

# 溶剂蒸汽诱导二元共聚物混合体系薄膜自组装

丛 杨<sup>1</sup>, 王 磊<sup>1</sup>, 杨冠英<sup>2</sup>, 朱盼盼<sup>1</sup>, 王 媛<sup>1</sup>, 房江华<sup>1</sup>, 李瑞丰<sup>2</sup>, 郑家军<sup>2</sup>

(1. 宁波工程学院 化学工程学院, 浙江 宁波 315016; 2. 太原理工大学 化学化工学院, 山西 太原 030024)

**摘要:** 将 2 种链段长度不同的聚苯乙烯-*b*-聚 2-乙烯基吡啶(PS-*b*-P2VP)在氯仿或四氢呋喃中溶解后, 以一定比例混合, 在乙醇或甲苯蒸汽中退火自组装, 得到了一系列薄膜形貌和尺寸不同的自组装结构. 采用原子力显微镜研究了混合比例、溶剂和退火蒸汽对薄膜自组装结构的影响. 结果表明: 改变混合比例可以对薄膜自组装结构和尺寸进行有效的调控; 四氢呋喃相比氯仿更有利于混合体系薄膜自组装的相分离; 乙醇蒸汽可以有效地诱导混合体系的薄膜自组装.

**关键词:** 嵌段共聚物; 薄膜; 自组装; 混合

中图分类号: O631

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2014) 01-0070-06

嵌段共聚物通过自组装能够得到纳米级的有序结构, 可以作为模板广泛应用于磁介质存储设备和光电子设备<sup>[1]</sup>、纳米杂化材料<sup>[2-3]</sup>、半导体<sup>[4]</sup>等领域. 嵌段共聚物的薄膜自组装是一种非常有效的纳米材料制备手段, 通过有效调控尺寸和结构能得到大面积的高密度纳米阵列结构<sup>[5]</sup>, 因而在纳米材料领域得到了广泛应用.

嵌段共聚物薄膜自组装过程的控制因素有很多, 通常有共聚物性质、溶剂、退火蒸汽、基质、退火时间和温度等条件<sup>[6]</sup>, 并可通过共聚物之间的混合也能有效地控制自组装形貌. 总结现有报道, 我们注意到在共聚物混合薄膜自组装过程中, 关于共聚物和均聚物的混合<sup>[7]</sup>、引入超分子结构的混合退火<sup>[8]</sup>、温度的影响<sup>[9]</sup>、蒸汽气氛的影响<sup>[8,10-11]</sup>的报道较多, 嵌段共聚物的结构<sup>[12-13]</sup>作为共聚物自组装最基础的控制因素也受到广泛的关注. 然而, 不同嵌段比例的同种共聚物混合退火自组装的报道则较少<sup>[14]</sup>, 对其规律的认识也不充分.

因此, 为了进一步研究不同嵌段比例的嵌段共聚物之间混合退火自组装的规律, 笔者以不同链段长度的共聚物 PS-*b*-P2VP 为研究体系, 研究了混合比例、溶剂以及退火蒸汽对混合退火自组装结构的影响.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

嵌段共聚物聚苯乙烯-*b*-聚 2-乙烯基吡啶(PS-*b*-P2VP)(Polymer Source 公司)的分子量及分子量分布数据见表 1; 四氢呋喃(THF)、无水乙醇、氯仿、浓硫酸和 30%双氧水均为分析纯.

表 1 嵌段共聚物分子量及分子量分布

| 共聚物                                                   | 编号 | $M_w$ | $M_w/M_n$ |
|-------------------------------------------------------|----|-------|-----------|
| PS <sub>56K</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>21K</sub>     | A  | 77000 | 1.06      |
| PS <sub>23.6K</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>10.4K</sub> | B  | 34000 | 1.04      |

### 1.2 方法

#### 1.2.1 溶液的制备

共聚物 PS<sub>56K</sub>-*b*-P2VP<sub>21K</sub> 和 PS<sub>23.6K</sub>-*b*-P2VP<sub>10.4K</sub> 分别配成 0.1 w 的氯仿和四氢呋喃溶液, 搅拌 24 h, 静置过夜待用. 将共聚物 A 和 B 的氯仿和四氢呋喃溶液分别以表 2 中的比例混合, 搅拌 24 h 后静置过夜使其稳定.

