

对称长链和近对称短链两嵌段聚合物混合体系相行为研究^{*}

吴志强¹ 李宝会¹ 金庆华^{1**} 丁大同¹ 史安昌²

(¹南开大学物理系 天津 300071) (²加拿大 McMaster 大学 物理和天文系 Hamilton L8S 4L8)

摘 要 利用自洽平均场理论(SCMFT)系统地研究了对称长链和近对称短链两嵌段聚合物混合体系在纳米尺度下的自组装行为. 体系中具有较高聚合度的对称长链熔体处于层状相, 聚合度较低的近对称短链熔体处于无序相, 而其混合体系却随着两种成分的不同比例呈现出有序-无序相转变、有序-有序相转变及有序-无序两相共存等复杂的相行为, 计算结果与近期类似体系的实验有着较好的吻合. 同时与两种对称的两嵌段聚合物混合体系的计算结果进行了比较, 得出这两种体系的异同之处.

关键词 两嵌段聚合物, 混合体系, 自组装, 微观相分离, 相行为

嵌段聚合物因其自组装成各种纳米尺度有序结构的能力而在纳米材料技术上有着广阔的应用前景^[1~6], 从而受到科学界的关注. 最简单、研究也较深入的嵌段聚合物是由 A 类单体构成的均聚物嵌段与由 B 类单体构成的均聚物嵌段通过化学键相连而构成的 AB 两嵌段聚合物. 在 AB 两嵌段聚合物熔体中, 发现了多种平衡态有序相, 包括层状相、六角堆积柱状相、体心立方球状相等. 这些有序结构由 A 嵌段在 AB 两嵌段聚合物中的体积分数 f_A 决定, 而相分离强度则由聚合物链的聚合度, 即链上单体单元数 N 及 Flory-Huggins 参数 χ ^[7] 乘积所决定.

聚合物的混合给研究具有新性质的材料提供一个可行的途径. 混合体系的相行为要比单纯的嵌段聚合物熔体复杂的多, 这是由于随着其它聚合物链的加入, 体系所依赖的参数会急剧增加. 这些混合体系中, 最简单的是由一种两嵌段聚合物和一种均聚物的 AB-A 型混合体系. 均聚物的加入赋予了体系一些新的相行为^[8], 如呈现出一些新的微观有序结构^[9,10], 也出现了宏观相分离和微观相分离两种不同的分离方式^[11], 而在这其中两种链的链长比(即聚合度比)是影响相图拓扑结构的一个重要参数^[11]; 另外, 两种对称两嵌段聚合物的 AB-AB 型混合体系的可溶性研究表明^[12], 在强分离的条件下(长链 χN 较大时), 当两种聚合物链的聚合度比大于 1:5 时, 长、短对称链将不再相溶, 出现周期不同的两种层状相共存的现象; 除此之外, 对于少量短链 AB 对长链 AB 形成的有

序结构的影响, 理论研究表明^[13], 短链的一个重要作用是改变界面性质, 即对称的短链减小界面曲率, 而不对称的短链增加界面曲率.

在上述理论研究中, 两种对称的两嵌段聚合物组成的 AB-AB 混合体系相行为中没有出现有序-有序相变; 而非对称链的 AB-AB 混合体系的研究仅局限于少量短链的加入, 一般只引起有序-有序相变, 不会出现宏观相分离现象. 与二者不同, 本文利用自洽平均场理论研究对称长链和近对称短链所组成的 AB-AB 型两嵌段聚合物混合体系的相行为, 计算中考察了不同的短链成分比例对体系相行为的影响, 同时对不同链长比的体系也分别进行了研究, 考察其随链长比的不同, 体系的相变趋势.

