

在光敏性三元聚合物混合物中构造多尺度有序图案

郭宇琦 潘俊星 张进军 孙敏娜 王宝凤 武海顺

Multi-scale ordered patterns in photosensitive ternary polymer mixtures

Guo Yu-Qi Pan Jun-Xing Zhang Jin-Jun Sun Min-Na Wang Bao-Feng Wu Hai-Shun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 056401 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.056401

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.056401>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I5>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

粉末状态对激光立体成形  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  块体非晶合金晶化行为的影响

Influence of powdered state on crystallization during laser solid forming  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  bulk metallic glasses

物理学报.2015, 64(16): 166402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.166402>

170keV 质子辐照对多壁碳纳米管薄膜微观结构与导电性能的影响

Effect of 170 keV proton irradiation on structure and electrical conductivity of multi-walled carbon nanotubes film

物理学报.2015, 64(13): 136401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.136401>

带电粒子形成胶体晶体的有效硬球模型判据的计算机模拟验证

A Brownian dynamic simulation to verify the effective hard-sphere model criterion for the formation of charged colloidal crystals

物理学报.2011, 60(12): 126402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.126402>

# 在光敏性三元聚合物混合物中构造 多尺度有序图案\*

郭宇琦 潘俊星<sup>†</sup> 张进军<sup>‡</sup> 孙敏娜 王宝凤 武海顺

(山西师范大学化学与材料科学学院, 大分子科学研究中心, 临汾 041004)

(2015年9月28日收到; 2015年12月21日收到修改稿)

由多组分聚合物混合物所形成的多尺度有序结构能够展现出许多新奇的物理化学性质, 从而使其在材料工程领域具有十分重要的潜在应用价值. 本文通过计算机模拟, 在光敏性不相容三元混合物体系中创建了多尺度有序结构. 通过调节光照区域和掩膜形状, 获得了棋盘形、箭靶状等十分独特的形貌, 并且这些结构可以在实验上通过在适当的时间淬火而稳定较长的时间. 详细探讨了组分比、掩膜宽度、间距以及光照强度对体系的影响, 从而为实现多尺度长程序花样薄膜的制备提供了一个简便的途径, 同时也为纳米器件的制备提供了一定的指导.

**关键词:** 多尺度, 有序结构, 聚合物混合物, 光反应**PACS:** 64.75.Va, 64.75.Yz, 83.10.Tv, 83.80.Tc**DOI:** 10.7498/aps.65.056401

## 1 引言

基于多组分聚合物相分离在材料工程领域的巨大潜在应用价值, 当前对于这类体系的研究已经成为实验和理论研究工作者关注的热点. 多组分聚合物相分离所形成的结构在纳米光学、纳米光子晶体、纳米多孔膜以及特殊分离介质等的制备中扮演着十分重要的角色<sup>[1-3]</sup>. 寻找简便、低廉的方法来制备无缺陷的、空间周期性的多尺度材料是材料科学家们共同的目标, 因为这将使得高效地制备和生产光电和磁学元件成为可能<sup>[4-8]</sup>. 高分子混合物之所以吸引了众多科学家的兴趣, 其原因在于高分子具有一些其他物质无可比拟的优良特性, 如: 轻质、柔软且价格相对低廉. 利用均聚物或嵌段共聚物共混物, 人们可以通过控制组分的混合比或其他物理参数来很好地调节材料的性质<sup>[9-16]</sup>. 然而, 在通常的均质基板或本体中, 高分子混合物往往形成高

度无序的各向同性结构, 这大大阻碍了我们采用低廉、高效的方法来制备高质量精密高分子器件的进程<sup>[6]</sup>. 目前已有许多技术被用来提高聚合物共混物的长程序, 比如: 几何受限<sup>[17-26]</sup>、电场调控<sup>[27-32]</sup>、磁场调控<sup>[33]</sup>、施加剪切<sup>[34-42]</sup>、掺杂<sup>[43-47]</sup>以及在体系中耦合化学反应等<sup>[9-11, 47-50]</sup>. 在这些方法中, 伴随化学反应的聚合物共混物体系能够相分离形成多尺度形貌, 从而具有十分重要的应用价值.

关于伴随化学反应的聚合物体系相分离的研究由来已久<sup>[51-66]</sup>. Glotzer等<sup>[50]</sup>通过线性理论和模拟研究发现化学反应会限制畴的生长. 随后, Qiu等<sup>[51]</sup>通过实验在化学反应诱导的二元聚合物混合物相分离结构中观察到了大范围的介观结构, 从而证实了Glotzer等的理论结果. 通过计算机模拟, Travasso等<sup>[9, 11]</sup>首次在光敏性聚合物混合物中通过控制光照创建出了从微米到纳米尺度的多尺度长程有序结构. 2008年, Dayal等<sup>[47]</sup>又发展了一种简单的方法, 即通过一个简单的掩膜来控制光照

\* 国家自然科学基金(批准号: 21373131)、教育部高等学校博士点专项基金(批准号: 20121404110004)、山西省自然科学基金(批准号: 2015011004)、山西省人社厅优秀人才专项基金和山西省高校科技创新项目资助的课题.

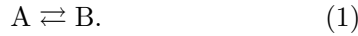
<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: [panjunxing2007@163.com](mailto:panjunxing2007@163.com)

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: [zhangjinjun@sxnu.edu.cn](mailto:zhangjinjun@sxnu.edu.cn)

区域, 进而伴随化学反应在三元不相容聚合物共混体系中创建出了无缺陷长程有序结构. 所有这些工作都具有十分重要的指导意义, 但综观以上研究, 研究者对其中物理参数的影响以及现象背后所蕴藏的物理机制尚缺乏系统的研究. 因此, 本文采用基于金兹堡-朗道理论的元胞动力学方法<sup>[66-68]</sup>详细探究了掩膜诱导下伴随光化学反应的三元聚合物共混体系的相分离过程以及各个物理参数对形貌形成的影响, 研究结果将对后续的实验以及相关研究工作起到一定的指导和借鉴作用.

