研究论文

DOI：10.11949/0438-1157.

非对称嵌段共聚物的季铵化及其自组装形貌

王文政[1]，翁森[1,3]，赵芮[3]，卢振[1,2]，侯琳熙[1,2,3]

（[1]福州大学化工学院，福建 福州 350108；[2]氟氮化工新材料全国重点实验室，福建 福州 350002；[3]清源创新实验室，福建 泉州 362801）

摘要： 本文采用季铵化后修饰策略，对聚甲基丙烯酸三氟乙酯-*b*-聚甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯（PTFEMA-*b*-PDEAEMA）及聚甲基丙烯酸三氟乙酯-*b*-聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯（PTFEMA-*b*-PDMAEMA）进行功能化调控。小角X射线散射（SAXS）结果表明，季铵化可有效调节链段间静电相互作用，促进体系由无序态向高度不对称层状相（A-LAM）转变，并可通过调变季铵化试剂结构进一步调控微相分离有序性与热稳定性。引入含羧基季铵化试剂后，离子微区内形成氢键网络，显著提高了微相分离结构的热稳定性。该研究阐明了静电作用与氢键协同调控非对称嵌段共聚物自组装的机制，为构筑高稳定性有序纳米结构及先进光刻材料提供了设计思路。

关键词： 嵌段共聚物；合成；微相分离；自组装结构稳定性；聚合物；纳米材料

中图分类号： O631.1+3　　**文献标志码：** A

文章编号： 0438-1157（XXXX）XX-0001-11

Quaternization-Regulated Self-Assembly Morphologies of Asymmetric Block Copolymers

WANG Wenzheng[1], WENG Sen[1,3], ZHAO Rui[3], LU Zhen[1,2], HOU Linxi[1,2,3]

([1]*School of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou* 350108, *Fujian, China*; [2] *State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals, Fuzhou* 350002, *Fujian, China*; [3] *Qingyuan Innovation Laboratory, Quanzhou* 362801, *Fujian, China*)

Abstract: In this work, a post-quaternization strategy was employed to functionalize poly(trifluoroethyl methacrylate) -*block*-poly(diethylaminoethyl methacrylate) (PTFEMA-*b*-PDEAEMA) and poly(trifluoroethyl methacrylate) -block-poly(dimethylaminoethyl methacrylate) (PTFEMA-*b*-PDMAEMA). Small-angle X-ray scattering (SAXS) results demonstrate that quaternization effectively regulates the electrostatic interactions between polymer segments, promoting the transition from a disordered state to a highly asymmetric lamellar phase (A-LAM). Moreover, the ordering and thermal stability of the microphase-separated structures can be further modulated by varying the structures of quaternizing agents. Upon introducing carboxyl-containing quaternizing agents, hydrogen-bonding networks are formed within the ionic microdomains, significantly enhancing the thermal stability of the microphase-separated structures. This study elucidates the synergistic mechanism of electrostatic interactions and hydrogen bonding in regulating the self-assembly of asymmetric block copolymers, providing a design strategy for constructing highly stable ordered nanostructures and advanced lithographic materials.

收稿日期： 2026-06-12　　**修回日期：** 2026-08-22

通信作者： 侯琳熙(1977—)，男，博士，教授，lxhou@fzu.edu.cn

第一作者： 王文政(2001—)，男，硕士生，2687536088@qq.com

基金项目： 国家自然科学基金联合基金项目“基于Gemini型聚合物定向自组装的10纳米以下光刻胶可控制备及其应用基础”(U21A20313)；国家自然科学基金青年科学基金项目(C类)“自校准型嵌段共聚物的精准合成及其三维自组装行为研究”(22308059)

引用本文： 王文政, 翁森, 赵芮, 卢振, 侯琳熙. 非对称嵌段共聚物的季铵化及其自组装形貌[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-11

Citation: WANG Wenzheng, WENG Sen, ZHAO Rui, LU Zhen, HOU Linxi. Quaternization-Regulated Self-Assembly Morphologies of Asymmetric Block Copolymers[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-11

Keywords: block copolymers; synthesis; microphase separation; stability of self-assembled structures; polymers; nanomaterials

引 言

高性能场效应晶体管(field-effect transistor, FET)是先进集成电路芯片中的核心器件,其关键特征尺寸直接影响器件集成密度、开关性能及能耗水平。随着集成电路进入后摩尔时代,FET结构由鳍式场效应晶体管(fin field-effect transistor, FinFET)逐步向全环绕栅极场效应晶体管(gate-all-around field-effect transistor, GAAFET)及多桥通道场效应晶体管(multi-bridge channel field-effect transistor, MBCFET)演进,工艺节点不断推进至Sub-3 nm甚至Sub-2 nm,对应光刻特征尺寸需缩小至约10 nm,鳍片节距需控制在约20 nm尺度。面对先进制程对图案分辨率和尺寸精度的严苛要求,发展小周期、低缺陷密度的纳米图案化材料具有重要意义。嵌段共聚物(block copolymer, BCP)自组装可通过链段间不相容性驱动微相分离,自发形成规整纳米结构,为突破传统光刻尺寸限制提供了有效途径。其偏析强度通常采用χN描述,其中χ为Flory-Huggins相互作用参数,N为总聚合度[1-2]。根据平均场理论,当χN超过10.5时,嵌段共聚物即可形成有序纳米结构[3]。因此,开发高χ低N嵌段共聚物以获得小周期微相分离结构,是推动其应用于高性能FET制造的重要材料基础。

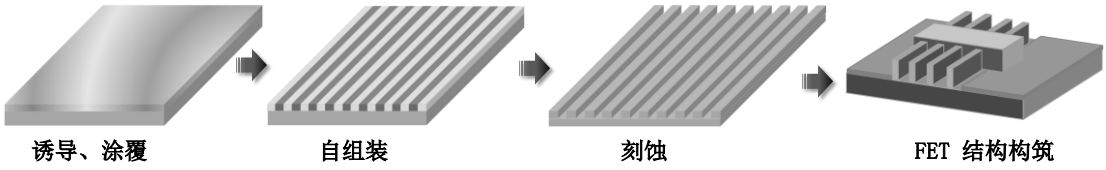

图1 嵌段共聚物自组装辅助FET纳米图案化示意图

Fig.1 Schematic illustration of block copolymer self-assembly-assisted FET nanopatterning

通常,在嵌段共聚物的某一链段中引入杂原子(如Si、F)[4-6]、亲水基团(如-OH、-COOH)或无机组分(如多面体低聚倍半硅氧烷(polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS)、多金属氧酸盐等)[7-9],可显著增强链段间不相容性,进而构建高χ体系。此类体系能够自组装形成层状(lamellae, LAM)、六方柱状(hexagonally packed cylinders, HEX)及双连续双螺旋(gyroid, GYR)等规整纳米结构。其中,LAM结构因可通过BCP薄膜定向自组装获得高分辨率线/间隔图案,在纳米光刻领域受到广泛关注。后摩尔时代,高性能FET制造要求在先进工艺节点(如Sub-2 nm)下实现约10 nm特征尺寸及约20 nm节距图案的精准构筑。与此同时,沟道、栅极及隔离结构的持续缩放进一步要求图案具有可调控的线宽/间距比例。因此,具有非等宽微区特征的非对称层状相(asymmetric lamellar phase, A-LAM)相比传统对称LAM更适于构筑宽度可调的线/间隔模板,在FET纳米图形化中具有重要应用潜力。