1 理论与模型

本文采用标准的 Gauss 链模型, 讨论由两种两嵌段聚合物所组成的 AB-AB 混合体系. 混合体系中包括 n_1 条聚合度为 N , A 嵌段体积分数为 f_1 的长链 diblock1 和 n_2 条聚合度为 κN (其中 κ 表征两种链的链长比), A 嵌段体积分数为 f_2 的短链 diblock2, 因此虽然两种两嵌段聚合物均由 A、B 单体构成, 但其聚合度以及 A 嵌段体积分数可以是不同的. 设两种单体具有相同的数密度 ρ_0 . 每条链均由沿其长度连续变化的约化变量 s 表示, 则 s 相同的增量代表链的相同的体积, 长链上 A 嵌段对应的 s 变化范围为 $0 < s < f_1$, B 嵌段对应

^{*} 2007-01-04 收稿; 2007-02-08 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20474034, 20274020, 20374031, 20373029), 高等学校骨干教师资助计划(项目编号 CG-703-10055-1008)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: jinhq@nankai.edu.cn

的 s 值变化范围为 $f_1 < s < 1$. 短链上 A 嵌段的 s 值的范围为 $0 < s < f_2$, B 嵌段对应的 s 的范围为 $f_2 < s < \kappa$.

为了便于考察体系中的两相共存现象,我们用巨正则系综的平均场理论进行计算、分析和讨论.根据多链 Edwards 理论^[14,15],混合体系的巨配分函数可以写成对所有链构象的泛函积分形式^[10]

$$\Xi = \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} \sum_{n_2=-\infty}^{\infty} \frac{z_0^{n_1} (zz_0)^{n_2}}{n_1! n_2!} \int \prod_{l=1}^{n_1} \tilde{D}\{R_{1,l}\} \prod_{l=1}^{n_2} \tilde{D}\{R_{2,l}\} \delta(1 - \Phi_A - \Phi_B) e^{-z_0 \int dr \Phi_A \Phi_B} \quad (1)$$

其中 $R_{i,l}$ ($i=1,2$) 表示第 l 条 i 种链的构象函数. $z_0 = \rho_0/N$, $z = \exp(\mu/k_B T)$, 式中 μ 是混合体系中短链的化学势,长链的化学势由于式(1)中的 δ 函数所引入的不可压缩条件,可令其为 0. $n_1!$, $n_2!$ 则来源于两种链的不可分辨性.认为 A、B 嵌段具有相同的 Kuhn 长度 b ,则式中的 $\tilde{D}\{R_1\}$ 和 $\tilde{D}\{R_2\}$ 分别满足

$$\tilde{D}\{R_{1,l}\} = D\{R_{1,l}\} e^{-\frac{3}{2Nb^2} \int_0^{f_1} ds \left| \frac{dR_{1,l}(s)}{ds} \right|^2} \quad (2)$$

$$\tilde{D}\{R_{2,l}\} = D\{R_{2,l}\} e^{-\frac{3}{2Nb^2} \int_0^{\kappa} ds \left| \frac{dR_{2,l}(s)}{ds} \right|^2} \quad (3)$$

式中的 Φ_A , Φ_B 为 A 和 B 单体的无量纲密度算符,用下式表示:

$$\Phi_A = \frac{N}{\rho_0} \sum_{l=1}^{n_1} \int_0^{f_1} ds \delta(r - R_{1,l}(s)) + \frac{N}{\rho_0} \sum_{l=1}^{n_2} \int_0^{f_2} ds \delta(r - R_{2,l}(s)) \quad (4)$$

$$\Phi_B = \frac{N}{\rho_0} \sum_{l=1}^{n_1} \int_{f_1}^1 ds \delta(r - R_{1,l}(s)) + \frac{N}{\rho_0} \sum_{l=1}^{n_2} \int_{f_2}^{\kappa} ds \delta(r - R_{2,l}(s)) \quad (5)$$

(4)、(5)式中的右方第一项分别计算长链的 A、B 单体的密度算符,第二项分别计算短链的 A、B 单体的密度算符.

经过推演^[10],我们可以将配分函数写成平均单体密度和平均场的泛函数积分的形式:

$$\Xi = N^* \int D\{\Phi_A\} D\{W_A\} D\{\Phi_B\} D\{W_B\} D\{\eta\} \exp\{-F/k_B T\} \quad (6)$$

其中 N^* 为归一化常数, W_A , W_B 分别为对 A、B 单体作用的平均场的场函数, Φ_A , Φ_B 为平均单体密度, η 为不可压缩势场.其中体系自由能泛函 F 满足

$$NF/k_B T \rho_0 = \int dr [\chi N \Phi_A \Phi_B - W_A \Phi_A - W_B \Phi_B - \eta(1 - \Phi_A - \Phi_B)] - Q_{1C} - \frac{1}{\kappa} e^{\kappa \mu} Q_{2C} \quad (7)$$

