

· 研究论文 ·

表面交替吸附的圆柱受限下两嵌段共聚物自组装的理论研究

解鹏杰 王倩佩 刘美娇*

(浙江省高分子材料表面与界面科学重点实验室 浙江理工大学化学与化工学院 杭州 310018)

摘要 利用自洽场理论(SCFT)计算研究了AB两嵌段共聚物在交替吸附的圆柱受限下的自组装行为,重点研究了碟状(disk, Dk)结构的稳定性和相区域,构建了关于交替吸附周期 w 、圆柱孔径 D 以及A嵌段体积分数 f 的一系列相图.结果表明,Dk结构的稳定性在表面场的诱导下得到很大的提高,特别是 $w \approx 5.0R_g$ 时Dk结构变得更稳定.固定 $w = 5.0R_g$ 的情况下,Dk结构的形貌随着圆柱孔径 D 和A嵌段体积分数 f 的变化而变化,在一定的 D - f 线性变化区间,Dk结构可以形成具有负曲率的双凹碟状形貌,否则形成椭球或圆环形貌.此外,在这样的特殊的表面场诱导下还出现了一些有趣的新型柱结构以及具有规则排列的球形结构.这些研究加深了对圆柱受限表面场诱导嵌段共聚物自组装相行为的理解,为实验上制备类似的复杂结构提供了理论指导.

关键词 嵌段共聚物, 自组装, 圆柱受限, 表面场诱导, 自洽场理论

引用: 解鹏杰, 王倩佩, 刘美娇. 表面交替吸附的圆柱受限下两嵌段共聚物自组装的理论研究. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24038

Citation: Xie, P. J.; Wang, Q. P.; Liu, M. J. Theoretical study on the self-assembly of diblock copolymers under cylindrical confinement with alternately adsorbed surfaces. *Acta Polymerica Sinica*, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24038

嵌段共聚物在熔融退火的状态下由于不同嵌段之间的不相容性发生微相分离,从而可以自组装形成特征尺寸为5~100 nm的周期性有序结构^[1].这些结构已经在光子晶体、太阳能电池、多孔材料、半导体材料等领域有着良好的应用^[2-5].对于简单的AB两嵌段共聚物体系,其自组装行为主要受不同嵌段之间的相互作用强度(χN)和A嵌段体积分数(f_A)两个因素的影响,其热力学稳定的结构有:层状(L)、双连续网络(Gyroid和Fddd)、柱状(C),以及体心立方(BCC)和六角密堆球状(HCP)结构^[6,7].随着对嵌段共聚物自组装的深入研究,通过设计不同的拓扑链结构以及增加嵌段的复杂性逐渐成为获得更多有序纳米结构的有效途径^[8,9].此外,引入几何受限也是获取新结构的常用方法之一,其中主要包括一

维的薄膜受限、二维圆柱受限以及三维球体受限^[10-14].通过引入几何受限,一方面可以打破原有结构的对称性来获得一些与本体不同的新纳米结构;另一方面可以通过对受限表面进行化学图案改性或者改变表面与嵌段之间不同的相互作用来实现对嵌段共聚物的定向自组装.例如:在薄膜受限下通过圆形表面图案衬底诱导形成了穿孔层结构^[15]和交替吸附诱导方法实现了波浪层结构^[16,17];以及在圆柱受限中对圆柱表面经过一定的图案修饰实现了手性可控的螺旋结构^[18,19].

在圆柱受限中有一种特殊的结构——双凹碟状结构(Dk),该结构在我们人体正常的红细胞中很常见^[20,21],在生物医药领域有着潜在的应用.因此,利用嵌段共聚物自组装的方法获得显著参数空间下稳定的双凹碟状结构是值得进一步深入

2024-01-30收稿, 2024-03-04录用,

网络出版; 国家自然科学基金(基金号 22373086)资助项目.

* 通信联系人, E-mail: mjliu@zstu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24038

研究的. 对于两嵌段共聚物在圆柱受限下的自组装相行为, 理论^[22-25]和实验^[26-28]上都有大量的研究. 体相中为柱状的两嵌段共聚物在圆柱受限下, 随着圆柱孔径的增加, 其相序列为: 单圆柱体结构(C_1) \rightarrow 双凹碟状结构(Dk) \rightarrow 单螺旋结构(H_1) \rightarrow 双螺旋结构(H_2) \rightarrow 圆环和球的复合结构(T_S) \rightarrow 单螺旋缠绕圆柱的复合结构(H_1C)^[29-31]. 特别是 Yang 等^[32,33]的工作, 研究了 $A(AB)_n$ 星型嵌段共聚物圆柱受限下在改变体积分数的相行为, 证明了以上相序列的普遍性. 此外, 还研究了 C_1 、Dk、 H_1 3 种有序结构之间的动力学演变过程, 并且为嵌段共聚物在圆柱受限下形成的 C_1 、Dk 和 H_1 之间的过渡机制提供了新的见解. 其次, Liu 等^[34]研究了两嵌段共聚物圆柱受限下相行为, 清晰构建了 $\chi N=20$ 时关于圆柱孔径(D)和嵌段体积分数的相图, 预测了在较小的 f 下 Dk 与 LS 结构之间的 C_1 结构消失的临界点.

虽然上述的研究内容已经证明圆柱受限下两嵌段共聚物能自组装形成 Dk 结构, 并探讨了 Dk 结构与其竞争相 C_1 和 H_1 结构的转变机制, 但是 Dk 结构的稳定相区间还是非常狭窄, 不利于在实验上制备该结构. 本研究通过设计表面具有交替吸附的圆柱受限体系, 研究限制在该体系下两嵌段共聚物自组装形成相行为, 主要的研究目的是进一步扩大 Dk 结构的稳定相区间, 总结有利于稳定 Dk 结构的参数.

1 模型与方法

我们考虑由 n 条 AB 两嵌段共聚物链组成体积为 V 的不可压缩熔体, 其受限在如图 1 所示的孔径为 D 的圆柱中. 圆柱表面经过图案修饰对嵌段的相互作用分成两个部分, 顶部和底部红色表面吸引 A 嵌段, 中间绿色表面吸引 B 嵌段, 同时设定两部分具有相同周期为 $w/2$, 则圆柱在 z 轴方向的固定周期为 w . 并引入了墙壁组分密度 $\phi_w(\mathbf{r})$ 来构建圆柱受限边界^[32,35,36], 满足不可压缩条件关系式:

$$\phi_w(\mathbf{r}) + \phi_A(\mathbf{r}) + \phi_B(\mathbf{r}) = 1 \quad (1)$$

不可穿透墙壁的组分密度分布的函数形式表达式为:

$$\phi_w(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & r \leq R_{in} \\ \frac{1}{2} - \frac{\tanh[R_{in} - r + \sigma]}{2\lambda} & R_{in} < r \leq R_{out} \\ 1 & r > R_{out} \end{cases} \quad (2)$$

其中, r 是圆柱中轴线的径向距离, σ 是墙壁组分与聚合物之间的界面宽度, λ 则代表墙壁组分密度从墙壁处(R_{in})向圆柱中轴线方向(R_{out})的连续减少的速率. 在本文中, σ 和 λ 分别设置为 $0.25R_g$ 和 $0.3R_g$.

