

AB/CD 嵌段共聚物共混体系多尺度结构的自洽场模拟*

樊娟娟[†] 于秀玲 梁雪梅

(吉林农业大学信息技术学院, 长春 130118)

(2013年1月23日收到; 2013年3月28日收到修改稿)

本文采用自洽场理论模拟了 AB/CD 嵌段共聚物共混体系的自组装. 改变组分 B 与 D 间的相互作用, 得到了不同空间尺度上的两种层状结构和只能在非对称组成情况才能得到的核壳结构. 结果表明, 这种多尺度结构的形成是因为 BD 间排斥作用的减弱或者吸引作用的增强导致二者间相互融合程度的增加. 当 BD 间的相互融合程度与 AB 和 CD 间的相互融合程度相当时, 体系会发生宏观层状与微观层状结构间的转变. 此外, 本文还从能量角度揭示了体系发生这种结构转变的深层次原因.

关键词: 嵌段共聚物, 共混, 多尺度结构, 自洽场

PACS: 81.16.Dn, 61.25.hk, 64.60.De

DOI: 10.7498/aps.62.158105

1 引言

嵌段共聚物中不同嵌段之间在化学上的不相容性会导致相分离的发生, 能够生成多种微观有序结构. 这些微相结构在纳米器件、光电材料等领域中具有重要的潜在应用价值^[1,2]. 因此嵌段高分子的微相形态是高分子领域中的研究热点^[3-8]. 通常情况下, 嵌段共聚物自组装形成的微相结构只具有单一空间尺度. 然而, 一些具有复杂分子构型的多组分嵌段共聚物能够自组装形成具有多个空间尺度的微相结构^[9,10]. 这种多尺度的分级结构为新材料的研发带来了新前景. 同时, 设计和制备分级材料也给高分子研究领域带来了全新的机遇和挑战.

Matsushita 课题组研究了星型 ABC 三嵌段共聚物在本体中的自组装行为, 观察到了丰富的多尺度结构^[9,10]. 通过将嵌段共聚物与均聚物共混或者嵌段共聚物与嵌段共聚物共混也可以得到多尺度结构^[11,12]. 例如, ten Brinke 等用共聚物与小分

子化合物共混的方法制备了具有多尺度结构的材料^[13,14]. 研究发现, 将共聚物聚苯乙烯-*b*-聚乙烯基吡啶 (PS-*b*-PVP) 与小分子十五烷基苯酚共混可以得到球中有层、柱中有层、层中有柱、层中有球等分级结构^[14].

嵌段共聚物不仅在本体中可以形成分级结构, 也可以在稀溶液中自组装形成多种分级结构. Lodge 研究组对星形 ABC 三嵌段共聚物在稀溶液中的分级自组装进行了深入研究, 得到了汉堡型胶束、节状蠕虫胶束等分级结构^[15-18]. Yan 课题组报道了一种大型复合囊泡的制备方法, 并实时观察了该囊泡的分级自组装过程^[19]. 实验结果表明, 在连续的水合作用下, 超支化聚合物先聚集形成囊泡, 这些囊泡通过二次聚集、融合形成大型复合囊泡.

计算机模拟研究可以从分子层次上理解嵌段共聚物的这种分级自组装行为. 在众多计算机模拟方法中, 自洽场理论^[20,21]是研究多尺度结构的有力工具. ten Brinke 等首先将自洽场理论应用到 A(BA)_n 型嵌段共聚物分级自组装研究中^[22]. 研究

* 国家自然科学基金 (批准号: 21104078)、吉林省科技发展计划 (批准号: 201201096) 和吉林农业大学科研启动基金 (批准号: 201212) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: jifan@ciac.jl.cn

结果表明, 不仅 A 嵌段和 $(BA)_n$ 嵌段可以发生微相分离形成层状结构, $(BA)_n$ 嵌段也可以形成层状结构, 模拟得到了层状在层状中的分级结构. Fredrickson 等研究了 AB/B'C 嵌段共聚物共混体系, 其中 B 链段和 B' 链段之间形成氢键^[23]. 模拟中用链段间相互作用来表示链段之间的氢键, 研究发现该共混体系可以形成 A、C 区域交替的四方堆积结构. 林嘉平研究组利用自洽场理论对共聚物在本体及溶液中的分级微相结构做了大量研究^[24-27]. 模拟结果表明, 线性-梳状嵌段共聚物可以自发地形成一系列有序多尺度结构, 例如平行的层中有层、垂直的层中有层、层中有柱、柱中有层和柱中有柱等^[24].

本文采用自洽场模拟方法研究了 AB, CD 两种对称两嵌段共聚物共混体系的分级自组装. 两种嵌

段共聚物的共混比例为 50/50, 模拟在二维的方格子中进行.

2 模型理论模型及参数设置

2.1 理论模型

我们采用包含线性嵌段共聚物 AB 和 CD 的共混体系, 其体积为 V . 图 1 给出了共混体系的分子结构示意图. 共混体系中嵌段共聚物 AB 的含量为 f_1 , 其中 A、B 的体积分数分别为 $f_A, 1-f_A$. 嵌段共聚物 CD 的含量为 f_2 ($f_2 = 1-f_1$), C、D 的体积分数分别为 $f_C, 1-f_C$. 嵌段共聚物 AB 和 CD 的链长分别为 N_1 和 N_2 . 我们采用嵌段共聚物的回转半径 $R_g = a(N/6)^{1/2}$ 来描述空间距离, a 为单体的 Kuhn 链长.

