

• 研究论文 •

## 嵌段共聚物和星型均聚物共混体系相行为的自洽场理论研究

韩文驰 唐 萍\* 张红东 杨玉良

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

**摘要** 用自洽场理论方法(Self-consistent field theory, SCFT)计算了嵌段共聚物 AB 和三等臂星型均聚物 A 共混体系的微相形态. 为了简化计算, 着重讨论了固定嵌段共聚物本体的相形态(如层状相)时, 所加入的均聚物的体积分数及均聚物与嵌段共聚物链长之比对体系相形态的影响; 并结合体系的熵和相互作用能的变化, 讨论了星型均聚物在体系微相结构中的分布.

**关键词** 自洽场理论; 嵌段共聚物; 星型均聚物; 共混

## Phase Behavior Study of Diblock Copolymer and Star Homopolymer Blend by Self-consistent Field Theory

HAN, Wen-Chi TANG, Ping\* ZHANG, Hong-Dong YANG, Yu-Liang

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

**Abstract** The microphases of blend of AB diblock copolymer and 3-arm A star homopolymer were calculated by using self-consistent field theory (SCFT). The lamellae phase of AB diblock copolymer melts was considered in order to simplify the calculation. It was found that the phase behavior of the blend depended on both the chain length and volume fraction of the star homopolymer. The distribution of star homopolymer within the microphases was investigated based on enthalpic and entropic effects.

**Keywords** self-consistent field theory (SCFT); diblock copolymer; star homopolymer; blend

嵌段共聚物不同单体单元间由于热力学不相容而发生相分离, 但在强有力的化学键连接的约束下只能发生微相分离(microphase separation)而自组装成各种纳米尺度的有序结构形态, 如 AB 两嵌段共聚物, 理论计算和实验结果均表明<sup>[1,2]</sup>, 当嵌段间的相互作用  $\chi_{AB}N$  足够大时( $\chi_{AB}N$  表示相分离程度, 其中  $\chi_{AB}$  是 AB 链段间的 Flory-Huggins 相互作用参数,  $N$  是总的聚合度), 随着共聚物组成的变化, 体系可自组装成以下有序微相结构: 体心立方堆积的球状相(spherical phase, S), 六角堆积柱状相(cylindrical phase, C), 复杂的螺旋相(gyroid phase, G)及层状相(lamellae phase, L). 这类有序相结构引起实

验和理论上的广泛关注, 成为当前利用纳米技术发展新材料的重要基础<sup>[1~3]</sup>.

嵌段共聚物体系的微相分离不仅可以由改变体系的组成、Flory-Huggins 相互作用来控制, 也可以通过与其它高分子共混的手段进行调节. 近二十年, 嵌段高分子共混体系的相行为引起了广泛关注, 在理论方面, Matsen 和 Schick 等<sup>[4~6]</sup>研究了嵌段共聚物 AB 和线型均聚物 A 组成的共混体系的热力学行为, 得到的结果与 Hashimoto 等<sup>[7~11]</sup>的实验结果基本相符. 但是对于具有特殊的链拓扑结构的高分子例如星型、梳型高分子等与嵌段高分子共混体系的理论和实验方面的研究却很

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

Received November 23, 2007; revised January 31, 2008; accepted March 17, 2008.

国家自然科学基金(Nos. 20474012, 20674012, 20574015)、国家重点基础研究发展计划(No. 2005CB623800)资助项目.

少<sup>[12]</sup>.

多个支链通过化学键连接到一个共同的中心(交联点)构成星型高分子. 星型高分子是一种常见的高分子体系, 例如, 胶束或者高分子稳定化胶体, 当其核心尺寸远小于束缚在其上的高分子链尺寸时, 这些粒子将表现出星型高分子行为<sup>[13,14]</sup>.

自洽场理论作为在平均场层次上最为精确的理论<sup>[15,16]</sup>, 是目前最有效的用于模拟预测复杂嵌段高分子体系微相分离形态的手段之一. 相对于研究单一组分的嵌段高分子的自组装行为而言, 目前对于具有特殊链拓扑结构的多组分高分子的共混体系的相行为研究还较少<sup>[17,18]</sup>. 本文选取最简单的两嵌段共聚物 AB 和最简单的三等臂星型均聚物 A 的共混体系进行研究, 详细讨论了共混体系的相分离及星型均聚物在体系中的分布情况, 并从熵和相互作用能的角度加以解释. 我们的研究结果对进一步开展相应的实验工作具有指导作用.

