

嵌段共聚物受限于软孔内的自组装^{*}

李 明 诸跃进[†]

(宁波大学物理系, 宁波 315211)

(2007 年 12 月 18 日收到, 2008 年 7 月 29 日收到修改稿)

利用自洽场方法研究两嵌段共聚物受限于接枝均聚物链(聚合物刷)圆孔中的自组装相形貌. 研究表明, 当圆孔内径一定时, 嵌段比 f 和聚合物刷 C 的体积分数 $\overline{\varphi_C}$ 是调控嵌段共聚物相形貌的主要因素, 聚合物刷的弹性熵也起着重要作用. 当 $f = 0.7$ 时, 在聚合物刷的浸润下, 贴近刷表面处 AB 嵌段共聚物构成环层状结构. 随着 $\overline{\varphi_C}$ 的减小这种结构会周而复始地出现. 当 f 处于 0.3—0.7 之间的非对称状态时, 体系易形成外环内柱的相结构. 当 $f = 0.35$ 时, 体系可以出现一种新颖的复杂结构——最内层为柱状结构, 次内层为环层状结构, 次外层呈环形排列的柱状结构, 最外层又是环层状结构, 即环柱交替结构. 给出了以 f 和嵌段共聚物体积分数 $\overline{\varphi_{AB}}$ 作为参数空间的嵌段共聚物结构相图.

关键词: 嵌段共聚物, 圆孔受限, 聚合物刷, 自洽场

PACC: 0565, 7115J, 8120S

1. 引 言

在过去的几十年里, 人们从实验上^[1-3]和理论上^[4,5]对嵌段共聚物系统的自组装进行了深入的研究, 发现系统能够形成层状、六角柱状、体心立方状等丰富的相结构, 产生这些相结构的原因是链的伸展能与不同链段畴表面能以及体系的熵效应之间的竞争. 外界的影响(如由边界产生的受限作用或噪声)可以改变这种能量竞争, 使系统长程有序, 能有效地影响体系内部的自组装过程, 产生新的微相结构^[6-14]. 近年来, 对嵌段共聚物受限于两维系统(如纳米圆孔或者纳米管道)的研究越来越引人注目, 人们发现这类两维受限比平板等一维受限对体系内部的影响更为显著, 发现了许多新的相结构. 实验方面, 项红旗等^[15-18]对对称和非对称的聚苯乙烯和聚丁二烯的嵌段共聚物(PS-B-PBD)受限于纳米尺度圆柱孔氧化铝薄膜内的自组装行为进行了一系列的研究, 他们发现孔径 D 大于平衡间距 L_0 时体系会形成同心层状和直圆柱状结构, 而 D 与 L_0 高度不对称或者受限于更窄小的孔径中时会产生叠环面结

构、螺旋型结构和球型螺旋线排列结构^[16-18]. 文献 [19] 在对称的聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸嵌段共聚物(PS-B-PMMA)受限于氧化铝纳米管中的研究时也发现了相同的同心层状结构. 理论上, 利用蒙特卡罗和密度泛函动力学理论来研究嵌段共聚物熔体受限于圆柱管中的自组装, 得到了和实验结果一样的同心层和叠环面结构^[20-24], 同时还获得了平面多孔筛状、平行于管轴的层状、单螺旋和双螺旋状的新结构, 管壁对于各个嵌段的作用强度决定着螺旋状和柱状结构的形成^[22,23]. 上述的螺旋状结构和叠环面结构在研究硅表面活性剂合成物受限于纳米孔实验中也被发现, 并且用自洽平均场理论(SCFT)证实了这些三维结构的存在^[25]. 最近文献 [26] 用退火模拟方法研究了两嵌段共聚物受限于圆柱管内的情况, 同样发现了上述螺旋状和叠环面状结构, 他们的研究表明, 这些结构的产生由受限度(D/L_0)控制. 然而, 上述工作对圆柱受限的整个相形貌研究并不完整. 为了解决这个问题, 李卫华等用 SCFT 系统研究了嵌段共聚物受限于二维圆柱管平面内的相形貌^[27], 得出丰富的自组装相形貌以及整个由相互作用参数 χN 和嵌段比 f 构成的参数空间下的相图.

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10774079)、浙江省教育厅科研基金(批准号: 20051769)、宁波市自然科学基金(批准号: 2006A610064)和宁波大学王宽诚幸福基金资助的课题.

[†] 通讯联系人, E-mail: zhuyuejin@nbu.edu.cn

紧接着用同样的方法研究了受限于三维管内嵌段共聚物的三维微观相形貌^[28],给出了由环境影响(包括改变管的直径和与管壁的作用参数)的嵌段共聚物各形貌的完整物理图像,包括每种形貌的形成条件、各相的稳定性以及相变点.

上述理论方面的工作都侧重于研究圆孔状二维受限系统几何尺度对嵌段共聚物系统相形貌的影响,而对于圆孔的界面性质对系统的作用问题却没有作仔细的讨论.我们知道,对于受限聚合物体系,在受限几何尺度不变的情况下界面性质是影响体系相形貌最为关键的因素. Matsen 等^[6]在研究受限于两平行板之间嵌段共聚物体系的相形貌时就指出,改变硬板的表面性质可以很好地调控嵌段共聚物的相形貌.在界面处接枝均聚物形成所谓聚合物刷,是改变界面性质行之有效的办法,它可以改变界面的黏性、润滑性和浸润性等,聚合物刷的结构和行为已引起很多理论和实验工作者的极大兴趣^[29-33].最近,任春来等^[34]研究了非对称嵌段共聚物受限于两平行聚合物刷板间的结构,与硬板情况^[6-9]比较后发现,聚合物刷能有效地弥补几何构型所引起的拓扑缺陷,使相形貌随着聚合物刷体积分数的改变而在层状与六角柱状之间发生转变.

研究嵌段共聚物受限于圆孔聚合物刷内的相形貌是一个重要而有意义的课题.在本文中,我们利用 SCFT 研究了内径一定的接枝均聚物链圆孔内嵌段共聚物的自组装相形貌.研究结果表明,接枝链的体积分数 $\overline{\varphi_C}$ 和嵌段共聚物的嵌段比 f 是影响嵌段共聚物相形貌的主要因素,聚合物刷的弹性熵起重要作用,体系有丰富的相形貌产生.当非对称嵌段共聚物中 f 较大时,由于聚合物刷的浸润作用,嵌段共聚物在贴近聚合物刷表面形成的环层状结构会随着 $\overline{\varphi_C}$ 的减小周而复始地出现.改变 f 使其处于弱非对称时,体系易形成外层环状内层柱状的结构,在 f 和 $\overline{\varphi_C}$ 调节适当时,有环柱交替的新颖相形貌出现.