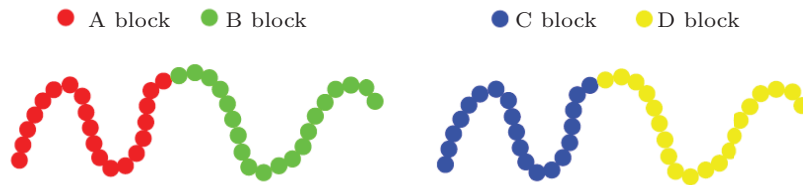


图 1 嵌段共聚物共混体系的组成示意图

体系自由能形式为^[28,29]

$$\begin{aligned}
 F = & -f_1 \ln \left(\frac{Q_1}{f_1 V} \right) - f_2 \ln \left(\frac{Q_2}{f_2 V} \right) \\
 & + \frac{1}{V} \int dr [\chi_{AB} N \varphi_A(r) \varphi_B(r) \\
 & + \chi_{AC} N \varphi_A(r) \varphi_C(r) + \chi_{AD} N \varphi_A(r) \varphi_D(r) \\
 & + \chi_{BC} N \varphi_B(r) \varphi_C(r) + \chi_{BD} N \varphi_B(r) \varphi_D(r) \\
 & + \chi_{CD} N \varphi_C(r) \varphi_D(r) - \omega_A \varphi_A(r) \\
 & - \omega_B \varphi_B(r) - \omega_C \varphi_C(r) \\
 & - \omega_D \varphi_D(r) - \xi(r)(1 - \varphi_A(r) - \varphi_B(r) \\
 & - \varphi_C(r) - \varphi_D(r))]. \quad (1)
 \end{aligned}$$

我们还可以把体系自由能表示为: $F = F^{\text{entropy}} + F^{\text{enthalpy}}$, 其中 F^{entropy} 和 F^{enthalpy} 分别为熵与焓 (相互作用能) 对自由能的贡献, 它们的形式分别如下:

$$F^{\text{entropy}} = -f_1 \ln \left(\frac{Q_1}{f_1 V} \right) - f_2 \ln \left(\frac{Q_2}{f_2 V} \right)$$

$$\begin{aligned}
 & - \frac{1}{V} \int dr [\omega_A \varphi_A(r) + \omega_B \varphi_B(r) \\
 & + \omega_C \varphi_C(r) + \omega_D \varphi_D(r) + \xi(r)(1 - \varphi_A(r) \\
 & - \varphi_B(r) - \varphi_C(r) - \varphi_D(r))], \quad (2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F^{\text{enthalpy}} = & \frac{1}{V} \int dr [\chi_{AB} N \varphi_A(r) \varphi_B(r) \\
 & + \chi_{AC} N \varphi_A(r) \varphi_C(r) \\
 & + \chi_{AD} N \varphi_A(r) \varphi_D(r) \\
 & + \chi_{BC} N \varphi_B(r) \varphi_C(r) \\
 & + \chi_{BD} N \varphi_B(r) \varphi_D(r) \\
 & + \chi_{CD} N \varphi_C(r) \varphi_D(r)]. \quad (3)
 \end{aligned}$$

这里, $\varphi_A(r)$, $\varphi_B(r)$, $\varphi_C(r)$ 和 $\varphi_D(r)$ 分别表示组分 A, B, C 和 D 的无量纲浓度, $\omega(r)$ 是与 $\varphi(r)$ 相对应的外势场. $\xi(r)$ 是为保证体系的不可压缩而引入的 Lagrange 乘子. χ_{IJ} 为组分 I 与 J 之间的 Flory-Huggins 相互作用参数, $I, J = A, B, C, D$. Q_1 和 Q_2 分别为 AB 和 CD 嵌段共聚物的单链配分函

数, 它们可通过求解节点分布函数所满足的扩散方程求得. 共聚物 AB 所满足的扩散方程形式为

$$\frac{\partial q_1(r, s)}{\partial s} = \nabla^2 q_1(r, s) - [r_A \omega_A(r) + r_B \omega_B(r)] q_1(r, s), \quad (4)$$

其中 $q_1(r, s)$ 为链节 s 在 r 处的节点分布函数. 当 $s \in I$ 时, $r_I = 1, r_{J \neq I} = 0$. 初始条件为 $q_1(r, 0) = 1$, 边界条件为周期性边界条件. 由于嵌段共聚物高分子链的两端是不同组分, 故需要另外一个节点分布函数 $q_1^+(r, s)$, 它同样满足方程 (4), 只是需要在方程 (4) 的右边乘上 -1 , 初始条件变为 $q_1^+(r, 0) = 1$. 类似地, 共聚物 CD 所满足的扩散方程为

$$\frac{\partial q_2(r, s)}{\partial s} = \nabla^2 q_2(r, s) - [r_C \omega_C(r) + r_D \omega_D(r)] q_2(r, s). \quad (5)$$