## 1 理论模型

考虑体系中有  $n_D$  个 AB 嵌段共聚物分子, D 代表嵌段高分子链, 每个 AB 分子链含有  $N_A$  个 A 链段,  $N_B$  个 B 链段, 共  $N_D = N_A + N_B$  个链段; 有  $n_H$  个三等臂星型均聚物 A, H 代表均聚物分子链, 每个臂的长度都相同, 均为  $N_H$  个链段. 体系的总体积为  $V$ . 假设每个链段占有相同的体积, 则嵌段共聚物的体积分数为:  $f_D = N_D n_D / (N_D n_D + 3N_H n_H)$ , 假定体系不可压缩, 则星型均聚物的体积分数为:  $f_H = 1 - f_D$ .

对于 AB 两嵌段共聚物, 用变量  $s$  标记沿高分子链段的路径, 在链的起始端和终端分别对应  $s=0$  和  $s=1$ . 在 SCFT 中, 需要计算的一个关键物理量是端链几率分布函数  $q_D(\mathbf{r}, s)$ , 表示在空间位置  $\mathbf{r}$  处包含 A 链段的第  $s$  个链节出现的概率, 满足以下扩散方程(Eq. 1):

$$\frac{\partial q_D(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = \begin{cases} \frac{N_D a^2}{6} \nabla^2 q_D(\mathbf{r}, s) - \omega_{AD}(\mathbf{r}) q_D(\mathbf{r}, s) & (0 \leq s \leq f) \\ \frac{N_D a^2}{6} \nabla^2 q_D(\mathbf{r}, s) - \omega_{BD}(\mathbf{r}) q_D(\mathbf{r}, s) & (f < s \leq 1) \end{cases} \quad (1)$$

其中  $a$  是聚合物链段的 Kuhn 统计链长, 方程满足初始条件  $q_D(\mathbf{r}, 0) = 1$ .  $f = N_A / N_D$  是嵌段共聚物中 A 的体积分数. 类似地在  $\mathbf{r}$  处找到包含 B 链端的链段  $s$  的几率  $q_D^+(\mathbf{r}, s)$  是满足方程(1)右边乘以  $-1$  的扩散方程, 且初始条件为:  $q_D^+(\mathbf{r}, 1) = 1$ . 因此嵌段共聚物的单链配分函数为  $Q_D = \int d\mathbf{r} q_D(\mathbf{r}, s) q_D^+(\mathbf{r}, s)$ .

对于星型均聚物高分子, 取  $N_D$  为参考链长, 设星型高分子的交联点(junction point)的链长路径标志为  $s=0$ , 而在每一个支链的末端,  $s=1/3$ . 其端链几率分布函数  $q_H(\mathbf{r}, s)$  满足如下扩散方程:

$$\frac{\partial q_H(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = \frac{N_H a^2}{6} \nabla^2 q_H(\mathbf{r}, s) - \frac{N_H}{N_D} \omega_{AH}(\mathbf{r}) q_H(\mathbf{r}, s) \quad (2)$$

同样与之共轭的另一端链的几率分布函数  $q_H^+(\mathbf{r}, s)$ , 是满足方程(2)的右边乘以  $-1$  的扩散方程, 根据星型链的拓扑特征满足初始条件  $q_H^+(\mathbf{r}, 1/3) = 1$  和  $q_H(\mathbf{r}, 0) = q_H^+(\mathbf{r}, 0)^2$ , 星型均聚物高分子的单链配分函数为  $Q_H = 3 \int d\mathbf{r} q_H(\mathbf{r}, s) q_H^+(\mathbf{r}, s)$ . 体系的正则系综自由能为 Eq. (3), 其中  $\phi_{AD}$ ,  $\phi_{BD}$ ,  $\phi_{AH}$  分别对应嵌段共聚物 A, B 和星型均聚物 A 的密度场,  $\xi(\mathbf{r})$  是确保体系满足不可压缩性条件的 Lagrange 乘因子,  $\chi_{AB}$  是 AB 链段间的 Flory-Huggins 相互作用参数. 将自由能泛函方程(3)对场和组成进行变分可得到 Eq. (4)~Eq. (9)式.

$$\begin{aligned} F/k_B T = & -f_D \ln(Q_D/V) - f_H N_D / (3N_H) \ln(Q_H/V) - (1/V) \\ & \int d\mathbf{r} [\omega_{AD} \phi_{AD} + \omega_{BD} \phi_{BD} + \omega_{AH} \phi_{AH} + \xi(1 - \phi_{AD} - \phi_{BD} - \phi_{AH})] \\ & + (1/V) \int d\mathbf{r} [\chi_{AB} N_D \phi_{AD} \phi_{BD} + \chi_{AB} N_D \phi_{AH} \phi_{BD}] \end{aligned} \quad (3)$$

$$\phi_{AD}(\mathbf{r}) + \phi_{BD}(\mathbf{r}) + \phi_{AH}(\mathbf{r}) = 1 \quad (4)$$