然而,受限于熵-焓贡献平衡,传统嵌段共聚物(f = 0.4~0.6)通常只能形成宽度相近的对称微区[10];而组成不对称嵌段共聚物又易因界面曲率增加而形成球状、柱状或GYR等稳定相结构,使A-LAM的构筑面临挑战。针对这一问题,已有研究从多组分复合和单链结构设计等方面进行了探索。例如,通过嵌段共聚物共混中的氢键或静电复合作用,可降低界面曲率并诱导A-LAM结构形成[11-12];通过引入POSS基元构建巨型表面活性剂体系,或构筑纳米粒子-线性杂化嵌段共聚物,也可增强界面构象不对称性,实现传统线性聚合物难以获得的特殊自组装行为[13-14]。此外,带电嵌段共聚物还可通过静电交联增强链段间相互作用,从而调控界面曲率并诱导形成A-LAM结构[15]。尽管上述策略已取得一定进展,但多组分复合体系会增加自组装机制解析的复杂性,而特殊杂化结构或交联体系通常依赖复杂的分子设计。因此,发展一种基于简便后修饰方法、可在单组分不对称嵌段共聚物体系中诱导并稳定A-LAM结构的新策略,对于制备适用于高性能FET的高精度非等宽纳米图案具有重要意义。

带电链段的引入为调控嵌段共聚物自组装提供了重要思路,其静电相互作用能够调节链段间偏析强度并影响界面曲率,因此近年来受到广泛关注[16-20]。目前,已有许多研究提出了多种构筑带电

共聚物的策略，以探究其自组装行为。例如，已有研究通过可逆加成-断裂链转移（reversible addition - fragmentation chain transfer，RAFT）聚合及后修饰方法构筑了含磺酸钠共聚单元的聚寡聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯-*b*-聚苯乙烯嵌段共聚物。结果表明，调节带电单元比例可显著提高体系的有序-无序转变温度和有效偏析强度，而有序相形貌主要保持为层状相（LAM），说明电荷比例可用于调控嵌段共聚物的偏析强度[21]。此外，离子液体与带电聚合物链段之间较强的结合能力也会对嵌段共聚物形貌产生显著影响。通过系统调控离子液体浓度，可精确获得A15、六方柱状（HEX）及非对称层状（A-LAM）等多种微相分离结构。值得注意的是，逐步聚合策略已被用于构筑含磺酸基及不同阳离子对的单离子序列聚乙烯基嵌段共聚物。通过调控阳离子种类（Li^+、Na^+、Cs^+、NBu_4^+）及聚乙烯链段长度，可获得具有超高χ特征的嵌段共聚物体系[22]。此外，该体系在自组装过程中表现出多种微相分离结构，并对离子电导率产生显著影响。近年来，含季铵盐结构的嵌段共聚物由于季铵链段的强亲水性与烷基链段疏水性之间的协同作用而受到广泛关注[23-28]。通过烷基溴化物与叔胺或咪唑类化合物反应，可在温和条件下制备亲水性季铵盐结构。通过调节烷基链段长度，可实现对此类嵌段共聚物自组装微区结构的调控[29]。尽管季铵盐功能化嵌段共聚物的自组装特性已得到广泛研究，但对于高度不对称体系中离子化程度、氢键作用与A-LAM形成之间的关系仍缺乏系统认识。基于此，本论文以聚甲基丙烯酸三氟乙酯-*b*-聚甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯（PTFEMA-*b*-PDEAEMA）及聚甲基丙烯酸三氟乙酯-*b*-聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯（PTFEMA-*b*-PDMAEMA）为模型体系，提出基于叔胺链段季铵化后修饰的单组分调控策略，通过改变季铵化程度和季铵化试剂结构，调节体系中的静电相互作用和氢键作用，考察其对微相分离行为及有序结构稳定性的影响，为高度不对称嵌段共聚物A-LAM的构筑提供新的分子调控思路。

1 实验材料和方法

1.1 试剂与仪器

无水甲苯（99.8%）购自国药集团；四氢呋喃（THF，99.9%）、1,4-二氧六环（99.5%）和正己烷（97%）购自天津致远；2,2′-偶氮二异丁腈（AIBN，98%）、TFEMA（98%）、DMAEMA（99%）、DEAEMA（99%）、苄基溴（BB，98%）、α-溴苯乙酸（BA，98%）和对溴甲基苯甲酸（BM，98%）购自上海麦克林；4-氰基-4-(苯基羰硫基硫)戊酸（CPADB，97%）购自乐研科技。

凝胶渗透色谱仪（GPC），日本Shimadzu公司；差示扫描量热仪（DSC，Thermo Q20）测定聚合物玻璃化转变温度（T_g）。测试温度范围为-20~140 ℃，升温速率与降温速率均为10 ℃/min；核磁共振波谱仪（^{1}H NMR，AVANCE NEO 600，14.1T/600 MHz）对嵌段共聚物分子结构及分子量进行表征。^{1}H NMR谱图中的化学位移以δ表示，其数值以ppm表示。采用小角X射线散射仪（SAXS，SAXSpoint 5.0，Anton Paar）研究聚合物的微相分离结构。测试采用Cu Kα射线作为X射线源，波长为0.15418 nm，样品至探测器距离为370 mm，数据由Eiger2 R 1M探测器采集。采用热重分析仪（TGA，Netzsch STA 449 F5）测试聚合物热稳定性。测试在氮气气氛下进行，升温范围为30~500 ℃，升温速率为10 ℃/min。采用傅里叶变换红外光谱仪（FTIR，Spectrum 3，PerkinElmer）配备原位漫反射附件，在30~160 ℃范围内采集样品的原位变温漫反射红外光谱。

1.2 大分子链转移剂PTFEMA-CTA的合成

将TFEMA（2.0 mL，14 mmol）、CPADB（61.8 mg，0.22 mmol）和AIBN（18.1 mg，0.11 mmol）依次加入Schlenk瓶中，加入0.5 mL甲苯作为溶剂。将反应瓶置于液氮浴中冷冻，经三次“冷冻-抽气-解冻”循环除氧后，于70 ℃下反应1.5 h。反应结束后，冰浴淬灭并将反应液滴入正己烷中沉淀。所得产物用THF溶解、正己烷沉淀纯化两次，抽滤后于室温真空干燥12 h，得到PTFEMA-CTA。

1.3 PTFEMA-*b*-PDEAEMA的合成

采用RAFT链延伸聚合法，以PTFEMA-CTA为大分子链转移剂，引发DEAEMA聚合制备PTFEMA-*b*-PDEAEMA。典型合成过程如下：将PTFEMA-CTA（0.50 g，0.1 mmol）、DEAEMA（0.80 mL，4.00 mmol）、AIBN（6.5 mg，0.04 mmol）及1,4-二氧六环（1 mL）加入Schlenk反应瓶中。随后采用冷冻-抽真空-融化循环脱气3次，以除去体系中的氧气。脱气完成后，将反应体系置于70 ℃预热油浴中进行聚合反应。反应2 h后，将反应瓶迅速置于液氮中终止反应。所得反应液滴加至正己烷中沉淀

