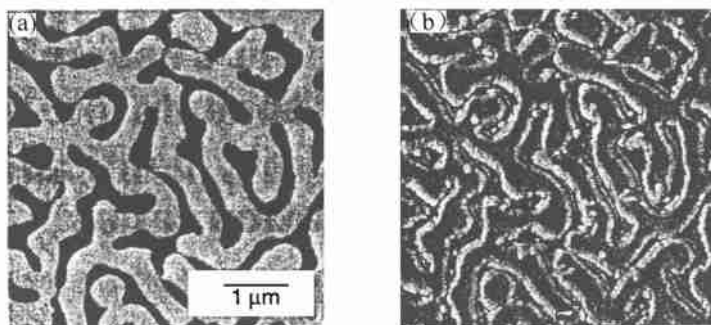


图 8 表明二嵌段共聚物 PS-*b*-PMMA 在 PS、PMMA 界面处存在的扫描力显微镜(SFM)图像

(a)拓扑图;(b)用环己烷刻蚀掉 PS 后的摩擦力显微镜(FFM)图像(在 PMMA 微区界面处的对比度表明存在二嵌段共聚物)

由于高分子共混物(超)薄膜的研究不但可以观察到有趣的动力学现象和多种形态结构,还涉及高分子的界面与表面特性,其行为比较复杂。特别在动力学方面,由于表面诱导 SD、润湿行为间的相互作用,目前还无完整的理论来描述其相行为,在实验上还存在一些相互矛盾的结果,对许多形态结构的形成机理也无满意的解释。在共混体系的选择上主要集中在不相容体系(如 PS/PB、PS/PI、PS/PMMA 等)和弱不相容体系(主要是含同位素的共混物),对部分相容或相容、含特殊相互作用的高分子共混物薄膜的结构和相行为研究相对较少。

4 展望

尽管高分子混合物薄膜在电子装置中的保护层、光学涂层、介电层、非线性光学器件、生物医学等领域具有诱人的应用前景,进行了较多科学研究。但由于高分子混合物薄膜的相分离行为与本体混合物存在差别,如何利用相分离过程调控其形态和结构并保持稳定,目前还缺乏规律可寻。另

外具实际应用价值的共混体系都比二元混合体系复杂,因此,还存在许多问题有待解决,如:

(1)高分子混合物薄膜相分离的热力学平衡和稳定条件,在二维受限条件下高分子混合物的相容性等;

(2)为正确理解相分离过程的本质,如何利用先进的测试方法获得高分子混合物薄膜在真实空间中的高分辨三维图象;

(3)与应用领域(软印刷、功能性表面等)紧密结合,研究相分离过程中的界面问题,通过正确描述界面力的本质、空间范围、温度依赖性等,达到最终精确控制薄膜的微观结构;

(4)多组分混合物的相分离行为。

相信随着高分子混合物薄膜相行为理论和实验技术的不断发展,将会使我们对上述问题有更加清楚地了解,从而促进高分子混合物薄膜在不同领域中的应用。

参考文献:

- [1] Kraush G·Mater Sci Eng Rep, 1995, R14, 1.
- [2] Gunton G D, San Miguel M, Sahini P S·Phase Transitions and Critical Phenomena·Domb C, Lebowitz J L, Eds, Academic Press, London, 1983, Vo 18.
- [3] Budkowski A·Adv Polym Sci, 1999, 148, 1.
- [4] Binder K·Adv Polym Sci, 1999, 138, 1.
- [5] Bruder F, Brenn R·Phys Rev Lett, 1992, 69, 624.
- [6] Bray A J·Adv Phys, 1994, 43, 357.
- [7] Lifshitz I M, Slezov V V·J Phys Chem Solids, 1961, 19, 35.
- [8] Kawasaki K, Sekimoto K·Macromolecules, 1989, 22, 3063.
- [9] Siggia E·Phys Rev, 1979, A20, 595.
- [10] Koga T, Kawasaki K·Physica, 1993, A196, 389.
- [11] Tanaka H, Araki T·Phys Rev Lett, 1998, 81, 389.
- [12] Wagner A J, Yeomans J M·Phys Rev Lett, 1998, 80, 1429.
- [13] Furukawa H·Phys Rev, 1984, A31, 1103.
- [14] Kendon V M, Desplat J C, Cates M E·Phys Rev Lett, 1999, 83, 576.
- [15] Ball R C, Essery R L H·J Phys: Condens Matter, 1990, 3, 10303.
- [16] Marko J F·Phys Rev E, 1993, 48, 2861.
- [17] Puri S, Frisch H L·J Phys: Condens Matter, 1997, 9, 2109.
- [18] Glotzer S C·Annu Rev Comput Phys, 1995, 2, 1.
- [19] Chen H·Chakrabarti A·Phys Rev E, 1997, 55, 5680.
- [20] Jones R A L, Norton L J, Kramer E J, et al·Phys Rev Lett, 1991, 66, 1326.
- [21] Krausch G, Dai C A, Kramer E J, et al·Phys Chem, 1994, 98, 446.
- [22] Krausch G, Dai C A, Kramer E J, et al·Phys Rev Lett, 1993, 71, 3669.
- [23] Krausch G, Dai C A, Kramer E J, Marko J F, et al·Macromolecules, 1993, 26, 5566.
- [24] Steiner U, Klein J, Fetter L·Phys Rev Lett, 1994, 72, 1498.
- [25] Sung L, Karim A, Douglas J F, et al·Phys Rev Lett, 1996, 76, 4368.
- [26] Karim A, Slawecki T M, Kumer S K, et al·Macromolecules, 1998, 31, 857.
- [27] Ermi B D, Karim A, Douglas J F·J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1998, 36, 191.
- [28] Furukawa H·Adv Phys, 1985, 34, 703; Phys Rev Lett, 1988, 61, 1135.

- [29] Miquel M S, Grant M, Gunton J D. *Phys Rev*, 1985, A31, 1001.
- [30] Farrell J E, Valls O T. *Phys Rev*, 1991, B43, 630; 1989, 40, 7029.
- [31] Marko J F. *Phys E*, 1993, 48, 2861.
- [32] Brown G, Chakrabarti A. *Phys Rev A*, 1992, 46, 4829.
- [33] Wu Y. *Phys Rev Lett*, 1995, 74, 3852.
- [34] Toxvaerd S. *Phys Rev Lett*, 1999, 83, 5318.
- [35] Kuwahara N, Eda H, Sakazume M. *Phys Rev Lett*, 1992, A45, R3377.
- [36] Frank C W, Rao V, Despotopoulou M M, et al. *Science*, 1996, 273, 912; Hu H W, Granick S. *Science*, 1992, 258, 1339.
- [37] Binder K. *Acta Polymer*, 1995, 46, 204.
- [38] Fisher M E, Nakanishi H. *J Chem Phys*, 1981, 75, 5857; Nakanishi H, Fisher M E. *J Chem Phys*, 1983, 78, 3279.
- [39] Rouault Y, Dünweg B, Baschnagel J, et al. *Polymer*, 1996, 37, 297.
- [40] Rouault Y, Baschnagel J, Binder K. *J Stat Phys*, 1995, 80, 1009.
- [41] Müller M, Binder K. *Macromolecules*, 1998, 31, 8323.
- [42] Mayes A M, Kumar S K. *MRS Bulletin*, 1997, 22, 43.
- [43] Winesett D A, Ade H, Sokolov J, et al. *Polym Int*, 2000, 49, 458.
- [44] Walheim S, Boltau M, Mlynek J, et al. *Macromolecules*, 1997, 30, 4995.
- [45] Kim E, Krausch G, Kramer E J, et al. *Macromolecules*, 1994, 27, 5972.
- [46] Dalnoki-Veress K, Forrest J A, Stevens J R, et al. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 1996, 34, 3017.
- [47] Emi B D, Nisato G, Douglas J F, et al. *Phys Rev Lett*, 1998, 81, 3900.
- [48] Reich S, Cohen Y. *J Polym Sci Phys Ed*, 1981, 19, 1255.
- [49] Nesorov A, Horichko V, Lipatov Y. *Makromol Chem. Rapid Comm*, 1991, 12, 571.
- [50] Tanaka K, Takahara A, Kajiyama T. *Macromolecules*, 1996, 29, 3232.
- [51] Tanaka K, Yoon J S, Takahara A, et al. *Macromolecules*, 1995, 28, 934.
- [52] Jandt K D, Heier J, Bates F S, et al. *Langmuir*, 1996, 12, 3716.
- [53] Tanaka K, Takahara A, Kajiyama T. *Macromolecules*, 1998, 31, 863.
- [54] Geoghegan M, Jones R A L, Payne R S. *Polymer*, 1994, 35, 2019; Geoghegan M, Jones R A L, Clough A S, et al. *J Polym Sci B: Polym Phys*, 1995, 33, 1307.
- [55] Zhao X, Zhao W, Sokolov J, et al. *Macromolecules*, 1991, 24, 5991.
- [56] Jones R A L, Kramer E J, Rafailovich M H, et al. *Phys Rev Lett*, 1989, 62, 280.
- [57] Gutmann J S, Müller-Buschbaum P, Stamm M. *Faraday Discuss*, 1999, 112, 285.
- [58] Gutmann J S, Müller-Buschbaum P, Schubert D W, et al. *J Macromol Sci-Phys*, 1999, B38(5&6), 563.
- [59] Müller-Buschbaum P, Gutmann J S, Stamm M. *J Macromol Sci-Phys*, 1999, B38(5&6), 577.
- [60] Müller-Buschbaum P, Gutmann J S, Stamm M. *Macromolecules*, 2000, 33, 4886.
- [61] Genger J, Faldi A, Oslanec R, et al. *Macromolecules*, 1996, 29, 5438.
- [62] Affrossman S, Henn G, D'Neill S A, et al. *Macromolecules*, 1996, 29, 5010.
- [63] Kim E, Kramer E J, Carrett P D, et al. *Polymer*, 1995, 36, 2427.
- [64] Oslanec R, Genzer J, Faldi A, et al. *Macromolecules*, 1999, 32, 4098.
- [65] Israels R, Jasnow D, Balazs A C, et al. *J Chem Phys*, 1995, 102, 8149.
- [66] Zhu S, Liu Y, Rafailovich M H. *Nature*, 1999, 400, 49.
- [67] Walheim S, Ramstein M, Steiner U. *Langmuir* in press.