为简化计算, 我们固定嵌段共聚物 AB 的链长  $N_D = 90$ , 假设  $f = 0.5$  及  $\chi_{AB} N_D = 15$ , 即 AB 嵌段共聚物本体为层状相(lamellae, L); 同时引入参数  $\alpha = 3N_H / N_D$ , 从而方便地表示星型均聚物总分子量与嵌段共聚物 AB 的分子量(链长)的比值. 我们采用近年来 Drolet 和 Fredrickson 提出的实空间直接求解 SCFT 方程组的组合筛选法(combinatory screening)<sup>[16]</sup>在二维空间(2D)求解自洽场方程组(1), (2), (4)~(9). 本文在  $L_x \times L_y$  矩形网格空间采用周期性边界条件进行模拟计算, 网格的空间步长取为  $dx = dy = a$ . 由于高分子链的迴转半径(radius of gyration)为  $R_g^2 = N_D a^2 / 6$ , 且嵌段共聚物的有序相结构的周期约为  $D \approx 2R_g$ , 因此网格的空间步长约为  $0.1D$ . 为了

$$\omega_{AD}(\mathbf{r}) = \omega_{AH}(\mathbf{r}) = \chi_{AB} N_D \phi_{BD}(\mathbf{r}) + \xi(\mathbf{r}) \quad (5)$$

$$\omega_{BD}(\mathbf{r}) = \chi_{AB} N_D [\phi_{AD}(\mathbf{r}) + \phi_{AH}(\mathbf{r})] + \xi(\mathbf{r}) \quad (6)$$

$$\phi_{AD}(\mathbf{r}) = f_D (V/Q_D) \int_0^f ds q_D(\mathbf{r}, s) q_D^+(\mathbf{r}, s) \quad (7)$$

$$\phi_{BD}(\mathbf{r}) = f_D (V/Q_D) \int_0^f ds q_D(\mathbf{r}, s) q_D^+(\mathbf{r}, s) \quad (8)$$

$$\phi_{AH}(\mathbf{r}) = 3f_H (V/Q_H) \int_0^{1/3} ds q_H(\mathbf{r}, s) q_H^+(\mathbf{r}, s) \quad (9)$$

避免模拟的网格尺寸对相形态结构的影响, 在模拟中  $L_x$  和  $L_y$  的取值在  $4R_g \sim 8R_g$  范围内变化, 选取自由能最低的相结构为最终的热力学平衡态相结构. 当体系中组分间体积分数相差较大时, 为了观察到较大的周期性相结构, 选择较大的计算空间(如  $100 \times 100$  格点). 同时, 在计算过程中, 我们选取一系列不同的初始参数并在迭代求解的过程中引入 Gauss 白噪声对场进行扰动来防止一些亚稳态的出现.

## 2 结果与讨论

### 2.1 共混体系的相行为

图 1 为当改变星型均聚物体积分数时, 针对不同的  $\alpha$  值(即星型均聚物总链长与嵌段共聚物链长之比)进行计算得到的体系相形态图. 图中蓝色、绿色及红色分别表示嵌段共聚物中的 A 组分、B 组分及星型均聚物 A 组分. 由图 1 可见, 随着加入的星型均聚物的体积分数及均聚物分子量(链长)的增加, 均聚物倾向于分布在嵌段 A 中并使 A 相区尺寸变大; 由图 1A 和 1B 可见, 当  $\alpha$  较小时(即均聚物 A 的链长较短), 随着均聚物 A 组分的加入, 体系会出现由层状相向 B 组分以圆形呈六角分布在基体 A 组分中的相转变(图 1A III, IV; 1B IV~VI), 进一步增加星型均聚物的体积分数, 体系转变成无序相,  $\alpha$

越小, 体系转变为六角相及无序相时所对应的均聚物的体积分数  $f_H$  越小. 当  $\alpha$  较大时(图 1C~1E), 随着均聚物 A 的加入, 体系的有序相形态(层状相)无显著变化, 当均聚物 A 的体积分数增加到 70% 时, 体系会出现均聚物 A 与嵌段共聚物 AB 间的宏观相分离与嵌段共聚物 AB 中微相分离共存的形态, 这时星型均聚物 A 表现出类似于嵌段共聚物 AB 的选择性溶剂的行为, 嵌段共聚物 AB 在均聚物 A 中形成多层 Core-shell 胶束状形态(图 1C~1E 中 VII, VIII), 当星型均聚物的体积分数增大到 90% 时, 体系转变成无序相. 从图 1 中还可以看出, 当加入的星型均聚物的分子量高于一定值时( $\alpha \geq 1$ ), 体系的相行为非常相似.