聚合物，过滤后于室温真空干燥过夜，得到最终产物。

1.4　PTFEMA–*b*–PDEAEMA(X–#)的合成

采用苄基溴(BB)或α–溴苯乙酸(BA)对PTFEMA–*b*–PDEAEMA进行季铵化，所得样品记为PTFEMA–*b*–PDEAEMA(X–#)，其中X表示季铵化试剂，“#”表示PDEAEMA链段中季铵化单元的摩尔百分比，即季铵化程度。以PTFEMA$_{54}$–*b*–PDEAEMA$_{46}$的BB季铵化为例，将聚合物(300 mg，含DEAEMA单元0.772 mmol)、BB(0.386 mmol)和THF(2.5 mL)加入25 mL密封反应瓶中，室温反应48 h。反应液经正己烷沉淀、洗涤后得到产物。通过调节季铵化试剂投料量，制备不同季铵化程度的样品。BA季铵化样品采用相同方法制备，各样品的组成、季铵化试剂及季铵化程度见支撑信息表S1。

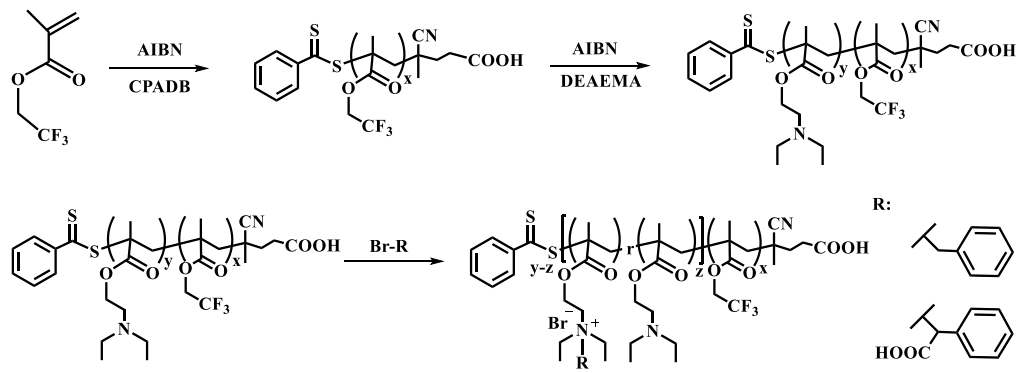

图2　PTFEMA–*b*–PDEAEMA及季铵化反应路线

Fig.2　Synthetic route of PTFEMA–*b*–PDEAEMA block copolymer and its quaternization reaction

1.5　产物的结构表征

采用RAFT聚合法，以CPADB为链转移剂、AIBN为引发剂合成了PTFEMA–*b*–PDEAEMA。通过调节DEAEMA与PTFEMA–CTA的投料比，获得了具有不同链段体积分数的共聚物。随后，分别使用苄基溴(BB)或α–溴苯乙酸(BA)对其进行季铵化反应，得到目标产物PTFEMA–*b*–PDEAEMA(BB–#)或PTFEMA–*b*–PDEAEMA(BA–#)。

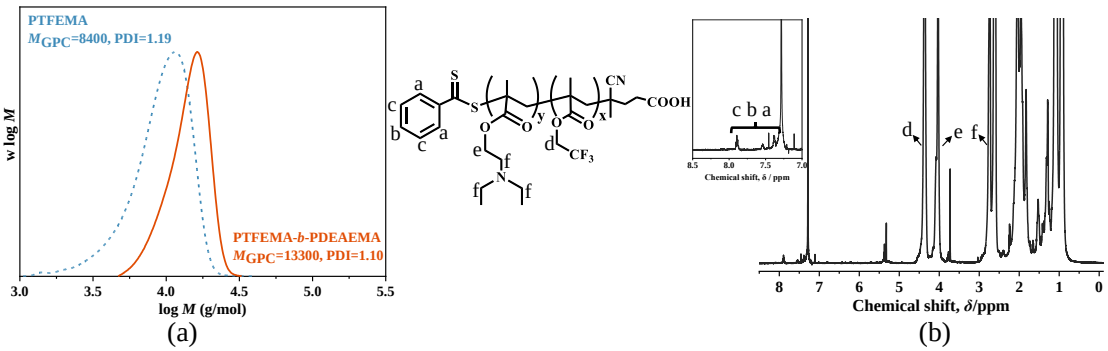

图3　(a) PTFEMA及PTFEMA–*b*–PDEAEMA GPC谱图；(b)PTFEMA–*b*–PDEAEMA ^{1}H NMR谱图

Fig.3　(a) GPC traces of PTFEMA and PTFEMA–*b*–PDEAEMA; (b) ^{1}H NMR spectrum of PTFEMA–*b*–PDEAEMA

GPC结果显示合成的聚合物具有较窄的分子量分布；^{1}H NMR谱图中出现了PDEAEMA链段的特征质子信号，表明嵌段共聚物成功合成(图3)。图4为PTFEMA$_{54}$–*b*–PDEAEMA$_{99}$(BB–#)不同季铵化程度的核磁共振氢谱。在δ≈5 ppm处出现了特征性的苄基质子信号，同时δ=7.2~8.0 ppm区域的积分面积有所增加，这充分证实了季铵化反应的成功进行以及目标共聚物的成功合成。对于PTFEMA$_{45}$–*b*–PDEAEMA$_{92}$样品，BB和BA季铵化样品分别记为e系列和f系列，字母后的数字表示同一系列中不同季铵化程度的样品。FTIR结果显示，季铵化后样品1620~1630 cm^{-1}和1200~1500 cm^{-1}处的吸收带明显增强，进一步证明季铵化反应的成功(图5)。

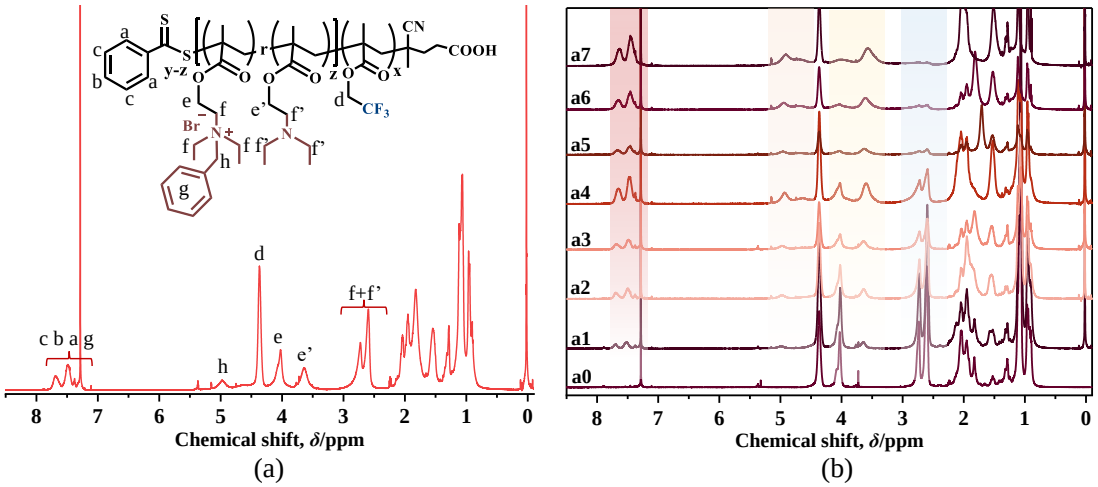

图4 (a)a3 ^{1}H NMR 谱图;(b)PTFEMA$_{54}$–*b*–PDEAEMA$_{99}$(BB–#)不同季铵化程度的^{1}H NMR 谱图