表 2 共聚物溶液混合比例

| 实验编号     | 1      | 2      | 3      | 4      |
|----------|--------|--------|--------|--------|
| 摩尔比(A:B) | 0.15:1 | 0.5:1  | 1.5:1  | 2.5:1  |
| 质量比(A:B) | 0.34:1 | 1.13:1 | 3.40:1 | 5.66:1 |

收稿日期: 2013-09-18.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 宁波市自然科学基金(2011A610120); 宁波市科技创新团队项目(2011B82002).

第一作者: 丛 杨(1976-), 女, 吉林省吉林市人, 副教授, 主要研究方向: 嵌段共聚物自组装及其应用. E-mail: [congyang@nbut.edu.cn](mailto:congyang@nbut.edu.cn)

### 1.2.2 蒸汽退火

每个混合比例下的溶液在硅片上旋涂成膜后, 立即分别在乙醇或甲苯蒸汽中室温下退火 48 h, 然后室温真空干燥. 为了对比, 纯共聚物 A 和 B 的氯仿和四氢呋喃溶液也进行同样的蒸汽退火处理.

### 1.2.3 AFM(原子力显微镜)样品制备与表征

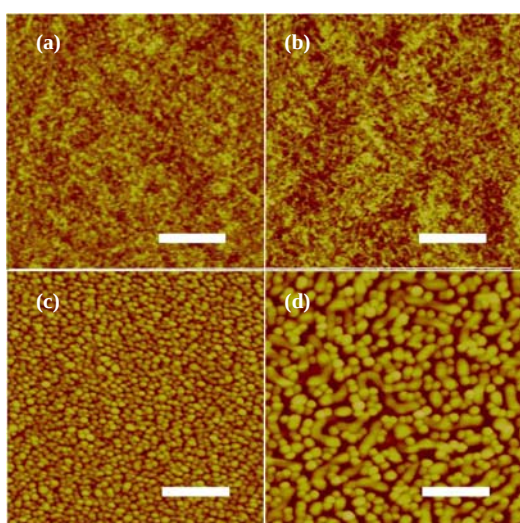
样品的制备: 硅片使用之前在浓硫酸/双氧水(体积比 7:3)中煮沸 20 min 后, 用去离子水洗净, 再用氮气吹干待用. 试验中所使用的匀胶机为上海凯美特功能陶瓷技术有限公司 KW-4A 型.

原子力显微镜: Veeco 3100 SPM 型扫描探针显微镜(美国 Veeco 公司); 选用探针型号为 AC240TS, (日本 Olympus 公司), 频率为 70 kHz, 悬臂力常数为  $2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ; 所有样品测试时均采用轻敲模式.

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合物单独乙醇蒸汽退火自组装

图 1 为嵌段共聚物  $\text{PS}_{56\text{K}}\text{-b-P2VP}_{21\text{K}}$  和  $\text{PS}_{23.6\text{K}}\text{-b-P2VP}_{10.4\text{K}}$  的共溶剂氯仿和四氢呋喃溶液旋涂成膜后, 未进行蒸汽退火, 直接真空干燥的 AFM 图像. 由图片可以看出, 氯仿相对于四氢呋喃的溶解性更好一些, 聚合物 B 和 A 在氯仿中形成了平坦的薄膜(图 1(a)和图 1(b)); 在四氢呋喃中, 则分别形成了 20~30 nm 球形的胶束结构(图 1(c)) and 球形和柱状共存的胶束结构(图 1(d)).