Phase Separation Behavior of Thin Polymer Mixture Films

LI Xue, HAN Yan-chun, AN Li-jia, WANG Zhe

(*State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China*)

Abstract: The paper reviewed the recent development in phase separation behavior of thin polymer mixture films. The mechanisms of phase separation, scaling law of domain coarsening in hydrodynamic regime at late stage, the factors influencing the formation of phase morphology in polymer mixture thin films were discussed in detail. The paper ended with a summary of possible future directions in the field.

Key words: Polymer mixture; Phase separation; Thin films

(上接第 17 页)

- [73] Ulrich R, Du Chesne A, Templin M, Wiesner U. *Adv Mater*, 1999, 11, 141~146; De Paul S M, Zwanziger J W, Urich R, et al. *J Am Chem Soc*, 1999, 121, 5727~5736; Templin M, Franck A, Du Chesne A, et al. *Science*, 1997, 278, 1795~1798.
- [74] Goltner C G, Berton B, Kramer E, Antonietti M. *Chem Commun*, 1998, 2287~2288.
- [75] Kramer E, Forster S, Goltner C, Antonietti M. *Langmuir*, 1998, 14, 2027~2031.
- [76] Yablonovitch E. *Phys Rev Lett*, 1987, 58, 2059~2062.
- [77] Krauss T F, De La Rue R M. *Prog Quantum Electronics*, 1999, 23, 51~96; Joannopoulos J D, Villeneuve P R, Fan S. *Nature*, 1997, 386, 143~149.
- [78] Subramanian B, Manohavan V N, Thorne G D, Pine D J. *Adv Mater*, 1999, 11, 1261~1265.
- [79] Wijnhoven J E G J, Vos W L. *Science*, 1998, 281, 802~804; Zakhidov A A, Baughman R H, Iqbal Z, et al. *Science*, 1998, 282, 897~901.
- [80] Urba A, Fink Y, Thomas E L. *Macromolecules*, 1999, 32, 4748~4750.
- [81] Winey K, Thomas E L, Fetters L J. *Macromolecules*, 1991, 24, 6182~6188.

The Self-assembly of Block Copolymer and Its Applications in Fabricating Nanomaterials(II)

YUAN Jian-jun¹, CHENG Shi-yuan¹, FENG Lin-xian²

(1. *College of Chemistry and Materials Science, Hubei University, Wuhan 430062, China*;

2. *Institute of Polymer Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

Abstract: In this paper, fabricating several kinds of nanomaterials and Photonic crystals based on the self-assemble properties of block copolymer was reviewed.

Key words: Block copolymer; Nanomaterials; Photonic crystals; Self-assembly