Fig.4 (a) ^{1}H NMR spectrum of a3; (b) ^{1}H NMR spectra of PTFEMA$_{54}$–*b*–PDEAEMA$_{99}$ (BB–#) with different quaternization degrees

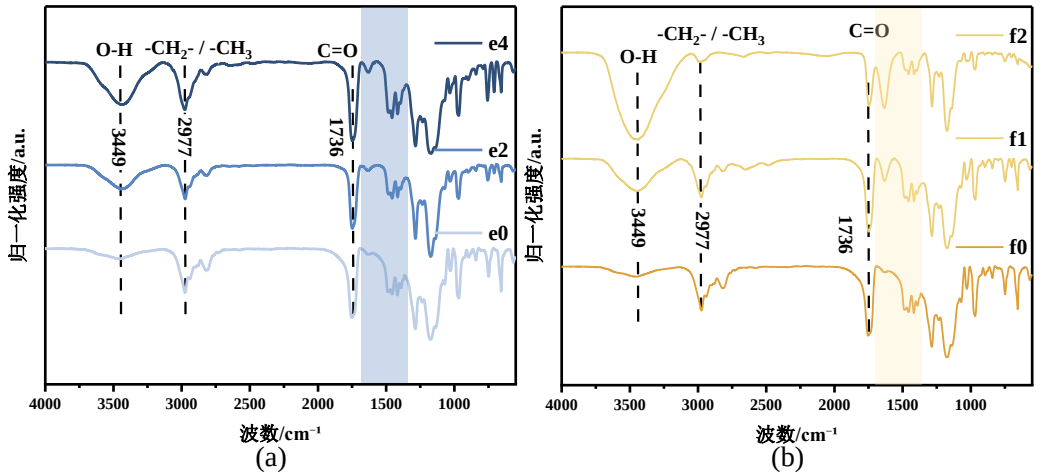

图5 (a)PTFEMA$_{45}$–*b*–PDEAEMA$_{92}$(BB–#)(e0、e2、e4)的FTIR谱图;(b)PTFEMA$_{45}$–*b*–PDEAEMA$_{92}$(BA–#)(f0、f1、f2)的FTIR谱图

Fig.5 FTIR spectra of quaternized PTFEMA$_{45}$–*b*–PDEAEMA$_{92}$ samples: (a) BB–quaternized samples e0, e2, and e4; (b) BA–quaternized samples f0, f1, and f2

2 实验结果与讨论

2.1 PTFEMA–*b*–PDEAEMA(BB–#)相分离行为的探究

首先,采用TGA和DSC对PTFEMA$_{54}$–*b*–PDEAEMA$_{99}$(BB–#)系列嵌段共聚物进行表征。该系列样品编号为a0~a7,其中a0为未季铵化样品,a1~a7为季铵化程度不同的样品,季铵化程度为0%~72.3%。各样品的季铵化程度由^{1}H NMR积分结果计算得到,具体计算方法见支撑信息式(S1)~式(S4),代表性^{1}H NMR谱图见支撑信息图S1。该系列样品的PTFEMA链段体积分数f_{PTFEMA} = 0.24,计算公式如下:

$$f_{PTFEMA} = \frac{\frac{M_{PTFEMA}}{\rho_{PTFEMA}}}{\frac{M_{PTFEMA}}{\rho_{PTFEMA}} + \frac{M_{PDEAEMA}}{\rho_{PDEAEMA}}} \quad (1)$$

ρ_{PTFEMA}=1.45 g/cm^3; $\rho_{PDEAEMA}$ = 0.92 g/cm^3

TGA结果表明,随着季铵化程度提高,聚合物热分解温度(T_d)逐渐降低(a1~a7由187.3 ℃降至142.8 ℃),这主要归因于季铵盐基团的初始脱除以及随后PDEAEMA链段与PTFEMA链段的逐步热降解(图6a)。DSC测试结果显示,玻璃化转变温度(T_g)随季铵化程度增加而升高,这是由于芳香环之间π–π堆积作用增强了聚合物结构有序性所致(图6b)。为揭示不同季铵化程度对嵌段聚合物自组装形貌及周期尺寸的影响,采用SAXS对a0~a7样品的

相行为进行表征，SAXS退火温度根据DSC和TGA结果确定，以兼顾链段运动能力和季铵盐结构热稳定性。对于高季铵化程度样品，本文主要讨论相应退火条件下形成的稳定微相结构。如图6c所示，SAXS结果表明，a0~a7在季铵化过程中经历了由无序态到有序态，再由有序态向无序态转变的形貌演化过程。对于a0，其SAXS谱图仅出现一个宽弥散峰，表明该高度不对称嵌段共聚物难以有效发生微相分离。当采用苄基溴（BB）对a0进行部分季铵化后，SAXS谱图中出现明显散射峰。以a3为例，SAXS谱图在q^*=0.441 nm^{-1}和$2q^*$=0.882 nm^{-1}处分别出现一级峰和二级峰，说明体系形成了A-LAM结构，其周期尺寸为14.25 nm。周期尺寸d依据公式计算：$d = 2\pi/q^*$，q^*表示主散射峰位置。

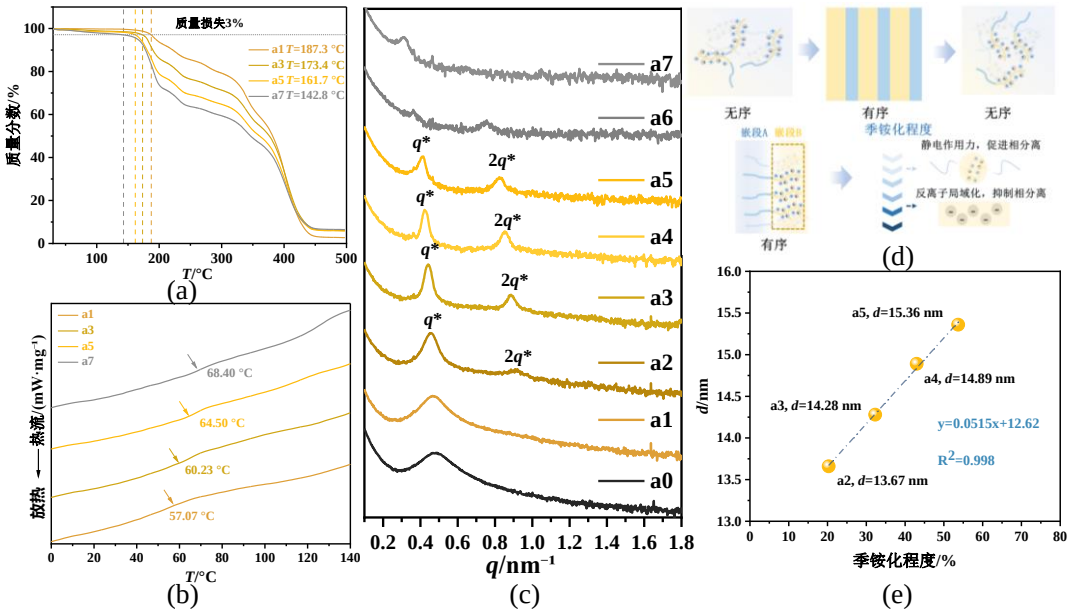

图6　(a)季铵化嵌段共聚物a1、a3、a5和a7的TGA曲线；(b)季铵化嵌段共聚物a1、a3、a5和a7的DSC曲线；(c)嵌段共聚物a0~a7在80 ℃退火24 h后的SAXS谱图；(d)自组装行为示意图；(e)嵌段共聚物周期尺寸(d-spacing)与季铵化程度之间的关系