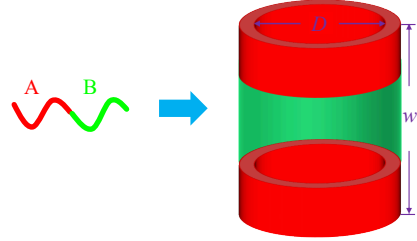


Fig. 1 Schematic of AB diblock copolymer confined in alternating adsorbed nanopores, where the red patterns indicate the surfaces attracting the A blocks, and the green patterns attracting the B blocks. The period of alternating adsorbed pattern is denoted as w , and the diameter of the nanopore is D .

每条聚合物链由 N 个统计单元组成, 具有相等长度 b 和体积密度 ρ_0 . A 和 B 嵌段的链长分别用 fN 和 $(1-f)N$ 表示, 嵌段之间的相互作用参数为 χN . 在基于高斯链模型下^[37], 给定温度 T 的单链自由能 F 表达式如下:

$$\frac{F}{nk_B T} = -\ln Q + \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \left\{ \chi N \phi_A(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r}) + \chi_{AW} N \phi_w(\mathbf{r}) \phi_A(\mathbf{r}) + \chi_{BW} N \phi_w(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r}) - w_A(\mathbf{r}) \phi_A(\mathbf{r}) - w_B(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r}) - \eta(\mathbf{r}) [1 - \phi_A(\mathbf{r}) - \phi_B(\mathbf{r}) - \phi_w(\mathbf{r})] \right\} \quad (3)$$

式中 $\chi_{AW} N$ 和 $\chi_{BW} N$ 分别表示墙壁与 A 嵌段和与 B 嵌段之间的相互作用, 分别设置 $\chi_{AW} N=20$ 和 $\chi_{BW} N=0$ 表示受限表面对 B 嵌段有吸附作用; 以及 $\chi_{AW} N=0$ 和 $\chi_{BW} N=20$ 表示受限表面对 A 嵌段有吸附作用. k_B 是玻耳兹曼常数, $\eta(\mathbf{r})$ 是用于实现公式(1)的不可压缩性条件. $\phi_A(\mathbf{r})$ 和 $\phi_B(\mathbf{r})$ 分别是 A 和 B 嵌段的密度分布, $w_A(\mathbf{r})$ 和 $w_B(\mathbf{r})$ 分别是它们的共轭场. Q 是与 $w_A(\mathbf{r})$ 和 $w_B(\mathbf{r})$ 相互作用的单链配分函数. 基于鞍点近似, 公式(3)分别对 $\phi(\mathbf{r})$ 和 $w(\mathbf{r})$ 求极小值可以获得如下自洽场方程组^[37]:

$$w_A(\mathbf{r}) = \chi N \phi_A(\mathbf{r}) + \chi_{AW} N \phi_w(\mathbf{r}) + \eta(\mathbf{r}) \quad (4)$$

$$w_B(\mathbf{r}) = \chi N \phi_B(\mathbf{r}) + \chi_{BW} N \phi_w(\mathbf{r}) + \eta(\mathbf{r}) \quad (5)$$

$$\phi_A(\mathbf{r}) = \frac{1}{Q} \int_0^f ds q(\mathbf{r}, s) q^\dagger(\mathbf{r}, s) \quad (6)$$

$$\phi_B(\mathbf{r}) = \frac{1}{Q} \int_f^1 ds q(\mathbf{r}, s) q^\dagger(\mathbf{r}, s) \quad (7)$$

$$Q = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} q(\mathbf{r}, s) q^\dagger(\mathbf{r}, s) \quad (8)$$

在上述方程中, $q(\mathbf{r}, s)$ 和 $q^\dagger(\mathbf{r}, s)$ 是 2 个共轭传播函数, 表示分别从高分子链的 2 个自由端出发在空间位置 \mathbf{r} 找到第 s 个链段的概率, 满足以下修正的扩散方程:

$$\frac{\partial q(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = \nabla^2 q(\mathbf{r}, s) - w(\mathbf{r}, s) q(\mathbf{r}, s) \quad (9)$$

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

其中, 当 s 属于 A 嵌段时 $w(\mathbf{r}, s) = w_A(\mathbf{r})$, 否则 $w(\mathbf{r}, s) = w_B(\mathbf{r})$, 初始条件为 $q(\mathbf{r}, 0) = q^\dagger(\mathbf{r}, 1) = 1$.

在计算中, 将圆柱置于 $L_x \times L_y \times L_z$ 的长方体盒子之中, 并且在 z 轴方向上采用周期边界条件处理. 其中圆柱的轴方向平行于 z 轴放置, x - y 方向设置的比 D 稍微大一点. 在较小的 D 和 w 情况下空间离散成 $N_x \times N_y \times N_z = 64^3$, 而较大的情况下, 离散成 $N_x \times N_y \times N_z = 96^3$, 总之确保空间离散度小于 $0.15R_g$. 其中, R_g 是高分子链的无扰均方回转半径, 为 $R_g = N^{1/2}b/\sqrt{6}$, 是计算中的长度单位. 此外, 为了保证计算的准确性, 链段离散度设置成 $\Delta s = 0.01$. 以上 SCFT 方程, 采用伪普法求解^[38-40], 并采用简单迭代和 Anderson 共混迭代

的方法来加速 SCFT 方程的求解过程^[41].

2 结果与讨论

Liu 等^[34]的研究已经表明圆柱表面在吸附小组分 A 嵌段的情况下, AB 两嵌段共聚物自组装形成的 Dk 结构相区间主要还是集中在本体为柱状相的组分比的情况, 受到竞争相 C_1 和 H_1 结构的严重挤压导致其稳定区间非常狭窄. 本工作设计了表面具有交替吸附的圆柱受限体系, 来抑制 C_1 和 H_1 结构的形成, 从而有望获得稳定相区间更显著的 Dk 结构. 首先, 考虑到该体系下调控参数较多, 且 Dk 结构主要出现在本体中为柱状相区间. 因此, 选择固定参数 $f=0.25$ 和 $\chi N=30$, 来探讨圆柱孔径 (D) 和表面周期 (w) 对 Dk 结构相区间以及形貌的影响, 以及获得有利于 Dk 稳定存在的参数. 如图 2(a) 所示, 通过 SCFT 计算和比较各种候选结构的自由能来确定相序列, 从而构建了关于 w - D 的相图. 相图主要由单个圆柱体 (C_1)、单个圆环 (T_1)、双凹碟状结构 (Dk)、单个圆环加两个半球的复合结构 (T_1S^{2h})、单个圆盘加两个半球的复合结构 (DkS^{2h}) 以及只在吸附表面形成浸润层的无序结构 (Dis_1) 组成, 各结构的密度图如图 2(b) 所示.