2. 理论模型

我们利用自洽场理论研究 AB 嵌段共聚物受限于半径为 R 的内壁接枝均聚物链 C 的圆孔内的平衡态相形貌,考虑的是液体聚合物刷情况,即接枝链的末端可以在圆孔上自由移动,这样可以大幅度提高运算效率.各链段的内禀体积相等,都为 $1/\rho_0$,嵌段共聚物链的聚合度是 N ,均聚物链的聚合度是 N_p

(这里取 $N_p = N$), f 为嵌段比,即 A 嵌段的聚合度与 AB 嵌段共聚物聚合度之比($0 \leq f \leq 1$).应用自洽场理论,给出体系自由能为

$$\begin{aligned} \frac{NF}{\rho_0 k_B T V} = & -\overline{\varphi_C} \ln \left(\frac{Q_C}{V \overline{\varphi_C}} \right) - \overline{\varphi_{AB}} \ln \left(\frac{Q_{AB}}{V \overline{\varphi_{AB}}} \right) \\ & + \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} [\chi_{AB} N \varphi_A(\mathbf{r}) \varphi_B(\mathbf{r}) \\ & + \chi_{AC} N \varphi_A(\mathbf{r}) \varphi_C(\mathbf{r}) + \chi_{BC} N \varphi_B(\mathbf{r}) \varphi_C(\mathbf{r}) \\ & - W_C(\mathbf{r}) \varphi_C(\mathbf{r}) - W_A(\mathbf{r}) \varphi_A(\mathbf{r}) \\ & - W_B(\mathbf{r}) \varphi_B(\mathbf{r}) - \xi(\mathbf{r}) (1 - \varphi_A(\mathbf{r}) \\ & - \varphi_B(\mathbf{r}) - \varphi_C(\mathbf{r}))]. \end{aligned} \quad (1)$$

这里 k_B 是玻尔兹曼常数; T 是温度; χ_{AB} , χ_{BC} 和 χ_{AC} 分别表示链段 A 与 B , B 与 C 和 A 与 C 之间的相互作用参数; $\overline{\varphi_C}$ 和 $\overline{\varphi_{AB}}$ 分别代表均聚物刷 C 和 AB 嵌段共聚物占系统总体积的体积分, $\overline{\varphi_{AB}} = 1 - \overline{\varphi_C}$; $\varphi_A(\mathbf{r})$, $\varphi_B(\mathbf{r})$, $\varphi_C(\mathbf{r})$ 分别代表 \mathbf{r} 处 A , B , C 各链段所占的体积分; $\xi(\mathbf{r})$ 是保证体系不可压缩的势场; $W_A(\mathbf{r})$, $W_B(\mathbf{r})$ 和 $W_C(\mathbf{r})$ 分别是体系中各组分感受到的自洽场.

接枝链的单链配分函数为^[35]

$$Q_C = \int d\mathbf{r} q_1(\mathbf{r}, s) q_1^+(\mathbf{r}, s). \quad (2)$$

嵌段共聚物的单链配分函数为

$$Q_{AB} = \int d\mathbf{r} q_2(\mathbf{r}, s) q_2^+(\mathbf{r}, s). \quad (3)$$

对自由能变分,我们可以得到一组自洽方程

$$W_C(\mathbf{r}) = \chi_{AC} N \varphi_A(\mathbf{r}) + \chi_{BC} N \varphi_B(\mathbf{r}) + \xi(\mathbf{r}), \quad (4)$$

$$W_A(\mathbf{r}) = \chi_{AB} N \varphi_B(\mathbf{r}) + \chi_{AC} N \varphi_C(\mathbf{r}) + \xi(\mathbf{r}), \quad (5)$$

$$W_B(\mathbf{r}) = \chi_{AB} N \varphi_A(\mathbf{r}) + \chi_{BC} N \varphi_C(\mathbf{r}) + \xi(\mathbf{r}), \quad (6)$$

$$\varphi_C(\mathbf{r}) = \frac{\overline{\varphi_C} V}{Q_C} \int_0^1 ds q_1(\mathbf{r}, s) q_1^+(\mathbf{r}, s), \quad (7)$$

$$\varphi_A(\mathbf{r}) = \frac{\overline{\varphi_A} V}{Q_{AB}} \int_0^f ds q_2(\mathbf{r}, s) q_2^+(\mathbf{r}, s), \quad (8)$$

$$\varphi_B(\mathbf{r}) = \frac{\overline{\varphi_B} V}{Q_{AB}} \int_f^1 ds q_2(\mathbf{r}, s) q_2^+(\mathbf{r}, s). \quad (9)$$

不可压缩条件 $\varphi_A(\mathbf{r}) + \varphi_B(\mathbf{r}) + \varphi_C(\mathbf{r}) = 1$ 是由拉格朗日乘子来保证实现的,值得注意的是本文中不可压缩条件应用于圆孔内部而非整个格点空间.

上述方程中的末端链分布函数 $q(\mathbf{r}, s)$ 与在 \mathbf{r} 处找到 s 链段的概率成正比,所有这些分布函数 $q_1(\mathbf{r}, s), q_1^+(\mathbf{r}, s), q_2(\mathbf{r}, s), q_2^+(\mathbf{r}, s)$ 满足修正的扩散方程

$$\frac{\partial q(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = \nabla^2 q(\mathbf{r}, s) - W(\mathbf{r})q(\mathbf{r}, s), \quad (10)$$

$$\frac{\partial q^+(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = -\nabla^2 q^+(\mathbf{r}, s) + W(\mathbf{r})q^+(\mathbf{r}, s). \quad (11)$$

对于 $q_1(\mathbf{r}, s)$ 和 $q_1^+(\mathbf{r}, s)$,

$$W(\mathbf{r}) = W_C(\mathbf{r}).$$

对于 $q_2(\mathbf{r}, s)$ 和 $q_2^+(\mathbf{r}, s)$, 当 $0 \leq s \leq f$ 时,

$$W(\mathbf{r}) = W_A(\mathbf{r});$$

当 $f \leq s \leq 1$ 时,

$$W(\mathbf{r}) = W_B(\mathbf{r}).$$

我们给定聚合物刷 C 末端链分布函数的初值 $q_1(\mathbf{r}, 0) = 1(|\mathbf{r}| = R)$, 在 $|\mathbf{r}| \neq R$ 处 $q_1(\mathbf{r}, 0) = 0$, $q_1^+(\mathbf{r}, 1) = 1$; 给定 AB 嵌段共聚物末端链分布函数的初值 $q_2(\mathbf{r}, 0) = 1, q_2^+(\mathbf{r}, 1) = 1$. 上述方程可以在实空间自洽求解来寻找平衡时的浓度分布. 我们采用 128×128 的格点来求解修正的扩散方程, 将嵌段共聚物和均聚物的链长都离散为 128 个链段. 计算发现, 只要格点网孔大小合适, 畴的稳定区域和边界改变很微小, 说明了 128×128 的格点已经足够准确. 在孔外 $|\mathbf{r}| \geq R$ 处没有聚合物存在, 因此我们设定孔外所有的末端链分布函数为零, 即孔外 $\varphi_A(\mathbf{r}) = \varphi_B(\mathbf{r}) = \varphi_C(\mathbf{r}) = 0$. 在计算中, 我们采用的圆孔直径比格点的边界稍微小一些, 因为在圆孔外所有链段的浓度都为零, 采用周期性边界条件进行计算并不会影响到圆孔内部的浓度分布.