当  $\alpha$  较小, 即加入的星型均聚物 A 的分子量越小时, 这些短链的高分子由于其无规分布引起熵增加, 导致体系无序化(disordered phase). 由图 1 可见, 随着  $\alpha$  减小体系转变成无序相时的均聚物组成  $f_H$  越小. 同时, 随这些低分子量均聚物的加入, 为了减小 A/B 间的牵伸能(熵效应), 当均聚物的组成增加到一定值时, 会导致体系由层状相转变成六角分布的柱(球)状相, 此时体系牺牲相互作用能(界面能)以减小牵伸能. 当加入的均聚物组成一定时, 均聚物的分子量越小, 这种效应越明显, 体系越倾向于发生层状 $\rightarrow$ 六方相结构的转变, 随均聚物分

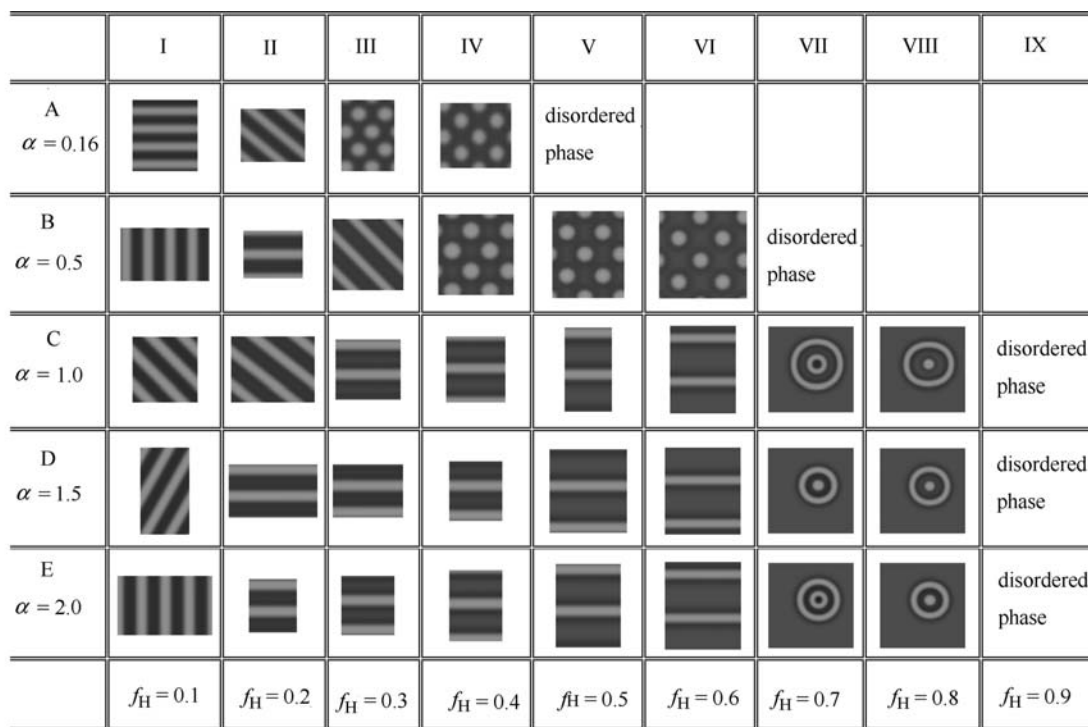


图 1 嵌段共聚物 AB/星型均聚物 A 共混体系的自组装形态( $N_D=90, f=0.5, \chi_{AB}N_D=15$ )

Figure 1 Morphologies of the 2D microphases for AB diblock copolymer and A star homopolymer blend with  $N_D=90, f=0.5$  and  $\chi_{AB}N_D=15$