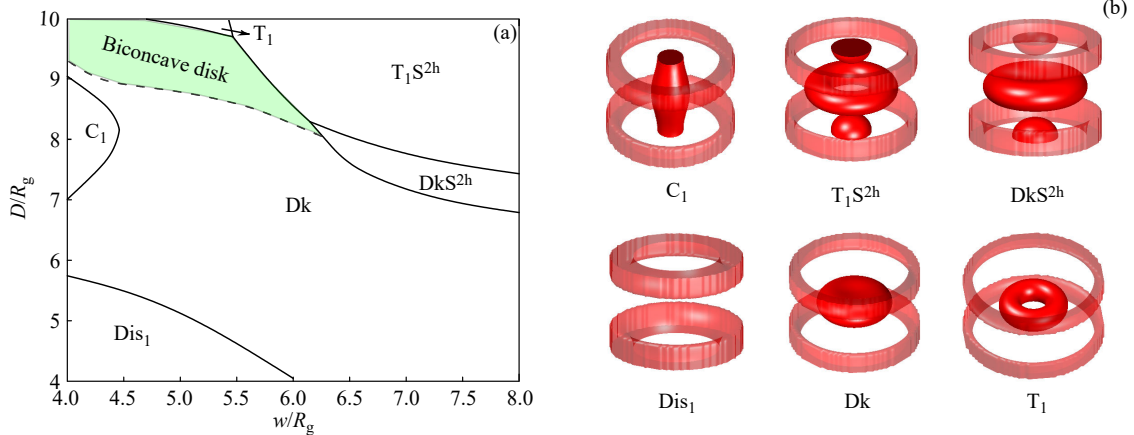


Fig. 2 (a) Phase diagram with respect to w/R_g and D/R_g for AB diblock copolymer melts with $f=0.25$ and $\chi N=30$ under the confinement of the nanopore with the alternately adsorbed surfaces. The green filled area represents Dk structure with biconcave feature; (b) Density plots of the non-spherical equilibrium structures shown in the phase diagram.

从相图中可以看出, 在组分数 $f=0.25$ 的情况下, Dk 结构占据了很大的相区域, 这表明了 Dk 结构在本体为柱状相的组分数下是容易形成的, 与之前表面均匀吸附的圆柱受限体系的结论是一致的. 与之前研究不同的是, 由于特殊的表面吸附诱导作用, 随着周期增大圆柱表面中间部分也

越来越大, 若孔径较大, 则为了缓解链段的过度拉伸会在孔内顶部和底部形成 A-畴, 会形成 DkS^{2h} 或者 T_1S^{2h} 相. 所以, Dk 结构更容易在较小的 w 下稳定形成. 但是, Dk 结构并不能一直保持着双凹碟状形貌, 随着 D 和 w 的改变而有所变化.

为了进一步探究Dk结构的形貌变化,选择Dk相区域较大的 $w=5.0R_g$,探究Dk结构不同孔径 D 下形貌的变化.如图3所示,仍然采用Liu等^[34]的方法引入参数 d/h 进行表征结构变化,其中 d 为畴区的径向直径, h 为畴区中心的厚度,统计结果如图3所示.结果表明随着孔径 D 的增大 d/h 的值基本保持单调递增趋势,说明Dk结构在轴向被逐渐压缩,从而形貌会发生变化.当 $d/h<1$ 时,Dk结构的形貌处于一个拉伸球形状;当 $d/h=1$ 时,结构开始逐渐变形为球形;继续增大孔径,当 $d/h>1$,此时就会出现椭球形,直到 $d/h\geq 2$ 时结构变成双凹碟状形貌,Dk结构形貌的变化取决于畴区中心的厚度 h 与畴区的径向直径 d 的比值.随着受限孔径 D 的增大,同样伴随着相序列:Dis₁→Dk→T₁的转变,相交点如图3中2条垂直黑色虚线所示.其原因是,受限圆柱中段表面对A嵌段具有排斥作用,所以A-畴一直倾向于待在曲率里面,随着 D 的增大,A-畴在径向会受到强烈的拉伸,组分体积不变的情况下,相当于轴向被压缩,逐渐会形成具有负曲率的双凹碟状形貌.当增大到 $D=9.90R_g$ 时,这种拉伸会导致A-畴为了削弱这种作用和满足自身链曲率的要求,逐渐形成环状结构T₁.而当 D 减小到 $5.15R_g$ 时,表面场对嵌段的作用会显得非常大,此时结构已经无法继续保持,A嵌段会在受限圆柱上下表面形成一层浸润层变成Dis₁结构.所以,Dk结构形貌的变化是一种连续二级相变,没有非常准确的相转变点,根据 $d/h\geq 2$ 的比值在图中用虚线划分双凹碟状结构的相区间范围(图2(a)绿色区域的部分).因此,我们推断出在 $w\approx 5.0R_g$ 和 $9.0R_g\leq D\leq 9.9R_g$ 参数下是有利于双凹碟状结构的稳定形成,以及采用 d/h 比值标准相对于之前的研究更为细致地区分了Dk结构的形貌变化.其实Dk结构在圆柱受限下的ABC星型嵌段共聚物体系中也观察到,但是由于星型聚合物中连接点的限制,Dk结构的 d/h 变化受到限制,不利于形成具有负曲率的双凹叠状结构^[42-44].

为了验证以上推断,并使自组装结构在不同组分数下尽可能保持为双凹碟状形貌,将圆柱孔径固定为 $D=9.0R_g$.此时Dk结构的稳定区域与形貌跟周期 w 和组分数 f 相关.接着构建了如图4(a)所示的关于 w - f 的相图来探究形成Dk结构周期的合适参数.由于关注的目标结构是Dk,在

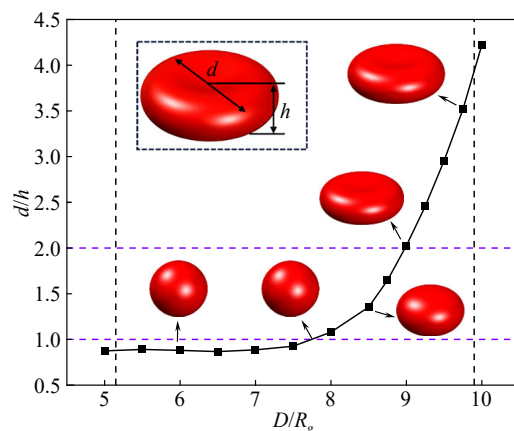


Fig. 3 The appearance (d/h) of the Dk structure varying with D/R_g for fixed $w = 5.0R_g$. The vertical dashed lines are the phase transition points of Dis₁→Dk→T₁. The inset shows the typical appearance (the diameter d and thickness h) of the Dk structure.

图4(b)中仅展示了 $f>0.192$ 时的非球体稳定结构:包括单个圆环和两个球的复合结构(ST₁S)、单个圆环和两个半球的复合结构(T₁S^{2h})、单个圆柱体(C₁)、车轮柱(C_w)、中间包含B球的单个圆柱(C_s^b)、单个圆盘和2个半球的复合结构(DkS^{2h})、上下部分形成层的无序结构(Dis₂)以及Dk结构.从相图中可以看出,Dk结构的稳定相区间基本维持在 $w\approx 5.0R_g$ 附近,随着组分数的变化,Dk结构在 w 方向的稳定区间基本不变.为了验证Dk结构的最佳周期,将设置Dk结构在 z 轴方向的周期 w 改为自动搜索形式计算,即根据Dk结构的自由能随 w 变化关系,搜索最低自由能对应的 w ,该 w 为本征周期.结果如图4(a)中蓝色虚线所示,本征周期 w 的值基本上也是维持在 $5.0R_g$ 附近.