3. 结果及讨论

首先研究 $\overline{\varphi_C}$ 固定时体系相形貌随 f 的变化, 并设定聚合物刷浸润 A 链段而排斥 B 链段. 图 1 是 $\overline{\varphi_C} = 0.4$ 的情况下嵌段共聚物中 A 嵌段的形貌, 其中圆内浅色代表 A 嵌段高浓度, 深色代表 A 嵌段低浓度或者是 B 嵌段高浓度. 图 1(a) 中嵌段比 $f = 0.2$, AB 嵌段共聚物极度不对称, A 组分过少使得系统内层相分离并不明显, 而外层嵌段共聚物在聚合物刷的强浸润作用下形成了环层状结构. 增大 f 到 0.3, 图 1(b) 中 A 嵌段出现非六角排列的柱状结构, 且每

个柱状结构的畴尺度大小不一, 这是受限系统处于非最适宜的柱状排列时不同畴之间的压缩(或拉伸)作用使得不均匀的畴尺度存在^[27]. 如图 1(c)(d), (e) 所示, 继续增大 f 到 0.4, 0.5 和 0.6, 这时 A, B 嵌段完全或近乎对称, 易形成同心环层状结构. 随着 f 的增大 A 组分增多, 环宽也随之增加. 图 1(e) 内部有一块水滴形的 A 畴, 呈条形和柱形结构的 B 畴包含在其中. 这是由于图 1(e) 中嵌段共聚物的嵌段并非完全对称, 聚合物刷对体系内层的影响很弱, 当 $\overline{\varphi_{AB}}$ 不够形成周期环层状的要求时, 会自发地在内部形成类似柱状或条状结构. 增大 f 到 0.7, A 嵌段占共聚物链的绝对多数, 由于界面能的影响, B 嵌段形成了非六角排列的柱状结构, 与 $f = 0.3$ 时 A 嵌段形成的结构类似, 但并不完全对称. 原因在于聚合物刷选择性的浸润 AB 嵌段共聚物两嵌段中的一段打破了这个对称, 如图 1(f) 圆内深色所示. 当 f 小于 0.4 时, 即使体系内部不能完全相分离, AB 嵌段共聚物也会在聚合物刷的浸润作用下于贴近聚合物刷的外层形成环层状结构以降低接触面的表面能. 而 f 大于 0.6 时 B 嵌段易形成非六角排列的柱状结构, 由于 A 嵌段占体系的绝大部分, 它将 B 嵌段完全包裹于其中, 因此并不需要形成环层结构也可以保证 A 嵌段和聚合物刷充分接触, 外层 A 嵌段在内部 B 嵌段形成的柱状结构影响下会形成凹凸不平的表面. 我们知道, 聚合物刷具有柔软的性质, 因此聚合物刷在外侧 A 嵌段的影响下形成与之互补的不平表面以降低体系的自由能^[34]. 层状结构的形成往往有利于聚合物刷的构象熵、 A 嵌段和聚合物刷的表面能, 但不利于不对称 AB 嵌段共聚物的界面能. 因此, 在这三种能量的竞争下体系会出现同心层状和非六角柱状的结构转变.

在其他受限条件不变的情况下, 系统的平衡态相形貌由 f 和聚合物刷的接枝密度决定^[34]. 对于固定孔径的液体聚合物刷, 受限界面的周长为一定值, 液体聚合物刷的接枝点在圆周上等概率分布, 因此聚合物刷的接枝密度正比于 $\overline{\varphi_C}$. 嵌段共聚物体积加上均聚物刷的体积等于系统的总体积 V , V 是一个定值. 因此, 改变聚合物刷的接枝密度实际上等同于改变嵌段共聚物的体积分数, 也就相应地改变了嵌段共聚物所占孔的有效半径, 这必然会对系统产生重要的影响. 图 2 和图 3 分别是 f 在对称和非对称情况下改变 $\overline{\varphi_{AB}}$ 时 A 嵌段的相形貌.

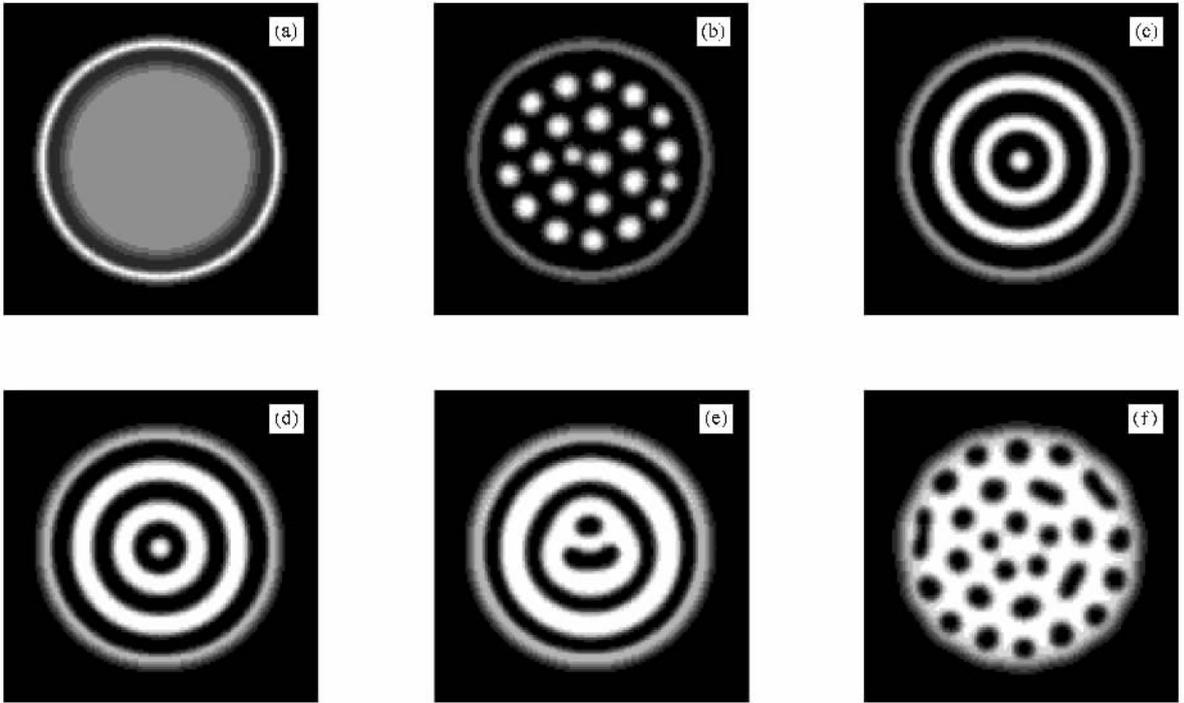


图 1 $\overline{\varphi}_C = 0.4$ 时, AB 嵌段共聚物中 A 嵌段形貌随 f 的变化 (a) $f=0.2$ (b) $f=0.3$ (c) $f=0.4$ (d) $f=0.5$ (e) $f=0.6$, (f) $f=0.7$