## 2 模型和方法

本文所研究的体系是三元熔融混合物, 三个组分间互不相容, 其中C组分没有光学活性, A, B组分在光照作用下会发生如下可逆反应:



正逆反应速率分别为  $\Gamma_+$  和  $\Gamma_-$ , 且在本文中  $\Gamma_+ = \Gamma_- = \Gamma$ . 体系的自由能可以表示为<sup>[69]</sup>

$$F(\Phi, \Psi) = \int dr \left[ f(\Phi, \Psi) + \frac{1}{2} k_\Phi (\nabla \Phi)^2 + \frac{1}{2} k_\Psi (\nabla \Psi)^2 + k_\delta \nabla \Phi \cdot \nabla \Psi \right], \quad (2)$$

其中序参量  $\Phi = \phi_A - \phi_B$ ,  $\Psi = \phi_C$ ,  $\phi_i$  表示组分  $i$  的体积分数. 方程(2)中  $f(\Phi, \Psi)$  是 Ginzburg-Landau 自由能项:

$$f(\Phi, \Psi) = -a_1 \Phi^2 + a_2 \Phi^4 + b_1 \Psi^2 - b_2 \Psi^3 + b_3 \Psi^4 + c \Phi^2 \Psi^2, \quad (3)$$

其中, 系数  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c$  都为正数;  $a_1$ ,  $a_2$  项为标准的 Ginzburg-Landau 项, 它在最小值  $\pm \phi_0$  处产生双势阱;  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  项在最小值 0 和  $\Psi_0$  处产生双势阱;  $c$  项为所引入的交叉耦合项, 可以有效降低 C 组分加入后的一阶参量的临界温度, 从而保证了组分间相分离的发生. 各组分间的表面张力用  $\gamma_{AB}$ ,  $\gamma_{AC}$ ,  $\gamma_{BC}$  来表示, 且它们之间有如下关系:

$$k_\Phi = 2\gamma_{AB} + \frac{1}{2}(\gamma_{BC} + \gamma_{AC}), \quad (4)$$

$$k_\Psi = \frac{9}{2}(\gamma_{BC} + \gamma_{AC}), \quad (5)$$

$$k_\delta = \frac{3}{2}(\gamma_{BC} - \gamma_{AC}), \quad (6)$$

方程(6)中我们设定  $k_\delta > 0$ , 即  $\gamma_{BC} > \gamma_{AC}$ . 相应的体系随时间演化的 Cahn-Hilliard-Cook (CHC) 动力学方程可以表示为

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = M_\Phi \nabla^2 \frac{\delta F(\Phi, \Psi)}{\delta \Phi} - 2\Gamma \Phi, \quad (7)$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = M_\Psi \nabla^2 \frac{\delta F(\Phi, \Psi)}{\delta \Psi}, \quad (8)$$

$M_i$  是一个现象参数, 表示  $i$  组分的迁移率. 对方程(7)和(8)进行元胞动力学数值求解:

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{r}, t + \Delta t) &= \Phi(\mathbf{r}, t) + M_\Phi (\langle \langle I_\Phi \rangle \rangle - I_\Phi) \\ &\quad - 2\Gamma \Phi, \end{aligned} \quad (9)$$

$$\Psi(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \Psi(\mathbf{r}, t) + M_\Psi (\langle \langle I_\Psi \rangle \rangle - I_\Psi), \quad (10)$$

其中

$$\begin{aligned} I_\Phi &= -2a_1 \Phi + 4a_2 \Phi^3 + 2c \Phi \Psi^2 - k_\Phi (\langle \langle \Phi \rangle \rangle - \Phi) \\ &\quad - k_\delta (\langle \langle \Psi \rangle \rangle - \Psi), \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} I_\Psi &= 2b_1 \Psi - 3b_2 \Psi^2 + 4b_3 \Psi^3 + 2c \Phi^2 \Psi \\ &\quad - k_\Psi (\langle \langle \Psi \rangle \rangle - \Psi) - k_\delta (\langle \langle \Phi \rangle \rangle - \Phi), \end{aligned} \quad (12)$$

在方程(9)–(12)中, 符号  $\langle \langle x \rangle \rangle$  是对拉普拉斯算符的处理, 定义为

$$\langle \langle x \rangle \rangle = \frac{1}{6} \sum_{NN} x + \frac{1}{12} \sum_{NNN} x, \quad (13)$$

下标  $NN$  和  $NNN$  分别代表近邻和次近邻元胞. 我们主要研究聚合物共混物薄膜的相分离行为, 故模拟工作在二维格子中进行, 模拟中采用的格子尺寸为  $400 \times 400$ , 在  $x$  和  $y$  方向均采用周期性边界条件. 我们假设体系在初始条件下均匀混合, 平均初始浓度  $\langle \Phi \rangle$  和  $\langle \Psi \rangle$  在下面的工作中分别说明, 实验中其他参数设置如下:  $\Delta t = 0.8$ ,  $M_\Phi = 0.9$ ,  $M_\Psi = 0.3$ ,  $k_\Phi = 0.9$ ,  $k_\Psi = 3.0$ ,  $k_\delta = 0.3$ ,  $a_1 = 0.02$ ,  $a_2 = 0.01$ ,  $b_1 = 0.06$ ,  $b_2 = 0.16$ ,  $b_3 = 0.09$ ,  $c = 0.06$ ,  $\gamma_{AB} = 0.28$ ,  $\gamma_{BC} = 0.43$ ,  $\gamma_{AC} = 0.23$ . 所有参数均经过标度化处理, 为无量纲量<sup>[67]</sup>. 接下来我们将研究耦合光化学反应的三组分聚合物共混体系在光照和不同形状掩膜诱导下的相行为.

## 3 结果与分析

三组分混合物在本体条件下会形成类似于图1(a)所示的无序结构, 其中B, C组分形成岛状结构, 并在两组分形成的岛状结构间由A组分相连接成带状结构, 从而有效地降低了界面能. 将这类体系表面覆盖如图1(b)和图1(c)所示的交叉条纹掩膜和环形掩膜并施加光照, 示意图中黑色代表覆盖区域, 在这些区域中混合体系不受光照, 即  $\Gamma = 0$ ; 灰色代表光照区域, 即  $\Gamma > 0$ . 处于这些区域的组分会受到光照的作用并引发方程(1)所示的反应.