随着体积分数的增大,非稳态Dk'结构成为Dk结构的竞争相.为了验证Dk与Dk'结构的稳定性,当固定组分数为 $f=0.45$ 时,各结构的自由能差随 w 的变化如图5所示.随着 w 的增大,其相转变的序列为Dis₂→Dk→C_w→DkS^{2h}→C_s^b,其中Dk'结构的自由能始终偏高,并且Dk结构在 $f=0.45>0.349$ (本体中Gyroid→L结构的相转变点)下是能够稳定存在的,说明Dk稳定性得到了提高.除此之外,还产生了一些有趣的新结构如包含的B球的纺锤形状C_s^b结构、车轮形状C_w结构等.

前面已经验证了 $w\approx 5.0R_g$ 是有利于Dk结构稳定形成的良好参数,由于实验上对于精准调控

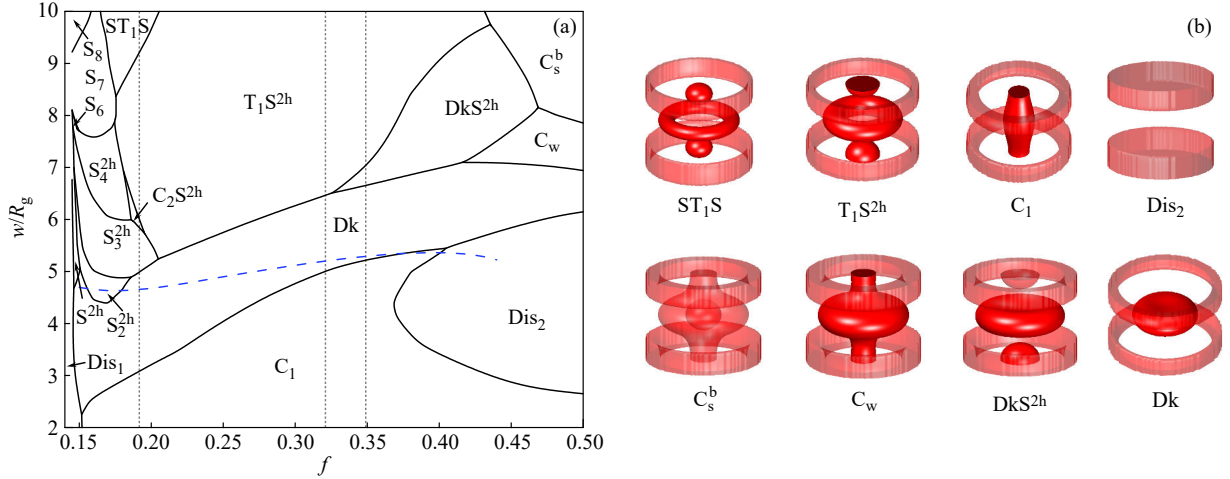


Fig. 4 (a) Phase diagram with respect to w/R_g and D/R_g for an AB copolymer melt with $D=9.0$ and $\chi N=30$ under the confinement of the nanopore with the alternately adsorbed surfaces, the vertical dashed lines indicate the phase transition points of sphere \rightarrow cylinder \rightarrow gyroid \rightarrow lamella in the bulk. (b) Density plots of the non-spherical equilibrium structures shown in the phase diagram.

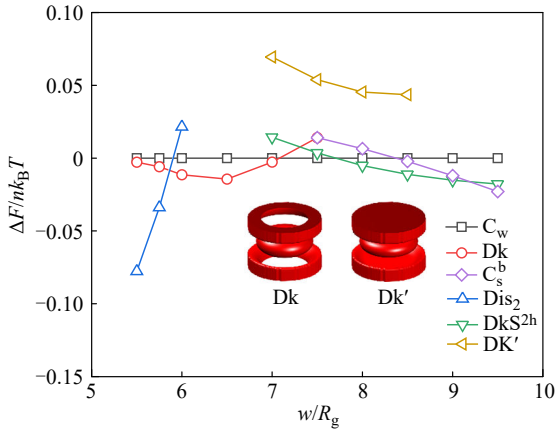


Fig. 5 Free energies of different phases relative to that of C_w along the phase sequence in Fig. 4(a) with $f=0.45$. The density plots of the target Dk structure and the metastable Dk' structures are also presented.

该体系的周期是很难的，而对于圆柱孔径的调控相对较简单。因此，可以通过改变 D 来调控 Dk 结构的形貌。如图 6 所示，固定 $w = 5.0R_g$ 来构建关于 D - f 的相图，并展示了部分非球形结构的密度图，包含了 Dk、 C_1 、 T_1 和 3 种不同的无序结构 Dis_1 、 Dis_2 、 Dis_3 。从相图中很明显可以看出，Dk 结构的相区间占据了非常大的区域，覆盖了体相中柱和 Gyroid 的区域以及部分球和层的区域。与 Liu 等^[34]研究构建的相图相比，Dk 结构的相区间进一步扩大，而 C_1 结构相区间被挤压得很小，这符合我们最初设计的模型所预期的结果。在相图 6(a) 中，同样预测了一个 C_1 相消失的临界点为 $(f, D) = (0.32, 8.6R_g)$ ，其中 $f=0.32$ 远远大于之前

报道的 0.14，证明了 C_1 结构相区间的缩小。但其实在该体系中， C_1 结构与之前研究报道的单圆柱结构是有所不同的，在 Yang^[32] 和 Liu^[34] 等的研究中 C_1 结构的形成是由多个周期的球结构或者 Dk 结构随着组分数增大连接成柱，而我们的 C_1 结构完全是由单个周期的 Dk 结构演变而成一种纺锤形柱。为了分析 Dk 和 C_1 结构的相对稳定性，通常采用对总自由能的不同贡献来理解嵌段共聚物的自组装机理，当前体系的自由能分为表面能 (F_{surf})、界面能 (U) 和熵贡献 ($-TS$)，它们的表达式分别为：

$$\frac{F_{surf}}{nk_B T} = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \left[\chi_{AW} N \phi_{BW}(\mathbf{r}) \phi_A(\mathbf{r}) + \chi_{BW} N \phi_{BW}(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r}) \right] \quad (11)$$

$$\frac{U}{nk_B T} = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \chi N \phi_A(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r}) \quad (12)$$

$$-\frac{TS}{nk_B T} = -\ln Q - \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} [w_A(\mathbf{r}) \phi_A(\mathbf{r}) + w_B(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r})] \quad (13)$$

固定 $D = 8.6R_g$ ， C_1 和 Dk 相沿 f 变化的自由能和各部分贡献比较如图 7(a)~7(d) 所示。结果表明，Dk 相的表面能和熵贡献占优，而界面能是不利的。如图 7(e) 中 Dk 和 C_1 结构的链构型示意图，由于体系设计的上下段表面优先偏好于 A 嵌段和中间段表面偏向于 B 嵌段，体系更容易在上下孔轴形成拉伸的 B 嵌段和中间孔轴形成拉伸的 A 嵌段，而 C_1 相的 A/B 分子链始终会被压缩导致熵损失。但随着 f 的增大，Dk 结构的体积相应增