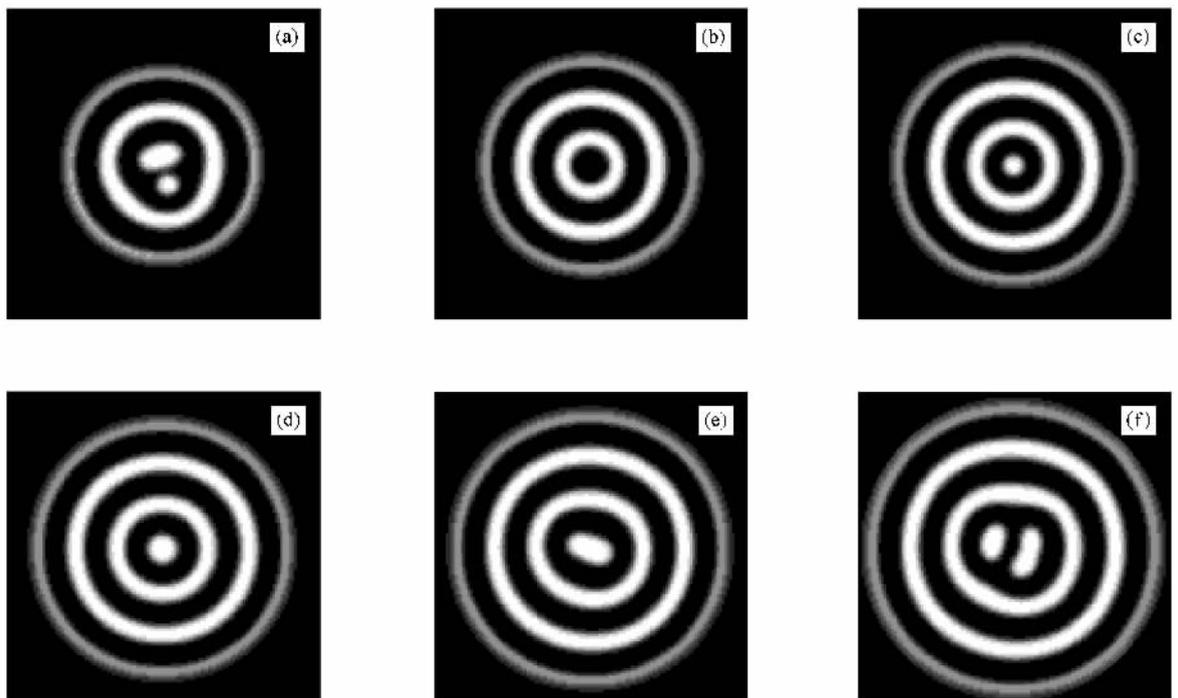


图 2 $f = 0.4$ 时, AB 嵌段共聚物 A 嵌段形貌随 $\overline{\varphi}_{AB}$ 的变化 (a) $\overline{\varphi}_{AB} = 0.4$ (b) $\overline{\varphi}_{AB} = 0.5$ (c) $\overline{\varphi}_{AB} = 0.6$ (d) $\overline{\varphi}_{AB} = 0.7$, (e) $\overline{\varphi}_{AB} = 0.8$ (f) $\overline{\varphi}_{AB} = 0.9$

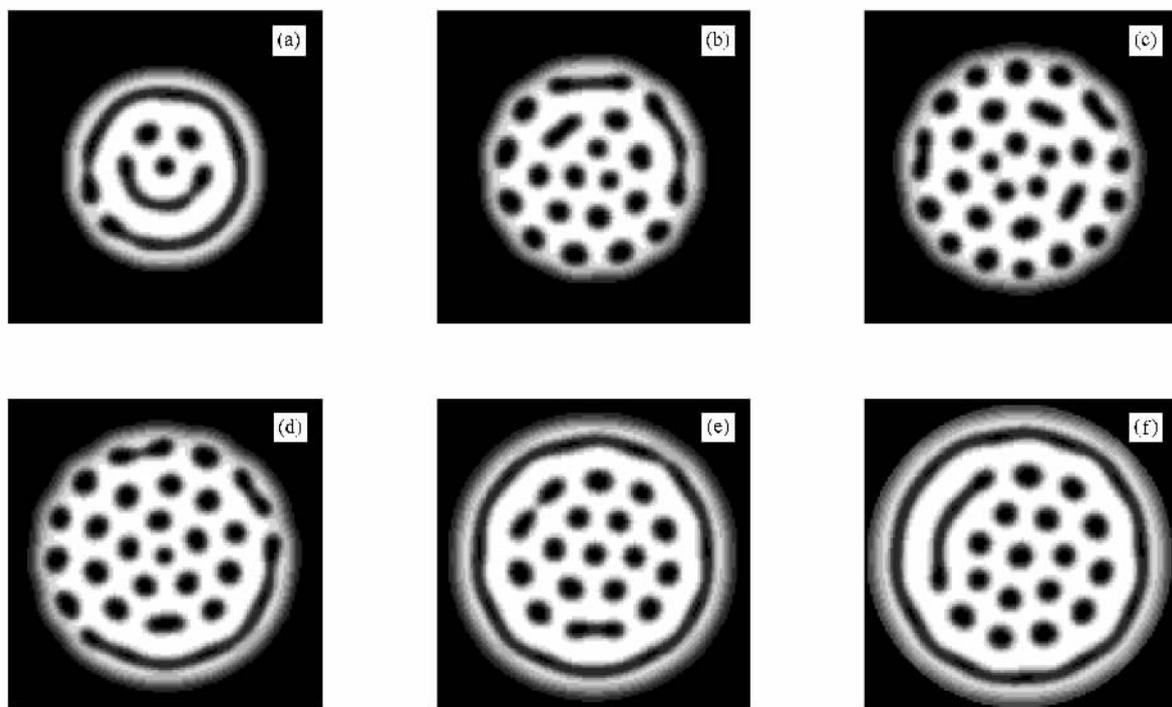


图3 $f = 0.7$ 时 A, B 嵌段共聚物 A 嵌段形貌随 $\overline{\varphi_{AB}}$ 的变化 (a) $\overline{\varphi_{AB}} = 0.4$ (b) $\overline{\varphi_{AB}} = 0.5$ (c) $\overline{\varphi_{AB}} = 0.6$ (d) $\overline{\varphi_{AB}} = 0.7$ (e) $\overline{\varphi_{AB}} = 0.8$, (f) $\overline{\varphi_{AB}} = 0.9$

图2是 $f = 0.4$, A, B 嵌段近乎对称时 A 嵌段形貌随 $\overline{\varphi_{AB}}$ 的变化图. 图3是 $f = 0.7$, A, B 嵌段不对称时 A 嵌段形貌随 $\overline{\varphi_{AB}}$ 的变化. 由图2(a)(b)可以看出, 随着 $\overline{\varphi_{AB}}$ 的增加, 圆心处 A 嵌段相形貌由柱状转变为环状. 这是因为 $\overline{\varphi_{AB}}$ 增量如果能满足形成周期环状的要求, 那么在聚合物刷的构象熵以及聚合物刷与 A 嵌段的表面能影响下嵌段共聚物会形成新的环层状结构. 如若 $\overline{\varphi_{AB}}$ 增量不够形成周期环, 那么它在圆心处形成柱状结构, 如图2(c)(d)所示. 随着 $\overline{\varphi_{AB}}$ 的进一步增大会发生由圆柱状到条状再到多个柱状结构的转变, 如图2(e)(f)所示. 图3给出了 $f = 0.7$ 时 A 嵌段形貌随 $\overline{\varphi_{AB}}$ 的变化, 由于 A, B 嵌段不对称, 界面能的影响使得 B 嵌段易形成非六角柱状排列结构. 有意思的是, 在图3的(a)(e)(f)中贴近聚合物刷的外侧有环层状排列的 A 嵌段, 而在图3的(b)(c)(d)中则没有发现. 这是因为在图2(a)的情况下, $\overline{\varphi_C} = 0.6$, 高浓度的聚合物刷链与链之间为了避免相互交叠而向法向方向生长, 刷内的体积排斥作用很强, A, B 嵌段共聚物很难嵌入聚合物刷中, 浓度高的聚合物刷 C 有很强的浸润作用, 使不对称嵌段共聚物在贴近聚合物刷的外层形成环层状结构以降低体系表面能. 随着 $\overline{\varphi_C}$ 的减小, 聚合物刷