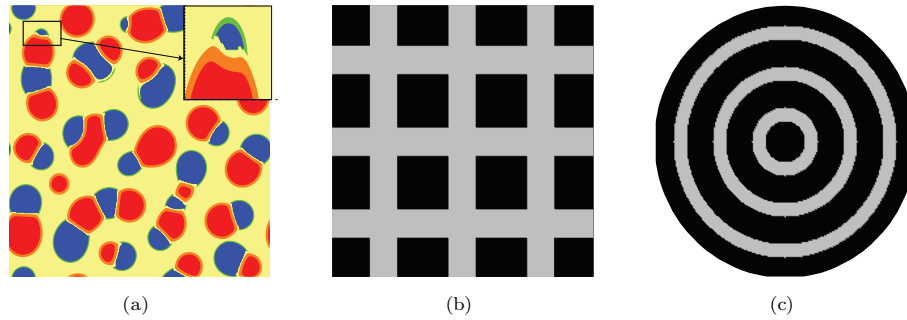


图1 (a) A/B/C三元混合物本体自组装形貌图 ( $\phi_A : \phi_B : \phi_C = 0.5 : 0.3 : 0.2$ ), 插图为相界面的局部放大图, 其中, 黄色代表A相, 蓝色代表B相, 红色代表C相, 橙色代表A, C相界面, 绿色代表A, B相界面; (b)  $3 \times 3$ 交叉条纹掩膜示意图; (c) 同心圆环状掩膜示意图; (b)和(c)中黑色代表掩膜覆盖区域, 灰色代表光照区域

Fig. 1. (a) The bulk morphology of A/B/C ternary blend with  $\phi_A : \phi_B : \phi_C = 0.5 : 0.3 : 0.2$  without mask and light on the sample, the illustration is the partial amplification map of the phase interface, phase A is represented by the yellow regions, phase B by the blue regions, phase C by the red regions, the A, C phase interface by the orange regions, and the A, B phase interface by the green regions; (b) the diagrammatic sketch of  $3 \times 3$  cross-stripy mask; (c) the diagrammatic sketch of annular mask. The black and light gray regions in (b) and (c) indicate the covered and illumination areas, respectively.

首先, 我们将组分比为  $\phi_A : \phi_B : \phi_C = 0.5 : 0.3 : 0.2$  的体系的薄膜上覆盖条纹数目为  $5 \times 5$  的交叉条纹掩膜并施加光照, 其中  $\Gamma = 0.005$ , 条纹宽度  $d = 40$ , 条纹间距  $D = 40$ . 图2为体系形貌随时间  $t$  的演化图, 图2(a)—(c)分别对应体系在  $5.0 \times 10^5$ ,  $5.1 \times 10^5$ , 以及  $1.0 \times 10^6$  时的形貌图, 在  $5.0 \times 10^5$  以后除去掩膜即整个体系暴露在光照下. 图2(d)去除掩膜之前A, B组分的体积分数随时间的演化图.

从图1(a)中我们已经知道, 在不受掩膜和光照诱导时, B, C组分形成带状或岛状结构分散于A组分所形成的连续结构中, 体系整体呈各向同性状态. 当我们将这一体系置于  $5 \times 5$  的掩膜覆盖之下并施加光照时, 一个棋盘形有序花样结构出现在混合体系中, 如图2(a)所示. 从图2(a)中可以看出, 在光照的条纹非交叉区域, A, C组分形成了椭球状的核-壳结构, 而A, B组分则在光照的条纹交叉区域形成了星形结构, 并与A, C组分的椭球形核壳结构相互连通. 同时还可以看到在该图中A组分变成了少数相, 而B组分变成了多数相. 掩膜去掉之后, 整个体系暴露在光照之下, 光化学反应在整个薄膜上发生. 在去掉掩膜极短的时间内, A, C的椭球形结构开始向球形转变, 同时A, B形成的星形结构进一步扩展, 进而在整个区域连通, 同时在星形结构中间, 由A组分形成了尺度更小的方形结构, 如图2(b)所示. 到演化后期, 所有的A, C核壳结构均演化成球形结构, 由A组分形成的方形结构也在整个区域中出现(图2(c)).

出现以上现象的原因主要在于: 首先, 当体系被掩膜覆盖时, A, B间的化学反应首先在光照区域发生, 反应导致了更多细小界面的产生, 从而导致体系自由能的急速升高. 在体系自由能最小原则的驱动下, 没有光学活性的C组分必然会被“挤”入光照区域, A, B组分则向非光照区域聚集, 从而减低界面能, 使体系达到新的平衡. 其次, 由于C组分较少, 不足以填充所有的光照区域, 因此C组分会按照迁移路径最短的原则优先填充条纹非交叉区域, 而在光照交叉区域A, B组分形成星形结构. 另外, 由于B, C组分有较大的排斥作用 ( $\gamma_{AC} < \gamma_{BC}$ ), C组分被“挤”入光照区域的同时会将B组分排斥到掩膜覆盖区域, 而使A组分围绕在C组分的周围, 从而使得光照区域中A组分浓度增多, 促使了A向B的转化, 如此往复, 光照区域成了一个B组分的“生产车间”, 直至将整个掩膜覆盖区域填满, A, B间的反应才达到平衡, 最终导致了A组分总浓度的减少和B组分总浓度的增加, 如图2(d)所示. 再次, 有序结构的形成除了与光照和掩膜有关, 也与组分间的相互作用以及初始组分比相关. A, C间远小于B, C的界面张力, 使得A组分趋向于分布在B, C组分之间以降低体系自由能, 最终B, C组分被A组分完全分离, A, C形成椭球形核壳结构, 而A, B组分则形成了连接这些椭球形核壳结构的星形形貌. 从体系有序结构的演化过程中我们也可以看出, 化学应对C组分起到了“钉扎”的作用, 使其固定在了光照区域, 而C组分的“钉扎”又进一步促使了A, B组分的稳定, 最终

使体系形成了高度有序的花样结构. 另外, A, B 组分在光照区域的相分离与两嵌段共聚物的微相分离结构十分相似, 这样, 在我们所得的结构中便包含了宏观与微观两种相分离结构, 从而通过一个简单的掩膜在光敏性聚合物混合体系中实现了多尺度有序结构的创建, 并且所得的结构能够通过合适的快速淬火的方法得以保留.

为了研究交叉条纹数目对结构形成的影响, 我们固定条纹宽度  $d = 20$ , 通过调节条纹间距  $D$  来改变条纹数目, 分别探究了体系在  $2 \times 2, 3 \times 3, 4 \times 4$ , 以及  $5 \times 5$  四种不同的掩膜诱导下的形貌演化过程. 图 3 (a) 给出了在这几种掩膜诱导下 C 组分在光照区域的空间平均浓度  $\langle \phi_C \rangle_S$  随时间的变化曲线, 其中,  $S$  表示掩膜上光照暴露区域的面积.