这样共聚物 AB、CD 的单链配分函数就可以写为

$$Q_1 = \int dr q_1(r, N_1), \quad (6)$$

$$Q_2 = \int dr q_2(r, N_2). \quad (7)$$

通过鞍点近似, 我们可以得到如下自洽方程组:

$$\omega_A(r) = \chi_{AB} N \phi_B(r) + \chi_{AC} N \phi_C(r) + \chi_{AD} N \phi_D(r) + \xi(r), \quad (8)$$

$$\omega_B(r) = \chi_{AB} N \phi_A(r) + \chi_{BC} N \phi_C(r) + \chi_{BD} N \phi_D(r) + \xi(r), \quad (9)$$

$$\omega_C(r) = \chi_{AC} N \phi_A(r) + \chi_{BC} N \phi_B(r) + \chi_{CD} N \phi_D(r) + \xi(r), \quad (10)$$

$$\omega_D(r) = \chi_{AD} N \phi_A(r) + \chi_{BD} N \phi_B(r) + \chi_{CD} N \phi_C(r) + \xi(r), \quad (11)$$

$$\phi_A(r) = \frac{f_1 V}{Q_1} \int_0^{f_A} ds q_1(r, s) q_1^+(r, s), \quad (12)$$

$$\phi_B(r) = \frac{f_1 V}{Q_1} \int_{f_A}^1 ds q_1(r, s) q_1^+(r, s), \quad (13)$$

$$\phi_C(r) = \frac{f_2 V}{Q_2} \int_0^{f_C} ds q_2(r, s) q_2^+(r, s), \quad (14)$$

$$\phi_D(r) = \frac{f_2 V}{Q_2} \int_{f_C}^1 ds q_2(r, s) q_2^+(r, s), \quad (15)$$

$$\phi_A(r) + \phi_B(r) + \phi_C(r) + \phi_D(r) = 1. \quad (16)$$

由方程 (8)—(11) 及方程 (16) 可解出 $\xi(r)$.

我们利用 Drolet 和 Fredrickson 提出的实空间方法求解以上自洽方程组^[28,29], 基本步骤为

1) 我们采用 Fortran 语言编写程序. 首先在一个模拟盒子内建立一个均匀的网格, 将空间进行离散化, 采用随机化程序为每个格点赋予初始外场 $\omega_A(r)$, $\omega_B(r)$, $\omega_C(r)$ 和 $\omega_D(r)$.

2) 采用 Crank-Nicholson 方法并结合交替隐格式, 求解扩散方程, 得到 $q_1(r, s)$, $q_1^+(r, s)$ 和 $q_2(r, s)$, $q_2^+(r, s)$.

3) 根据方程 (12)—(15), 求得密度场 $\phi_A(r)$, $\phi_B(r)$, $\phi_C(r)$ 和 $\phi_D(r)$.

4) 采用式

$$\omega_i^{\text{new}}(r) = \omega_i^{\text{old}}(r) + \lambda \left[\sum_{J \neq I} \chi_{IJ} N \phi_J(r) + \xi(r) - \omega_i^{\text{old}}(r) \right],$$

更新势场 $\omega_i^{\text{old}}(r)$.

5) 返回到步骤 2), 重新求解自洽方程组. 这样往复迭代, 直到自由能收敛到一定的计算精度.

2.2 参数设置

在模拟过程中, 由于嵌段共聚物 AB 与 CD 共混体系的参数空间很大, 而我们主要考察 B 嵌段与 D 嵌段之间相互作用参数 ($\chi_{BD} N$) 对体系相行为的影响, 因此我们固定其他参数, 即 $\chi_{AB} N = \chi_{BC} N = \chi_{CD} N = \chi_{AD} N = 15$, $\chi_{AC} N = 18$. 共混物中两种共聚物 AB 和 CD 含量相等, 即 $f_{AB} = f_{CD} = 0.5$. 而各嵌段的链长也相等 $N_A = N_B = N_C = N_D = 20$. 二维空间内的计算在 512×512 的方格子中进行, 空间步长均为 $0.2R_g$, 势场迭代步长 $\lambda = 0.3$.

3 结果与讨论

图 2 给出不同相互作用参数下 AB 和 CD 共混体系自组装所得到的形态结构图. 图中嵌段 A、B、C、D 分别用红色、绿色、蓝色和黄色来表示. 从图中可以看出, 随着 B 与 D 相互作用参数的变化, 自组装形态发生了明显转变. 当 B 与 D 排斥作用较强时, 共聚物 AB 与共聚物 CD 发生宏观相分离, 其中共聚物 AB、CD 分别在各自相区中形成微观层状结构, 如图 2(a), (b) 所示. 随着 BD 相互作用参数的减小, $\chi_{BD} N$ 将转变为负值, 此时组分 B 与 D 表现为吸引作用. 当 $\chi_{BD} N = -2.5$ 时, 体系形成 A-B-C-D 交替出现的微观层状结构如图 2(c) 所示.

当 $\chi_{BD}N = -5$ 时, 体系内开始出现以 A 为核 B 为壳或以 C 为核 D 为壳的柱状结构, 如图 2(d) 所示. 继续增大 B 与 D 的吸引程度, 柱状结构所占的比例会逐渐增加. 当 $\chi_{BD}N = -10.6$ 时, 体系中 A 为核 B 为壳或 C 为核 D 为壳的柱状结构在含量上占据绝对优势, 如图 2(f) 所示.