Fig.6　(a) TGA curves and (b) DSC thermograms of quaternized block polymers a1, a3, a5, and a7; (c) SAXS profiles of block polymers a0 – a7 after annealing at 80 °C for 24 h; (d) schematic illustration of self-assembly; (e) relationship between d-spacing and quaternization degree of block polymers

SAXS谱图表明，随着季铵化程度的增加，体系发生了无序-有序-无序的相转变，原因在于季铵化后，中性的PDEAEMA链段转变为带正电荷的聚电解质链段，并伴随Br^-反离子以维持电荷平衡，从而改变了体系的热力学平衡状态。在无序状态下，反离子分布于疏水、低介电常数的PTFEMA微区中，需要克服较高的Born溶剂化能，导致体系自由能升高。为降低体系自由能，PDEAEMA链段发生微相分离，形成极性微区以容纳反离子，从而获得溶剂化能收益。与此同时，高浓度Br^-反离子在局域区域形成“离子气氛”，可有效屏蔽固定阳离子之间的静电排斥作用，降低体系静电能。然而，反离子的局域化会造成平移熵损失。体系在静电屏蔽收益与熵损失之间达到平衡后，倾向于形成具有最大界面面积的层状（LAM）结构[30]。当季铵化程度超过临界值后，由于高电荷密度PDEAEMA链段中反离子受限程度进一步增加，体系需承担更大的熵损失，从而导致自组装结构塌陷并最终抑制微相分离（图6d）[31]。值得注意的是，随着季铵化程度提高，自组装形成的周期尺寸逐渐增大，且两者之间呈现一级线性关系（图6e）。该结果表明，可通过简单的后修饰方法实现对不对称嵌段聚合物自组装周期结构的有效调控。

为构建季铵化嵌段共聚物相行为演化相图，合成了一系列具有不同体积分数的嵌段共聚物，并研究了其经BB季铵化后在80 ℃退火条件下的相结构变化。结果表明，仅当PTFEMA链段体积分数处于适中范围时，季铵化能够有效促进嵌段共聚物发生微相分离（部分样品的SAXS谱图见支撑信息图S2）。基于上述结果，构建了描述PTFEMA-*b*-PDEAEMA体系经季铵化后的相图（图7）。

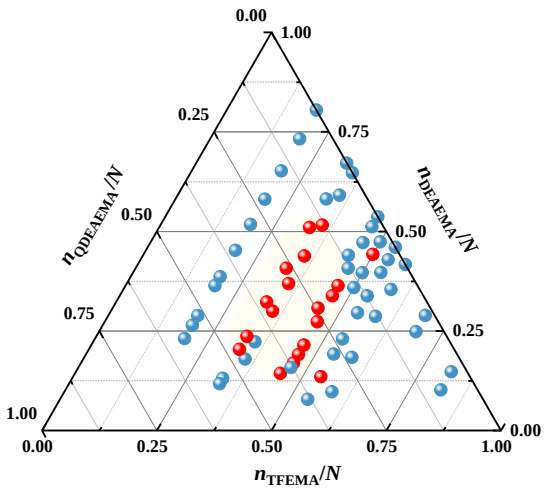

图7 BB季铵化PTFEMA-*b*-PDEAEMA体系的相图(红色表示LAM结构,蓝色表示无序结构)。其中,n_{TFEMA}、n_{DEAEMA}和$n_{QDEAEMA}$分别表示TFEMA、DEAEMA和季铵化DEAEMA(QDEAEMA)重复单元数,N表示总重复单元数

Fig.7 Phase diagram of the BB-quaternized PTFEMA-*b*-PDEAEMA system (red, LAM; blue, disordered). Here, n_{TFEMA}, n_{DEAEMA}, and $n_{QDEAEMA}$ denote the corresponding repeat-unit numbers, QDEAEMA denotes quaternized DEAEMA, and N is the total degree of polymerization.

2.2 PTFEMA-*b*-PDEAEMA(BB-#/BA-#)相分离行为的探究

为研究氢键作用对自组装行为的影响,选取$PTFEMA_{45}$-*b*-$PDEAEMA_{92}$(f_{PTFEMA}=0.22)为母体,分别采用BB和BA进行季铵化,所得样品分别记为e系列和f系列,具体组成及季铵化程度见支撑信息表S1。e系列表现出与a系列相似的相分离行为,SAXS表征结果显示,含羧基功能化的聚合物f在较高退火温度下仍表现出更加尖锐的SAXS散射峰以及较大的周期尺寸(图8a-c)。尽管两类嵌段共聚物的周期尺寸均随季铵化程度增加而增大,但其变化趋势存在明显差异。这种差异可归因于BA链段中羧基和芳香结构增加了离子微区的有效体积,同时链段间氢键作用限制了聚合物链在退火过程中的迁移,从而使其在较高温度下仍保持较好的微相分离有序性和尺寸稳定性(图8d-e)。此外,采用变温SAXS进一步研究了嵌段共聚物e2和f2的自组装相结构及周期尺寸变化行为。如图9a和9b所示,当温度超过160 ℃时,e2的相结构由有序态逐渐转变为无序态;而f2在整个升温过程中其自组装结构基本保持稳定。图9c和9d进一步给出了两种自组装体系周期尺寸随温度的变化关系。当温度高于120 ℃后,f2的周期尺寸变化速率明显低于e2。上述结果表明,相较于e2,f2体系中的氢键网络具有更优异的热稳定性,说明嵌段共聚物内部构建的氢键网络能够有效提高其相结构稳定性。

2.3 PTFEMA-*b*-PDMAEMA(BM-#/BA-#)相分离行为的探究

为进一步探究氢键位点拓扑结构对自组装行为的影响,并验证该机制的普适性,选用α-溴苯乙酸(BA)和对溴甲基苯甲酸(BM)作为季铵化试剂,以甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)为单体构建嵌段共聚物体系。在相近季铵化程度下,以未季铵化的$PTFEMA_{26}$-*b*-$PDMAEMA_{23}$(M0)为母体,制备BM季铵化样品M1(BM-20.7%)和BA季铵化样品M2(BA-22.7%),其化学结构如图10a所示,各样品组成及季铵化程度见支撑信息表S2。由于氢键网络拓扑结构的差异,两类体系可能形成不同的氢键作用模式,并由此表现出不同的微相分离有序结构(图10b)。BA体系中的羧基靠近聚合物主链,运动自由度较低,更倾向于形成分子内氢键;相比之下,BM中的羧基具有更大的空间自由度,更易与相邻聚合物链形成分子间氢键,从而限制链段运动。SAXS结果表明,季铵化显著增强了体系的微相分离能力,且M1和M2表现出不同的有序结构特征(图10c)。TGA结果显示,季铵化后样品的热分解温度降低,但M1的10%失重温度高于M2(图10d);DSC结果表明,M1和M2的T_g均高于未季铵化样品M0,且M1的T_g高于M2(图10e)。上述结果表明,BM体系中的链段运动受到更强限制,其热稳定性和结构稳定性优于BA体系,这与BM更易形成分子间氢键的作用机制相一致。