(a) 聚合物 B 的氯仿溶液; (b) 聚合物 A 的氯仿溶液; (c) 聚合物 B 的四氢呋喃溶液; (d) 聚合物 A 的四氢呋喃溶液  
图中标尺相对长度均为 250 nm(包括以下各图标尺)

图 1 聚合物溶液旋涂后直接真空干燥的形貌

对比共聚物的氯仿和四氢呋喃两种溶液的薄膜形貌, 其差异主要是由于溶剂对链段的不同溶解性导致的, 可用聚合物-溶剂相互作用参数  $\chi$  来衡量溶剂对链段的溶解性<sup>[15]</sup>.

$$\chi = \frac{V_s(\delta_s - \delta_p)^2}{RT} + 0.34, \quad (1)$$

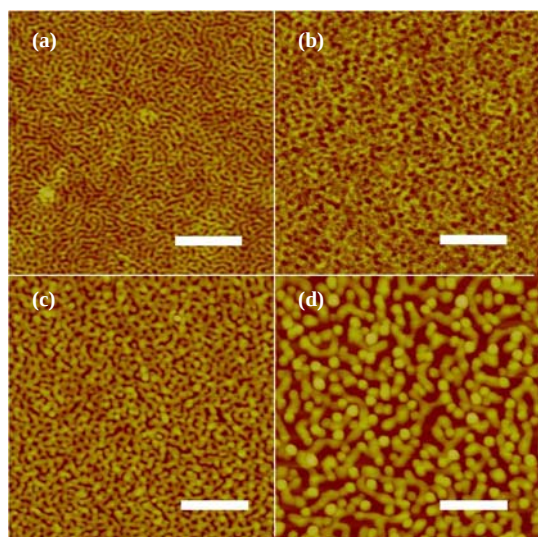
式中,  $\chi$  为聚合物-溶剂相互作用参数;  $V_s$  为溶剂的摩尔体积;  $\delta_s$  和  $\delta_p$  分别为溶剂和聚合物的溶度参数;  $R$  和  $T$  分别为气体常数和开氏温度.

通过文献[15]可知, 氯仿、四氢呋喃和 PS 嵌段的溶度参数分别为:  $\delta_{\text{CHCl}_3} = 19.0 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ ,  $\delta_{\text{THF}} = 18.6 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ ,  $\delta_{\text{PS}} = 18.6 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ , 并且由与其结构相似的 P4VP 的  $\delta$  值估计 P2VP 嵌段的溶度参数  $\delta_{\text{P2VP}} \approx 25.0 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$  [16]. 由(1)式计算可得溶剂和共聚物各嵌段间的聚合物-溶剂相互作用参数为:  $\chi_{\text{PS/CHCl}_3} \approx 0.3452$ ,  $\chi_{\text{P2VP/CHCl}_3} \approx 1.5126$ ,  $\chi_{\text{PS/THF}} \approx 0.3400$  以及  $\chi_{\text{P2VP/THF}} \approx 1.6918$ . 根据 Flory-Huggins 标度理论, 当  $\chi_{\text{PS}} < 0.5$  时, 聚合物和溶剂在任意组成都是可以完全互溶的. 因此, 从  $\chi$  值得知氯仿和 THF 对 PS 嵌段的溶解性都很好, 而氯仿对于 P2VP 嵌段的溶解性要优于 THF, 即聚合物在 THF 中的相分离强度要大于在氯仿中. 所以在 THF 溶液中, 我们观察到了图 1(c)和图 1(d)的球形胶束结构; 而在氯仿溶液中, 则得到了图 1(a)和图 1(b)的平坦薄膜, 由于 PS 嵌段的表面能比 P2VP 嵌段低, 且在氯仿中具有良好的溶解性, 因此可以推测薄膜表层是 PS 链段.

为研究  $\text{PS}_{56\text{K}}\text{-b-P2VP}_{21\text{K}}$  和  $\text{PS}_{23.6\text{K}}\text{-b-P2VP}_{10.4\text{K}}$  混合退火自组装的规律, 我们首先研究了这 2 种嵌段共聚物单独在乙醇蒸汽中退火自组装的结构.