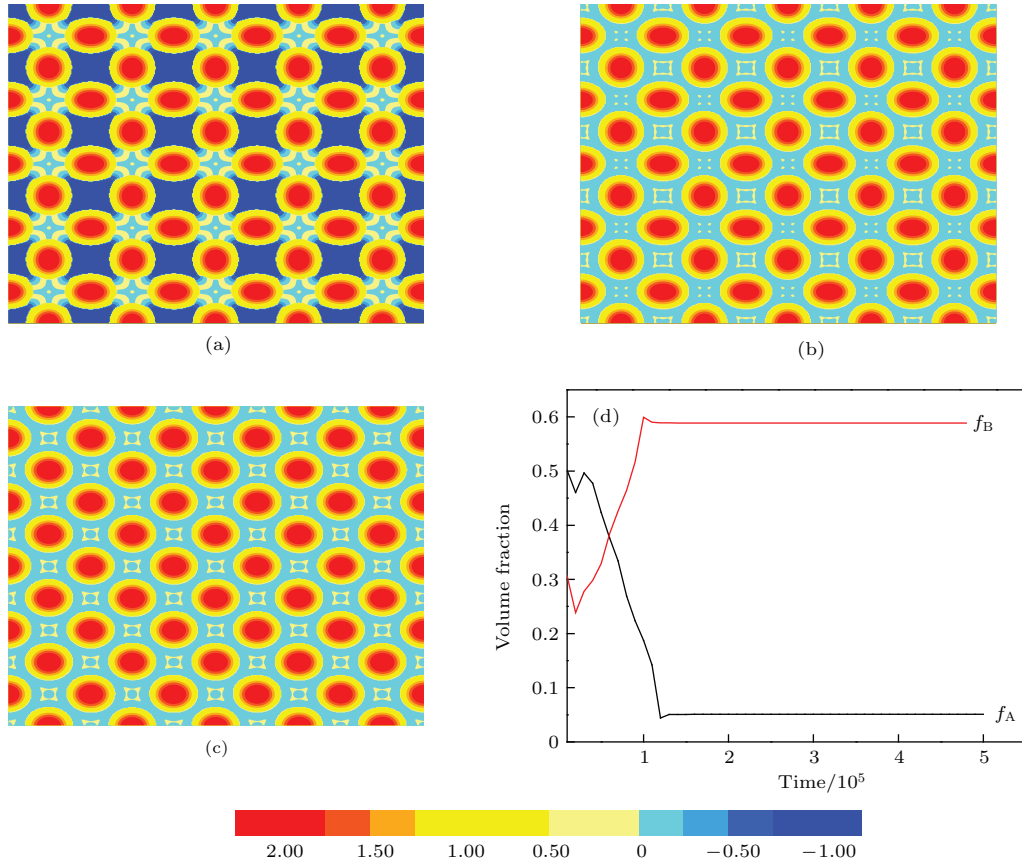


图 2 共混体系在  $5 \times 5$  掩膜和光照诱导下的结构随时间的演化 (a)  $t = 5.0 \times 10^5$  时的体系形貌 (掩膜未画出); (b)  $t = 5.1 \times 10^5$  (去掉掩膜初期) 的体系形貌; (c)  $t = 5.0 \times 10^6$  时的形貌图; (d) 在去掩膜之前, A, B 组分的体积分数随时间的演化. 图中, 色条代表 A, B, C 三组分的浓度分布区间;  $\phi_B - 2.0$  为 B 组分分布区间, 对应色条中  $< 0$  的区域 (蓝色区域);  $\phi_A$  为 A 组分分布区间, 对应色条中  $0 - 1.0$  的区域 (黄色区域);  $\phi_C + 1.0$  为 C 组分分布区间, 对应色条中  $> 1.0$  的区域 (红色区域) (之后如无特殊说明所有形貌图的色条颜色分布都如该图所示)

Fig. 2. The structure evolution of a ternary blend induced by 5 cross-stripy mask and light: (a) The morphology at  $t = 5.0 \times 10^5$  (the mask is not shown in Fig. (a)); (b) the morphology at  $t = 5.01 \times 10^5$ ; (c) the morphology at  $t = 5.0 \times 10^6$ ; (d) the time evolution of the volume fraction of the components A, B before the mask is removed. The color bar represents the concentration distribution range of A, B, C components. Values of  $< 0$  (the blue regions) in the color bar indicate the concentration distribution range of B component (i.e., the value of  $\phi_B - 2.0$ ); values of  $> 0$  and  $< 1.0$  (the yellow regions) indicate the concentration distribution range of A component (i.e., the value of  $\phi_A$ ); values of  $> 1.0$  (the red regions) indicate the concentration distribution range of C component (i.e., the value of  $\phi_C + 1.0$ ). The same color scheme is used for the subsequent figures.

从图 3 (a) 可以看出, 随着交叉条纹数目的增加, C 组分空间平均浓度呈现出先增加后降低的趋势. 其原因在于, 当交叉条纹数目为  $2 \times 2$  时光照区域面积所占比重较小 (0.19) 不足以容纳所有的 C

组分 (0.2) 时, 会有部分 C 组分停留在掩膜覆盖区域; 而当交叉条纹数目增加至  $3 \times 3$  时, 光照区域面积 (0.28) 足以容纳所有的 C 组分, 因此 C 组分在光照区域的平均分布浓度增加; 当继续增加条纹数

目, 光照区域面积占整个区域面积的比重大大增加, 因此相比较而言, C组分空间平均浓度分布反而减小. 这一现象也可通过图3(b)和图3(c)看出. 图3(b)和图3(c)分别是条纹数目为 $2 \times 2$ 和 $3 \times 3$ 的条件下, 在 $t = 1.0 \times 10^5$ 时, C组分浓度 $\phi_C$ 沿

$y = 200$ 方向的分布曲线. 从图3(b)中可以看到, 当条纹数目为 $2 \times 2$ 时, 仍然有部分C组分分布在掩膜覆盖区域( $\phi_C > 0$ ), 而这一现象并没有出现在 $3 \times 3$ 掩膜覆盖情况下(图3(c)). 这一现象也说明了大的条纹间距会阻碍C组分向光照区域迁移.

