

# 嵌段共聚物受限自组装的实验研究进展

于清泉, 杨 其\*, 刘岁林, 李光宪

(四川大学高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065)

**摘要:**嵌段共聚物有着丰富的相行为, 在本体中会发生微相分离形成球形、柱形、双连续形和层状结构。当嵌段共聚物被限制在一定的空间几何中且空间几何特征尺寸与嵌段共聚物的平衡周期相近时, 自组装过程会受到强烈的影响而形成与本体不同的自组装结构。本文从实验研究方面总结了限制因素和边界条件对嵌段共聚物受限自组装过程的影响, 并指出了当前存在的一些问题以及今后的发展方向。

**关键词:**嵌段共聚物; 受限自组装; 影响因素; 形态结构; 实验研究

分子自组装是近 20 年来微观分子设计领域的研究热点。人们通过自组装构筑的两维、三维的超结构在催化、分离、能量传输、电化学、光学效应、近分子层次上的信息传送方面有广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。

嵌段共聚物有着丰富的相行为<sup>[2]</sup>, 在本体中会发生微相分离形成球形、柱形、双连续形和层状结构<sup>[3~6]</sup>。这种微观结构与材料的宏观性能有着密切的关系, 因此微观相变的形态结构及其演化(相变动力学)受到了凝聚态物理学家和高分子科学家的极大重视, 无论从理论<sup>[7~10]</sup>还是从实验<sup>[11~13]</sup>上都进行了大量的研究, 对其相形态的结构及形成机理的认识已比较成熟。

嵌段共聚物熔体的微观相变不仅与其组成有关, 还受高分子链节与外场相互作用的影响。同时, 在实际的应用中, 很多情况下共聚物都会受到空间的限制, 并且当限制空间的特征尺寸与嵌段共聚物的平衡周期接近时共聚物的自组装行为会发生明显的变化, 因此研究空间限制条件下的嵌段共聚物的自组装有很强的现实意义和理论价值。本文概要介绍了在空间限制条件下嵌段共聚物自组装的实验研究进展。按照空间限制的维数可把受限自组装分为: 一维受限自组装, 二维受限自组装, 三维受限自组装。

## 1 一维受限自组装

一维受限自组装是指只在一个方向受到空间限制的自组装, 如平板狭缝中的自组装。一维限制作用、平板限制壁的性质、平板限制壁间距等都会对自组装产生影响。一维受限自组装是最早进行实验研究的受限自组装过程。

Lambooy 等<sup>[14]</sup>首先用实验方法对受限自组装过程进行研究。他们用中子反射的实验方法定量描述了限制壁间距对限制在两个固体平板间的对称双嵌段共聚物聚苯乙烯-*b*-聚甲基丙烯酸甲酯(PS-*b*-PMMA)的平衡自组装形态结构的影响。研究结果显示: 在不同的壁间距下, 嵌段共聚物都会形成与本体中的相形态类似的平行于固体平板的层状相形态结构, 且层数都是整数。随着限制壁间距的增加, 共聚物的层数增加, 但层数的增加是不连续的。当壁间距( $L$ )是本体平衡周期( $L_0$ )的整数倍时(即  $L = nL_0$ ), 周期不变; 但当壁间距是平衡周期的非整数倍时(即  $(n-1/2)L_0 < L < (n+1/2)L_0$ ), 共聚物的层数不变, 周期发生变化以适应  $L$  的变化。

Kellogg 等<sup>[15]</sup>则通过在限制平板上涂覆聚合物薄膜改变嵌段共聚物与平板间的相互作用, 综合考察了不同的相互作用以及平板间的距离对受限自组装形态的影响。他们发现, 当嵌段共聚物的某一嵌段与限制壁有强烈吸附作用时总是形成平行层状相, 改变平板间的距离也不能改变相的取向, 只能使平衡周

