

结 论

本工作主要用原子力显微镜(AFM)研究了均聚物薄膜、嵌段共聚物薄膜、嵌段共聚物与均聚物共混物薄膜的表面形态以及组成、基板、溶液浓度、溶剂等对其表面形态的影响。在此基础上,又以嵌段共聚物为模板合成了多种纳米粒子。主要结论如下:

- 1 实验结果表明:分子量、溶剂、基板和退火对聚苯乙烯(PS)薄膜的表面形貌都有影响。在所用 PS 分子量范围内
 - (1) 退火前,随分子量的增加,PS 微区的平均直径增加,而平均高度逐渐减小。退火后,随分子量的增加,PS 微区的平均直径减小,而平均高度增加。
 - (2) 薄膜的表面粗糙度(R_a)不仅和溶剂的蒸汽压及所用基板有关,而且与溶剂的偶极矩也有关系。无论在硅片还是云母上,当所用溶剂具有相近的偶极矩不同的蒸汽压时,蒸汽压越小, R_a 也越小;而当所用溶剂具有相近的蒸汽压不同的偶极矩时,偶极矩越大, R_a 就越小。对所用的每一种溶剂,硅片上薄膜的 R_a 均大于云母上薄膜的 R_a ,原因可能是硅片表面的粗糙度大于云母表面的粗糙度。
 - (3) 聚合物在基板上表现为润湿还是去润湿取决于聚合物分子链与基板之间的相互作用力。
- 2 通过改变共聚物组成、溶液浓度、基板和溶剂可以控制 PS-b-P4VP 嵌段共聚物薄膜的表面形貌。
 - (1) 极稀(0.05mg/mL)的对称 PS-b-P4VP 氯仿溶液旋涂到云母上后能形成六方排列的球状微区。而本体为柱状或球状结构 PS-b-P4VP 在云母上展现的却是条带状的微区。
 - (2) 本工作中关于对称 PS-b-P4VP 氯仿溶液在石墨上形成的薄膜中并没有发现文献所预测的 P4VP 岛状微区形貌,我们观测到的是短的 P4VP 条状微区。这可能是因为 PS、P4VP 与石墨都有 π - π 相互作用,只是 PS 与石墨的相互作用大于 P4VP。而且,PS、P4VP 表面张力间的差值可能是形成这种条状结构的另一个原因。

- 3 非对称 PS-b-P4VP 薄膜在甲醇蒸气下表面形貌经历着一系列转变。
 - (1) 本体为柱状结构的 PS-b-P4VP 薄膜在甲醇蒸气中退火时，随退火时间的增加，形貌从无特征表面到凹陷结构和条带共存形貌，条状微区，六方排列的凹陷结构，再到条状微区的转变。不同膜厚其形貌转变程度亦不同，膜越厚观察到的形貌转变就越多。
 - (2) 本体为球状结构的 PS-b-P4VP 薄膜(~18.6nm)在甲醇蒸气中退火时，只观察到了六方排列的凹陷结构，并且这种结构不随退火时间的增加而改变。而且，经甲醇蒸气处理后，薄膜表面的亲水性增加。
- 4 组成及 hPS 分子量对 PS-b-P4VP/hPS 混合物薄膜的表面形貌都有影响。
 - (1) 在云母上，少量 hPS 的加入就会大大改变纯 PS-b-P4VP 薄膜的形貌。hPS 在对应嵌段共聚物微区中的溶解限度可通过分离出的 hPS 的尺寸来判断，当分离出的 hPS 的尺寸大于 100 nm 时，认为发生了宏观相分离。并且 P4VP 和云母间强的相互作用抑制了相反转的发生，随混合物中 ϕ_{PS} 的增加只是依次观察到了从球状结构，条状结构，到球状结构再到宏观相分离的转变。
 - (2) 在石墨上，随混合物中 ϕ_{PS} 的增加，微区的形貌由条带结构逐渐向球状结构转变，但没有观察到明显的宏观相分离。
 - (3) 对于不同分子量 hPS 与非对称 PS-b-P4VP 形成的混合物薄膜，退火降低了 hPS 与 PS-b-P4VP 间的相容性，原来已溶进去的部分 hPS 又重新富集于了表面。原因可能是 PS 小的表面能和 PS 在 P4VP 上的去润湿使其能很容易的聚集于表面。
- 5 以 PS-b-P4VP 胶束薄膜为模板合成多种纳米粒子。
 - (1) 在 PS-b-P4VP 薄膜某些特定的位置上组装 Ag 和 DT-Pd 两种纳米粒子时得到的形貌结构没能同时保持原来每一种粒子在薄膜中的自组装形貌。
 - (2) 通过改变 CdSe 的包裹剂能控制 CdSe 在 PS-b-P4VP 薄膜中的分布。
 - (3) 运用煅烧和湿化学方法来合成 ZnO 纳米结构，但 XPS 的一些结果不很理想。当煅烧薄膜时，只有在合适的煅烧温度下才能得到有序的纳米结构，煅烧温度越高，得到的粒子直径就越大。
- 6 用 P4VP 的选择性溶剂甲醇蒸气或一元酸处理 PS-b-P4VP 胶束薄膜都得到了空穴化结构，并且都使表面由疏水性变为了亲水性。

