

对称两嵌段共聚物/均聚物共混体系受限在球形纳米孔内的自组装行为^{*}

杨荣巧 丁大同 李宝会^{**}

(南开大学物理科学学院 天津 300071)

摘 要 采用模拟退火方法系统研究了对称两嵌段共聚物 AB/均聚物 A 或 C 混合体系受限在球形纳米孔内的自组装行为. 结果表明, 体系的自组装结构受均聚物含量、均聚物链长、受限尺度以及 A-C 间相互作用强度的影响. 随着均聚物含量的变化, 体系可形成多种自组装结构, 包括类洋葱层、笼状、类拱顶状、螺旋状、堆叠圆盘和圆环、平层、及球状结构. 当 A-C 单体间相互作用强度较弱时, 均聚物链长越短, 混合体系的相容性就越好; 且随着均聚物链长的增加, 相应的结构出现在较高均聚物含量值. 当 A-C 单体间相互作用强度较强时, 均聚物链长对相容性的影响消失. 模拟结果与近期类似体系的实验结果有着较好的吻合.

关键词 受限, 模拟退火, 两嵌段共聚物, 混合体系, 自组装

嵌段聚合物因其可自组装形成丰富的纳米尺度的有序结构以及这些结构潜在的应用价值, 多年来受到科学界的广泛关注^[1-6]. 对于最简单的嵌段聚合物体系——两嵌段共聚物熔体, 实验和理论已经证实, 随着其体积分数的变化, 该体系可以自组装形成一系列的平衡有序结构, 包括层状相、六角堆积柱状相、体心立方球状相和双连通 Gyroid 相等. 另一方面, 嵌段共聚物受限为制造出更多具有更复杂结构的材料提供了一个可行的途径. 在受限环境下, 受限引起体系的熵减小, 同时结构受挫程度和受限表面与聚合物的作用会强烈地影响聚合物的自组装相行为^[7], 从而诱导了可能具有潜在应用价值的新颖形态结构的形成. 而这些新颖形态在未受限时是无法形成的^[8]. 此外, 添加均聚物到嵌段共聚物体系也赋予了其新的相行为^[9,10], 如使体系呈现出一些新的有序结构^[10,11], 或使体系呈现宏观相分离^[12].

最近, Mishra 及其合作者研究了两嵌段共聚物聚苯乙烯-聚 2-乙烯基吡啶 (PS-P2VP)/均聚物聚苯乙烯 (PS) 混合体系薄膜的自组装行为, 并用自洽场理论计算验证了其实验结果^[13]. Hur 及其合作者用自洽场理论研究了两嵌段共聚物/均聚物混合体系在二维方形纳米孔内的受限自组装行为^[14]. 这些研究发现当选取合适的均聚物含量及

链长时, 在不同受限环境下混合体系可以形成一些新奇的结构, 而这些结构在仅含有 AB 两嵌段共聚物的体系是不稳定的或在体相时是无法形成的. Jeon 及合作者研究了对称两嵌段共聚物聚苯乙烯-聚丁二烯 (PS-*b*-PB)/PS 混合体系受限在液滴内的自组装行为^[15]. 在不同的均聚物链长条件下, 通过改变均聚物含量及液滴尺寸, 他们观察到一系列新奇的自组装结构, 包括类洋葱层结构、非同心类洋葱层结构、穿孔层结构、类拱顶结构、笼状结构、螺旋、堆叠圆盘和圆环结构、多圆环连接的复杂结构、以及球状结构. 虽然一些理论和实验的研究已经聚焦在嵌段共聚物/均聚物混合体系, 但对该混合体系在三维受限环境的自组装行为的理解仍不完善. 本文利用模拟退火方法研究对称两嵌段共聚物 AB/均聚物 C 混合体系在球形纳米孔受限环境下的自组装行为. 考察了均聚物的含量、均聚物链长、受限尺度以及 A-C 单体间相互作用强度对体系自组装行为的影响.

1 模型与方法

本模拟采用基于简立方格子的模拟退火技术^[16]和“单键涨落”模型^[17,18]. 之前的研究表明此模型和方法适用于受限环境下嵌段共聚物自组装相行为的研究^[19]. 模拟中把对称两嵌段共聚

^{*} 2011-05-27 收稿, 2011-07-01 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 20774052, 20990234, 20925414) 资助项目; ^{**} 通讯联系人,

E-mail: baohui@nankai.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.11178