为进一步比较两类体系在高温下的结构稳定性,制备了$PTFEMA_{31}$-*b*-$PDMAEMA_{36}$(BM-21.1%,N1;BA-17.1%,N2)和$PTFEMA_{26}$-*b*-$PDMAEMA_{24}$(BM-27.2%,O1;BA-27.3%,O2)样品。经120 ℃退火后,N1和N2均形成了明显的有序结构;当退火温度升高至140 ℃时,N1的散射峰进一步变尖并出现清晰的高阶峰,而N2的有序程度下降。为进一步验证这一差异,选取母体链段组成相同、季铵化程度近似的O1(BM-27.2%)和O2(BA-27.3%)进行SAXS对比。经140 ℃退火后,两者均出现q*和2q*散射峰,表明均形成层状结构;但O1进一步出现清晰的3q*、4q*和5q*高阶峰,且主峰更尖锐,说明O1具有更高的长程有序度和更规整的层状周期结构(图11a)。掠入射小角X射线散射(grazing-

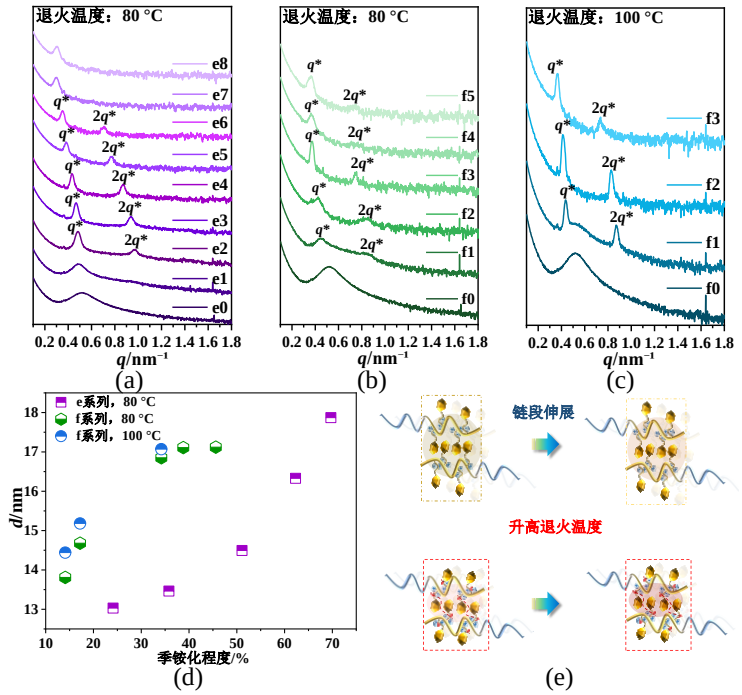

图8　PTFEMA$_{45}$–*b*–PDEAEMA$_{92}$样品经不同季铵化试剂处理后在不同温度下退火24 h后的SAXS谱图：(a)BB作为季铵化试剂;(b,c)BA作为季铵化试剂；(d)嵌段共聚物e和f的周期尺寸(*d*–spacing)与季铵化程度之间的关系；(e)氢键作用调控自组装机制示意图

Fig.8　SAXS profiles of PTFEMA$_{45}$–*b*–PDEAEMA$_{92}$ samples quaternized with (a) BB and (b, c) BA after annealing at different temperatures for 24 h; (d) *d*–spacing versus degree of quaternization for the e and f series; (e) schematic of hydrogen–bond–assisted self–assembly

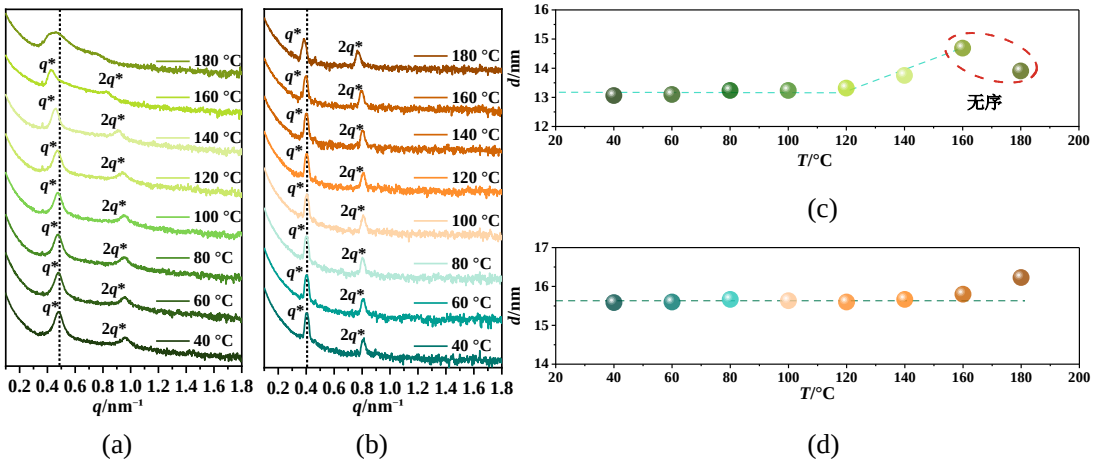

图9　(a,c)e2和(b,d)f2的变温SAXS谱图及周期尺寸变化关系。测试前，样品均在80 ℃下退火处理；随后以1 ℃/min的升温速率由40 ℃升至180 ℃，并在不同温度下进行SAXS测试

Fig.9　Variable–temperature SAXS profiles and d–spacing changes of (a, c) e2 and (b, d) f2. The samples were annealed at 80 °C before the test, and all profiles were collected during heating from 40 to 180 °C at a rate of 1 °C/min

incidence small–angle X–ray scattering, GISAXS)结果显示，O1的散射信号更加集中和清晰，而O2的散射信号相对分散，表明O1具有更好的薄膜周期性排列和取向有序性(图11b、c)。上述结果与BM体系更易形成分子间氢键桥联、进而限制链段运动并稳定微相结构的机制相一致(图11d)。

为考察羧基缔合环境的温度响应，选取母体组成相同、季铵化程度相近的PTFEMA$_{26}$–*b*–PDMAEMA$_{36}$样品P1(BM–26.8%)和P2(BA–24.4%)进行30~160 ℃原位变温漫反射红外测试。升温过