为了更为清晰地给出体系各组分密度的分布, 我们给出了上述三种典型结构在某一方向上的密度曲线图 (图 3), 并绘制了相应的示意图 (图 4). 通过密度图和示意图可以看到, 在不改变嵌段共聚物组成和共混比例的前提下, 我们只改变其中两个组分的相互作用, 即可实现在两个尺度上层状结构的

生成, 并得到了只有在非对称组成条件下才能得到的核壳柱状结构. 这大大丰富了具有对称结构的嵌段共聚物的相形态结构. 在实验中通过改变外部的环境或通过氢键作用来调控体系中个别组分的相互作用要比合成不同组成比例的嵌段共聚物更为方便易行. 更为重要的是, 具有不同空间尺度的层状结构能为嵌段共聚物共混体系在实际应用中提供更为广阔的前景.

为了定量描述 AB/CD 聚合物共混体系的相分离机理, 我们定义一个全局序参量 S_{IJ} 来描述任意两个嵌段 I 和 J 之间的相分离程度^[30]:

$$S_{IJ} = \frac{C_n}{V} \int dr \left| \left[\phi_I(r) - \frac{f_I}{1 + (\phi_K(r) + \phi_M(r) - f_K - f_M)} \right] - \left[\phi_J(r) - \frac{f_J}{1 + (\phi_K(r) + \phi_M(r) - f_K - f_M)} \right] \right|, \quad (17)$$

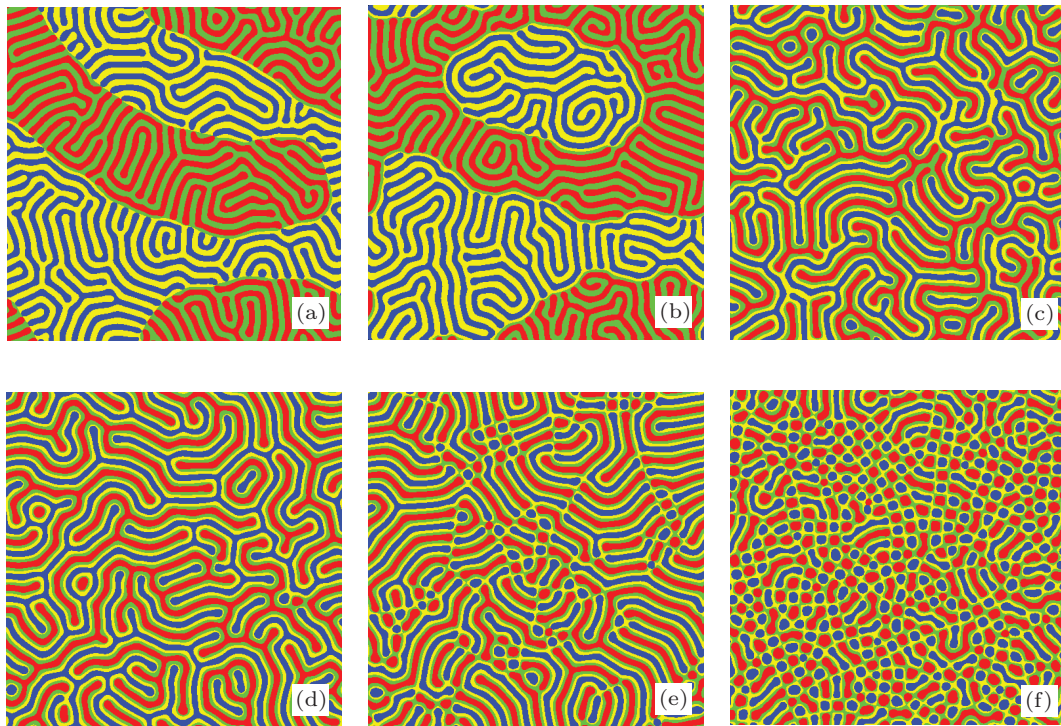


图 2 嵌段共聚物共混体系自组装形貌随 $\chi_{BD}N$ 的转变 (a) $\chi_{BD}N = 10$; (b) $\chi_{BD}N = 5$; (c) $\chi_{BD}N = -2.5$; (d) $\chi_{BD}N = -5$; (e) $\chi_{BD}N = -7.5$; (f) $\chi_{BD}N = -10.6$

其中 C_n 为归一化系数, $\frac{1}{C_n} = \frac{4f_I f_J}{1 - f_K - f_M}$. 这里

$$(I, J, K, M) \in \{(A, B, C, D), (B, C, D, A), (C, D, A, B), (D, A, B, C), (A, C, B, D), (B, D, A, C)\}.$$

当 I 和 J 两个组分完全相容时 $S_{IJ} = 0$; 二者之间发

生微相分离之后, S_{IJ} 的值在 0—1 之间, 当二者完全相分离时 $S_{IJ} = 1$. 因此, S_{IJ} 是衡量嵌段 I 和 J 之间相分离程度的一个参量.