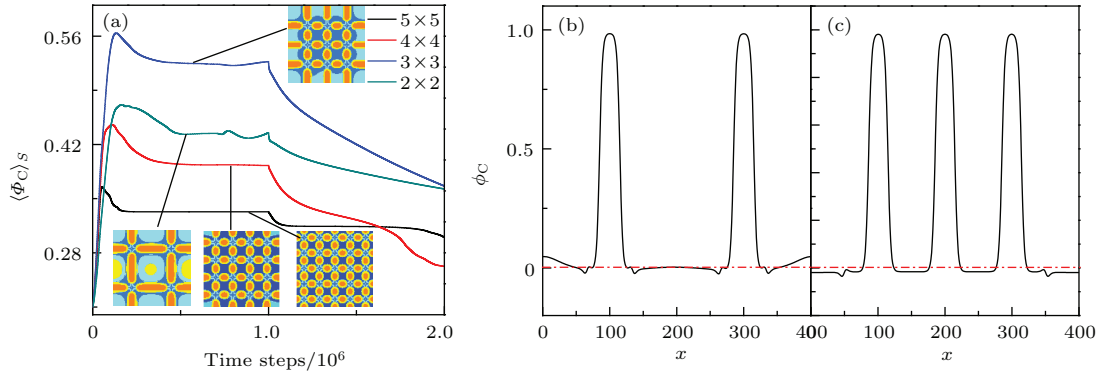


图3 (a) 具有不同数目交叉条纹的掩膜诱导下, C组分在光照区域的空间平均浓度 $\langle \phi_C \rangle_S$  随时间的变化; (b)  $2 \times 2$ 掩膜诱导下, 在 $t = 1.0 \times 10^5$ 时, C组分浓度沿 $y = 200$ 方向上的分布; (c)  $3 \times 3$ 掩膜诱导下, 在 $t = 1.0 \times 10^5$ 时, C组分浓度沿 $y = 200$ 方向上的分布

Fig. 3. (a) The variation curve of average spatial volume fraction of C component  $\langle \phi_C \rangle_S$  with time in the uncovered regions of masks with different number of cross stripes; (b) the volume fraction profile of  $\phi_C$  along the line  $y = 200$  at  $t = 1.0 \times 10^5$  with  $2 \times 2$  cross stripy mask; (c) the volume fraction profile of  $\phi_C$  along the line  $y = 200$  at  $t = 1.0 \times 10^5$  with  $3 \times 3$  cross stripy mask.

图4给出了 $5 \times 5$ 交叉条纹掩膜诱导下, 不同C组分初始浓度 $\langle \phi_C \rangle$ 条件下, C组分空间平均浓度分布 $\langle \phi_C \rangle_S$ 随时间的变化曲线.

从图4可以看出, 在去掉掩膜前后, 除 $\langle \phi_C \rangle = 0.4$ 的曲线外, 几乎所有的结构均可以在一段时间的演化后达到稳定. 从图4中的插图可以看到, 在 $\langle \phi_C \rangle = 0.4$ 时存在一个临界状态, 当初始浓度小于0.4时(如 $\langle \phi_C \rangle = 0.2$ ), C组分在光照条纹的非交叉区域呈规则的岛状结构分布在占多数的A, B组分中间, 这种结构有效地起到了“钉扎”效应并最终促使了体系的稳定. 随着C组分浓度的增加, 这些岛状结构逐渐增大并开始相互连接, C组分的钉扎效应开始减弱, 去掉掩膜之后, 所形成的结构在很短时间内失稳并最终使体系变得无序, 如插图中 $\langle \phi_C \rangle = 0.4$ 的情况所示. 当C组分初始浓度高于0.4时(如 $\langle \phi_C \rangle = 0.45$ ), C组分在整个区域形成了连通网状结构, 将处于光照条纹交叉区域的A, B组分包围, A, B组分则形成了尺寸更小的球形多层囊泡结构. 在这种条件下, C组分所形成的网状结构和A, B组分所形成的球形囊泡结构共同促使了体系的稳定.

相比于交叉条纹掩膜, 环形掩膜诱导下, 体系的相分离行为更加丰富. 图5给出了组分比为

$\phi_A : \phi_B : \phi_C = 52.5 : 22.5 : 25$ 的三组分混合物体系在环宽 $d = 20$ , 环间距 $D = 40$ 的环形掩膜(如图5(a)所示)诱导下随时间演化的形貌图, 其中光化学反应系数 $\Gamma = 0.1$ .

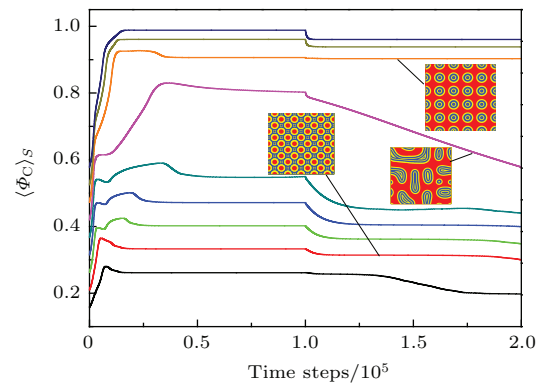


图4  $5 \times 5$ 掩膜诱导, 不同C组分比例条件下, C组分在光照区域的空间平均浓度分布 $\langle \phi_C \rangle_S$  随时间的变化. 图中曲线对应的C组分比例自下而上分别为: 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5, 0.55

Fig. 4. The variation curve of average spatial volume fraction of C component  $\langle \phi_C \rangle_S$  with time in the uncovered region of  $5 \times 5$  cross-stripy mask with different initial composition ratio of C component. The initial composition ratio of C component,  $\langle \phi_C \rangle$ , are 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5, 0.55 from bottom to up, respectively.