子量增大这种效应逐渐减弱. 这种行为与 AB 两嵌段共聚物本体中增加嵌段 A 的组成的结果类似<sup>[1~3]</sup>. 随着  $\alpha$  的增加及均聚物体积的增加, 减小界面能(相互作用能)占主导, 会产生层状相 A 层的厚度随之增加而不会发生层状向六方相结构的转变. 随均聚物分子量进一步增大及均聚物组成增大至一定程度时, 通过形成大的 AB 嵌段共聚物微区以减小界面能起主要作用, 因此当均聚物体积分数大于 60% 时, 由于与嵌段共聚物中 B 相区的相互作用能进一步增大, 导致星型均聚物倾向于聚集在嵌段共聚物微相区外发生宏观相分离; 在嵌段共聚物微相区内, 由于嵌段 A 和 B 的组成相等, 体系会形成多层 Core-shell 胶束状的微相形态. Hashimoto 等<sup>[9~11]</sup>通过嵌段共聚物 AB 与线型均聚物 A 共混的实验研究也得到了体系的相转变可以通过改变均聚物分子量来调节的类似结论.

## 2.2 星型均聚物在共混体系中的分布

图 2a~2c 分别对应图 1A 中 I, III, IV 所对应的相形态图中的各组分在垂直于相界面一维方向上的浓度分布曲线. 由图 2 可见, 星型均聚物 A 的浓度分布曲线  $\phi_{AH}(\mathbf{r})$  和嵌段 A 的浓度分布曲线  $\phi_{AD}(\mathbf{r})$  形状大致相同, 随  $f_H$  增加,  $\phi_{AH}(\mathbf{r})$  的值逐渐增大而  $\phi_{AD}(\mathbf{r})$  逐渐减小, 说明当  $\alpha$  较小时, 加入的星型均聚物 A 组分倾向于分布在嵌段 A 组分中并使其溶胀; 而当  $f_H$  进一步增加到 40% 时, 均聚物与嵌段 A 微相区分离而形成单独的相区. 图 3a~3c 分别对应图 1C 中 I, III, VII 所对应的相形态图中的各组分的浓度分布曲线. 由图 3 可见, 当  $\alpha$  较大时, 随  $f_H$  的增加, 加入的星型均聚物倾向于聚集分布在嵌段 A 的中间, 与嵌段 A 微相区分离而形成单独的相区, 这与  $\alpha$  较小而  $f_H$  较大时的情形类似(图 2c); 当均聚物的组成进一步增加到 70% 时, 由图 3c 可见, 在嵌段共聚物 AB 微相区会出现更加复杂的组成分布, 与之相对应的是多层 Core-shell 胶束状相形态, 在 A 微相区中也有均聚物 A 的分布, 并且均聚物 A 聚集分布在嵌段 A 中间形成单独的相区.

嵌段共聚物与星型均聚物共混体系中的相结构的热力学稳定性由体系的自由能(包括相互作用能和熵贡献)决定. 当均聚物 A 加入到体系中, 为了减小 A/B 间的界面能, 倾向于分布在嵌段 A 相区. 因此, 星型均聚物 A 在嵌段 A 相区中的分布主要由体系的熵效应决定. Matsen 等<sup>[4,6,19]</sup>认为, 体系中的熵效应包括均聚物的平移熵和构象熵, 其中均聚物在体系中均匀分布有利于平移熵的增加, 倾向于使体系无序化; 而均聚物形成富集相区分布在嵌段共聚物 A 微相区中间, 使体系有序化(微相分离)则有利于构象熵的增加. 根据图 2 和 3 可知, 均聚物的熵效应与均聚物的链长有关, 当  $\alpha$  较大时, 均聚