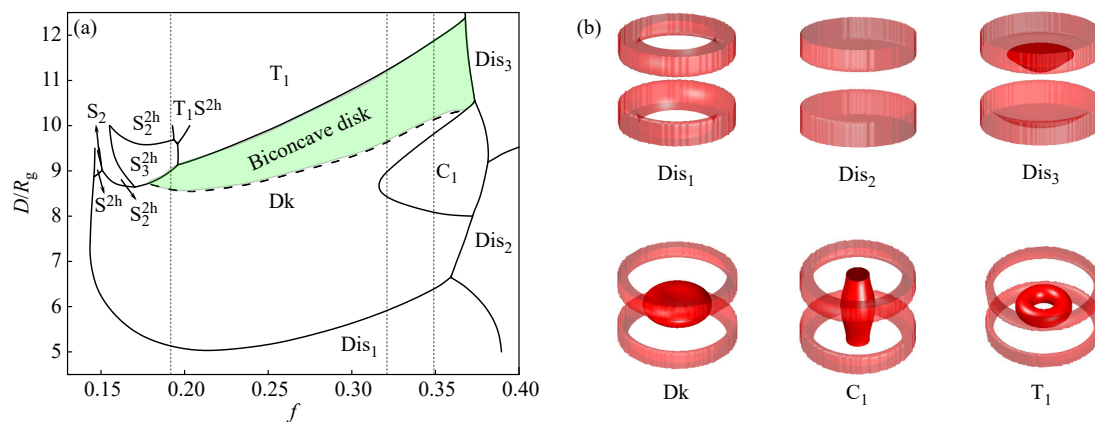


Fig. 6 Phase diagram with respect to w/R_g and D/R_g for AB diblock copolymer melts with fixed $w=5.0$ and $\chi N=30$ under the confinement of the nanopore with the alternately adsorbed surfaces, the vertical dashed lines indicate the phase transition points of sphere \rightarrow cylinder \rightarrow gyroid \rightarrow lamella in the bulk. The green filled area represents Dk structure with biconcave feature. (b) Density plots of the non-spherical stable structures shown in the phase diagram.

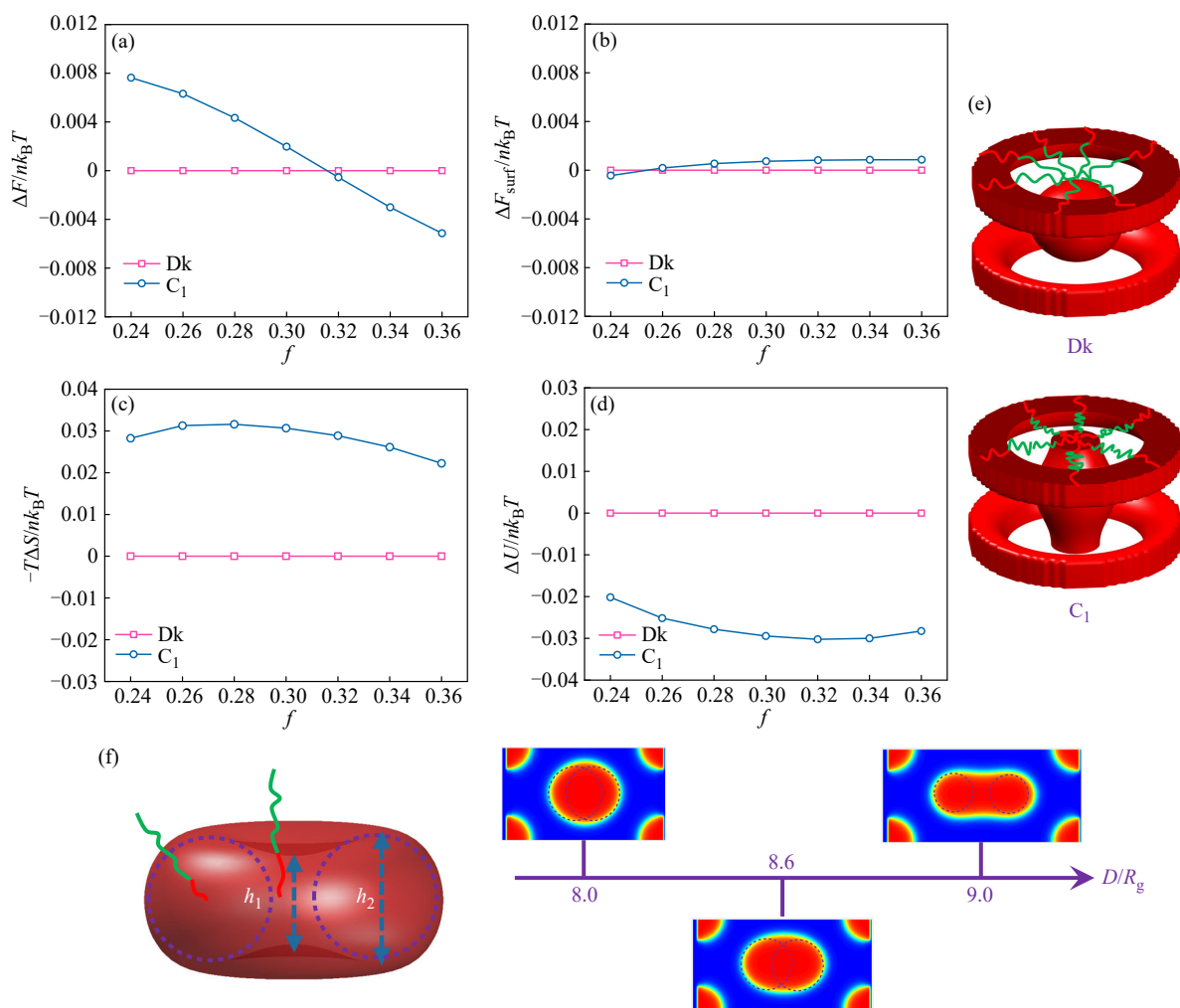


Fig. 7 (a) Free energy (F), (b) surface energy (F_{surf}), (c) interfacial energy (U), (d) entropic energy ($-TS$) of the Dk phase relative to the C_1 phase as a function of f along the phase path of $D = 8.6R_g$ in Fig. 6 (a). (e) Schematic illustration of the chain configurations of the copolymer in the Dk and C_1 morphologies. (f) The specific distribution diagram of diblock copolymer inside the Dk structure, and the shape variation of the disk as D plotted by the cross section in the x - z plane at $f=0.33$. The purple dotted circles represent the cross section of the imaginary toroid.

大, 导致A/B界面的增大, 当熵贡献没有办法弥补界面能的损失时, Dk相会转变成 C_1 相. 当固定 $f=0.33$ 时, 双凹碟状结构的形成机理如图7(f)所示, 同样Dk结构随着 D 的增大界面能也是不利的, 而熵能和表面能是占优势的. 当达到合适的孔径时, 熵的损失不足以弥补界面能, 所以发生如下相变转变: $Dk \rightarrow C_1 \rightarrow Dk$, 这其实也是界面能和熵能折中的结果.