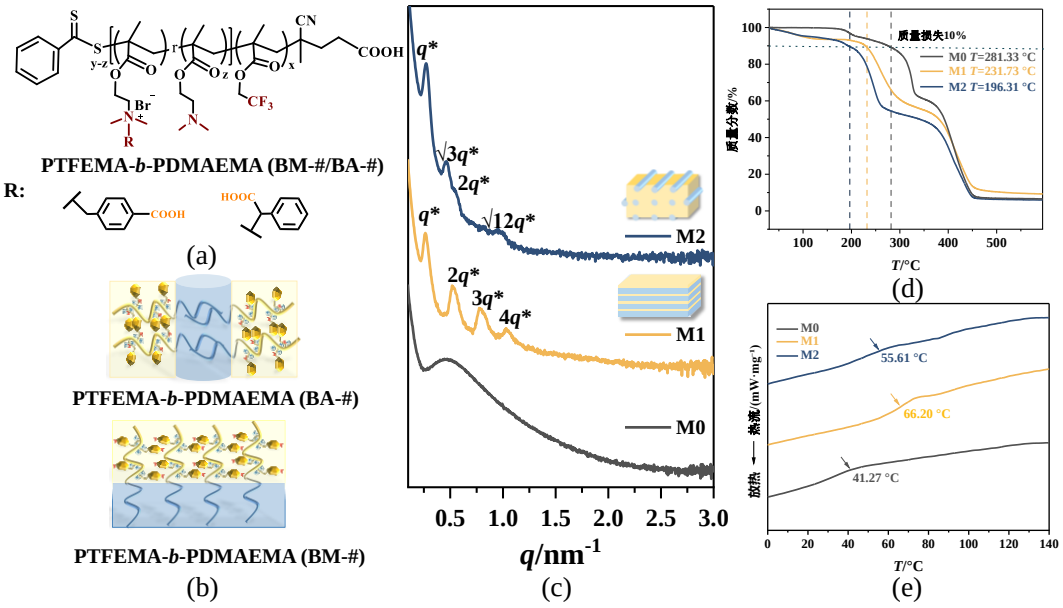

图10 (a)PTFEMA-*b*-PDMAEMA(BM-#/BA-#)结构示意图;(b)M1和M2氢键辅助自组装机制示意图;(c)M1和M2在100 ℃退火24 h后的SAXS谱图;(d)M0、M1和M2的TGA曲线;(e)M0、M1和M2的DSC曲线

Fig.10 (a) Schematic structure of PTFEMA-*b*-PDMAEMA (BM-#/BA-#); (b) schematic illustration of hydrogen-bond-assisted self-assembly in M1 and M2; (c) SAXS profiles of M1 and M2 after annealing at 100 °C for 24 h; (d) TGA curves and (e) DSC thermograms of M0, M1, and M2

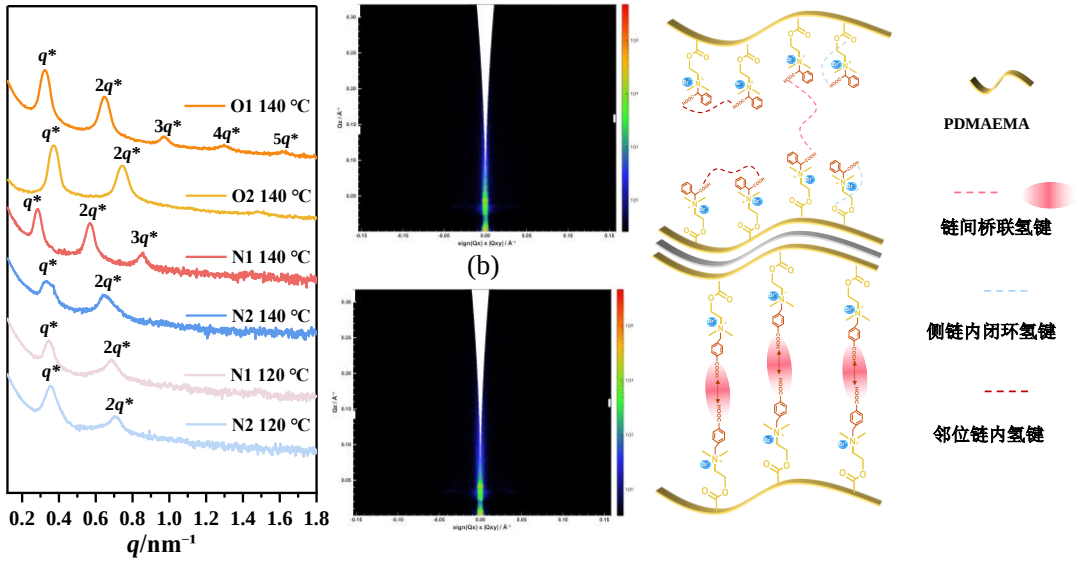

图11(a) BM-#与BA-#样品在120 ℃和140 ℃退火后的SAXS谱图(b,c)O1和O2 140 ℃退火后的GISAXS;(d)BM-#和BA-#样品氢键形成示意图

Fig.11 (a) SAXS profiles of BM-# and BA-# samples after annealing at 120 and 140 °C; (b, c) GISAXS patterns of O1 and O2 after annealing at 140 °C; (d) schematic illustration of hydrogen-bond formation in BM-# and BA-# samples

程中,两类样品均未出现新的特征吸收峰,表明聚合物主体结构保持稳定。相比BM样品,BA样品O-H相关高波数区表观相对面积下降更明显,且C=O谱带相对面积变化更大,说明其羧基缔合环境对温度更为敏感;BM样品谱带变化较小,表现出更好的热保持能力,相关结果见支撑信息图S3。综合SAXS、TGA、DSC及原位红外结果,BM体系具有更高的玻璃化转变温度和更稳定的高温微相结构,支持其羧基更有利于形成稳定的跨链分子间氢键,从而限制链段运动并提高结构有序性与热稳定性。

3 结 论

(1)本研究采用季铵化后修饰策略对PTFEMA-*b*-PDEAEMA进行功能化调控,成功构筑了A-LAM结构。结果表明,季铵盐基团的引入可增强链段间静电相互作用,提高嵌段共聚物的微相分离能力,实现体系由无序态向有序层状结构转变。其中,链段体积分数与季铵化程度是调控A-LAM结构形成的关键因素。

(2)引入含羧基季铵化试剂后,可在聚合物离子微区内构建氢键网络,从而提高自组装结构的热稳定性,并抑制高温条件下链段迁移及相结构塌陷,说明氢键作用能够有效增强微相分离结构的有序性和尺寸稳定性。

(3)不同氢键位点拓扑结构对体系微相分离行为具有显著影响。相比于分子内氢键作用,BM体系形成的分子间氢键网络能够更有效限制链段运动,赋予体系更高的结构有序性与热稳定性。本研究揭示了静电作用与氢键协同调控嵌段共聚物自组装的机制,为后摩尔时代突破集成电路芯片制程瓶颈,以及创制高性能场效应晶体管提供关键的底层材料与技术支撑。

符 号 说 明

d——周期尺寸,nm
f_{PTFEMA}——PTFEMA链段体积分数
$M_{PDEAEMA}$——PDEAEMA嵌段摩尔质量,g·mol^{-1}
M_{PTFEMA}——PTFEMA嵌段摩尔质量,g·mol^{-1}
N——嵌段共聚物总聚合度,无量纲
q——主散射峰位置,nm^{-1}
T_d——热分解温度,℃
T_g——玻璃化转变温度,℃
δ——化学位移,无量纲(数值以ppm表示)
$\rho_{PDEAEMA}$——PDEAEMA密度,g·cm^{-3}
ρ_{PTFEMA}——PTFEMA密度,g·cm^{-3}
χ——Flory-Huggins相互作用参数

参考文献

[1] Bates C M, Maher M J, Janes D W, et al. Block copolymer lithography[J]. Macromolecules, 2014, **47**(1): 2-12.