物/均聚物混合体系受限在直径为 D 的球形纳米孔内,而此球形纳米孔镶嵌在体积为 $V = L \times L \times L$ 的简立方格子中(L 是比 D 大的整数). 模拟体系中,包含 n_1 条对称两嵌段共聚物链和 n_2 条均聚物链,其初始构型为在格点上的顺序排列. 键长设为 1 和 $\sqrt{2}$,每个格点有 18 个近邻格点. 对称两嵌段共聚物的聚合度为 $N = 12$, $N_A (= N/2)$ 为两嵌段共聚物中 A 嵌段的聚合度. 均聚物的聚合度为 $N_h = rN_A$ (其中 r 表征均聚物链与共聚物中 A 嵌段的链长比),体系中均聚物单体含量为 $\phi_h = N_h n_2 / (N n_1 + N_h n_2)$. 体系中共聚物单体的总浓度为 90%,未被共聚物单体占据的格点为空位. 在本模型中,由于采用自回避无规行走,每个单体仅占据一个格点,并且任何格点都不能被两个及以上单体同时占据. 在所有讨论中,只考虑距离为 1 和 $\sqrt{2}$ 的近邻单体间的相互作用,将空位和单体间的相互作用设为零,相同单体间相互作用也设为零. 近邻 A-B 单体间的相互作用参数用 $\varepsilon_{AB} = 1.0 k_B T_{\text{ref}}$ 来表示,其中, k_B 为波尔兹曼常数, T_{ref} 为参考温度. 近邻 A-C 和 B-C 单体间的相互作用为 $\varepsilon_{AC} = \alpha_{AC} \varepsilon_{AB}$, $\varepsilon_{BC} = \varepsilon_{AB} \cdot \varepsilon_{SA}$, ε_{SB} 和 ε_{SC} 表征受限表面和共聚物单体间的相互作用,它们有如下关系: $-\varepsilon_{SA} = \varepsilon_{SB} = -\varepsilon_{SC} = \varepsilon_{AB}$. 受限尺度用 D/L_0 来表征(L_0 是对称两嵌段共聚物的体相周期). 初始温度、退火步数及蒙特卡洛步数的定义和以前的文献中一致^[19].

2 结果与讨论

2.1 当 $\alpha_{AC} = 0$ 时混合体系的自组装行为

此时 A-C 单体间相互作用为零,对应于两嵌段共聚物 AB/均聚物 A 共混体系. 对链长比为 $r = 1/3, r = 1$ 和 $r = 2$ 的 3 种情况,我们分别研究了混合体系的自组装行为随体系中均聚物含量 ϕ_h 和受限尺度 D/L_0 的变化,其中 D/L_0 在 (3.32 ~ 5.25) 范围. 获得的自组装形态如图 1 所示.

由图 1(a)可以看出,当 $r = 1/3$ 时,均聚物 C 趋向于渗透在富 A 畴区内并且增加嵌段 A、B 的界面面积,这与实验结果^[15]一致. 当 C 含量较低 ($\phi_h < 0.3$) 时,体系主要形成类洋葱层结构,此结构是同心层,且由嵌段 A 和均聚物 A 组成的混合体形成一个壳层,嵌段 B 单独形成一个壳层. 此时,受限尺度 D/L_0 的大小可影响类洋葱层结构的层数. 当 C 含量在 $\phi_h = 0.3 \sim 0.4, 0.5 \sim 0.6$ 和

0.7 ~ 0.8 范围内,在较大孔径时 B 嵌段在 A-A 混合体内分别形成笼状结构、圆环结构(或螺旋结构、堆叠圆盘和圆环结构)、及球状结构. 随着均聚物含量 ϕ_h 的增加, B 嵌段的形态从弯曲的层状相经过弯曲的孔层相到弯曲的柱状相再到球状相,即相分离向平均界面曲率增大的方向转变. 而在较小孔径时,除类洋葱层结构和球状结构外,还发现了 B 嵌段在 A-A 混合体内形成形状不规则的平层结构.

由图 1(b)可以看出,当 $r = 1$ 时,均聚物 A 仍和嵌段 A 混合在一起,但前者不能充分渗透到 A-B 界面处. 当 $\phi_h < 0.3$ 时,类洋葱层结构仍是主要自组装结构,均聚物的增加仅使富 A 畴区的层厚度增加. 当 $\phi_h \geq 0.3$ 时,此时由于微观相分离和宏观相分离的共同影响,除观察到类洋葱层结构逐渐变得不再同心外,还观察到当 D/L_0 较小时, B 嵌段形成形状不规则的平层结构;当 D/L_0 较大时,随着均聚物含量的增加, B 嵌段先形成类拱顶结构(即半个球壳层结构),再形成形状不规则的平层结构.