图 5 给出了体系的各组分间全局序参量随时间演化的过程. 从图中可以看出, 当 B、D 间相互作用参数逐渐减小时, 除 B、D 之间序参量 S_{BD} 的数

值逐渐降低以外, 其余组分间的序参量均未发生明显变化. 这说明随着 BD 排斥作用的减弱或者吸引作用的增强, 二者之间的融合程度逐步提高, 这导致体系的形态结构发生了从宏观上的层状结构向微观的层状结构进而向微观的核壳结构的转变. 并

且从图 5(c) 我们发现, 当 $\chi_{BD}N = -2.5$ 时, S_{BD} 与 S_{AB}, S_{CD} 的近似相等, 这正是宏观上的层状结构向微观的层状结构转变的临界点. 这说明当 BD 间的融合程度与 AB 和 CD 间的融合程度相当时, 才会发生从宏观结构向微观结构的转变.

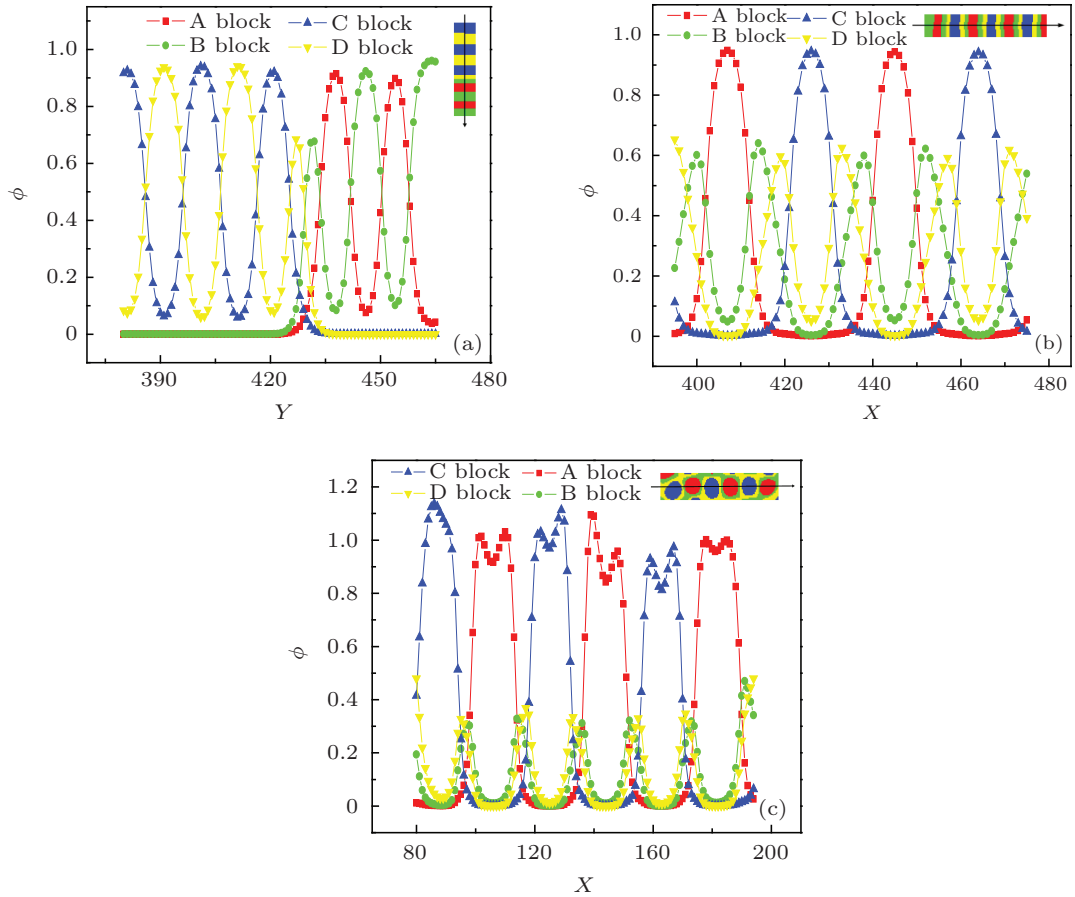


图 3 不同 $\chi_{BD}N$ 下, 各组分沿某一方向上的密度曲线 (a) $\chi_{BD}N = 10$; (b) $\chi_{BD}N = -5$; (c) $\chi_{BD}N = -10.6$