**基金项目:**复旦大学开放基金资助项目;

**作者简介:**于清泉, 男, 工学硕士, 从事嵌段共聚物自组装的研究。

\* 通讯联系人: aaronqi@126.com

期发生波动。但当嵌段共聚物的嵌段与限制壁没有特殊吸附作用时,改变平板间的距离可能形成垂直层状相。

## 2 二维受限自组装

二维受限自组装是指在两个方向同时受到空间限制的自组装,如多孔模板中的自组装。二维限制作用、孔壁的性质、孔的直径等对自组装过程有重要的影响。

Xiang 等<sup>[16]</sup>通过毛细管作用将聚苯乙烯-*b*-聚丁二烯(PS-*b*-PBD)嵌段共聚物熔体引入到氧化铝模板的纳米圆柱孔中,形成了充分微相分离的纳米棒。用 TEM 观察了对称和非对称的 PS-*b*-PBD 嵌段共聚物在氧化铝模板中的受限自组装结构,并研究了嵌段共聚物与模板的相互作用对微观结构域形态的影响。对于非对称的 PS-*b*-PBD 嵌段共聚物,由于 PBD 嵌段和模板间的优先吸附作用,在纳米圆柱孔的二维限制作用下 PS-*b*-PBD 形成平行于孔轴的圆柱相形态。由于孔尺寸与共聚物微观结构域的自然周期和六方堆积不谐调,微观结构域的周期和堆积明显不同于在本体中的情况。而对于对称的 PS-*b*-PBD 嵌段共聚物,在孔的空间限制作用下形成平行于孔轴的同心圆柱,同心圆柱的数量取决于纳米孔的直径和共聚物平衡周期的比值(相对大小)。

Sun 等<sup>[17]</sup>则系统地研究了限制在高度有序多孔氧化铝模板孔中的对称双嵌段共聚物 PS-*b*-PMMA 自组装形态结构的孔径依赖性。当模板孔径大于嵌段共聚物平衡周期时,PS-*b*-PMMA 形成平行于模板孔轴的同心圆柱层状结构。随着模板孔径的减小,同心圆柱的层数减少。由于 PMMA 嵌段优先吸附模板孔壁,形成同心圆柱的最外层包覆在纳米棒的周围,圆柱孔不能容纳整数的重复周期。随着模板孔径的变化,包含一个 PS 或 PMMA 层的半周期结构会交替出现。有趣的是,如果模板孔径小于共聚物的周期,嵌段共聚物则会形成以 PS 为核的核壳结构形态。但难于判断这种结构是否是一种有序状态。Shin 等<sup>[18]</sup>在研究中发现当圆柱孔的直径比较小且与共聚物的自然周期不谐调时,强烈的弯曲限制会诱导产生不同寻常的形态结构。他们研究了两种不同分子量的 PS-*b*-PBD 嵌段共聚物分别在直径为 190nm、45nm 圆柱孔中的自组装。发现当共聚物的周期与孔的直径谐调时(即孔径与周期之比  $d/L_0$  为整数),形成同中心的交替层状圆柱结构,低表面能的 PBD 嵌段吸附到高表面能的模板孔表面,这与 Xiang 等<sup>[16]</sup>的研究结果一致。但当共聚物的周期与孔的直径不谐调时(即孔径与周期之比  $d/L_0$  不是整数),孔壁高度的弯曲对包覆在界面上的聚合物分子产生强烈的抑制作用,从而诱使相形态产生本质的变化,从层状结构变化到层叠圆盘结构(stacked-disc)或环形结构(toroidal-type)。而 Xiang 等<sup>[19]</sup>在研究非对称的 PS-*b*-PBD( $\sim 0.36$  PBD)在氧化铝模板圆柱孔中的自组装时发现,当  $d/L_0 \leq 4.1$  时限制在圆柱孔中的嵌段共聚物可以形成一种全新的螺旋形结构。他们认为这是不同嵌段间强烈的不相容,空间的限制和孔壁对不同嵌段的差异吸附共同作用的结果。这是首次在嵌段共聚物自组装相形态中发现非中心对称的结构,具有重大理论意义和潜在应用价值。

## 3 三维受限自组装

三维受限自组装是指在空间三个方向都受到限制的自组装,如在纳米级的球空间中的自组装。三维空间限制作用,空间限制壁的性质,空间的尺寸都会对三维受限自组装过程产生重要的影响。

三维受限嵌段共聚物的自组装研究的很少,直到最近 Arsenault 等<sup>[20]</sup>才利用胶体晶体模板制备了 polystyrene-*block*-polyferrocenylethylmethylsilane(PS-*b*-PFEMS)的三维受限自组装体,发现了一些新的结构形态。图 1 是三维限制自组装过程的示意图。

Arsenault 等用 TEM 观察样品 1 的自组装结构时发现,PS-*b*-PFEMS 在强烈的空间弯曲限制下,层状结构卷曲形成平行于模板球面的同心球壳结构,其直径在 210 nm 左右,中心是固体球(如图 2 所示)。他们用能量色散型 X 射线荧光分析装置(superimposed EDX elemental traces)跟踪了 PS 和 PFEMS 嵌段的位置以及模板的去除,如图 2c。通过 TEM 照片估计的 PFEMS 核和外壳的尺寸分别为 98nm 和 38nm,而内部和外部的 PS 壳分别为 25nm 和 14nm。与本体中的平衡状态相比,强烈的三维限制效应不仅改变了嵌段共聚