由图 1(c)可以看出,当 $r = 2$ 时,类洋葱层状结构出现的 D/L_0 和 ϕ_h 范围均增加. 在相对大的受限尺寸下观察到了非同心的类洋葱层结构,且随着 ϕ_h 的增加,该结构的层数逐渐减少,最终 B 嵌段形成形状不规则的平层结构. 此外,我们发现当 $\phi_h \geq 0.3$ 时,由于宏观相分离的影响,均聚物与两嵌段共聚物形成的微观结构并不相容,均聚物集中在远离 A-B 界面的位置. 此时,均聚物含量的增加仅增加富 A 畴区的厚度,不能导致结构的改变.

从以上讨论可以看出,在球受限环境下,均聚物的链长越短,它们越容易与两嵌段共聚物相容且渗透到前者形成的微相结构的富 A 畴区内;均聚物的链长越长,它们越难与两嵌段共聚物相容,而导致宏观相分离发生. 这与 Masten^[10,11] 理论预测的 AB 嵌段共聚物/均聚物 A 混合体系在体相时的相行为是一致的. 实验上也发现了类似的相行为^[15].

2.2 当 $\alpha_{AC} = -1$ 时混合体系的自组装行为

当 $\alpha_{AC} = -1$ 时, A、B 单体和 C 单体间的相互作用能足够来弥补界面能和熵的损失,由于所添加均聚物的链长变长而引起的宏观相分离逐渐消失. 有趣的是:此时随着均聚物含量的增加所形成的一系列自组装结构类似于仅含两嵌段共聚物体

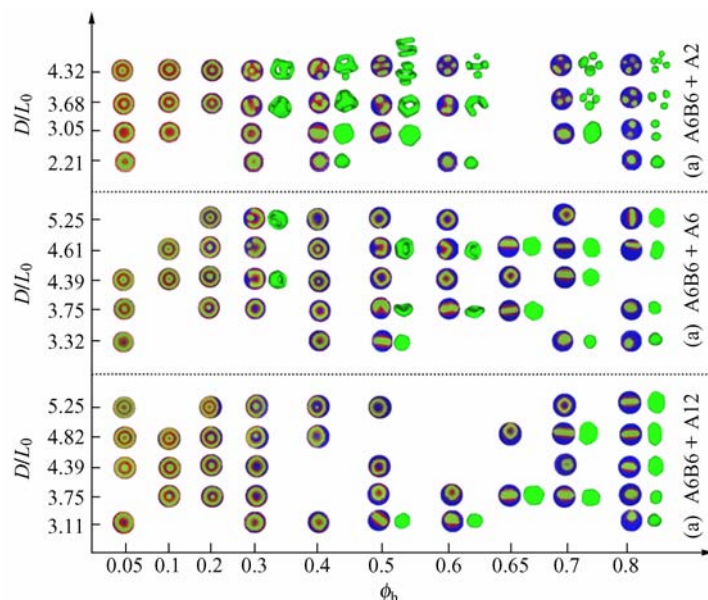


Fig. 1 Self-assembled morphologies for symmetric diblock copolymers/homopolymers blends confined in spherical pores as functions of ϕ_h and D/L_0 , where $\alpha_{AC} = 0$

The B-blocks are shown in light color, the A-blocks and homopolymers in dark color. In order to show the morphologies more clearly, cross-section views of the blends and morphologies of only B-domains are given in the figure; a) $r = 1/3$; b) $r = 1$; c) $r = 2$

系中随 A 嵌段体积分数增加时形成的结构. 在这一部分, 选择含 $r = 2$ 的体系来说明上述现象, 其相图在图 2 中给出. 当 D/L_0 较小时, 类洋葱层结构是唯一的自组装形态. 此时, 均聚物 C 完全渗透到富 A 畴区和 A-B 界面处增加富 A 畴区的厚度, 且所形成的类洋葱层结构有着很好的对称性. 当 D/L_0 较大时, 除观察到类洋葱层结构的厚度改变外, 随着 ϕ_h 的增加还观察到了笼状结构、螺旋、堆叠圆盘和圆环结构和球状结构. 我们对类洋葱层结构的厚度进行了细致的研究. 为分析均聚

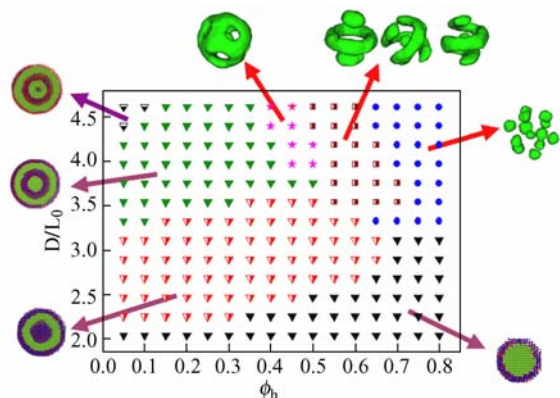


Fig. 2 Phase diagram for symmetric diblock copolymers/homopolymers blends as functions of ϕ_h and D/L_0 when $\alpha_{AC} = -1$ and $r = 2$