这其中, Q_{1C} , Q_{2C} 分别为平均场 W_A , W_B 作用下的单链配分函数,满足

$$Q_{1C} = \int \tilde{D} R_{1,l} e^{-\int_0^{f_1} ds W_A(R_{1,l}) - \int_{f_1}^1 ds W_B(R_{1,l})} \quad (8)$$

$$Q_{2C} = \int \tilde{D} R_{2,l} e^{-\int_0^{f_2} ds W_A(R_{2,l}) - \int_{f_2}^{\kappa} ds W_B(R_{2,l})} \quad (9)$$

使用平均场近似,分别令 F 对 W_A , W_B , Φ_A , Φ_B , η 的变分等于 0,可以得到一组自洽场方程:

$$\Phi_A = -\frac{\delta Q_{1C}}{\delta W_A} - \frac{1}{\kappa} e^{\kappa \mu} \frac{\delta Q_{2C}}{\delta W_A} \quad (10)$$

$$\Phi_B = -\frac{\delta Q_{1C}}{\delta W_B} - \frac{1}{\kappa} e^{\kappa \mu} \frac{\delta Q_{2C}}{\delta W_B} \quad (11)$$

$$W_A(\vec{r}) = \chi N \Phi_B(\vec{r}) + \eta(\vec{r}) \quad (12)$$

$$W_B(\vec{r}) = \chi N \Phi_A(\vec{r}) + \eta(\vec{r}) \quad (13)$$

$$\Phi_A + \Phi_B = 1 \quad (14)$$

定义自由能密度 $g = NF/k_B T \rho_0 V$, 并利用 (14) 式,得自由能密度的表达式

$$g = \frac{1}{V} \int dr \{ \chi N \Phi_A \Phi_B - [W_A \Phi_A + W_B \Phi_B] - Q_{1C} - \frac{1}{\kappa} e^{\kappa \mu} Q_{2C} \} \quad (15)$$

本文采用的是倒空间方法,即给定参数 χN , f_1, f_2, κ , 根据要讨论的有序相的空间群选取一组正交归一的基函数,把自洽场方程中出现的所有空间依赖的物理量在这组基函数上展开,从而把实空间表示的自洽场方程转化为展开系数所满足的方程^[10,16],把问题转化到倒空间中来处理.通过改变结构周期尺度的值自洽计算可得到最低自由能密度.在自由能密度和化学势所构成的 $g-\mu$ 参数空间中,不同结构的自由能曲线的交点处将发生两相共存.然后,可通过化学势 μ 与短链体积分数 ϕ_s 的关系 ($\phi_s = -\partial g / \partial \mu$),及长链和短链的体积分数所满足的不可压缩关系 ($\phi_l + \phi_s = 1$),将参数 μ 转化为 ϕ_l 进行讨论^[17].通过逐一对比不同参数集的不同有序结构的自由能密度,构造出系统的相图,从而预言混合体系的相行为.

我们在计算中只考虑以下几种情况,即令 $f_1 = 0.5, f_2 = 0.4$, 而长、短链的链长比取 $\kappa = 0.1, 0.2, 0.4, 0.6$, χN 的范围为 $10 \sim 40$.

2 计算结果与讨论

我们在计算过程中,只考虑两种经典有序相,即层状相,六角排布的柱状相,由于在近期类似体系的实验^[18,19]中没有发现球状相,因此不考虑这种有序结构.我们的相图在长链的体积分数 ϕ_L 与 χN 所构成的参数空间中进行讨论.

图 1 是链长比为 $\kappa=0.1\sim 0.8$ 近对称短链和对称长链的混合体系的相图.我们可以看到这 4 个链长比不同的相图中有着某些相同的变化趋势.首先当 χN 的值较低的时候,短链的加入均存

在着一种使有序相转变成无序相的乱序作用,而且短链加入的越多,要使体系由无序相发生有序相变的所需 χN 值就越大.这是由于短链的加入使得体系的混合熵增加,因此,必须增加体系的分离强度才能使体系发生无序到有序的相变,这就要求控制分离强度的参数 χN 的值增加.同时当 χN 较小,这两种两嵌段聚合物是相容的,混合后只产生微观相分离的层状相或无序相.然而随着 χN 值的增加,体系将出现复杂的相行为,对于 χN 不同的体系,其相行为也有着很大的不同.