对 A 嵌段的吸引作用将随之减弱, 不能同图2(a)一样由强的吸引作用形成环状外层, 此时非对称嵌段共聚物 B 嵌段在界面能的影响下易形成柱状结构, 柱状结构的数目随着 $\overline{\varphi_{AB}}$ 的增加而增加. 这是由于 $\overline{\varphi_{AB}}$ 的增加, 意味着 $\overline{\varphi_C}$ 的减小, 相当于嵌段共聚物所占的等效半径增大, 半径的增加使得体系内部柱状结构的数目增大^[27]. 受内层柱状结构 B 的影响在外侧的 A 嵌段会形成凹凸不平的表面, 由于 $\overline{\varphi_C}$ 减小, 接枝密度减小, 相对图2(a)情况刷内部体积排斥作用较弱. 聚合物刷具有柔软的性质, 可以允许表面不平整的 A 嵌段嵌入, 从而形成了与 A 嵌段形貌互补的聚合物刷表面, 以此来降低体系的自由能. 嵌段共聚物受限干两平行接枝板间呈六角柱状排列时, 聚合物刷也表现为类似的相形貌^[34]. 在图2(e)(f)中, $\overline{\varphi_C}$ 仅为 0.1 和 0.2. 我们知道, 聚合物刷的能量由两部分组成, 构象熵的作用使链趋于无规行走, 体积排斥势使链往法向方向生长. 这里刷的接枝密度很小, 在内部嵌段共聚物的体积排斥作用和本身构象熵的影响下会紧贴在圆孔内壁表面处. 当 $\overline{\varphi_C}$ 很小, 熵的改变不能补偿嵌段共聚物焓的变化时, 体系内部就可能出现柱状和层状的混合结构, 靠近聚合物刷表面容易形成层状结构, 而内侧可能维持体相的柱状结

构. 这种情况在硬板受限体系中很常见, 类似于表面有势场的圆孔硬壁受限^[27], 这是由于缺少了聚合物刷弹性熵的贡献.

利用体系自由能表达式(1), 我们给出 AB 嵌段共聚物和均聚物 C 的熵表达式

$$\frac{S_C}{k_B} = \frac{1}{\varphi_C} \left[\overline{\varphi_C} \ln \left(\frac{Q_C}{V \varphi_C} \right) + \frac{1}{V} \int W_C(\mathbf{r}) \varphi_C(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] \quad (12)$$

$$\frac{S_{AB}}{k_B} = \frac{1}{\varphi_{AB}} \left[\overline{\varphi_{AB}} \ln \left(\frac{Q_{AB}}{V \varphi_{AB}} \right) + \frac{1}{V} \int (W_A(\mathbf{r}) \varphi_A(\mathbf{r}) + W_B(\mathbf{r}) \varphi_B(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \right]. \quad (13)$$

利用(12)(13)式分别计算出不同 $\overline{\varphi_{AB}}$ 情况下嵌段共聚物和均聚物的熵, 结果如图4所示. 从图4可以看出, 随着 $\overline{\varphi_{AB}}$ 的增加, 嵌段共聚物熵 S_{AB}/k_B 的变化不明显, 而聚合物刷的熵 S_C/k_B 增加非常快. $\overline{\varphi_{AB}}$ 在 0.4—0.7 区间内 S_C/k_B 几乎呈线性增长, 由此说明聚合物刷的熵效应对体系最终结构的形成有着一定的影响. 而在区间 0.7—0.9 内 S_C/k_B 的变化幅度不大, 这是由于聚合物刷过少, 紧贴孔壁生长, 因此弹性熵对系统的贡献很小.

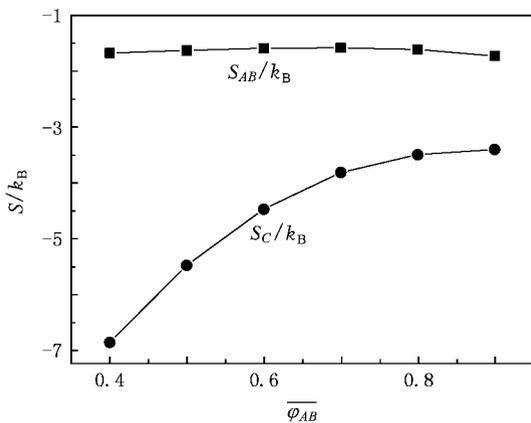


图4 $f=0.7$ 时, S_{AB}/k_B 和 S_C/k_B 随 $\overline{\varphi_{AB}}$ 增加的熵变

由以上讨论可知, 随着 f 的增大, 体系相形貌会由 A 嵌段形成的柱状结构转变为 A 嵌段形成的环层状结构, 最终转变成 B 嵌段形成的柱状结构. 由于聚合物刷的影响, 以上转变的两个过渡过程并不对称. 首先, 当 $f > 0.6$ 时, A 嵌段占多数情况下的过渡态相形貌最为明显的特征就是外环内柱, 即外层嵌段共聚物呈环层状排列而内层嵌段共聚物呈柱状排列. 产生这种结构的根本原因是嵌段比 f 处于对称与不对称之间, 兼有对称(层状)和不对称(柱状)

的性质. 我们给出了 $f > 0.6$ 和不同 $\overline{\varphi_{AB}}$ 的过渡相中 A 嵌段形貌(图5). 由图5可见, 体系内部柱状结构 B 的数目在逐渐增加, 由单柱状结构增到5个柱状结构呈五边形排列, 最终形成最内层单柱状结构、次内层是五边形排列的柱状结构. 在受限作用下系统可以形成多种非六角排列的柱状结构, 产生这种结构总是伴随着高度不均匀的畴厚度, 体系内部是偶数个柱状结构排列时表现得尤为明显, 如图5(b)(d)所示. 当 $f=0.61$ 时, 嵌段共聚物更多地表现出对称性, $\overline{\varphi_{AB}}$ 适当时体系会形成层状结构, 如图5(a)所示. 当 $\overline{\varphi_{AB}}=0.6$, $f=0.61$ 时, 体系下方在外侧环层结构的拉伸下出现条状结构. 而在同等 $\overline{\varphi_{AB}}$ 值的条件下, 当 $f=0.63$ 时, 体系下方的条状结构在相对较强的界面能影响下离散为两个柱状结构, 如图5(b), (c)所示. 在图5(e)中 $f=0.66$, $\overline{\varphi_{AB}}=0.7$, 体系形成了五边形的柱状内层结构. 随着 $\overline{\varphi_{AB}}$ 的增加, 嵌段共聚物所占的有效半径增大. 在同样为 $f=0.66$ 的条件下, 增加 $\overline{\varphi_{AB}}$ 到 0.8, 体系最终形成了内层单柱结构、次内层呈五边形排列的柱状结构, 如图5(f)所示.