图 2 为 2 种聚合物分别在氯仿和四氢呋喃中溶解旋涂成膜后, 于乙醇蒸汽中退火 48 h 后样品的 AFM 图像.

$\text{PS}_{23.6\text{K}}\text{-b-P2VP}_{10.4\text{K}}$  的氯仿溶液旋涂成膜后, 在乙醇蒸汽中退火得到了双连续结构<sup>[11]</sup>, 结构周期约 10 nm (图 2(a)); 而  $\text{PS}_{56\text{K}}\text{-b-P2VP}_{21\text{K}}$  则得到了孔洞状结构<sup>[11]</sup>, 孔径平均 20 nm (图 2(b)). 乙醇是 P2VP 嵌段的选择性溶剂, 在乙醇蒸汽诱导下, 促使薄膜中(图 1)聚合物的 P2VP 链段向表面迁移, 而 PS 链段收缩以降低表面能, 进而使得薄膜的相分离得到了增强. 由于聚合物 A 和 B 具有相近的嵌段比



(a) 聚合物 B 的氯仿溶液; (b) 聚合物 A 的氯仿溶液; (c) 聚合物 B 的四氢呋喃溶液; (d) 聚合物 A 的四氢呋喃溶液

图 2 共聚物溶液旋涂成膜后, 分别在乙醇蒸汽退火 48 h 后样品的 AFM 图像

例, 通常认为会得到结构相似的自组装结构<sup>[13-14]</sup>, 然而实验中却得到了完全不同的自组装结构. 值得注意的是  $\text{PS}_{56\text{K}}\text{-b-P2VP}_{21\text{K}}$  的链长是  $\text{PS}_{23.6\text{K}}\text{-b-P2VP}_{10.4\text{K}}$  的 2 倍还要多, 并且考虑到薄膜自组装下界面为固体表面, 对共聚物相分离过程中分子的运动有阻碍作用, 我们因此认为具有较长链长的  $\text{PS}_{56\text{K}}\text{-b-P2VP}_{21\text{K}}$  阻碍了链段在薄膜中的移动, 进而限制了其相分离只能发生在小范围内<sup>[20]</sup>, 从而

形成了图 2(b) 中的孔洞状结构.

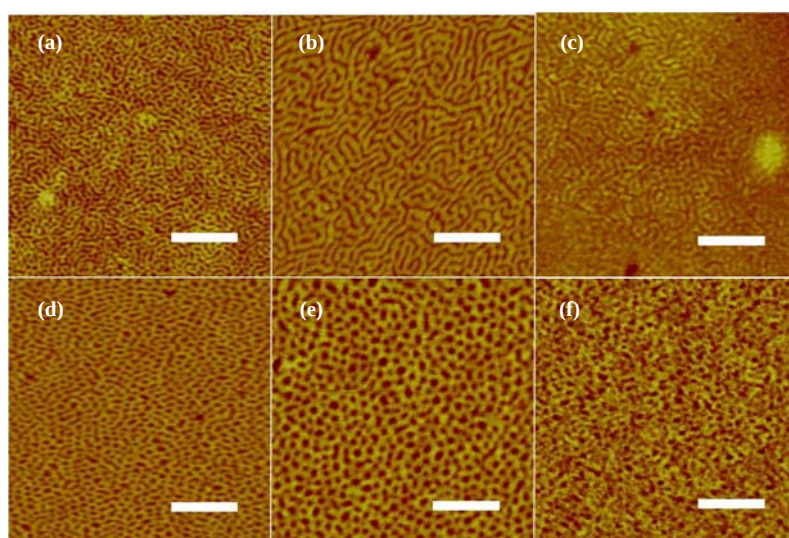
另外, 我们采用了另一种共溶剂——四氢呋喃进行同样的薄膜在乙醇蒸汽中的退火实验. 薄膜退火分别得到了双连续结构(图 2(c))和类似双连续结构(图 2(d)), 这与它们相近的嵌段比例是一致的.  $\text{PS}_{56\text{K}}\text{-b-P2VP}_{21\text{K}}$  形成的结构周期约为 40 nm, 而  $\text{PS}_{23.6\text{K}}\text{-b-P2VP}_{10.4\text{K}}$  则是约 20 nm, 这主要是链长不同的原因<sup>[16-17]</sup>. 在四氢呋喃中, PS 具有较好的溶解性形成球形胶束结构的壳, 而 P2VP 形成胶束的核(图 1), 在乙醇蒸汽退火中, 乙醇诱导 P2VP 链段向壳迁移, 而形成了过渡的双连续结构(图 2).