物含量对类洋葱层结构的影响, 在图 3 中给出固定 $D/L_0 = 2.68$ 时每层厚度随 ϕ_h 的变化. 我们发现当 ϕ_h 逐渐增加时, 类洋葱层结构的最外层厚度几乎是线性增加, 说明均聚物主要集中在最外层. 而此时最内层厚度的减小是由于体系中嵌段共聚物含量的减少所致. 在图 4 中给出 $\phi_h = 0.05$ 和

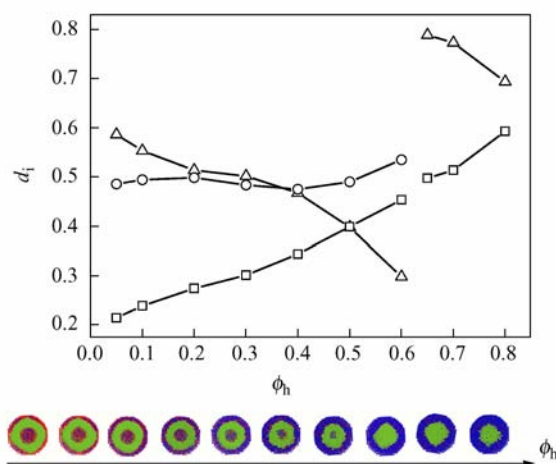


Fig. 3 The layer thicknesses, d_i , in onion-like morphologies as a function of ϕ_h when $\alpha_{AC} = -1$, $r = 2$ and $D/L_0 = 2.68$

The squares represent the thicknesses of the outermost A/C-rich layer, the up-triangles represent the thicknesses of the innermost A/C- or B-rich layers, diamonds represent the thicknesses of middle B-rich layer.

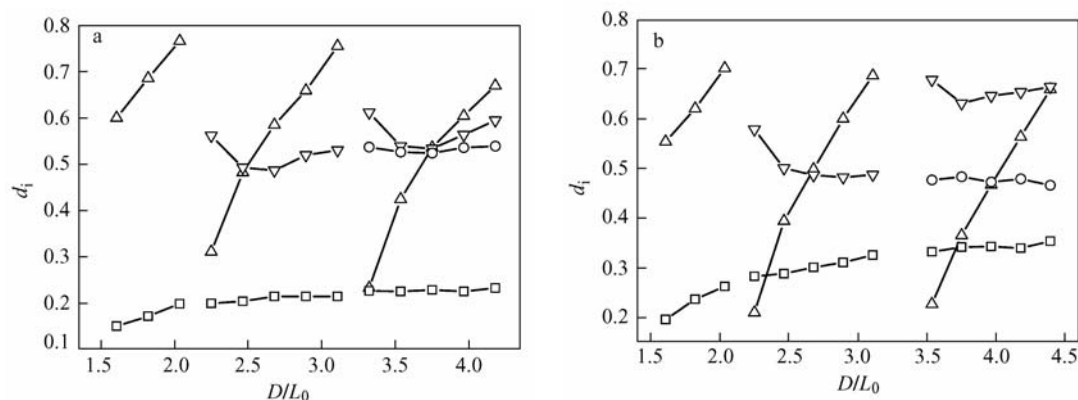


Fig. 4 The thicknesses for the A/C-rich and B-rich layers, d_i , in onion-like morphologies as a function of D/L_0 when $\alpha_{AC} = -1$ and $r = 2$. The squares and the up-triangles have the same meaning as those in Fig. 3, the down-triangles and diamonds represent the thicknesses of the second and the third A/C- or B-rich layers from the outermost layer, respectively. a) $\phi_h = 0.05$; b) $\phi_h = 0.3$

$\phi_h = 0.3$ 时洋葱层结构的每层厚度 d_i 随 D/L_0 变化. 我们发现该结构中每层厚度变化趋势和以前研究的仅含两嵌段共聚物的相同受限体系的行为是一致的^[19]. 随着 ϕ_h 的增加最外层的厚度增加, 而内部各层的厚度减小.