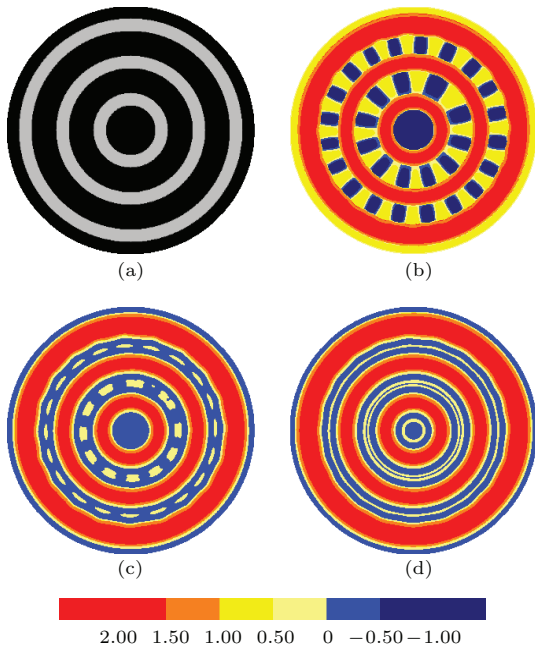


图5 组分比为  $\phi_A : \phi_B : \phi_C = 52.5 : 22.5 : 25$  的三组分体系在环形掩膜诱导下的时间演化 (a) 环形掩膜示意图; (b)  $t = 5.0 \times 10^5$  (掩膜未在图中标出); (c)  $t = 5.01 \times 10^5$ ; (d)  $t = 1.0 \times 10^6$ ; 在  $t = 5.0 \times 10^5$  时去掉掩膜

Fig. 5. The structure evolution of a ternary blend with  $\phi_A : \phi_B : \phi_C = 52.5 : 22.5 : 25$  induced by annular masks: (a) The diagrammatic sketch of annular mask; (b)  $t = 5.0 \times 10^5$  (the mask is not shown); (c)  $t = 5.01 \times 10^5$ ; (d)  $t = 1.0 \times 10^6$ . The mask is removed at time  $5.0 \times 10^5$ .

从图5可以看到,当体系被环形掩膜覆盖并施加光照时,C组分依然聚集在掩膜的光照暴露区域,而在掩膜覆盖区域,A,B组分沿径向排列成规则的辐射状结构.最终混合体系形成了“飞镖靶”状花样结构(图5(b)).去掉掩膜后,A,B间化学反应的发生使得界面增加,原先的“飞镖靶”状结构被逐渐破坏并最终形成了如图5(d)所示的由许多同心圆环组成的“箭靶”状结构.

图6给出了不同C组分初始浓度条件下,C组分在掩膜光照区域的空间平均浓度随时间的变化曲线,揭示了C组分初始浓度  $\langle \phi_C \rangle$  对有序结构的影响.由图可知,当  $\langle \phi_C \rangle < 0.2$  时,C组分空间平均浓度非常小,A,B在光照区域发生反应,从而产生了更多的界面,最终导致体系呈无序状态.当  $\langle \phi_C \rangle_s > 0.2$  时,C组分足以填充所有的光照区域,光照对C组分的钉扎进而促使了A,B组分的稳定分布,并最终形成了“箭靶状”结构(见图6插图).

图7和图8分别给出了环间距  $D$  和环宽度  $d$  对有序结构形成的影响.结果发现,环间距越大,C组分的聚集效应越明显,掩膜结构对C组分的钉扎

效应越强,最终所形成的结构越稳定(如图7所示).同样地,环宽度越窄,C组分的聚集程度越高、聚集得越快,不同的是,当去掉掩膜后,环宽度越窄的体系失稳得也越快(如图8所示).

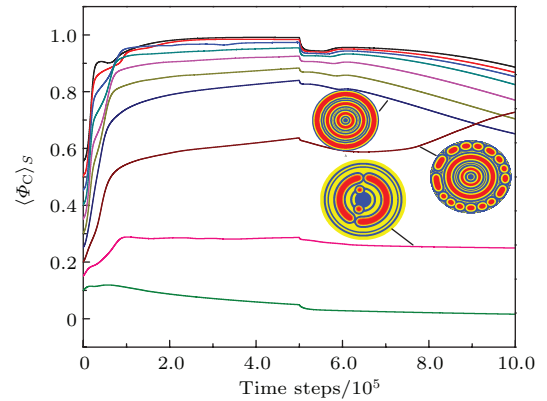


图6 不同C组分比例条件下,C组分在光照区域的空间平均浓度分布  $\langle \phi_C \rangle_s$  随时间的变化.图中曲线对应的C组分比例自下而上分别为:0.1,0.15,0.2,0.25,0.3,0.35,0.4,0.45,0.5,0.55

Fig. 6. The variation curve of average spatial volume fraction of C component  $\langle \phi_C \rangle_s$  with time in the uncovered region of mask with different initial composition ratio of C component. The initial composition ratio of C component,  $\langle \phi_C \rangle$ , are 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5, 0.55 from bottom to up, respectively.

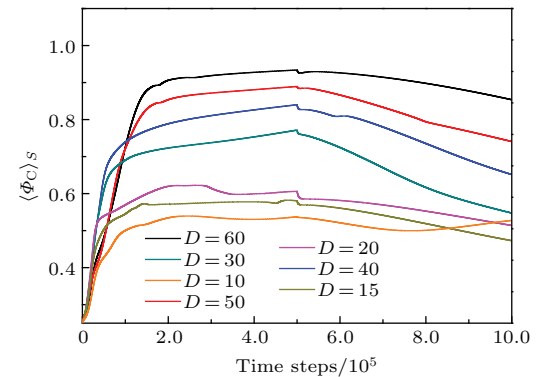


图7 不同环间距  $D$  条件下,C组分在光照区域的空间平均浓度分布  $\langle \phi_C \rangle_s$  随时间的变化

Fig. 7. The variation curve of average spatial volume fraction of C component  $\langle \phi_C \rangle_s$  with time in the uncovered region of mask with different distance between two adjacent rings  $D$ .

最后我们还探究了光照强度对体系结构形成的影响.光化学反应速率的大小间接反映了光照强度的强弱,因此我们通过研究光化学反应速率对体系结构的影响来间接反映光照强度的影响,研究了交叉条纹掩膜和环形掩膜两种情况下,反应速率从  $\Gamma = 0.005-0.1$  之间的形貌演化过程.通过研究发现,光照强度对体系最终结构的形成影响不大.