## 2.2 聚合物混合体系乙醇蒸汽退火自组装

### 2.2.1 混合体系氯仿溶液薄膜于乙醇蒸汽中退火

将  $\text{PS}_{56\text{K}}\text{-b-P2VP}_{21\text{K}}$  和  $\text{PS}_{23.6\text{K}}\text{-b-P2VP}_{10.4\text{K}}$  分别在氯仿中溶解后按照表 2 的比例进行混合, 旋涂成膜后在乙醇蒸汽中退火 48 h. 图 3 即为聚合物混合体系在不同混合比例下所得到的薄膜退火自组装形貌.

混合体系的氯仿溶液在乙醇蒸汽中退火, 自组装的形貌随着  $\text{PS}_{56\text{K}}\text{-b-P2VP}_{21\text{K}}$  比例的增加呈现一种由双连续结构(图 3(a)~图 3(c))向孔洞状结构(图 3(d)~图 3(f))转变的变化趋势<sup>[11]</sup>. 在混合比例从纯 B 到 B:A 摩尔比为 0.5:1 的阶段, 自组装形貌为双连续结构, 结构周期分别约为 10 nm、25 nm 和 15 nm(图 3(a)~图 3(c)). 图 3(b)和图 3(c)的结构周期大



(a) 0:1; (b) 0.15:1; (c) 0.5:1; (d) 1.5:1; (e) 2.5:1; (f) 1:0

图 3 共聚物在氯仿中溶解后以不同比例混合, 旋涂成膜后于乙醇蒸汽中退火 48 h 后样品的 AFM 图像(A:B 为摩尔比)

于图 3(a), 这是因为分子量较大的 A 的引入使得平均嵌段体积增大所引起的<sup>[14]</sup>. 虽然图 3(c)中的 A 比例更大, 但是其周期结构尺寸比图 3(b)要小, 并且在图片中可以观察到了少量孔洞状结构的存在, 我们认为这是由于此种结构为向孔洞状结构过渡的过渡形态导致的.

随着 A 比例的继续增加, 薄膜表面呈现孔洞状结构(图 3(d)~图 3(f)), 孔径分别约为 15 nm、25 nm 和 20 nm. 在混合体系样品中(图 3(d)和图 3(e)), 随着 A 比例的增加孔径也随之增加, 这说明混合体系中平均分子量越大, 自组装尺寸也越大<sup>[14]</sup>. 而在纯 A 的样品中(图 3(f)), 孔径约为 20 nm 比图 3(e)中小, 这是因为分子量较小的 B 的引入改善了基质表面对混合体系的限制, 从而使得图 3(e)中样品的自组装更加自由、完全, 从而得到了更大尺寸的自组装结构.