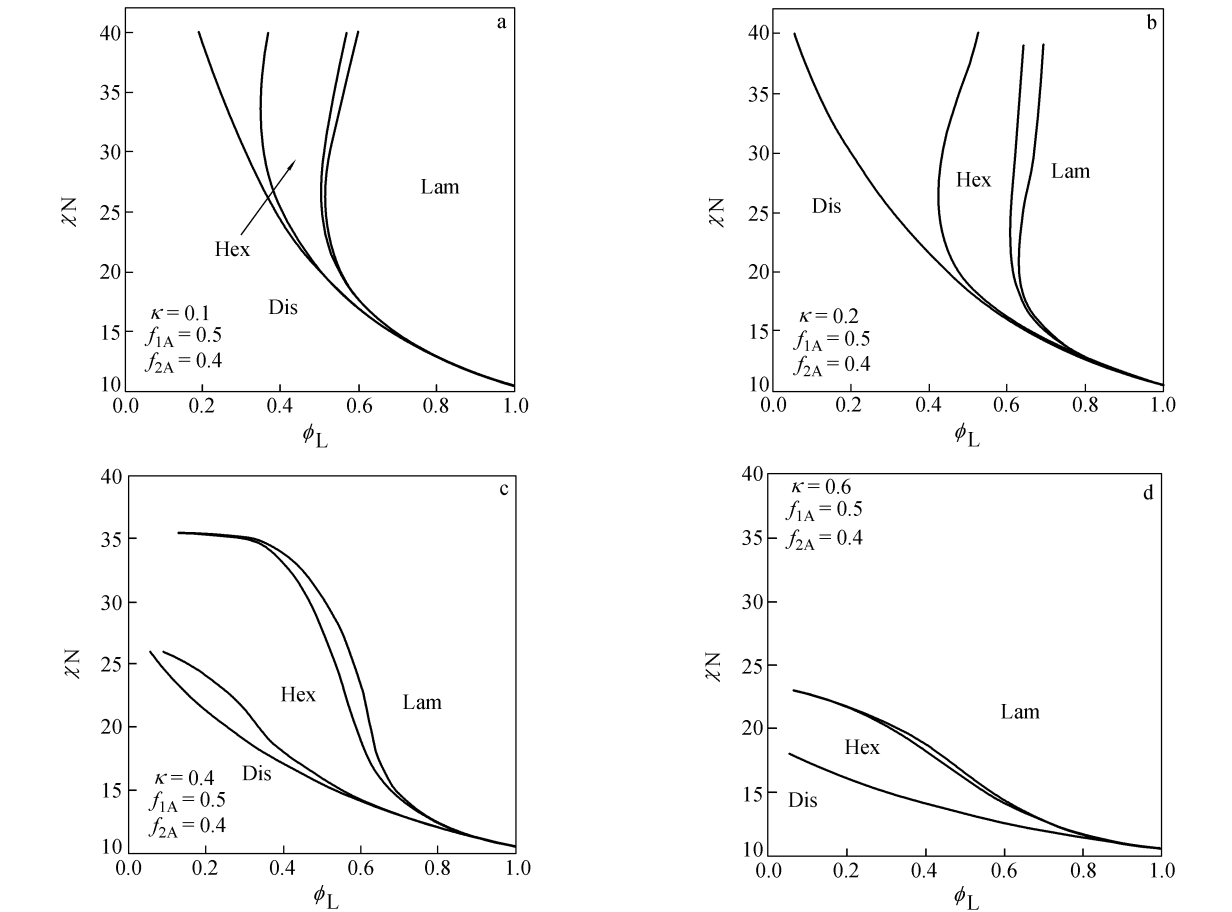


Fig. 1 Phase diagrams for the blends of long symmetric diblock copolymers and short nearly symmetric diblock copolymers, with κ varies from 0.1 to 0.6. For all the diagrams, the lamellar phase is denoted by Lam, the cylindrical phase is denoted by Hex and the disordered phase is denoted by Dis; The regions of the two phase coexistence are unlabeled; Notice the regions of order-disorder coexistence and the transitions of order-order and order-disorder.