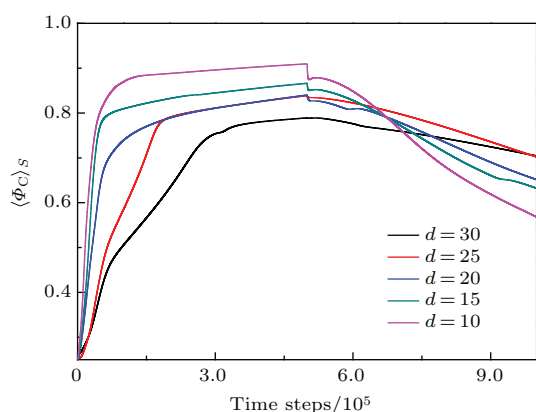


图8 不同环宽度  $d$  条件下, C 组分在光照区域的空间平均浓度分布  $\langle \Phi_C \rangle_S$  随时间的变化

Fig. 8. The variation curve of average spatial volume fraction of C component  $\langle \Phi_C \rangle_S$  with time in the uncovered region of mask with different width of rings  $d$ .

## 4 结 论

本文通过计算机模拟,研究了具有光学活性的 A/B/C/ 三元聚合物共混体系在交叉条纹掩膜及环形掩膜诱导下的相行为. 利用这一方法,我们在熔融混合物的二维薄膜上创建出了具有多重图案的周期性长程有序结构,这些结构强烈地依赖于掩膜形状、初始比例以及条纹宽度和间距,通过调节这些因素,可以很好地调节有序结构的图案以及周期. 在条纹掩膜诱导下,获得了具有不同周期结构的“棋盘形”结构、“核-壳”结构以及多层囊泡结构;而在环形掩膜诱导下,获得了具有径向辐射结构的“飞镖靶”状图案以及具有不同尺度的环形结构的“箭靶”状图案. 这些结果为实验上乃至材料制造领域实现长程多重图案薄膜的构建和制备提供了一个简便易行、成本低廉的方法指导.

## 参考文献

- [1] Sun M N, Zhang J J, Wang B F, Wu H S, Pan J X 2011 *Phys. Rev. E* **84** 011812
- [2] Jang S G, Khan A, Dimitriou M D, Kim B J, Lynd N A, Kramer E J, Hawker C J 2011 *Soft Matter* **7** 6255
- [3] Parnell A J, Pryke A, Mykhaylyk O O, Howse J R, Adawi A M, Terrill N J, Fairclough J P A 2011 *Soft Matter* **7** 3721
- [4] Hong S W, Gu X D, Huh J, Xiao S G, Russell T P 2011 *ACS Nano* **5** 2855
- [5] Bates F S, Maurer W, Lodge T P, Schulz MF, Matsen M W, Almdal K, Mortensen K 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 4429
- [6] Zhang J J, Jin G J, Ma Y Q 2006 *J. Phys.: Condens. Matter* **18** 837

- [7] Ruokolainen J, Mäkinen R, Torkkeli M, Mäkelä T, Serimaa R, ten Brinke G, Ikkala O 1998 *Science* **280** 557
- [8] Ruokolainen J, Saariaho M, Ikkala O 1999 *Macromolecules* **32** 1152
- [9] Travasso R D M, Kuksenok O, Balazs A C 2005 *Langmuir* **21** 10912
- [10] Kuksenok O, Travasso R D M, Balazs A C 2006 *Phys. Rev. E* **74** 011502
- [11] Travasso R D M, Kuksenok O, Balazs A C 2006 *Langmuir* **22** 2620
- [12] Puri S, Kumar D 2004 *Phys. Rev. E* **70** 051501
- [13] Lakshmi K C, Kumar P B S 2003 *Phys. Rev. E* **67** 011507
- [14] Tafa K, Puri S, Kumar D 2001 *Phys. Rev. E* **64** 056139
- [15] Ma Y Q 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 3734
- [16] Huang C, de la Cruz M O, Swift B W 1996 *Macromolecules* **28** 7996
- [17] Zhang L C, Sun M N, Pan J X, Wang B F, Zhang J J, Wu H S 2013 *Chin. Phys. B* **22** 096401
- [18] Pan J X, Zhang J J, Wang B F, Wu H S, Sun M N 2013 *Chin. Phys. B* **22** 026401
- [19] Pan J X, Zhang J J, Wang B F, Wu H S, Sun M N 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 046401
- [20] Pinna M, Hiltl S, Guo X H, Böker A, Zvelindovsky A V 2010 *ACS Nano* **4** 2845
- [21] Chen H Y, Peng C J, Sun L, Liu H L, Hu Y 2007 *Langmuir* **23** 11112
- [22] Chen H Y, Chen X Q, Ye Z C, Liu H L, Hu Y 2010 *Langmuir* **26** 6663
- [23] Hao Q H, Miao B, Song Q G, Niu X H, Liu T J 2014 *Polymer* **55** 4281
- [24] Xu Y C, Li W H, Qiu F, Lin Z Q 2014 *Nanoscale* **6** 6844
- [25] 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]
- [26] Tong H P, Zhang L X 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 058701 (in Chinese) [仝焕平, 章林溪 2012 物理学报 **61** 058701]
- [27] Zhang J J, Jin G J, Ma Y Q 2005 *Phys. Rev. E* **71** 051803
- [28] Pinna M, Zvelindovsky A V 2008 *Soft Matter* **4** 316
- [29] Xu T, Craig J H, Russell T P 2003 *Macromolecules* **36** 6178
- [30] Böker A, Schmidt K, Knoll A, Zettl H, Hansel H, Urban V, Abetz V, Krausch G 2006 *Polymer* **47** 849
- [31] Schmidt K, Böker A, Zettl H, Schubert F, Hänsel H, Fischer F, Weiss T M, Abetz V, Zvelindovsky A V, Sevink G J A, Krausch G 2005 *Langmuir* **21** 11974
- [32] Hong Y R, Admson D H, Chainkin P M, Register R A 2009 *Soft Matter* **5** 1687
- [33] Chen K, Ma Y Q 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 7783
- [34] Morozov A N, Zvelindovsky A V, Fraaije J G E M 2001 *Phys. Rev. E* **64** 051803
- [35] Morozov A N, Fraaije J G E M 2002 *Phys. Rev. E* **65** 031803
- [36] You L Y, Chen L J, Qian H J, Lu Z Y 2007 *Macromolecules* **40** 5222
- [37] Pan Z Q, He L L, Zhang L X, Liang H J 2011 *Polymer* **52** 2711