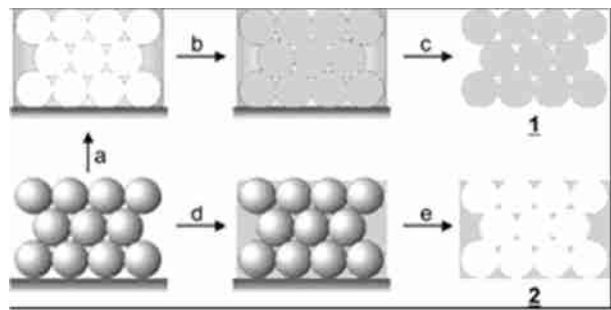


图 1 三维受限 PS-*b*-PFEMS 的制备

a 制备胶体晶体模板并刻蚀；b, d PS-*b*-PFEMS 通过毛细作用渗入胶体晶体模板中；c, e 用 HF 将硅模板刻蚀掉

Figure 1 Preparation of 3D Confined PS-*b*-PFEMS

a Generation of CCair by silica CVD within a latex template then etching；b, d Capillary infiltration of CCair and CCSilica with PS-*b*-PFEMS；c, e Etching of silica template by aqueous HF.

物的平衡层状结构形态也改变了它们的尺寸。他们认为除了硅模板表面的湿润作用外,空间的强烈弯曲限制以及与邻近的 12 个相互连接的微球的“通信”(communication)也可能影响自组装的过程。

而在样品 2 中,空间的限制效应更加显著,由于周围硅球施加的强烈空间限制,薄层结构从一般的平行结构变成垂直于球面的结构,发生了不同寻常的微相分离(见图 3)。模板的周期性和连通性强制薄层结构弯曲、分支、连接,形成与限制空间拓扑结构一样的相形态。弯曲的薄层状 PFEMS 和 PS 微结构域的尺寸与样品 1 的内壳尺寸接近。

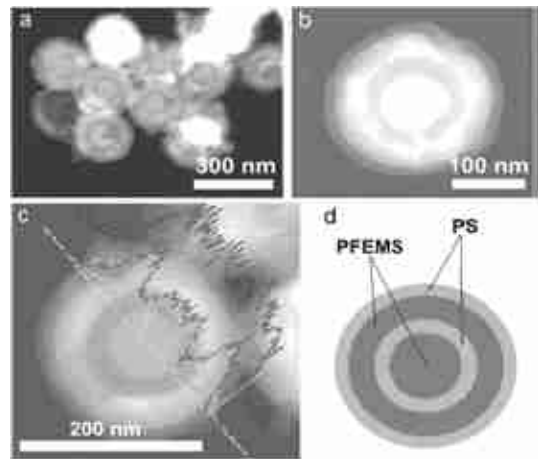


图 2 样品 1 的 TEM 分析

a, b 分别是 PS-*b*-PFEMS 胶体晶体的低倍和高倍暗场 TEM 图像；c 是样品 1 的带 EDX 跟踪的暗场 TEM 图像,炭元素(红色),硅元素(蓝绿色),铁元素(紫色),氧(绿色) d 自组装结构的示意图

Figure 2 TEM analysis of sample 1. (a and b) Low and high magnification dark-field TEM images, respectively, for PS-*b*-PFEMS colloidal crystal. (c) Dark-field TEM image of sample 1, with TEMEDX traces for carbon (red), silicon (turquoise), iron (purple), and oxygen (green). (Dark areas) PS, Light areas) PFEMS (d) Schematic diagram of architecture shown in (c).

4 结语

嵌段共聚物受限组装实验方面的研究相对于理论预测和计算机模拟方面的研究要少很多,这主要是由于实验技术上的一些困难造成的。所有的理论预测和计算机模拟结果只有得到实验证实才有意义,才能进行应用研究。因此,嵌段共聚物受限自组装的实验研究非常重要,应引起足够的重视。大力进行实验研究就非常必要。

对于嵌段共聚物的受限自组装过程,一些基本的影响因素已进行了实验研究,获得了许多重要的规律和结论,得到了许多不同于本体结构的新形态。但受限条件下的嵌段共聚物自组装的研究还仅仅停留

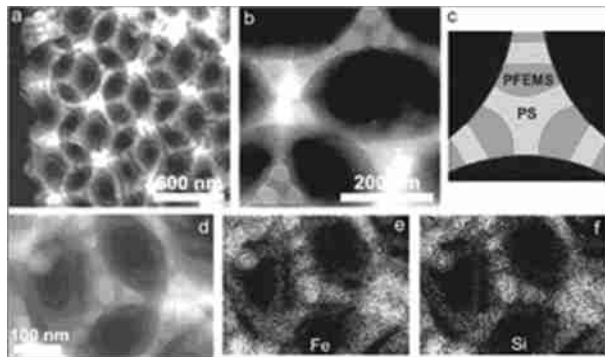


图 3 样品 2 的 TEM 分析

a 低倍暗场 TEM 图像; b,d 高倍暗场 TEM 图像; c 图像(b)中嵌段共聚物相应部分的示意图;  
e,f 是(d)中相应区域铁和硅的 TEM-EDX 示踪图(暗区)

Figure 3 TEM analysis of sample 2. (a) Low and (b and d) high magnification dark-field TEM images. (c) Schematic of block copolymer morphology in section of (b). (e and f) TEM-EDX traces for Fe and Si, respectively, in the area corresponding to (d).  
(Dark areas) PS, (Light areas) PFEMS.