### 2.2.2 混合体系四氢呋喃溶液薄膜于乙醇蒸汽中退火

从 2.1 节中的实验分析我们可知, 退火之前溶解共聚物溶剂的性质对共聚物薄膜退火自组装的形貌有着很大的影响. 图 4 为聚合物四氢呋喃溶液在不同混合比例下所得到的薄膜退火自组装形貌. 从图 4 可见, 混合体系薄膜在乙醇蒸汽中自组装形成了周期不同的双连续结构<sup>[11]</sup>, 随着混合体系中 A 含量的增加, 结构周期的尺寸逐渐增加. 结构周

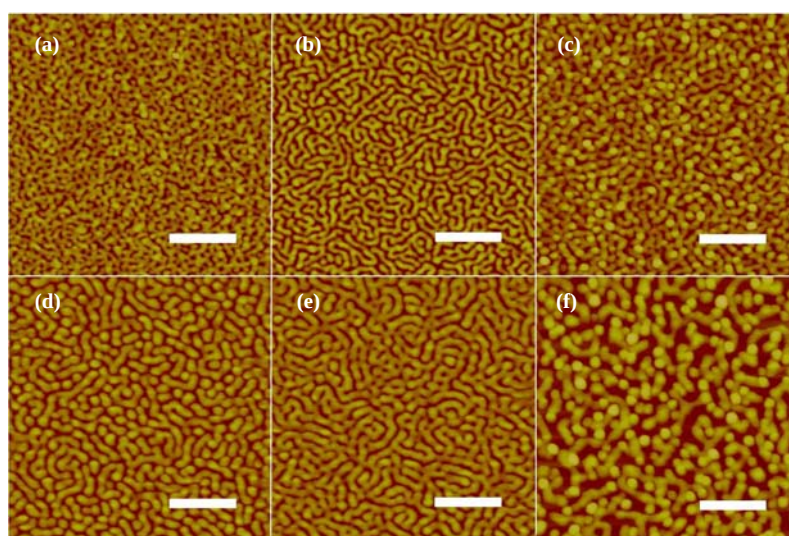
期尺寸从纯 B 到纯 A 分别约为 20 nm (图 4(a))、25 nm (图 4(b))、30 nm (图 4(c))、35 nm (图 4(d))、37 nm (图 4(e))和 40 nm (图 4(f)), 这是由于随着共聚物 A 在混合体系中比例的增加, 使得混合体系平均分子量增加, 导致了结构尺寸的增加<sup>[16]</sup>.

与氯仿中形成的形貌不同, 共聚物混合体系在四氢呋喃中溶解后, 乙醇蒸汽退火自组装全部形成双连续结构, 这与单独聚合物的实验结果和规律是一致的. 原因是由于 P2VP 与四氢呋喃之间的相互作用参数  $\chi_{P2VP/THF} \approx 1.6918$  较大, 其选择性要比氯仿强( $\chi_{P2VP/CHCl_3} \approx 1.5126$ ), 聚合物相分离比在氯仿中明显, 共聚物分子在四氢呋喃溶液形成的薄膜中自由度较小, 分子链运动的空间也较小, 受膜厚和微域间隔的影响<sup>[11]</sup>, 所以混合体系仍然以双连续结构为主.

### 2.3 混合体系在甲苯蒸汽中退火

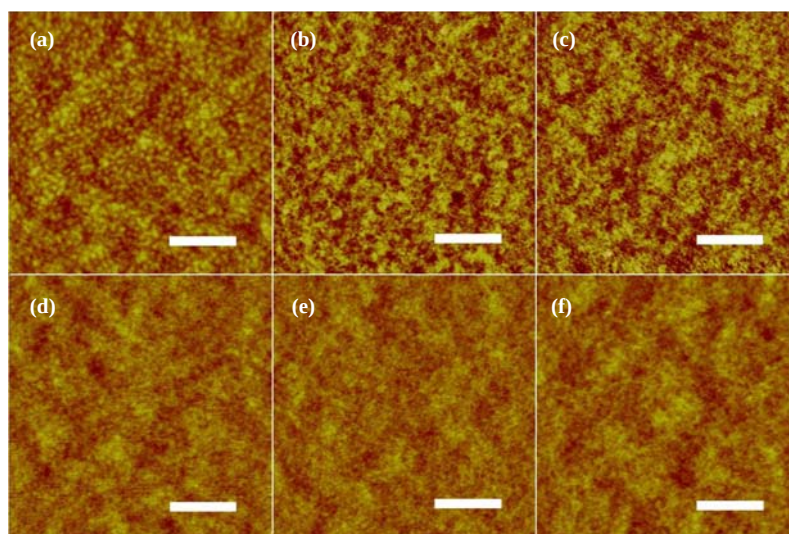
蒸汽的性质也是共聚物薄膜退火自组装过程中的一个重要影响因素, 它直接与共聚物薄膜接触并诱导共聚物自组装. 对于共聚物 A 和 B 而言, 乙醇是较小比例嵌段 P2VP 嵌段的选择性溶剂, 较为容易诱导自组装, 而甲苯是较大比例嵌段 PS 的选择性溶剂.