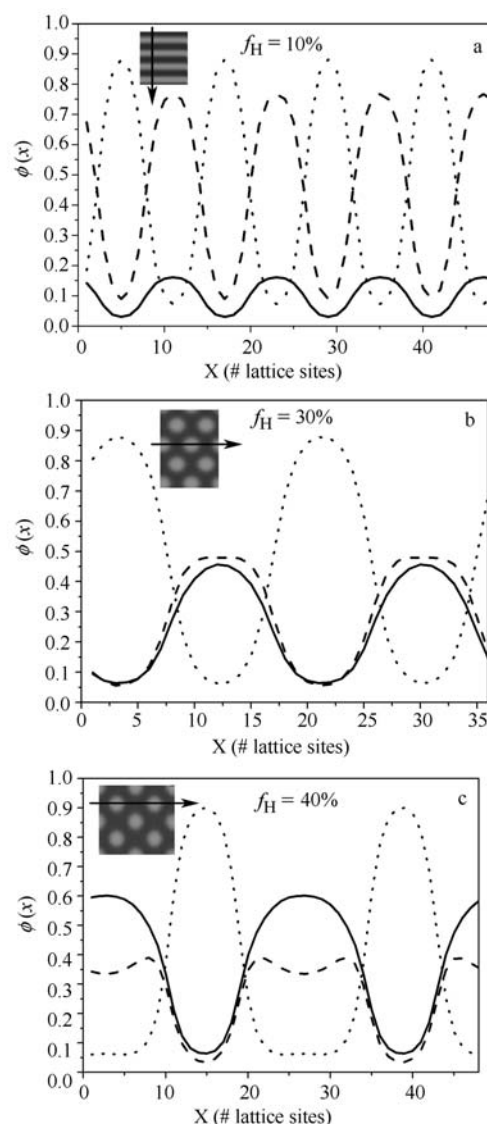


图 2 嵌段共聚物 AB/星型均聚物 A 共混体系中各组分的浓度分布曲线

a, b, c 分别对应图 1A 中第 I, III, IV 相形态沿图中箭头方向的浓度分布. 实线、虚线和点线分别表示  $\phi_{AH}(\mathbf{r})$ ,  $\phi_{AD}(\mathbf{r})$  及  $\phi_{BD}(\mathbf{r})$

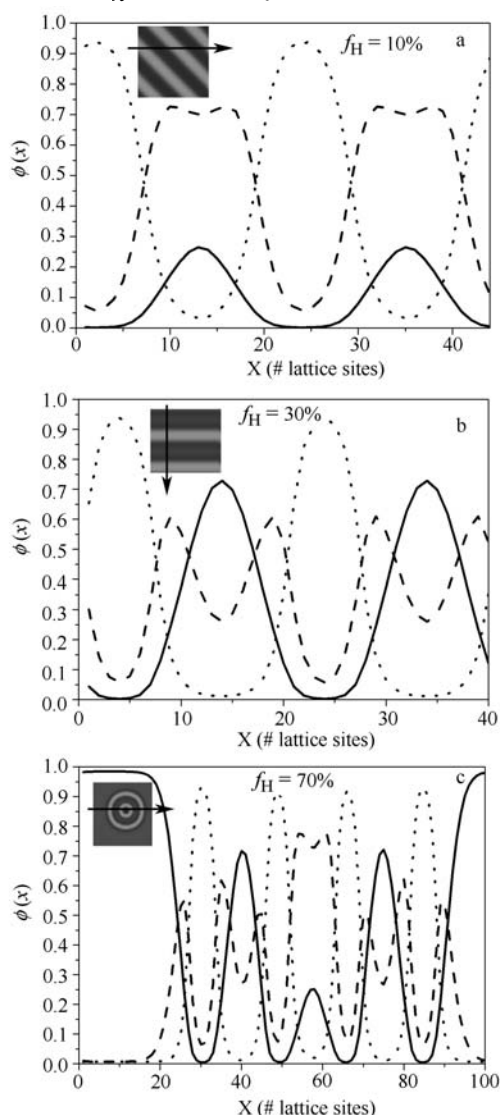
Figure 2 Density distribution profiles for different volume fractions  $f_H$

a, b and c correspond to density distribution profiles for number I, III and IV in Figure 1A, respectively. The solid, the dashed and dotted lines correspond to  $\phi_{AH}(\mathbf{r})$ ,  $\phi_{AD}(\mathbf{r})$  and  $\phi_{BD}(\mathbf{r})$ , respectively

物渗透进入嵌段共聚物微相区相对比较困难, 会损失更多的构象熵, 此时构象熵的贡献起主要作用, 在图 3 中能明显看到在 A 组分中星型均聚物富集相区集中分布在嵌段 A 相区中间的微相分离. 随着星型均聚物体积分数的增加, 体系发生微相分离形成的相结构周期增大, 周期的无限增大使均聚物与嵌段共聚物微相区最终发生相分离, 导致嵌段共聚物 AB 的微相分离与均聚物 A 与 AB 嵌段共聚物之间宏观相分离共存(图 1C~1E). 而当  $\alpha$  较小时, 随均聚物的加入, 平移熵的贡献占主导,

熵驱动使均聚物均匀分布到嵌段 A 相区, 因此在图 2 中会出现相似的  $\phi_{AH}(\mathbf{r})$  与  $\phi_{AD}(\mathbf{r})$  的浓度分布曲线。