下面我们研究 $f < 0.4$ 情况下的过渡态相形貌. 这里 f 较小, A 嵌段占的组分就较少, 使得聚合物刷对 A 嵌段的浸润作用变得微妙起来, 这点类似于有表面势的圆孔硬壁受限, 过渡态中与圆孔壁相吸引的嵌段所占整个嵌段共聚物的比例较小时, 体系的相形貌就更为丰富^[27]. 图6(a)(c)是 $f=0.34$ 情况下 $\overline{\varphi_{AB}}$ 分别为 0.35 和 0.45 时体系的相形貌, 我们可以明显地看出 $\overline{\varphi_{AB}}$ 变化对系统相形貌的影响, 体系由层状结构为主变成柱状结构为主. 由此可见, 不仅改变 f 可以调控层状结构和柱状结构的形成, 改变 $\overline{\varphi_{AB}}$ 同样可以做到这样的调控. 在 $\overline{\varphi_{AB}}$ 较低而 $\overline{\varphi_C}$ 较高时, 聚合物刷的浸润作用相对很强, 使得这种不完全对称的嵌段共聚物呈现环层状的相形貌. 而增大 $\overline{\varphi_{AB}}$ 减小 $\overline{\varphi_C}$ 时, 浸润作用相对减弱, 使不对称的 A, B 嵌段的界面能占主导地位, 体系呈柱状排列. 当 $f=0.35$, $\overline{\varphi_{AB}}$ 分别为 0.5 和 0.55 时, 体系会出现新颖的环柱交替结构, 如图6(e)(f)所示, 它们的结构复杂富有层次感. 图6(f)中, 从内层到外层分别为单柱状结构, 环层状结构, 呈环形排列的柱状结构, 环层状结构. 这种结构在其他受限条件下是不可能形成的, 圆孔硬壁受限条件下只能形成单纯的柱状或者外层环状内层柱状结构^[27]. 由于结构的特殊性, 我们给出了图6(e)(f)中截取线 X_c 和 X_f 上的 A 嵌段浓度分布, 分别如图7(a)(b)所示. 图7(a)中有6个

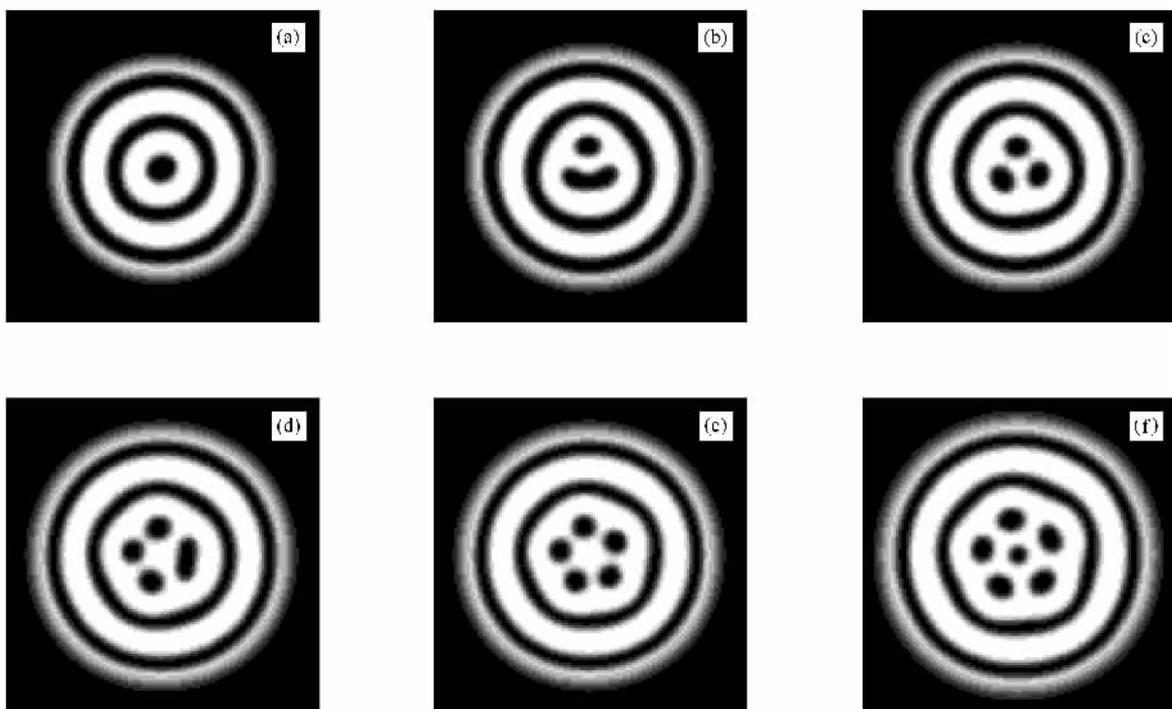


图 5 AB 嵌段共聚物在不同的 $\overline{\varphi_{AB}}$ 和 $f > 0.6$ 情况下 A 嵌段的形貌 (a) $\overline{\varphi_{AB}} = 0.5, f = 0.61$ (b) $\overline{\varphi_{AB}} = 0.6, f = 0.61$ (c) $\overline{\varphi_{AB}} = 0.6, f = 0.63$ (d) $\overline{\varphi_{AB}} = 0.7, f = 0.65$ (e) $\overline{\varphi_{AB}} = 0.7, f = 0.66$ (f) $\overline{\varphi_{AB}} = 0.8, f = 0.66$

高浓度峰,分别为外环浓度峰,内环浓度峰和与截取线相交的两个柱状结构浓度峰,柱状结构的峰宽略大于其他环层状结构的峰宽,由此可知柱状结构的直径大于环层状结构的环面宽度.柱状结构的浓度峰值略大于内侧环层状结构的浓度峰值,约为外环浓度峰值的两倍.这是由于外环处聚合物刷与 A 嵌段浸润重叠,在环宽中部两者浓度比例近乎相等,但无论是外环还是内环它们的峰宽是基本相同的,从图 (b) 中也能得出类似的结论.区别在于图 (f) 最内层为柱状结构而次内层等价于图 (e) 中的最内层,因此较图 (a) 圆心处多了一个柱状结构高浓度峰.这种对称性良好非常新颖的柱环交替结构对实验有着积极的预测指导作用.我们通过细致的计算得知,这种结构在嵌段比 $f = 0.35$ 附近,嵌段共聚物和聚合物刷的体积分数相当的情况下才会出现,而当 $\overline{\varphi_{AB}}$ 较高时体系的变化如图 (g) (h) (i) 所示.相同的 $\overline{\varphi_{AB}}$ 情况下,嵌段比 f 的微小变化会导致最内层 A 嵌段柱状结构数量的变化,图 (i) 中 $f = 0.34$ 略小于图 (h) 中 $f = 0.36$.在最内层,聚合物刷的影响极其微弱的情况下,嵌段共聚物的对称性对最内层的相形貌起着决定性作用,对称性越差的聚合物越容易团聚成柱状,具体表现为柱状结构数量的增加.

为了更准确地研究这段过渡相结构的整个分布

情况,我们给出了在不同 $\overline{\varphi_{AB}}$ 和 f 参数条件下体系过渡相的相图,如图 8 所示.图 8 中 A 相— I 相分别以图 (a) — (i) 的形貌为代表且一一对应.我们参考文献 [27] 的记录方法,由于过渡相区间内所有形貌图中都存在由刷引导的外环结构,为了简单起见这里对这一共有结构不予记录.记录的顺序从内层到外层,柱状结构记为 C ,条状的结构记为 L ,环状结构记为 R ,同层内若出现条状结构与柱状结构并存记为 (LC) .根据上述原则将图 6 形貌记录如下:图 6 (a) 为 CR ,图 (b) 为 RR ,图 (c) 为 $(LC)C$,图 (d) 为 CCC ,图 (e) 为 RC ,图 (f) 为 CRC ,图 (g) (h) (i) 均为 CRR .由于 G 相、 H 相、 I 相较为稳定,我们用虚线将其在相图中分隔开并标示出来,分别记为 C_1RR , C_2RR 和 C_3RR ,下标 1 2 3 表示柱状结构的个数.图 8 中 A 相和 B 相也是比较稳定,它们的形貌与图 6 中给出的一致,图 8 的 C 相、 D 相、 E 相和 F 相比较不稳定,柱状结构和条状结构会随着参数的变化发生转变,我们将 C 相记为 $(C_m L_n \chi C_p L_q)$, D 相记为 $C_a (C_m L_n \chi C_p L_q)$, E 相记为 $R (C_m L_n)$, F 相记为 $CR (C_m L_n)$,其中 $a \neq 0, m, n, p, q$ 不同时为零.在 C 相、 D 相、 E 相、 F 相中 L 相与 C 相的体积比随着 $\overline{\varphi_{AB}}$ 和 f 的增大而增大.相图的边界由我们系统计算得到,由此可知每个相的稳定性以及它们的参数区间.