图 5 是共聚物分别在氯仿与四氢呋喃中溶解后以不同比例混合后, 旋涂成膜于甲苯蒸汽中退火 48 h 后自组装形貌的 AFM 图像.



(a) 0:1; (b) 0.15:1; (c) 0.5:1; (d) 1.5:1; (e) 2.5:1; (f) 1:0

图 4 共聚物在四氢呋喃中溶解后以不同比例混合, 旋涂成膜后于乙醇蒸汽中退火 48 h 后样品 AFM 图像(A:B 为摩尔比)



(a) 氯仿溶液, 0.15:1; (b) 氯仿溶液, 1.5:1; (c) 氯仿溶液, 2.5:1; (d) 四氢呋喃溶液, 0.15:1; (e) 四氢呋喃溶液, 1.5:1; (f) 四氢呋喃溶液, 2.5:1

图5 共聚物混合溶液, 旋涂成膜后于甲苯蒸汽中退火自组装 48 h 后的 AFM 图像(A:B 为摩尔比)

我们发现聚合物混合体系的氯仿和四氢呋喃溶液薄膜在甲苯蒸汽中都不能形成有效的自组装结构。这可能是因为甲苯是 PS 嵌段的选择性溶剂, 而 PS 嵌段的比例很大, 在薄膜中移动的自由度非常有限, 因此在甲苯蒸汽中不易发生相分离<sup>[15]</sup>。对比乙醇蒸汽中退火的结果, 显然乙醇更有利于促进混合体系薄膜自组装结构的形成。

### 3 结论

通过分别研究嵌段共聚物  $PS_{56K}$ -b- $P2VP_{21K}$  和  $PS_{23.6K}$ -b- $P2VP_{10.4K}$  混合体系在不同混合比例、溶剂和蒸汽条件下的薄膜退火自组装, 得到以下结论:

(1) 分子量较大的共聚物在薄膜退火自组装过程中与小分子量的共聚物混合, 可以改善其相分离;

(2) 对共聚物溶解性更好的溶剂可以增强聚合物链段在薄膜中的移动, 从而促进薄膜蒸汽退火自组装;

(3) 共聚物混合退火自组装时的形貌以质量分数较大的一种共聚物单独自组装时的形貌为主导, 在质量比约 1:1 时形成过渡形态;