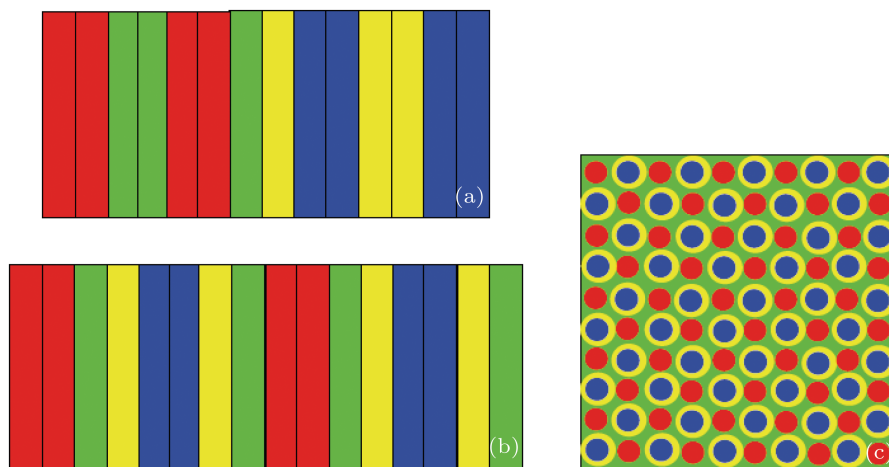


图 4 三种典型结构示意图 (a) 宏观层状结构; (b) 微观层状结构; (c) 微观核壳结构

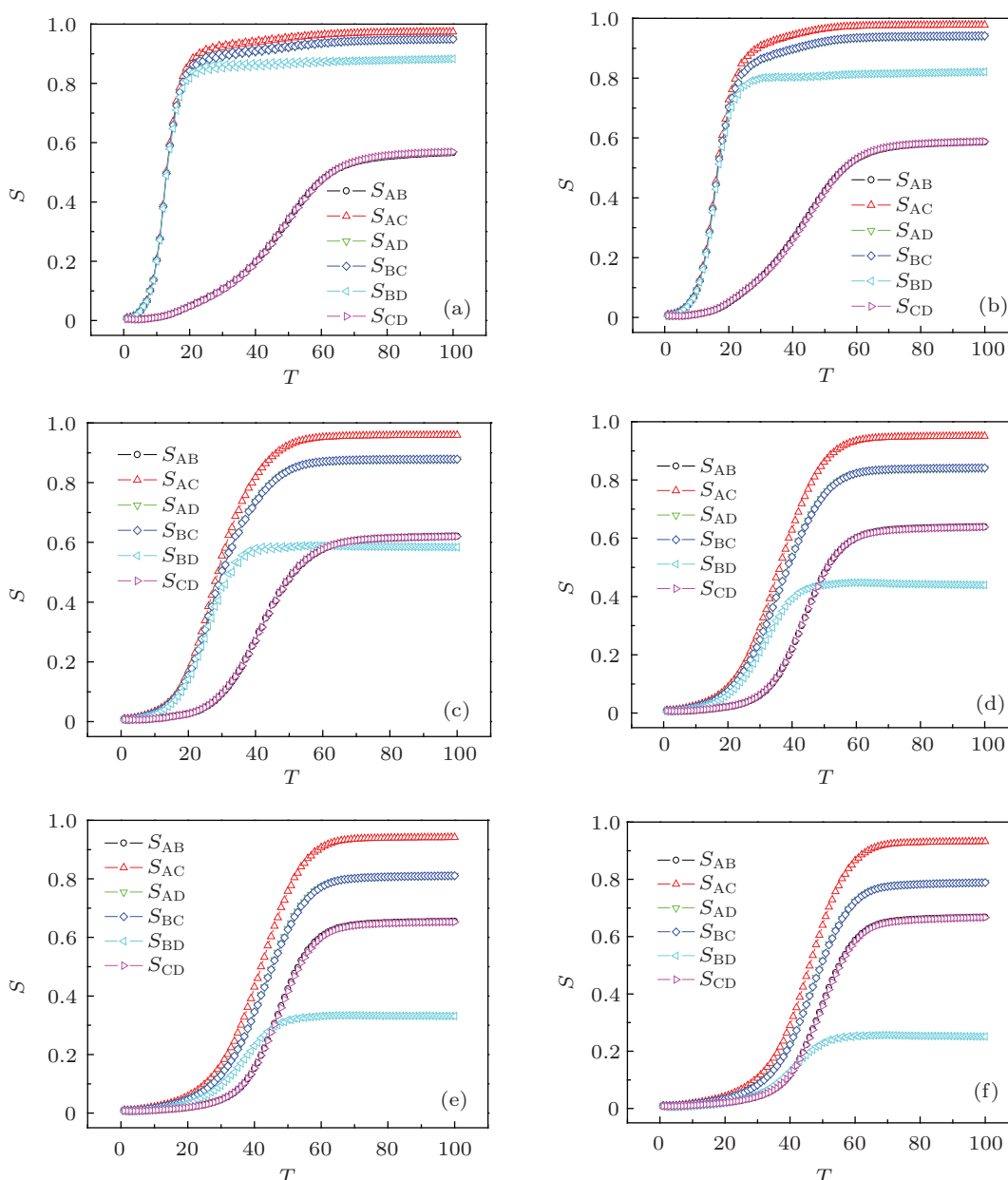


图5 不同 $\chi_{BD}N$ 下, 各组分间全局序参量随时间演化初期的曲线 (a) $\chi_{BD}N = 10$; (b) $\chi_{BD}N = 5$; (c) $\chi_{BD}N = -2.5$; (d) $\chi_{BD}N = -5$; (e) $\chi_{BD}N = -7.5$; (f) $\chi_{BD}N = -10.6$

结构形态的改变更为深层次上的原因是体系能量的变化, 为此, 我们统计了体系的自由能、熵、焓及各组分之间相互作用能随 BD 间相互作用改变的曲线. 其中, 各组分之间相互作用能公式表示为

$$E_{IJ} = \frac{1}{V} \int dr \chi_{IJ} N \phi_I(r) \phi_J(r). \quad (18)$$

图 6(a) 给出的是体系中总的自由能随 $\chi_{BD}N$ 的变化情况. 从图 6(a) 可见随着 $\chi_{BD}N$ 数值的减小, 体系中总的自由能是降低的. 图 6(b) 表明随着形态结构的转变, 体系中熵对自由能的贡献是逐渐增加的. 当嵌段 B 与嵌段 D 排斥作用越来越弱时, 高分子链的伸展程度将降低, 微观状态的数量将随之