博士期间发表文章

1. **Junchai Zhao**, Shichun Jiang, Qiang Wang, Xiaobo Liu, Xiangling Ji, Bingzheng Jiang. Effects of molecular weight, solvent and substrate on the dewetting morphology of polystyrene film. **Applied Surface Science** 2004, 236, 131-140.
2. **Junchai Zhao**, Shichun Jiang, Xiangling Ji, Lijia An, Bingzheng Jiang. Control of self-organized low-dimensional morphology in poly(styrene-*b*-4vinylpyridine)/ polystyrene blend thin films. **J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.** 2004, 42, 3496-3504.
3. **Junchai Zhao**, Shizhe Tian, Qiang Wang, Xiaobo Liu, Shichun Jiang, Xiangling Ji, Lijia An, Bingzheng Jiang. Nanoscopic Surface Patterns of Diblock Copolymer Thin Films. **The European Physical Journal E**, accepted.
4. 赵军钊, 王强, 乔丛德, 蒋世春, 姬相玲, 安立佳, 姜炳政. 嵌段共聚物胶束薄膜空穴化结构形成的研究 **高等学校化学学报**, 2004, accepted.

投稿中文章

5. **Junchai Zhao**, Shichun Jiang, Xiangling Ji, Lijia An, Bingzheng Jiang. Study of the time evolution of the surface morphology of thin asymmetric diblock copolymer films under solvent vapor. Submitted to **Polymer**.

会议论文

1. **Junchai Zhao**, Shichun Jiang, Congde Qiao, Xiangling Ji, Bingzheng Jiang. Nanoscopic surface patterns of diblock copolymer ultra thin film. **PP'2002 International Symposium on Polymer Physics Preprints. Qing Dao, China**, 2002, 229-230.

致 谢

在五年学习生活即将结束的时候,我要深深的感谢我的导师姜炳政研究员。恩师渊博的学识,严谨的治学态度和待人宽厚的优良品质都给我留下了极深的印象。五年多来,我不仅从恩师那里学到了科研工作的思维方法,一丝不苟的工作作风,而且也学到了许多做人的道理。在此,谨向我的导师姜炳政研究员致以衷心的感谢和崇高的敬意!

感谢安立佳研究员、姬相玲研究员和蒋世春博士在整个论文进行中对我的无私帮助,是他们的帮助才使论文得以完成。在此向三位老师表示最真挚的感谢!

感谢师母罗云霞研究员在生活和工作中的关心和帮助!

感谢姜伟研究员对我论文工作的指导和帮助!

感谢本组的陈延明博士、田世哲博士、石彤飞博士、孙昭艳博士、贾玉玺博士、李宏飞、乔从德、王强、刘晓播、潘道成、聂伟、李海东、赵娜娜、林驭寒、廖永贵、李学、袁强、姚卫国、叶祥贵等在学习和工作中给予的无私帮助!

感谢朱锦涛与本人进行的有益讨论。

感谢我的同班同学,感谢你们带给我的快乐和许多美好回忆。

感谢高分子物理与化学国家重点实验室帮助过我的各位老师和同学!感谢研究生部的才淑霞老师和各位老师在学习和生活上给予的帮助。

感谢电镜组的葛辽海老师和 X-射线光电子能谱组的李兴林老师在测试方面所给予的帮助。

最后,我要感谢我的父母,是您们的鼓励和支持伴我度过了每一个难关。感谢我的先生王铭达,在我最困难时所给予我精神上的慰藉和鼓励。在此,谨以此论文献给我的父母和我的先生,以表达我深深的谢意。

赵军钊

2004 年 11 月于长春

作者简历

赵军钗，女，1976年1月生于河北省无极县。

1995年—1999年，河北大学化学系，材料化学专业，理学学士。

1999年—2004年，中国科学院长春应用化学研究所，高分子化学与物理专业，
硕博连读攻读博士学位。