按照前面所描述的 $d/h=2$ 的标准对双凹碟状结构进行区时, 沿着 f 的变化就没那么准确了. 我们采用另一个通用的办法就是测量Dk结构

的中心点厚度 h_1 和其附近点厚度 h_2 值(图7(f)), 当 $h_1 < h_2$ 时可认为是双凹碟状结构. 用该方法我们在相图6中大致区分了双凹碟状结构的区域, 如图中绿色部分显示. 从图中明显看出, 双凹碟状结构的稳定范围随着 f 的增加而增加, 基本上呈现线性函数关系. 然后, 对上述虚线的相转变点以及对 $Dk-T_1$ 的相转变点进行线性拟合, 对于误差较大的 $f < 0.2$ 和 $f > 0.35$ 的点不作考虑, 可得到Dk稳定区域的上下边界与 f 和 D 的关系基本满足: $D/R_g = 11.33f + 6.05$ 和 $D/R_g = 18.99f + 5.26$, 即可得到Dk结构的圆柱孔径 D 在不同的 f ($0.20 \leq$

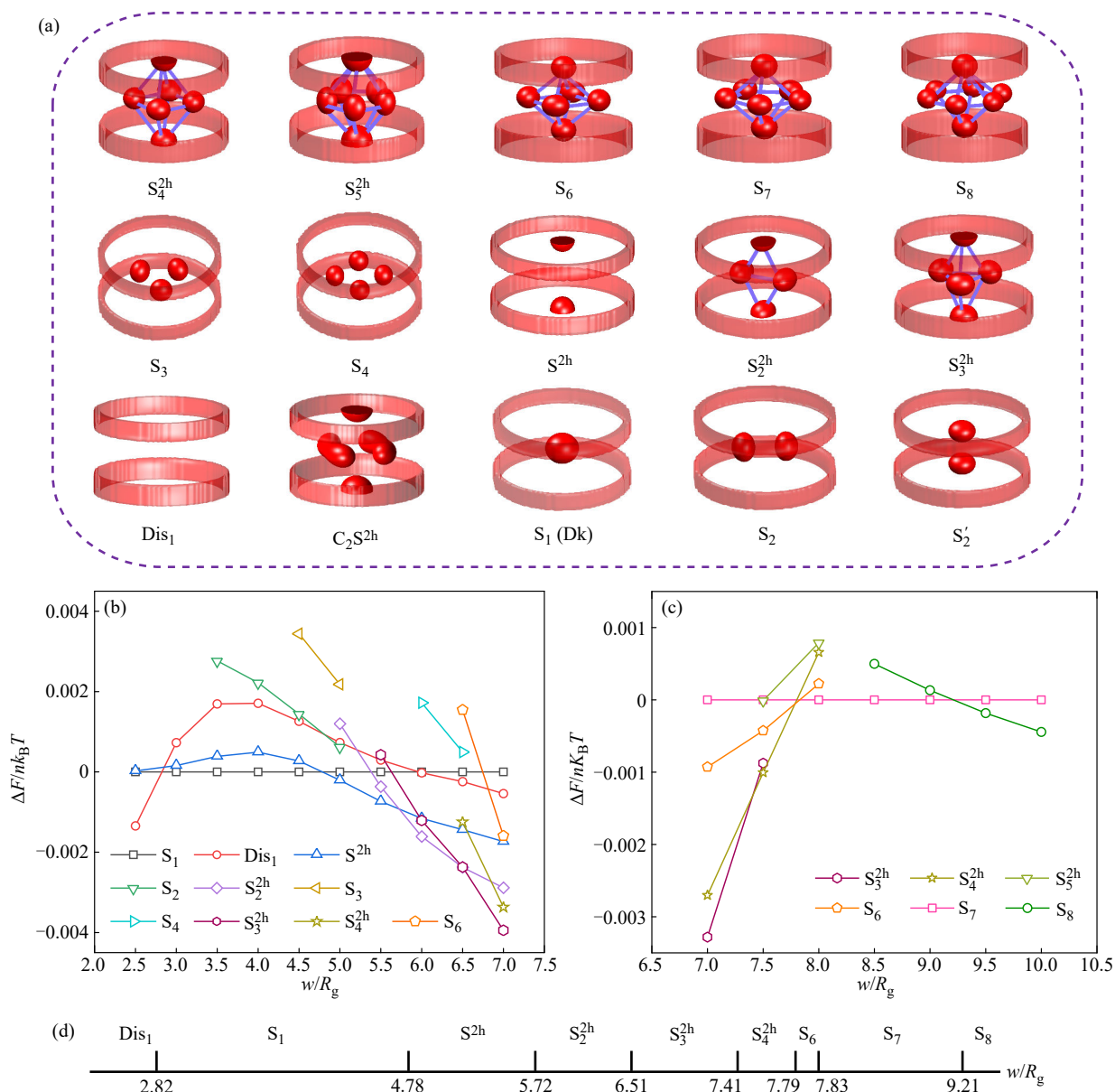


Fig. 8 (a) Density plots of different spherical candidate structures; Free energies of different spherical structures relative to that of the S_1 structure (b) and S_7 structure (c) along increasing w for $f=0.148$ and $D = 9.0R_g$. (d) The phase sequence of different spherical structures determined by the compared free energies shown in (b) and (c).

$f \leq 0.38$)下的取值范围为 $11.33f + 6.05 \leq D/R_g \leq 18.99f + 5.26$. 所以, 当固定周期 $w \approx 5.0R_g$ 时, D 在这样的参数范围下取值, 更能让稳定的 Dk 结构呈现完美的双凹碟状形貌.

最后, 对前面图 4(a) 和 6(a) 中的相图出现的球形结构进行简单的总结. 球形结构很容易通过球的数量来区分, 所以使用 S_m^{mh} 来对这些球形结构进行命名, 其中 m 表示球体的数量, mh 表示半球体的数量. 组分数基本处于本体球状相区域 ($f < 0.192$), Dk 结构也无法保持原本形貌, 而是体积缩小成如图 8(a) 所示的单球体结构 (S_1), 此时体积分数太小不再考虑结构形貌的变化, 用 S_1 来命名. 从图 4(a) 中可以看出, 随着 w 的增大, 球形结构的数量逐渐增加, 呈现一种连续性的变化, 在图 8(b) 和 8(c) 中的自由能差图和图 8(d) 相序列可以证明这一点. 随着孔径的变化, 球体数量其实也会随之改变, 在图 6(a) 中可以发现图 4(a) 中非稳态的 S_2 结构在较大的孔径下也可以

稳定形成, 对此我们不再进行深入探讨.

3 结论

综上所述, 通过设计 AB 两嵌段共聚物在表面交替吸附的圆柱受限的体系, 成功获得了参数空间显著的目标 Dk 结构. 发现在交替吸附周期为 $w = 5.0R_g$ 时, Dk 结构更容易稳定存在. 在该交替吸附周期下, Dk 结构的形貌随着孔径 D 和 A 嵌段体积分数 f 的改变而发生变化, 在一定的 D 和 f 变化范围内 ($11.33f + 6.05 \leq D/R_g \leq 18.99f + 5.26$) 呈现双凹碟状结构, 否则形成椭球或圆环状结构.

此外, 还形成许多新颖结构如纺锤形柱 C_1 、车轮形柱 C_w 、包含 B 球的车轮形柱 C_s^b 等结构. 在较小的体积分数下, 还会形成许多新颖的球体结构, 这些球状的数量会随着吸附周期和孔径的增加而呈现很有规律的增加. 值得注意的是, 该受限体系下的相行为非常复杂, 更多的备选结构还需进一步挖掘.