(4) 蒸汽选择溶解体积分数较小嵌段的容易促进自组装, 相反则相分离现象较弱。

总之, 通过改变混合比例、溶剂和蒸汽条件实现了对薄膜自组装结构和尺寸的有效调控。

### 参考文献:

- [1] Park M, Harrison C, Chaikin P M, et al. Block copolymer lithography: Periodic arrays of  $\sim 10^{11}$  holes in 1 square centimeter[J]. Science, 1997, 276(5317):1401-1404.
- [2] Lopes W A, Jaeger H M. Hierarchical self-assembly of metal nanostructures on Diblock copolymer scaffolds[J]. Nature, 2001, 414(6865):735-738.
- [3] Thompson R B, Ginzburg V V, Matsen M W, et al. Predicting the mesophases of copolymer-nanoparticle composites[J]. Science, 2001, 292(5526):2469-2472.
- [4] Alivisatos A P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots[J]. Science, 1996, 271(5251):933-937.
- [5] Lee J I, Cho S H, Park S M, et al. Highly aligned ultrahigh density arrays of conducting polymer nanorods using block copolymer templates[J]. Nano Lett, 2008, 8(8):2315-2320.
- [6] Kim Ho C, Park S M, Hinsberg W D. Block copolymer based nanostructures: Materials, processes, and applications to electronics[J]. Chem Rev, 2010, 110(1):146-177.
- [7] Kamath S Y, Arlen M J, Hamilton W A, et al. The importance of thermodynamic interactions on the dynamics of multicomponent polymer systems revealed by examination of the dynamics of copolymer/homopolymer blends[J]. Macromolecules, 2008, 41(9):3339-3348.
- [8] Huang Weihang, Chen Poyu, Tung Shihhuang. Effects of annealing solvents on the morphology of block copolymer-based supramolecular thin films[J]. Macromo-

- lecules, 2012, 45(3):1562-1569.
- [9] Nedoma A J, Lai P, Jackson A. Phase behavior of off-critical A/B/A-C blends[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(18):7852-7859.
- [10] Albert J N L, Bogart T D, Lewis R L, et al. Gradient solvent vapor annealing of block copolymer thin films using a microfluidic mixing device[J]. *Nano Lett*, 2011, 11(3):1351-1357.
- [11] Gotrik K W, Hannon A F, Son J G. Morphology control in block copolymer films using mixed solvent vapors[J]. *Acsnano*, 2012, 6(9):8052-8059.
- [12] Price A D, Hur S M, Fredrickson G H. Exploring lateral microphase separation in mixed polymer brushes by experiment and self-consistent field theory simulations[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(1):510-524.
- [13] Widin J M, Schmitt A K, Schmitt A L, et al. Unexpected consequences of block polydispersity on the self-assembly of ABA triblock copolymers[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(8):3834-3844.
- [14] Zhang X J, Murphy J N, Wu N L Y, et al. Rapid assembly of nanolines with precisely controlled spacing from binary blends of block copolymers[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(24):9752-9757.
- [15] Brandrup J, Immergut E H, Grulke E A, et al. *Polymer handbook*[M]. 4th ed. New York: Wiley Presses, 1999.
- [16] Dai K H, Kramer E J. Interfacial segregation in two-phase polymer blends with diblock copolymer additives: The effect of homopolymer molecular weight [J]. *Macromolecules*, 1992, 25(1):220-225.
- [17] Zoelen W V, Asumaa T, Ruokolainen J, et al. Phase behavior of solvent vapor annealed thin films of PS-b-P4VP(PDP) supramolecules[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(9):3199-3208.

## Solvent Induced Thin Film Self-assembly of Binary Copolymer Mixtures

CONG Yang<sup>1</sup>, WANG Lei<sup>1</sup>, YANG Guan-ying<sup>2</sup>, ZHU Pan-pan<sup>1</sup>, WANG Yuan<sup>1</sup>,  
FANG Jiang-hua<sup>1</sup>, LI Rui-feng<sup>2</sup>, ZHENG Jia-jun<sup>2</sup>

( 1.School of Chemical Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315016, China;

2.School of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China )

**Abstract:** In the experiment reported in this paper, the block copolymers polystyrene-block-poly(2-vinylpyridine) (PS-b-P2VP) with different chain length were dissolved in chloroform or tetrahydrofuran, then mixed at definite ratio. The thin film annealing self-assembly in ethanol or toluene atmosphere is studied, and a series of self-assembly structures with different morphologies and sizes are obtained. The influences of blending ratio, solvent and annealing solvent on the thin film self-assembly are investigated using the Atomic Force Microscope (AFM). The results show that the thin film self-assembly structure can be effectively controlled by varying the blending ratio. Tetrahydrofuran is more beneficial solvent to the phase separation of thin film self-assembly of blending system than chloroform. It is found that ethanol can efficiently induce the thin film self-assembly of blending system.

**Key words:** block copolymer; thin film; self-assembly; blending

(责任编辑 章践立)