增加, 因此体系的熵也随之增加. 图 6(c) 给出的是体系中总的相互作用能随 $\chi_{BD}N$ 的变化情况. 从图 6(c) 可见随着 $\chi_{BD}N$ 数值的减小, 体系中总相互作用能是降低的. 这是因为随着嵌段 B 与嵌段 D 之间不相容性 (即排斥作用) 的减弱, 胶束会通过改变自身形貌来增大嵌段 B 与嵌段 D 接触的面积, 从而降低体系总的相互作用能. 作为体系总自由能组成部分之一的熵贡献随着 $\chi_{BD}N$ 数值的减小而增加, 而相互作用能贡献随 $\chi_{BD}N$ 数值的减小而减少, 说明二者对于总自由能的增减起到的是相反的作用, 二者之间存在着竞争. 而图 6(a) 显示的是体系总自由能随着 $\chi_{BD}N$ 数值的减小而减少, 这表明高分

子链的焓变化对图 2 所给出的形貌转变起主要作用. 图 6(d) 给出的是体系各组分之间相互作用能随 $\chi_{BD}N$ 的变化情况. 从图 6(d) 可以看出 $E_{AB} = E_{CD}$, $E_{BC} = E_{AD}$. 随着 $\chi_{BD}N$ 数值的减小, E_{AB} , E_{CD} 小

幅减少, E_{BC} , E_{AD} 小幅增加, E_{AC} 基本不变, E_{BD} 大幅减少. 这表明 BD 间的焓对总自由能的减少起到了主要作用, 从而对形态结构转变起到了决定作用.

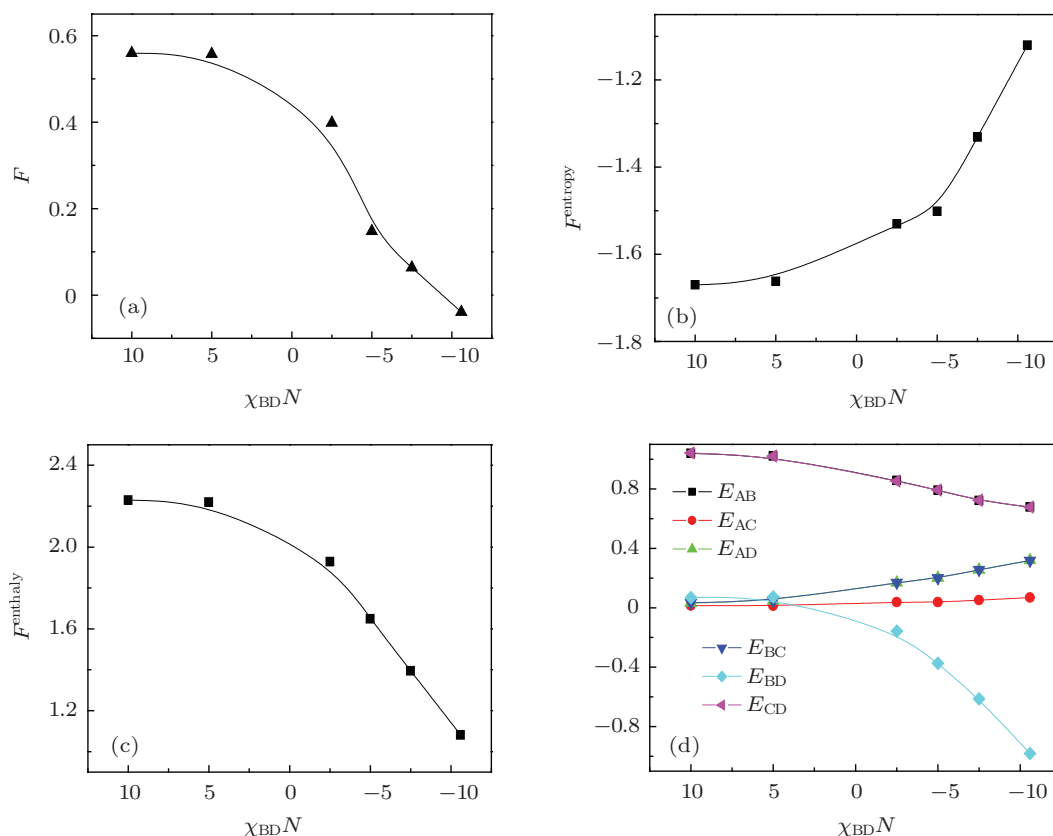


图 6 自由能随 $\chi_{BD}N$ 的变化曲线 (a) 体系总自由能; (b) 自由能熵贡献; (c) 自由能焓贡献; (d) 各组分相互作用能

4 结论

综上所述, 我们采用自洽平均场方法研究了具有对称结构的 AB/CD 两嵌段共聚物共混体系在两种嵌段共聚物含量相同情况下的自组装. 通过改变 BD 间的相互作用, 得到了在不同空间尺度上的两种层状结构和只能在非对称结构才能得到的核壳

结构. 结果表明, BD 排斥作用的减弱或者吸引作用的增强会导致二者间相互融合程度的增加, 当 BD 间的相分离序参量与 AB 和 CD 间的序参量相等时, 体系会发生宏观层状和微观层状结构间的转变. 同时, BD 间的相互作用能对总自由能的减少起到了主要作用, 对形态结构的转变起到了决定作用.