Janert 和 Schick<sup>[5]</sup>通过研究嵌段共聚物 AB 与线型均聚物 A 的共混体系发现, 当  $\alpha < 0.25$  时, 均聚物会均匀分布到体系中, 倾向于使体系无序化, Whitmore 等<sup>[20]</sup>也得到相似的结论; 而上述研究结果(图 1~3)显示星型均聚物在嵌段 B 中并没有明显的分布。为了更深入研究星型均聚物的分布, 我们选取链长很短的星型均聚物 A ( $N_H=2$ )和组分 A 的体积分数为  $f=0.5$  的嵌段共聚物 AB 共混, 并设  $\chi_{AB}N_D=15$ ,  $f_H=0.2$ , 改变嵌段共聚物



**图 3** 嵌段共聚物 AB/星型均聚物 A 共混体系中各组分的浓度分布曲线

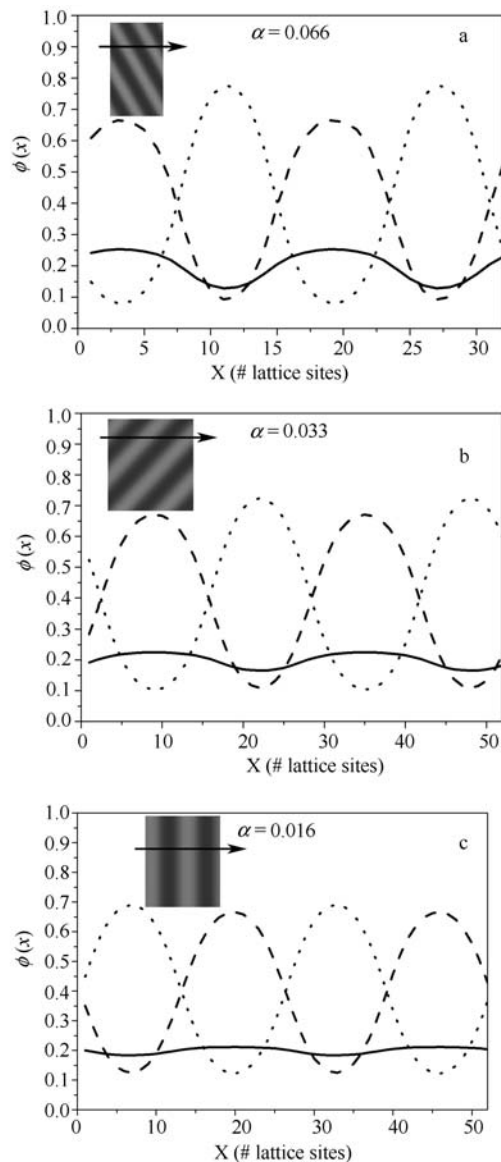
a, b, c 分别对应图 1C 中第 I, III, VII 形态沿图中箭头方向的浓度分布。实线、虚线和点线分别表示  $\phi_{AH}(\mathbf{r})$ ,  $\phi_{AD}(\mathbf{r})$  及  $\phi_{BD}(\mathbf{r})$

**Figure 3** Density distribution profiles for different volume fractions  $f_H$

a, b and c correspond to density distribution profiles for number I, III, VII in Figure 1C, respectively. The solid, the dashed and dotted lines correspond to  $\phi_{AH}(\mathbf{r})$ ,  $\phi_{AD}(\mathbf{r})$  and  $\phi_{BD}(\mathbf{r})$ , respectively

的链长, 各组分的浓度分布曲线如图 4 所示。随着  $\alpha$  的减小, 星型均聚物的浓度  $\phi_{AH}(\mathbf{r})$  分布逐渐变宽, 有均匀分布到体系中的趋势; 均聚物不仅分布在嵌段 A 相区, 同时在 B 相区也有分布, 并且随着  $\alpha$  的降低,  $\phi_{AH}(\mathbf{r})$  变化范围逐渐变小, 当进一步减小到  $\alpha=0.016$  时, 星型均聚物几乎均匀分布到体系中(图 4c)。

通过与嵌段共聚物 AB 和线型均聚物 A 的共混体系



**图 4** 嵌段共聚物 AB/星型均聚物 A 共混体系中各组分的浓度分布曲线

a, b, c 分别对应  $N_H=2$ ,  $f=0.5$ ,  $\chi_{AB}N_D=15$ ,  $f_H=0.2$  时,  $\alpha=0.066$ ,  $0.033$ ,  $0.016$  时体系的相形态沿图中箭头方向的浓度分布。实线、虚线和点线分别表示  $\phi_{AH}(\mathbf{r})$ ,  $\phi_{AD}(\mathbf{r})$  及  $\phi_{BD}(\mathbf{r})$