- [38] Nikoubashman A, Davis R L, Michal B T, Chaikin P M, Register R A, Panagiotopoulos A Z 2014 *ACS Nano* **8** 8015
- [39] Nikoubashman A, Register R A, Panagiotopoulos A Z 2013 *Soft Matter* **9** 9960
- [40] Guo Y Q, Zhang J J, Wang B F, Wu H S, Sun M N, Pan J X 2015 *Condens. Matter Phys.* **18** 23801
- [41] Peng G W, Qiu F, Ginzburg V V, Jasnow D, Balazs A C 2000 *Science* **288** 1802
- [42] Deng Z Y, Zhang L X 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 0168201 (in Chinese) [邓真渝, 章林溪 2015 物理学报 **64** 0168201]
- [43] Chen K, Ma Y Q 2002 *Phys. Rev. E* **65** 041501
- [44] Zhu Y J, Ma Y Q 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 703
- [45] Zhang J J, Jin G J, Ma Y Q 2005 *Eur. Phys. J. E* **18** 359
- [46] Liu Y, Kuksenok O, Balazs A C 2013 *Langmuir* **29** 750
- [47] Dayal P, Kuksenok O, Balazs A C 2008 *Langmuir* **24** 1621
- [48] Pan J X, Zhang J J, Wang B F, Wu H S, Sun M N 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 076401
- [49] Grzybowski B A, Campbell C J 2007 *Mater. Today* **10** 38
- [50] Glotzer S C, Stauffer D, Jan N 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 4109
- [51] Qiu T C, Kawai J J, Endoh K 1999 *Chaos* **9** 298
- [52] Colvin V L, Larson R G, Harris A L, Schilling M L 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 5913
- [53] Kellogg G J, Walton D G, Mayes A M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 2503
- [54] Christensen J J, Elder K, Fogedby H C 1996 *Phys. Rev. E* **54** R2212
- [55] Glotzer S C, Marzio E A Di, Muthukumar M 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 2034
- [56] Puri S, Frisch H L 1994 *J. Phys. A: Math. Gen.* **27** 6027
- [57] Tran C Q, Kawai J J, Nishikawa Y, Jinnai H 1999 *Phys. Rev. E* **60** R1150
- [58] Nishioka H, Kida K, Yano O, Tran C Q 2000 *Macromolecules* **33** 4301
- [59] Liu B, Tong C H, Yang Y L 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 10091
- [60] Tong C H, Yang Y L 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 1519
- [61] Tong C H, Zhang H D, Yang Y L 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 7869
- [62] Zhu Y J, Ma Y Q 2003 *Phys. Rev. E* **67** 021804
- [63] Okuzono T, Ohta T 2003 *Phys. Rev. E* **67** 056211
- [64] Good K, Kuksenok O, Buxton G A, Ginzburg V V, Balazs A C 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 6052
- [65] Nakanishi H, Satoh M, Norisuye T, Tran C Q 2004 *Macromolecules* **37** 8495
- [66] Oono Y, Puri S 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 836
- [67] Puri S, Oono Y 1988 *Phys. Rev. A* **38** 1542
- [68] Oono Y, Puri S 1988 *Phys. Rev. A* **38** 434
- [69] Travasso R D M, Buxton G A, Kuksenok O, Good K, Balazs A C 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 194906

# Multi-scale ordered patterns in photosensitive ternary polymer mixtures\*

Guo Yu-Qi Pan Jun-Xing<sup>†</sup> Zhang Jin-Jun<sup>‡</sup> Sun Min-Na  
Wang Bao-Feng Wu Hai-Shun

(Macromolecular Science Research Center, School of Chemistry and Materials Science, Shanxi Normal University,  
Linfen 041004, China)

( Received 28 September 2015; revised manuscript received 21 December 2015 )

## Abstract

Multi-scale ordered patterns of multi-component polymer mixtures can reveal many peculiar chemical and physical properties, which makes these systems have very important potential applications in materials engineering. Via computer simulation, we create interesting ordered multi-scale structures in photosensitive and immiscible polymer mixtures. The system that we employed comprises a ternary, molten A/B/C polymer blends and the three components are mutually immiscible. Polymer C is non-optically active, while polymers A and B can exhibit reversible chemical reaction  $A \rightleftharpoons B$  induced by light. Firstly, we investigate the phase behavior of the ternary blend guided by cross-stripy mask and light, and find that a chessboard-like ordered pattern forms in the mixture before removing the mask. In the illuminated regions, the A and C components gather into ellipsoidal core-shell structures in the uncrossed illuminated area, while the A and B components gather into star structures in the crossed stripes regions. When we remove the mask, the entire system becomes illuminated, and the reaction  $A \rightleftharpoons B$  occurs throughout the film: the ellipsoidal core-shell structures of A and C components turn to spherical structures, and the star structures of A and B components turn into concentric square ring structures. Then we show the influences of the number of cross stripes and the initial composition on the formation of structure. The average spatial volume fraction of C component first increases and then decreases with the stripy number increasing and the C component net lattices play an important role in the stability of ordered structures. Secondly, when the blend is covered by the annular mask, the C component gathers to the illuminated regions and the A and B components are in radial arrangement. As a result, the mixture forms an interesting dartboard-like pattern. However, when the mask is removed, the photochemical reactions occur in the A and B components of the whole region, the increasing of free energy induces the dartboard-like pattern to be broken and to change into dots-ring structure and then it forms a perfect concentric ring pattern and the target-like pattern. And also, we show the effects of initial composition ratio of C component, the distance between two adjacent rings  $D$ , the ring width  $d$ , and the illumination intensity on the evolution of ordered structure. The larger the initial composition ratio of C component, the more easily the ordered target-like pattern forms; the larger the distance  $D$  and the smaller the width  $d$ , the better the pinning effect of C component is. The illumination intensity has little influence on the ordered morphology of the ternary system. We provide a simple approach to creating multi-scale patterned films with long-range order, which could guide us in fabricating nanoscale devices.

**Keywords:** multi-scale, ordered pattern, polymer mixture, photoreaction

**PACS:** 64.75.Va, 64.75.Yz, 83.10.Tv, 83.80.Tc

**DOI:** 10.7498/aps.65.056401

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21373131), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20121404110004), the Provincial Natural Science Foundation of Shanxi, China (Grant No. 2015011004), the Research Foundation for Excellent Talents of Shanxi Provincial Department of Human Resources and Social Security, China, and the Provincial Science and Technology Innovation Project Foundation of Shanxi, China.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [panjunxing2007@163.com](mailto:panjunxing2007@163.com)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [zhangjinjun@sxnu.edu.cn](mailto:zhangjinjun@sxnu.edu.cn)