[1] Thurn-Albrecht T, Schotter J, Kästle G A, Emley N, Shibauchi T, Krusin-Elbaum L, Guarini K, Black C T, Tuominen M T, Russell T P 2000 *Science* **290** 2126
 [2] Hou L T, Hou Q, Peng J B, Cao Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5377 (in Chinese) [侯林涛, 侯琼, 彭俊彪, 曹镛 2005 物理学报 **54** 5377]
 [3] Bates F S 1991 *Science* **251** 898
 [4] Foerster S, Khandpur A K, Zhao J, Bates F S, Hamley I W, Ryan A J,

Bras W 1994 *Macromolecules* **27** 6922
 [5] Rosedale J H, Bates F S, Almdal K, Mortensen K, Wignall G D 1995 *Macromolecule* **28** 1429
 [6] Bates F S, Fredrickson G H 1999 *Phys. Today* **52** 32
 [7] Matsen M W, Schick M 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 2660
 [8] Matsen M W, Schick M 1994 *Macromolecules* **27** 4014
 [9] Hayashida K, Takano A, Arai S, Shinohara Y, Amemiya Y, Matsushita

- Y 2006 *Macromolecules* **39** 9402
- [10] Hayashida K, Saito N, Arai S, Takano A, Tanaka N, Matsushita Y 2007 *Macromolecules* **40** 3695
- [11] Asari T, Matsuo S, Takano A, Matsushita Y 2005 *Macromolecules* **38** 8811
- [12] Asari T, Arai S, Takano A, Matsushita Y 2006 *Macromolecules* **39** 2232
- [13] Ikkala O, ten Brinke G 2004 *Chem. Commun.* **19** 2131
- [14] Valkama S, Ruotsalainen T, Nykanen A, Laiho A, Kosonen H, ten Brinke G, Ikkala O, Ruokolainen J 2006 *Macromolecules* **39** 9327
- [15] Li Z, Kesselman E, Talmon Y, Hillmyer M A, Lodge T P 2004 *Science* **306** 98
- [16] Li Z, Hillmyer M A, Lodge T P 2006 *Langmuir* **22** 9409
- [17] Li Z, Hillmyer M A, Lodge T P 2006 *Nano Lett* **6** 1245
- [18] Saito N, Liu C, Lodge T P, Hillmyer M A 2008 *Macromolecules* **41** 8815
- [19] Mai Y, Zhou Y, Yan D 2007 *Small* **3** 1170
- [20] Li M, Zhu Y J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7555 (in Chinese) [李明, 诸跃进 2008 物理学报 **57** 7555]
- [21] Guo K K, Qiu F, Zhang H D, Yang Y L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 155 (in Chinese) [郭坤琨, 邱枫, 张红东, 杨玉良 2006 物理学报 **55** 155]
- [22] Nap R, Sushko N, Erukhimovich I, ten Brinke G 2006 *Macromolecules* **39** 6765
- [23] Tang C B, Lennon E M, Fredrickson G H, Kramer E J, Hawker C J 2008 *Science* **322** 429
- [24] Wang L Q, Lin J P, Zhang L S 2009 *Langmuir* **25** 4735
- [25] Wang L Q, Lin J P, Zhang L S 2010 *Macromolecules* **43** 1602
- [26] Zhu X M, Wang L Q, Lin J P, Zhang L S 2010 *Acs Nano* **4** 4979
- [27] Zhu X M, Wang L Q, Lin J P 2011 *Macromolecules* **44** 8314
- [28] Drolet F, Fredrickson G H 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 4317
- [29] Drolet F, Fredrickson G H 2001 *Macromolecules* **34** 5317
- [30] Xia J F 2006 *Ph.D. Dissertation* (Shanghai: Fudan University) (in Chinese) [夏建峰 2006 博士学位论文 (上海: 复旦大学)]

Self-consistent field simulation of hierarchical self-assembly structures from AB/CD block copolymer blends*

Fan Juan-Juan[†] Yu Xiu-Ling Liang Xue-Mei

(College of Information Technology, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

(Received 23 January 2013; revised manuscript received 28 March 2013)

Abstract

Using the self-consistent mean field theory, we have studied the self-assembly behavior of AB/CD block copolymers blend. Simulation results show that the hierarchical structural transitions from lamellar structures on different spatial scales to core-shell structure were caused by the increase of the fusion degree between components B and D. When the mutual fusion degrees between components B and D, between A and B, and between C and D are equal, the structure will change from macro-lamellar to micro-lamellar. In addition, the variation of free energy with the interaction between B and D were also calculated to deepen the understanding about the structural transition.

Keywords: block copolymer, blends, hierarchical structure, self-consistent field

PACS: 81.16.Dn, 61.25.hk, 64.60.De

DOI: 10.7498/aps.62.158105

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21104078), the Jilin Provincial Research Foundation for Science and Technology Development Plan, China (Grant No. 201201096), and the Scientific Research Starting Foundation for the Jilin Agricultural University, China (Grant No. 201212).

[†] Corresponding author. E-mail: jffan@ciac.jl.cn