在摸索阶段, 相关的应用研究刚刚起步, 还有很多问题尚待解决:

- (1) 全面系统的研究嵌段共聚物受限自组装过程的影响因素以及各种因素的协同作用, 能够精确控制自组装体的结构和形态;
- (2) 研究各种均聚物的加入对嵌段共聚物受限自组装过程、结构、形态的影响;
- (3) 研究各种共聚物的加入对嵌段共聚物受限自组装过程、结构、形态的影响;
- (4) 研究各种填料的加入对嵌段共聚物受限自组装过程、结构、形态的影响;
- (5) 继续发现新的受限自组装体结构和形态;
- (6) 大力推动和扩展嵌段共聚物自组装体的应用领域。

自然界的生命现象告诉我们, 复杂功能的实现大多必然经过从小到大的多尺度分级有序的自组织/协同过程。作为分子自组装的前沿, 嵌段共聚物的受限自组装正吸引越来越多的科学工作者投入到这个领域中来。可以预期, 随着人们对自组装体系的组成-结构-性能关系研究的不断深入, 自组装技术有望成为新技术革命的驱动力量。

## 参考文献:

- [1] Dennis N. Science, 1996, 286, 2056.
- [2] Timothy P Lodge. Chem Phys, 2003, 204(2), 265.
- [3] Almdal K, Koppi K A, Bates F S. Macromolecules, 1992, 25, 1743.
- [4] Floudas G, Rulrich R, Wiesner U. J Chem Phys, 1999, 110, 652.
- [5] Hasegawa H, Tanaka H, Yamasaki K, et al. Macromolecules, 1987, 20, 1651.
- [6] Fredrickson G H, Helfand E. J Chem Phys, 1987, 87, 697.
- [7] (a)Helfand E. Macromolecules, 1975, 8, 552; (b)Helfand E, Wasserman Z R. Macromolecules, 1976, 9, 879.
- [8] Leibler L. Macromolecules, 1980, 13, 1602.
- [9] Ohta T, Kawasaki K. Macromolecules, 1986, 19, 2621.
- [10] Vavasour J D, Whitmore M D. Macromolecules, 1992, 25, 5477.
- [11] Hashimoto T, Shibayama M, Kawai H. Macromolecules, 1980, 13, 1237.
- [12] Hashimoto T, Fujimura M, Kawai H. Macromolecules, 1980, 13, 1660.
- [13] Hasegawa H, Tanaka H, Yamasaki K, et al. Macromolecules, 1987, 20, 1651.
- [14] Lambooy P, Russell T P, Kellogg G J, et al. Phys Rev Lett, 1994, 72 (18), 2899.
- [15] Kellogg G J, Walton D G, Mayes A M, et al. Phys Rev Lett, 1996, 76(14), 2503.
- [16] Xiang H Q, Kyusoon S, Taehyung K, et al. Macromolecules, 2004, 37, 5660.
- [17] Sun Y M, Martin S, Danilo Z, et al. Macromol Rapid Commun, 2005, 26, 369.
- [18] Kyusoon S, Xiang H Q, Sung I M, et al. Science, 2004, 76, 306.

[19] Xiang H Q, Kyusoon S, Taehyung K, et al. *Macromolecules*, 2005, 38, 1055.  
[20] Andre C. Arsenault, David A. Rider, Nicolas Te treault, et al. *J Am Chem Soc*, 2005, 127, 9954.

# Progress of Self-assembly of Block Copolymers under Confinement in Experimentation

YU Qing-quan, YANG Qi, LIU Sui-lin, LI Guang-xian

( *College of Polymer Science and Engineering, The State Key Laboratory for Polymer Materials Engineering,  
Sichuan University, Chengdu 610065, China* )

**Abstract:**Block copolymers have rich phase behavior, and in the bulk they can microphase- separate to form spherul, cylindrical, bi-continuous or layered structure. When block copolymers are confined in space having certain directing features, either topological or chemical, the self-assembly process can be strongly influenced when the features approach the length of the equilibrium periodicity of the block copolymer domains. In this paper, the influences of confinement and boundary conditions on self-assembly of block copolymer were reviewed and discussed experimentally. Problems and a perspective in this research field are also discussed.

**Key words:**Block copolymer; Confined self-assembly; Influencing factor; Morphology; Experimental research