图 1(a) 是 $\kappa=0.1$ 时的相图. 可以看到, 在 χN 较小的区域 ($\chi N=10\sim 25$) 体系中存在无序-有序相变但无明显的两相共存. 从 $\chi N\approx 25$ 开始, 体系中出现大范围的有序-无序两相共存区, 这一区域随着 χN 值的增加而逐渐扩大, 到 $\chi N=40$ 已经扩大到 $0.2<\phi_L<0.4$. 作为对比, 对照文献^[12]

中对应于相同链长比 $\kappa=0.1$ 的两种对称两嵌段聚合物的混合体系的相图 2, 当 χN 较小时, 体系中的有序-无序相变有着和图 1(a) 相同的趋势, 而在 $\chi N=30\sim 40$ 时, 体系中同样在 $\phi_L=0.2\sim 0.4$ 的范围内出现了两相共存区. 随着 χN 值的增大有着扩大的趋势; 类似体系的实验表明^[14], 在链

长比 $0.1 < \kappa < 0.2$ 时, 在强分离区域, 混合体系产生大范围的两相共存区 $0 \approx \phi_L < 0.7$. 也就是说, 两种体系在 χN 较大的时候, 成分配比的一个很大的范围内, 两种成分变得不可容, 将出现宏观相分离现象. 同时, 与文献[12]中相图的最明显的不同就是本文图 1(a) 中, 体系随着短链的加入将出现层状相到柱状相的有序相变, 相变的范围为 $0.5 < \phi_L < 0.6$, 这与相似体系的实验结果有着很好的吻合^[18, 19]. 此类有序相变可以用 Hashimoto 等提出的共界面效应来解释^[20]. 共界面效应使得少量的不对称短链, 即使是近对称短链的加入也可以有效地改变长链所形成的有序结构界面的曲率, 界面自由能和伸展能的竞争决定了界面曲率, 促使了从层状相到柱状相的相变. 这一现象也可利用两种两嵌段聚合物的连接点分布进行分析^[21].

图 1(b) 是 $\kappa = 0.2$ 时混合体系的相图. 与图 1(a) 相比, 有序-无序的两相共存区的范围更大, 当 $\chi N \approx 40$ 时, 发生两相共存的范围在 $\phi_L = 0.1 \sim 0.5$ 之间. 在类似体系的实验^[20]中, 并没有发现有序、无序两相共存, 只发现了在强分离区存在层状相和柱状相的共存, 因此这一体系的有序、无序两相共存需要进一步的实验验证. 其次, 与 $\kappa = 0.1$ 的相图类似, 此体系中也出现了层状相到柱状相的有序相变, 发生在 $\phi_L = 0.6 \sim 0.7$ 范围内, 这与实验结果很好的符合^[19, 20].

图 1(c) 和图 1(d) 是 $\kappa = 0.4, 0.6$ 的相图. 首先, 有序和无序两相共存区变得很窄, 并且随着

χN 值的增加逐渐消失, 这与对称长、短链混合体系理论研究^[12]的结论相同; 其次, 随着 χN 值的增加, 短链的乱序作用逐渐减弱, 这也是因为短链对应的纯熔体开始从无序向有序转变, 体系应只出现有序相; 另外, 有序-有序相变也与前面的相图有些不同, 例如, 图 1(c) 当 χN 值介于 15 与 35 之间时, 共界面效应随着 χN 的增加而变得越来越弱, 体系将需要更多的短链才能发生有序-有序相变. 随着 χN 值的继续增加, 体系将会只出现单一层状相. 图 1(d) 中也有相似的趋势.

从上面讨论的所有相图可以得出, 随着短链聚合度的增加, 其乱序作用逐渐变弱. 同时, 在 $\chi N = 20 \sim 40$ 的范围内, 对于 $\kappa = 0.1, 0.2$, 随着 χN 的增加, 体系发生层-柱有序相变所需要的短链浓度逐渐减小, 而对于 $\kappa = 0.4, 0.6$, 则有着相反的趋势, 并且在更大的 χN 值的情况下, 体系中将只出现单一的有序相——层状相.