**Figure 4** Density distribution profiles for different relative molecular length  $\alpha$

a, b and c correspond to the density distribution for  $\alpha=0.066$ ,  $0.033$ ,  $0.016$  with  $N_H=2$ ,  $f=0.5$ ,  $\chi_{AB}N_D=15$ , and  $f_H=0.2$ , respectively. The solid, the dashed and dotted lines correspond to  $\phi_{AH}(\mathbf{r})$ ,  $\phi_{AD}(\mathbf{r})$  and  $\phi_{BD}(\mathbf{r})$ , respectively

相行为的研究结果<sup>[4-11]</sup>的比较可知, 当  $\alpha$  很小时, 组分间的 Flory-Huggins 相互作用不足以使均聚物与嵌段 B 相区发生相分离, 平移熵的贡献对均聚物在体系中的分布起主要作用. 因此, 均聚物 A 倾向于均匀分布到体系中. 但是对于星型均聚物, 使其均匀分布在体系中的临界  $\alpha$  值要小于线型均聚物共混体系<sup>[5,20]</sup>, 这是由于星型均聚物特殊的链拓扑结构所致. 在相同的  $\alpha$  时, 星型均聚物的伸展相对于线型均聚物要大, 链端的浓度也更高, 加入共混体系后构象熵的损失相对较大, 因此星型均聚物更易与嵌段共聚物间发生相分离.

### 3 结论

应用自洽场理论方法, 系统研究了嵌段共聚物 AB 和三等臂星型均聚物 A 的共混体系的相行为. 研究发现, 当  $\alpha$  (即星型均聚物总链长与嵌段共聚物链长之比) 较小时, 均聚物倾向于均匀分布到体系中, 随着星型均聚物体积分数  $f_H$  的增加, 体系会发生层状相 $\rightarrow$ 柱(球)状相的转变, 当  $f_H$  进一步增大, 体系会转变成无序相,  $\alpha$  越小, 体系转变为六角相及无序相时所加入的均聚物的体积分数  $f_H$  越小. 当  $\alpha$  较大时, 均聚物倾向于聚集在嵌段 A 中间形成单独的相区, 随  $f_H$  的增加体系不发生形态的转变, 当  $f_H$  增加到一定值(70%)时, 体系会出现均聚物 A 与嵌段共聚物 AB 间的宏观相分离与嵌段共聚物 AB 中微相分离共存的形态, 嵌段共聚物 AB 在均聚物 A 中形成多层 Core-shell 胶束状结构. 通过比较嵌段共聚物 AB 与线型均聚物 A 共混体系的相行为, 我们发现星型均聚物特殊的链拓扑结构使其均匀渗透进嵌段 B 相区更加困难, 需要更小的均聚物链长.

### References

- 1 Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. *Phys. Today* **1999**, 52, 32.
- 2 Matsen, M. W. *J. Phys.-Condens. Matter* **2002**, 14, R21.
- 3 Park, M.; Harrison, C.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Adamson, D. H. *Science* **1997**, 276, 1401.
- 4 Matsen, M. W. *Macromolecules* **1995**, 28, 5765.
- 5 Janert, P. K.; Schick, M. *Macromolecules* **1998**, 31, 1109.
- 6 Matsen, M. W. *Macromolecules* **2003**, 36, 9647.
- 7 Winey, K. I.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J. *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 9367.
- 8 Winey, K. I.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1992**, 25, 2645.
- 9 Hashimoto, T.; Tanaka, H.; Hasegawa, H. *Macromolecules* **1990**, 23, 4378.
- 10 Koizumi, S.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T. *Macromolecules* **1994**, 27, 6532.
- 11 Koizumi, S.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T. *Macromolecules* **1994**, 27, 7893.
- 12 Ma, J. W.; Li, X.; Tang, P.; Yang, Y. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 1552.
- 13 Gast, A. P.; Russel, W. B. *Phys. Today* **1998**, 51, 24.
- 14 Gast, A. P. *Langmuir* **1996**, 12, 4060.
- 15 Drolet, F.; Fredrickson, G. H. *Macromolecules* **2001**, 34, 5317.
- 16 Drolet, F.; Fredrickson, G. H. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 4317.
- 17 Kou, D.; Jiang, Y.; Liang, H. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 23557.
- 18 Zhang, L.; Lin, J.; Lin, S. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 9209.
- 19 Thompson, R. B.; Matsen, M. W. *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 6863.
- 20 Banaszak, M.; Whitmore, M. D. *Macromolecules* **1992**, 25, 2757.

(A0711233 LU, Y. J.)