REFERENCES

- Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. Block copolymers: designer soft materials. *Phys. Today*, **1999**, 52(2), 32–38.
- Maldovan, M.; Thomas, E. L. Diamond-structured photonic crystals. *Nat. Mater.*, **2004**, 3, 593–600.
- Crossland, E. J. W.; Kamperman, M.; Nedelcu, M.; Ducati, C.; Wiesner, U.; Smilgies, D. M.; Toombes, G. E. S.; Hillmyer, M. A.; Ludwigs, S.; Steiner, U.; Snaith, H. J. A bicontinuous double gyroid hybrid solar cell. *Nano Lett.*, **2009**, 9(8), 2807–2812.
- Xiang, L. X.; Li, Q.; Li, C.; Yang, Q. Q.; Xu, F. G.; Mai, Y. Y. Block copolymer self-assembly directed synthesis of porous materials with ordered bicontinuous structures and their potential applications. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(5), 2207684.
- Wan, L.; Ruiz, R.; Gao, H.; Albrecht, T. R. Self-registered self-assembly of block copolymers. *ACS Nano*, **2017**, 11(8), 7666–7673.
- Khandpur, A. K.; Foerster, S.; Bates, F. S.; Hamley, I. W.; Ryan, A. J.; Bras, W.; Almdal, K.; Mortensen, K. Polyisoprene-polystyrene diblock copolymer phase diagram near the order-disorder transition. *Macromolecules*, **1995**, 28(26), 8796–8806.
- Matsen, M. W. Effect of architecture on the phase behavior of AB-type block copolymer melts. *Macromolecules*, **2012**, 45(4), 2161–2165.
- Xie, N.; Li, W. H.; Qiu, F.; Shi, A. C. σ Phase formed in conformationally asymmetric AB-type block copolymers. *ACS Macro Lett.*, **2014**, 3(9), 906–910.
- Xie, N.; Liu, M. J.; Deng, H. L.; Li, W. H.; Qiu, F.; Shi, A. C. Macromolecular metallurgy of binary mesocrystals via designed multiblock terpolymers. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136(8), 2974–2977.
- Shi, A. C.; Li, B. H. Self-assembly of diblock copolymers under confinement. *Soft Matter*, **2013**, 9(5), 1398–1413.
- Li, W. H.; Liu, M. J.; Qiu, F.; Shi, A. C. Phase diagram of diblock copolymers confined in thin films. *J. Phys. Chem. B*, **2013**, 117(17), 5280–5288.
- Chen, P.; Liang, H. J.; Shi, A. C. Microstructures of a cylinder-forming diblock copolymer under spherical confinement. *Macromolecules*, **2008**, 41(22), 8938–8943.
- Xiang, H. Q.; Shin, K.; Kim, T.; Moon, S.; McCarthy, T. J.; Russell, T. P. The influence of confinement and curvature on the morphology of block copolymers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **2005**, 43(23), 3377–3383.

- 14 Juan, Y. T.; Lai, Y. F.; Li, X. Y.; Tai, T. C.; Lin, C. H.; Huang, C. F.; Li, B. H.; Shi, A. C.; Hsueh, H. Y. Self-assembly of gyroid-forming diblock copolymers under spherical confinement. *Macromolecules*, **2023**, 56(2), 457–469.
- 15 容婧婧, 马兰, 朱有亮, 黄以能, 孙昭艳. 表面图案诱导两嵌段共聚物形成穿孔层状结构的模拟. 高等学校化学学报, **2018**, 39(12), 2805–2810.
- 16 Petrus, P.; Lisal, M.; Brennan, J. K. Self-assembly of symmetric diblock copolymers in planar slits with and without nanopatterns: insight from dissipative particle dynamics simulations. *Langmuir*, **2010**, 26(5), 3695–3709.
- 17 Xie, P. J.; Xu, M. H.; Dong, Q. S.; Song, Q. L.; Liu, M. J. Stabilizing undulated lamellae by diblock copolymers confined in alternately adsorbed thin films. *Giant*, **2024**, 17, 100219.
- 18 Deng, H. L.; Qiang, Y. C.; Zhang, T. T.; Li, W. H.; Yang, T. Chiral selection of single helix formed by diblock copolymers confined in nanopores. *Nanoscale*, **2016**, 8(35), 15961–15969.
- 19 Hu, X. J.; Wang, Z.; Yin, Y. H.; Jiang, R.; Li, B. H. Controlling the chirality and number of strands of helices self-assembled from achiral block copolymers confined inside a nanopore: a simulation study. *Soft Matter*, **2021**, 17(16), 4434–4444.
- 20 Ou-Yang, Z. C.; Helfrich, W. Bending energy of vesicle membranes: general expressions for the first, second, and third variation of the shape energy and applications to spheres and cylinders. *Phys. Rev. A*, **1989**, 39(10), 5280–5288.
- 21 Ou-Yang, Z. C.; Liu, J. X.; Xie, Y. Z. *Geometric Methods in the Elastic Theory of Membranes in Liquid Crystal Phases*. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., **1999**.
- 22 Li, W. H.; Wickham, R. A.; Garbary, R. A. Phase diagram for a diblock copolymer melt under cylindrical confinement. *Macromolecules*, **2006**, 39(2), 806–811.
- 23 Li, W. H.; Wickham, R. A. Influence of the surface field on the self-assembly of a diblock copolymer melt confined in a cylindrical nanopore. *Macromolecules*, **2009**, 42(19), 7530–7536.
- 24 Yu, B.; Sun, P. C.; Chen, T. H.; Jin, Q. H.; Ding, D. T.; Li, B. H.; Shi, A. C. Self-assembly of diblock copolymers confined in cylindrical nanopores. *J. Chem. Phys.*, **2007**, 127(11), 114906.
- 25 Singh, J.; Gupta, S.; Chokshi, P. Confinement-induced self-assembly of a diblock copolymer within a non-uniform cylindrical nanopore. *Soft Matter*, **2024**, 20(7), 1543–1553.
- 26 Xiang, H. Q.; Shin, K.; Kim, T.; Moon, S. I.; McCarthy, T. J.; Russell, T. P. Block copolymers under cylindrical confinement. *Macromolecules*, **2004**, 37(15), 5660–5664.
- 27 Xiang, H. Q.; Shin, K.; Kim, T.; Moon, S. I.; McCarthy, T. J.; Russell, T. P. From cylinders to helices upon confinement. *Macromolecules*, **2005**, 38(4), 1055–1056.
- 28 Shin, K.; Xiang, H. Q.; Moon, S. I.; Kim, T.; McCarthy, T. J.; Russell, T. P. Curving and frustrating flatland. *Science*, **2004**, 306(5693), 76.
- 29 Li, W. H.; Wickham, R. A. Self-assembled morphologies of a diblock copolymer melt confined in a cylindrical nanopore. *Macromolecules*, **2006**, 39(24), 8492–8498.
- 30 Yu, B.; Sun, P. C.; Chen, T. H.; Jin, Q. H.; Ding, D. T.; Li, B. H.; Shi, A. C. Confinement-induced novel morphologies of block copolymers. *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, 96(13), 138306.
- 31 Dobriyal, P.; Xiang, H. Q.; Kazuyuki, M.; Chen, J. T.; Jinnai, H.; Russell, T. P. Cylindrically confined diblock copolymers. *Macromolecules*, **2009**, 42(22), 9082–9088.
- 32 Yang, J. Y.; Dong, Q. S.; Liu, M. J.; Li, W. H. Universality and specificity in the self-assembly of cylinder-forming block copolymers under cylindrical confinement. *Macromolecules*, **2022**, 55(6), 2171–2181.
- 33 Yang, J. Y.; Dong, Q. S.; Peng, L.; Huang, X. B.; Li, W. H. Transition paths of ordered phases in a diblock copolymer under cylindrical confinement. *Macromolecules*, **2023**, 56(24), 10132–10142.
- 34 Liu, M. J.; Li, W. H.; Wang, X. P. Order-order transitions of diblock copolymer melts under cylindrical confinement. *J. Chem. Phys.*, **2017**, 147(11), 114903.
- 35 Matsen, M. W. Thin films of block copolymer. *J. Chem. Phys.*, **1997**, 106(18), 7781–7791.
- 36 Khanna, V.; Cochran, E. W.; Hexemer, A.; Stein, G. E.; Fredrickson, G. H.; Kramer, E. J.; Li, X.; Wang, J.; Hahn, S. F. Effect of chain architecture and surface energies on the ordering behavior of lamellar and cylinder forming block copolymers. *Macromolecules*, **2006**, 39(26), 9346–9356.
- 37 Fredrickson, G. H. *The Equilibrium Theory of Inhomogeneous Polymers*. Oxford: Clarendon Press, **2006**.
- 38 Tzeremes, G.; Rasmussen, K. Ø.; Lookman, T.; Saxena, A. Efficient computation of the structural phase behavior of block copolymers. *Phys. Rev. E*, **2002**, 65(4 Pt 1), 041806.