通过平均场理论计算, 我们构造了不同链长比的对称长链和近对称短链组成的混合体系的相图. 这些相图呈现出这一体系的特点, 有序-无序相变和有序、无序两相共存的相行为与具有相同链长比的两种对称链所组成的混合体系^[12]有着相似的特征; 而不同于后者的是本文计算的体系中出现了有序-有序相变, 这一现象与近期的一些实验有着很好的符合, 可以用共界面效应来解释. 同时, 考察了这一效应随着 χN 和 κ 变化的关系, 这些系统的计算可供实验参考.

REFERENCES

- 1 Bates F S, Fredrickson G H. *Phys Today*, 1999, 52: 32~38
- 2 Hamley I W. *The Physics of Block Copolymers*. Oxford: Oxford University press, 1998
- 3 Park C, Yoon J, Thomas E L. *Polymer*, 2003, 44: 6725~6760
- 4 Yang Zigang(杨子刚), Yuan Jianjun(袁建军), Cheng Shiyuan(程时远). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (6): 903~907
- 5 Han Zhengwei(韩政伟), Sun Pingchuan(孙平川), Li Baohui(李宝会), Jin Qinghua(金庆华), Ding Datong(丁大同). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2006, (4): 593~596
- 6 Li Liying(李丽颖), Sun Pingchuan(孙平川), Yao Yang(姚佶), Zhou Huijing(周慧静), Chen Tiehong(陈铁红), Li Baohui(李宝会), Jin Qinghua(金庆华), Ding Datong(丁大同). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2006, (1): 124~128
- 7 Matsen M W. *J Phys: Condens Matter*, 2002, 14: R21~R47
- 8 Xu J T, Liang G D. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2004, 22(5): 477~483
- 9 Matsen M W. *Macromolecules*, 1995, 28: 5765~5773
- 10 Matsen M W. *Phys Rev Lett*, 1995, 74: 4225~4228
- 11 Janert P K, Schick M. *Macromolecules*, 1998, 31: 1109~1113
- 12 Matsen M W. *J Chem Phys*, 1995, 103: 3268
- 13 Shi A C, Noolandi J. *Macromolecules*, 1995, 28: 3103~3109

14 Shi A C, Noolandi J. *Macromolecules*, 1996, 29, 6487~6504
15 Laradji M, Shi A C, Noolandi J. *Macromolecules*, 1997, 30, 3242~3255
16 Shi A C. *J Phys: Condens Matter*, 1999, 11, 10183~10197
17 Wickham R A, Shi A C. *Macromolecules*, 2001, 34, 6487~6494
18 Yamaguchi D, Hasegawa, H, Hashimoto T. *Macromolecules*, 2001, 34, 6506~6518
19 Yamaguchi D, Hashimoto T. *Macromolecules*, 2001, 34, 6495~6505
20 Hashimoto T, Yamaguchi D, Court F. *Macromo Symp*, 2003, 195, 191~200
21 Ge Hong(葛洪), Wang Zheng(王铮), Li Baohui(李宝会), Ding Datong(丁大同), Shi Anchang(史安昌). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, (2), 119~123

STUDY OF THE PHASE BEHAVIOR OF BINARY BLENDS OF SYMMETRIC LONG AND NEARLY SYMMETRIC SHORT DIBLOCK COPOLYMERS

WU Zhiqiang¹, LI Baohui¹, JIN Qinghua¹, DING Datong¹, SHI Anchang²

(¹ Department of Physics, Nankai University, Tianjin 300071)

(² Department of Physics and Astronomy, McMaster University, Hamilton, Ontario L8S 4M1, Canada)

Abstract The phase behavior of binary blends of symmetric long diblock copolymers and nearly short symmetric diblock copolymers with different ratio of chain lengths is studied using the self-consistent field theory. The occurrence of order-order transition, disorder-order transition and regions of order-disorder coexistence has been examined. Comparisons are also made with the theoretical study of the binary blend of symmetric long and short diblock copolymers and experiments on the similar systems. The effects of the short nearly symmetric diblock copolymer on the symmetric long diblock copolymer in their blends were analyzed.

Key words Diblock copolymer, Blend, Self-assemble, Micro-separation, Phase behavior