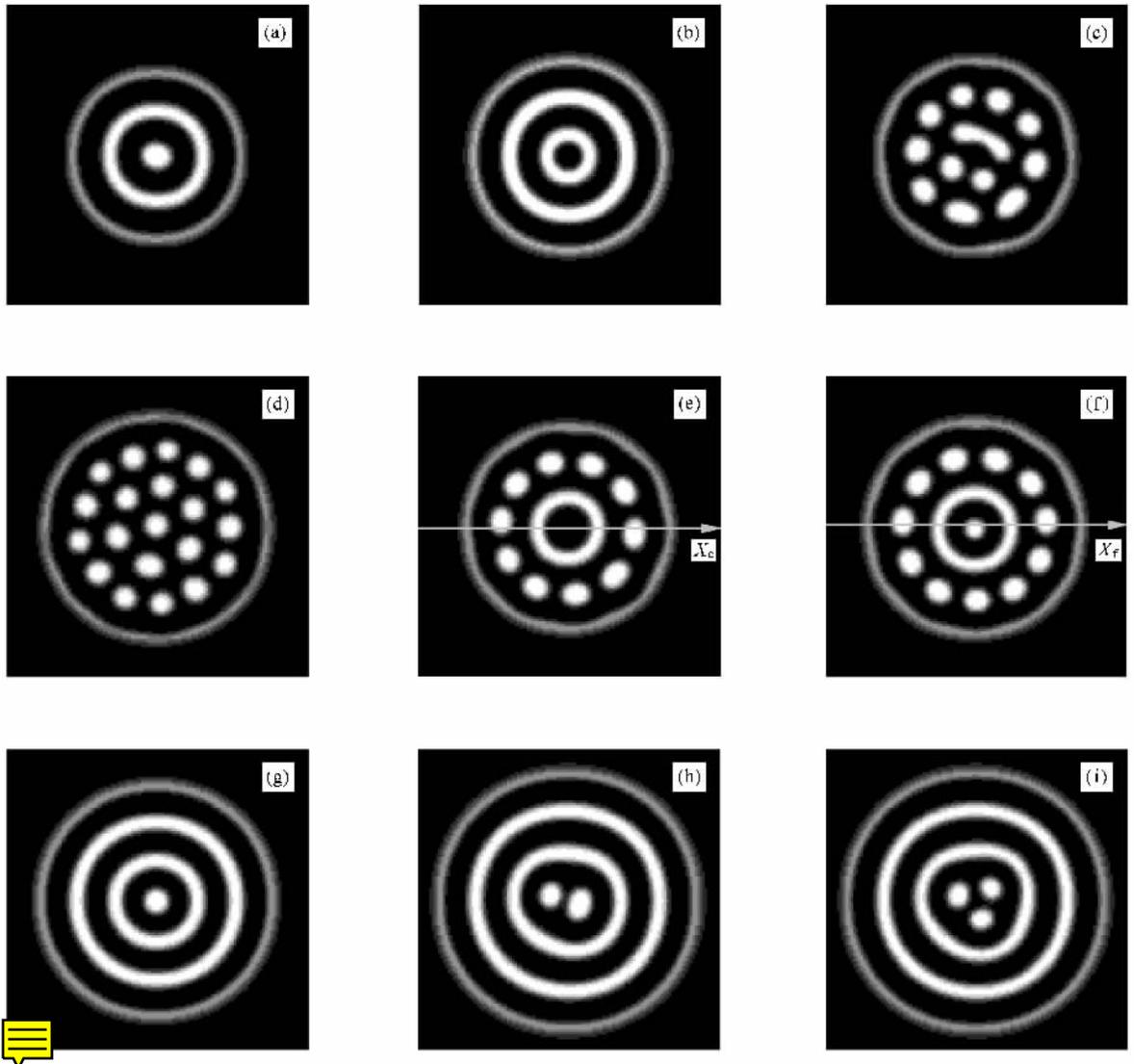


图6 AB 嵌段共聚物在不同 $\overline{\varphi_{AB}}$ 和 $f < 0.4$ 情况下 A 嵌段的形貌 (a) $\overline{\varphi_{AB}} = 0.35$, $f = 0.34$ (b) $\overline{\varphi_{AB}} = 0.45$, $f = 0.39$ (c) $\overline{\varphi_{AB}} = 0.45$, $f = 0.34$ (d) $\overline{\varphi_{AB}} = 0.6$, $f = 0.32$ (e) $\overline{\varphi_{AB}} = 0.5$, $f = 0.35$ (f) $\overline{\varphi_{AB}} = 0.55$, $f = 0.35$ (g) $\overline{\varphi_{AB}} = 0.65$, $f = 0.37$ (h) $\overline{\varphi_{AB}} = 0.8$, $f = 0.36$ (i) $\overline{\varphi_{AB}} = 0.8$, $f = 0.34$

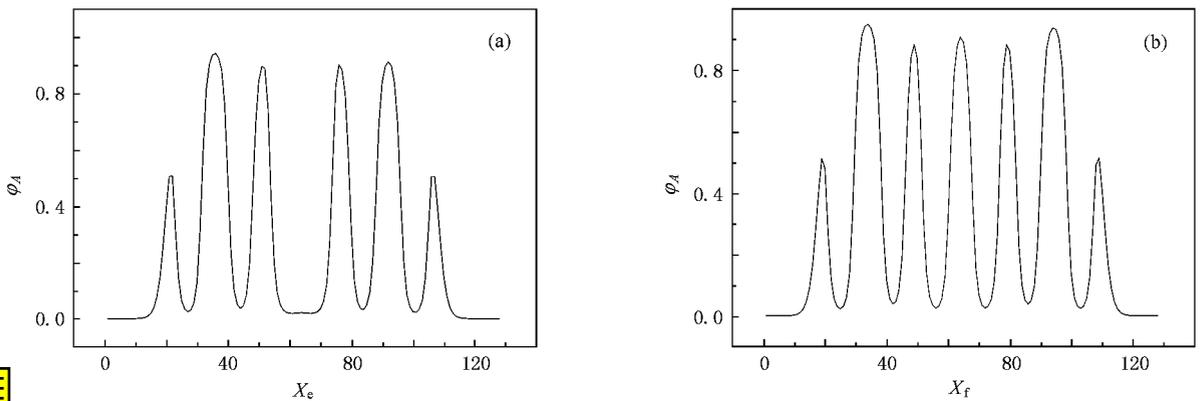


图7 形貌图截取线上嵌段共聚物 A 嵌段的浓度随位置的变化 (a) 截取线 X_e 上的嵌段共聚物 A 嵌段的浓度分布 (b) 截取线 X_f 上的嵌段共聚物 A 嵌段的浓度分布