- 39 Rasmussen, K. Ø.; Kalosakas, G. Improved numerical algorithm for exploring block copolymer mesophases. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **2002**, 40(16), 1777–1783.
- 40 Stasiak, P.; Matsen, M. W. Efficiency of pseudo-spectral algorithms with Anderson mixing for the SCFT of periodic block-copolymer phases. *Eur. Phys. J. E*, **2011**, 34(10), 110.
- 41 Matsen, M. W. Fast and accurate SCFT calculations for periodic block-copolymer morphologies using the spectral method with Anderson mixing. *Eur. Phys. J. E*, **2009**, 30(4), 361–369.
- 42 Xu, Y. C.; Li, W. H.; Qiu, F.; Yang, Y. L.; Shi, A. C. Self-assembly of ABC star triblock copolymers under a cylindrical confinement. *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 113(32), 11153–11159.
- 43 Liu, M. J.; Li, W. H.; Qiu, F. Segmented helical structures formed by ABC star copolymers in nanopores. *J. Chem. Phys.*, **2013**, 138(10), 104904.
- 44 Lv, Z. Y.; Wu, J.; Lang, W. C.; Wang, X. H.; Li, S. B. Self-assembly of tiling-forming ABC star triblock copolymers in cylindrical nanotubes: a study of self-consistent field theory. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2016**, 65, 565–573.

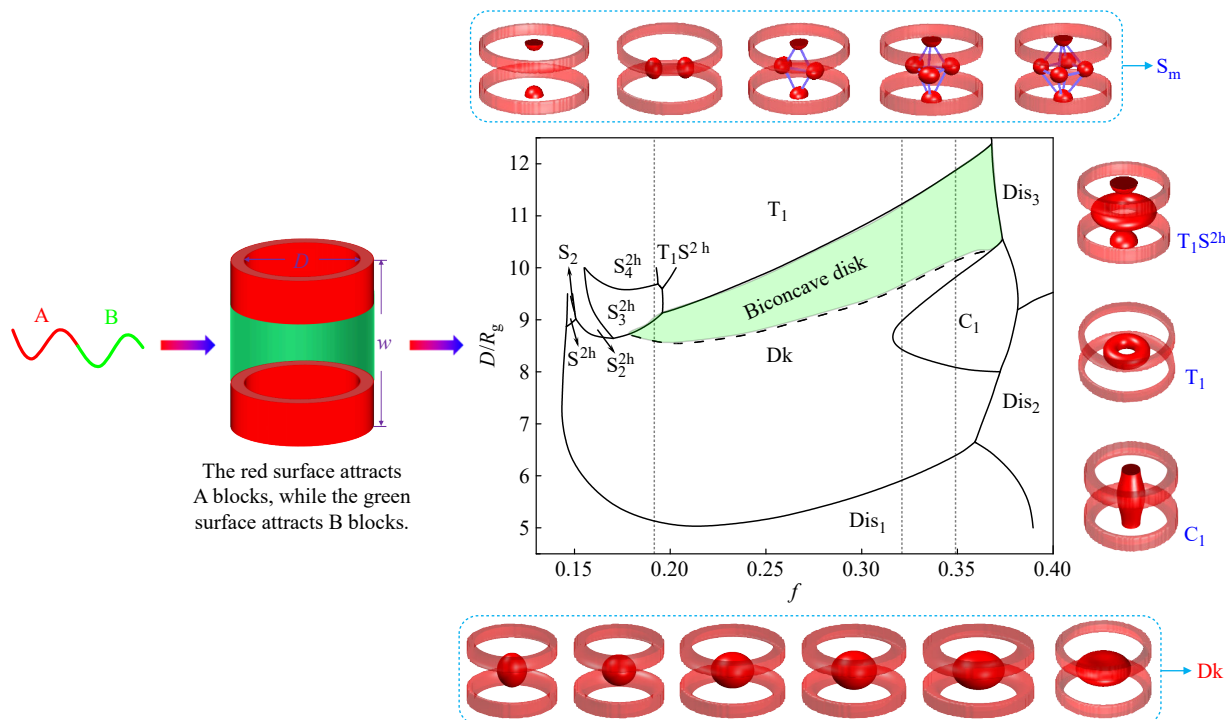
Research Article

Theoretical Study on the Self-assembly of Diblock Copolymers under Cylindrical Confinement with Alternately Adsorbed Surfaces

Peng-jie Xie, Qian-pei Wang, Mei-jiao Liu*

(Key Laboratory of Surface & Interface Science of Polymer Materials of Zhejiang Province,
School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018)

Abstract The self-consistent field theory (SCFT) is employed to study the self-assembly behavior of AB diblock copolymers confined in alternately adsorbed nanopores. Focusing on the emergence and stability of the disk (Dk) phases, a series of phase diagrams are constructed with respect to the alternating adsorption period (w), size of the cylindrical pore (D), and the volume fraction of the A block (f). The results indicate a significant enhanced stability of Dk structure by the alternately adsorbing surface fields. The Dk structure is especially favored, when



* Corresponding author: Mei-jiao Liu, E-mail: mjliu@zstu.edu.cn

the alternating adsorption period is around $5.0R_g$. With fixed $w = 5.0R_g$, the appearance of the Dk structure is tuned by D and f , it forms biconcave shape with negative curvatures within a certain varying ranges of D and f , otherwise it transforms into ellipsoidal or toroid shapes. Additionally, a number of novel cylinders and regularly arranged spheres emerged in the nanopores with specific surface fields. The results deepen the understanding of self-assembly behavior of block copolymers under cylindrical confinements, and provide theoretical guidance for the experimental preparation of such complex structures.

Keywords Block copolymers, Self-assembly, Cylindrical confinement, Surface field induction, Self-consistent field theory (SCFT)