[2] 赵小燕, 单国荣. RAFT聚合制备PMPS-b-PNIPAM嵌段共聚物及温敏性纳米粒子[J]. 化工学报, 2019, **70**(10): 4080-4088.
Zhao X Y, Shan G R. PMPS-b-PNIPAM copolymers synthesized by RAFT polymerization and their thermo-responsive nanoparticles[J]. CIESC Journal, 2019, **70**(10): 4080-4088.

[3] Melenkevitz J, Muthukumar M. Density functional theory of lamellar ordering in diblock copolymers[J]. Macromolecules, 1991, **24**(14): 4199-4205.

[4] Hancox E, Liarou E, Town J S, et al. Microphase separation of highly amphiphilic, low N polymers by photoinduced copper-mediated polymerization, achieving sub-2 nm domains at half-pitch[J]. Polymer Chemistry, 2019, **10**(46): 6254-6259.

[5] Rodwogin M D, Spanjers C S, Leighton C, et al. Polylactide - poly (dimethylsiloxane) - polylactide triblock copolymers as multifunctional materials for nanolithographic applications[J]. ACS Nano, 2010, **4**(2): 725-732.

[6] 黄志辉, 刘进朝, 包永忠. 聚偏氟乙烯-b-聚乙烯基吡咯烷酮嵌段共聚物的制备和结构[J]. 化工学报, 2018, **69**(2): 823-829.
Huang Z H, Liu J C, Bao Y Z. Synthesis and structure of amphiphilic poly(vinylidene fluoride)-b-poly(N-vinylpyrrolidone) block copolymers[J]. CIESC Journal, 2018, **69**(2): 823-829.

[7] Guo Q Y, Yan X Y, Zhang W, et al. Ordered mesoporous silica pyrolyzed from single-source self-assembled organic - inorganic giant surfactants[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, **143**(33): 12935-12942.

[8] Ikami T, Aoki H, Terashima T. Lamellar microphase separation and phase transition of hydrogen-bonding/crystalline statistical copolymers: amide functionalization at the interface[J]. ACS Macro Letters, 2024, **13**(4): 446-452.

[9] Zhang X S, He Q B, Chen Q, et al. Directed Self-Assembly of High χ Poly(styrene-b- (lactic acid-alt-glycolic acid)) Block Copolymers on Chemical Patterns via Thermal Annealing[J]. ACS Macro Letters, 2018, **7**(6): 751-756.

[10] Mai Y Y, Eisenberg A. Self-assembly of block copolymers[J]. Chemical Society Reviews, 2012, **41**(18): 5969-5985.

[11] Ding S P, Qian K, Ye Z, et al. Highly asymmetric lamellar structure in blends of polystyrene-b-poly(acrylic acid) block copolymers and poly(4-vinylpyridine) homopolymers facilitated by polyelectrolyte complexation[J]. Macromolecules, 2024, **57**(20): 9802-9810.

[12] Han S H, Pryamitsyn V, Bae D, et al. Highly asymmetric lamellar nanopatterns via block copolymer blends capable of hydrogen bonding[J]. ACS Nano, 2012, **6**(9): 7966-7972.

[13] Huang M J, Yue K, Huang J H, et al. Highly asymmetric phase behaviors of polyhedral oligomeric silsesquioxane-based multiheaded giant surfactants[J]. ACS Nano, 2018, **12**(2): 1868-1877.

[14] Watanabe K, Katsuhara S, Mamiya H, et al. Highly asymmetric lamellar nanostructures from nanoparticle-linear hybrid block copolymers[J]. Nanoscale, 2020, **12**(31): 16526-16534.

[15] Ding S P, Zhang Z K, Ye Z, et al. Electrostatic crosslinking-enabled highly asymmetric lamellar nanostructures of polyzwitterionic block copolymers for lithography[J]. Nanoscale, 2023, **15**(9): 4553-4560.

[16] Ding S P, Zhang Z K, Ye Z, et al. Fabrication of high χ-low N block copolymers with thermally stable sub-5 nm microdomains using polyzwitterion as a constituent block[J]. ACS Macro Letters, 2021, **10**(10): 1321-1325.

[17] Yan L, Hoang L, Winey K I. Ionomers from step-growth polymerization: highly ordered ionic aggregates and ion conduction [J]. Macromolecules, 2020, **53**(5): 1777-1784.

[18] Min J, Barpuzary D, Ham H, et al. Charged block copolymers: from fundamentals to electromechanical applications[J]. Accounts

of Chemical Research, 2021, **54**(21): 4024-4035.

[19] Lathrop P M, Sun R, Beyer F L, et al. Highly frustrated poly(ionic liquid) ABC triblock terpolymers with exceptionally high morphology factors[J]. Macromolecules, 2024, **57**(8): 3776-3797.

[20] Zhang B, Zheng C N, Bates F S, et al. Self-assembly of charged diblock copolymers with reduced backbone polarity[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2023, **5**(3): 2223-2229.

[21] Zhang B, Zheng C N, Sims M B, et al. Influence of charge fraction on the phase behavior of symmetric single-ion conducting diblock copolymers[J]. ACS Macro Letters, 2021, **10**(8): 1035-1040.

[22] Yan L, Rank C, Mecking S, et al. Gyroid and other ordered morphologies in single-ion conducting polymers and their impact on ion conductivity[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, **142**(2): 857-866.

[23] Chen X, Talley S J, Haag J V IV, et al. Doubly charged ABA triblock copolymers: thermomechanically robust physical network and hierarchical microstructures[J]. Macromolecules, 2019, **52**(23): 9168-9176.

[24] Imai S, Arakawa M, Nakanishi Y, et al. Water-assisted microphase separation of cationic random copolymers into sub-5 nm lamellar materials and thin films[J]. Macromolecules, 2022, **55**(20): 9113-9125.

[25] Ji E, Pellerin V, Rubatat L, et al. Self-assembly of ionizable "clicked" P3HT-b-PMMA copolymers: ionic bonding group/counterion effects on morphology[J]. Macromolecules, 2017, **50**(1): 235-243.

[26] Sujita R, Aoki H, Takenaka M, et al. Universal access to water-compatible and nanostructured materials via the self-assembly of cationic alternating copolymers[J]. ACS Macro Letters, 2024, **13**(6): 747-753.

[27] Sujita R, Imai S, Ouchi M, et al. Microphase separation of cationic homopolymers bearing alkyl ammonium salts into sub-4 nm lamellar materials with water intercalation channels[J]. Macromolecules, 2023, **56**(23): 9738-9749.

[28] Tejero R, Arbe A, Fernández-García M, et al. Nanostructuration by self-assembly in N-alkyl thiazolium and triazolium side-chain polymethacrylates[J]. Macromolecules, 2015, **48**(19): 7180-7193.

[29] Zhang Z K, Ding S P, Xia D L, et al. Microphase separation with sub-3 nm microdomains in comb-like poly(n-alkyl acrylate) homopolymers facilitated by charged junction groups between the main chains and side chains[J]. ACS Macro Letters, 2023, **12**(7): 1005-1011.

[30] Kong X, Qin J. Microphase separation in neutral homopolymer blends induced by salt-doping[J]. Macromolecules, 2023, **56**(1): 254-262.

[31] Sing C E, Zwanikken J W, Olvera de la Cruz M. Electrostatic control of block copolymer morphology[J]. Nature Materials, 2014, **13**(7): 694-698.