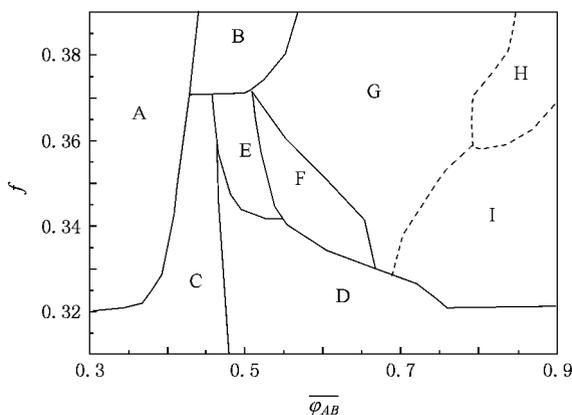


图 8 AB 嵌段共聚物在不同 $\overline{\varphi_{AB}}$ 和 f ($f < 0.4$) 情况下的结构相图

4. 结 论

本文用自洽场方法研究了嵌段共聚物受限干

带有均聚物接枝链圆孔中的相形貌, 通过改变嵌段共聚物的 f 和 $\overline{\varphi_{AB}}$ 来控制体系的相形貌. 当 $\overline{\varphi_{AB}}$ 不变时使 f 由小增大, 体系会由柱状结构形成环层状结构, 最终又形成柱状结构. 给定 f , 通过改变 $\overline{\varphi_{AB}}$ 来调节体系的结构, 在 f 处于近乎对称的情况下体系会形成以环层状为主的结构, 增加 $\overline{\varphi_{AB}}$ 会增加层状结构的数目. 当 $f = 0.7$ 处于不对称的情况下, 随着 $\overline{\varphi_{AB}}$ 的增加, 外层 AB 嵌段共聚物受聚合物刷浸润作用影响形成的外环会发生从有到无再到有的变化. 我们还研究了 f 处于对称与不对称之间过渡态下的体系相形貌, 发现许多稳定的规则相结构——外环内柱结构, 在 f 与 $\overline{\varphi_{AB}}$ 比例适当的情况下, 体系出现了新颖的相结构——环柱交替结构, 它的最内层是柱状结构, 次内层是环状结构, 次外层是柱状结构, 最外层又是环状结构的环形排列. 最后给出了 f 和 $\overline{\varphi_{AB}}$ 作为参数空间的嵌段共聚物结构的分布相图.

- [1] Bates F S, Fredrickson G H 1999 *Phys. Today* **52** 32
- [2] Khandpur A K, Forster S, Bates F S, Hanley I W, Ryan A J, Bras W, Almdal K, Mortensen K 1995 *Macromolecules* **28** 8796
- [3] Rong L X, Wei L H, Dong B Z, Hong X G, Li F M, Li Z C 2003 *Chin. Phys.* **12** 771
- [4] Matsen M W, Bates F S 1996 *Macromolecules* **29** 1091
- [5] Laradji M, Shi A C, Noolandi J, Desai R C 1997 *Macromolecules* **30** 3242
- [6] Matsen M W 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 7781
- [7] Morkved T L, Jaeger H M 1997 *Europhys. Lett.* **40** 643
- [8] Geisinger T, Müller M, Binder K 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 5241
- [9] Huinink H P, Brokken-Zijp J C M, van Dijk M A, Sevink G J A 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 2452
- [10] Liu D S, Wang L X, Xie S J, Han S H, Mei L M 2003 *Chin. Phys.* **12** 548
- [11] Feng W Q, Zhu Y J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3690 (in Chinese) [冯文强、诸跃进 2004 物理学报 **53** 3690]
- [12] Pei W D, Chen Z Q, Yuan Z Z 2008 *Chin. Phys.* **17** 373
- [13] Shao X, Ren Y, Ouyang Q 2006 *Chin. Phys.* **15** 513
- [14] Chen F, Chen Z Q, Yuan Z Z 2007 *Chin. Phys.* **16** 287
- [15] Xiang H, Shin K, Kim T, Moon S I, McCarthy T J, Russell T P 2004 *Macromolecules* **37** 5660
- [16] Shin K, Xiang H, Moon S I, Kim T, McCarthy T J, Russell T P 2004 *Science* **306** 76
- [17] Xiang H, Shin K, Kim T, Moon S, McCarthy T J, Russell T P 2005 *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **43** 3377
- [18] Xiang H, Shin K, Kim T, McCarthy T J, Russell T P 2005 *Macromolecules* **38** 1055
- [19] Sun Y, Steinhart M, Zschech D, Adhikari R, Michler G H, Göele U 2005 *Macromol. Rapid Commun.* **26** 369
- [20] He X, Song M, Liang H J, Pan C Y 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 10510
- [21] Sevink G J A, Zvelindovsky A V, Fraaije J G E M, Huinink H P 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 8226
- [22] Chen P, He X H, Liang H J 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 104906
- [23] Feng J, Ruckenstein E 2006 *Macromolecules* **39** 4899
- [24] Feng J, Ruckenstein E 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 164911
- [25] Wu Y, Cheng G, Katsov K, Sides S W, Wang J, Tang J, Fredrickson G H, Moskovits M, Stucky G D 2004 *Nat. Mater.* **3** 816
- [26] Yu B, Sun P, Chen T, Jin Q, Ding D, Li B, Shi A C 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 138306
- [27] Li W H, Wickham R A 2006 *Macromolecules* **39** 806
- [28] Li W H, Wickham R A 2006 *Macromolecules* **39** 8492
- [29] Milner S T 1991 *Science* **251** 4996
- [30] Netz R R, Andelman D 2003 *Phys. Rep.* **380** 1
- [31] Matsen M W, Gardiner J M 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 2794
- [32] Mansky P, Liu Y, Huang E, Russell T P, Hawker C 1997 *Science* **275** 1458
- [33] Li J D, Cao W Q, Liu J D, Xiao Z M 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1548 (in Chinese) [李景德、曹万强、刘俊刁、肖忠模 1998 物理学报 **47** 1548]
- [34] Ren C L, Cheng K, Ma Y Q 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 154904
- [35] Matsen M W, Schick M 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 2660

Phase diagram of diblock copolymer confined in a cylindrical nanopore with polymer-grafted surface^{*}

Li Ming Zhu Yue-Jin[†]

(Department of Physics , Ningbo University , Ningbo 315211 , China)

(Received 18 December 2007 ; revised manuscript received 29 July 2008)

Abstract

Using self-consistent field calculation , the new equilibrium morphology of a diblock copolymer melt confined in a brush-covered cylindrical nanopore can be found . The morphology is formed as a function of brush density and A -monomer fraction f . When $f = 0.7$, due to the wetting effect produced by polymer brush the outside concentric lamellar ring will come up again with increasing $\overline{\varphi_{AB}}$. We carefully examined the intermediate phases and discovered a rich variety of new two-dimensional structures that have no analogue in the unconfined system , which include nonhexagonally coordinated cylinder phases and structures intermediate between lamellae and cylinders , like CRCR , when $f = 0.35$. Then we map the stability regions and phase boundaries for all the structures we found .

Keywords : diblock copolymer , cylindrical confinement , polymer brush , self-consistent field

PACC : 0565 , 7115J , 8120S

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10774079) , the Scientific Research Foundation of the Education Bureau of Zhejiang Province , China (Grant No. 20051769) , the Natural Science Foundation of Ningbo , China (Grant No. 2006A610064) and the K. C. Wong Magna Fund of Ningbo University , China .

[†] Corresponding author. E-mail : zhuyuejin@nbu.edu.cn