2.3 当 $0 < \alpha_{AC} < -1$ 时混合体系的自组装行为

图 5 展示了固定 $D/L_0 = 4.39$ 时, $r = 2$ 的体系中 A-C 单体间相互作用强度 α_{AC} 和 ϕ_h 对其自组装形态的影响. 当 $0 \leq \phi_h \leq 0.3$, $-1 < \alpha_{AC} < -0.05$

时, 混合体系主要形成类洋葱层结构, 这与 $\alpha_{AC} = -1$ 时所形成的自组装结构类似; 当 $0.4 \leq \phi_h \leq 0.45$, $-1 < \alpha_{AC} < -0.4$ 时, B 嵌段形成笼状结构, 也与 $\alpha_{AC} = -1$ 所形成的自组装结构类似. 当 $0.5 \leq \phi_h \leq 0.6$ 时, 随着 α_{AC} 绝对值的增加, B 嵌段依次形成类洋葱层结构、笼状结构和螺旋结构. 当 $0.65 \leq \phi_h \leq 0.8$ 时, 随着 α_{AC} 绝对值的增加, B 嵌段依次形成平层结构、圆环结构和球状结构. 此时 α_{AC} 绝对值越大, B 嵌段形成的球体数目越多.

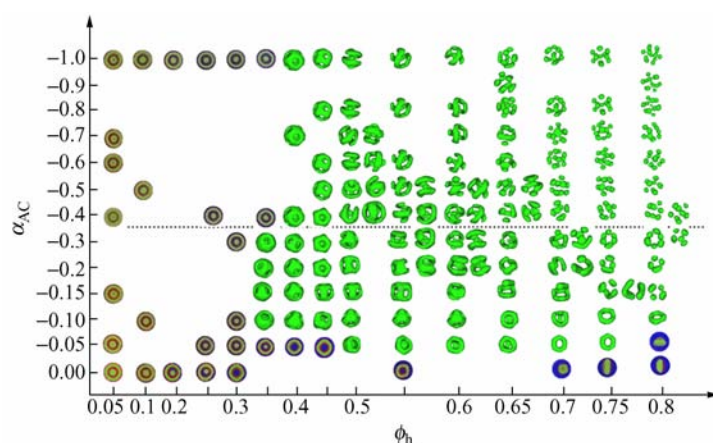


Fig. 5 Self-assembled morphologies for symmetric diblock copolymers/homopolymers blends confined in spherical pores as functions of ϕ_h and α_{AC} , where $D/L_0 = 4.39$ and $r = 2$

The color scheme is the same as that used in Fig. 1.

图 6 为 $r = 1$ 和 $r = 4$ 时混合体系的自组装形态. 我们发现当 $-0.4 \leq \alpha_{AC} \leq 0$ 时, $r = 1$ 体系的相容性较好且形成的结构较 $r = 2$ 体系中相应的结构在较低均聚物含量值时出现, $r = 4$ 体系的相容性相对较差且形成的结构较 $r = 2$ 体系中相应的结构在 ϕ_h 值较高时出现. 当 $-1 < \alpha_{AC} < -0.4$

时, 由于均聚物链长变化引起的混合体系自组装结构的差别消失.

3 结论

使用模拟退火方法, 我们研究了对称两嵌段共聚物/均聚物混合体系受限在球形纳米孔内的

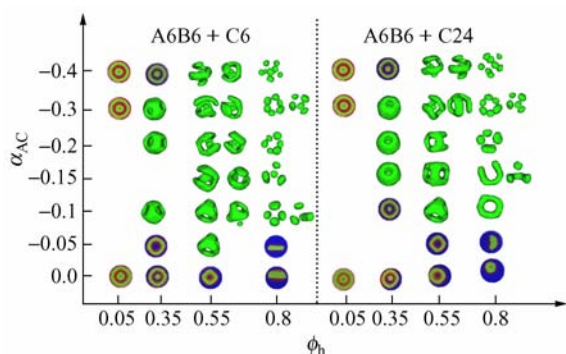


Fig. 6 Self-assembled morphologies for symmetric diblock copolymers/homopolymers blends with $r = 1$ and $r = 4$, respectively, as functions of ϕ_h and α_{AC} , using the same color scheme as that used in Fig. 1

自组装行为. 我们发现混合体系的自组装结构受均聚物含量、均聚物链长、受限尺度 D/L_0 以及 A-C 间相互作用强度的影响. 当 $\alpha_{AC} = 0$ 时, 均聚物链长越长, 越难与两嵌段共聚物相容, 从而导致宏

观相分离发生; 均聚物链长越短, 越容易与两嵌段共聚物相容且渗透到富 A 畴区内而发生微观相分离. 另外, 除了观察到实验^[15]上发现的自组装结构外, 我们还观察到了形状不规则的平层结构. 当 $\alpha_{AC} = -1$ 时, 由均聚物链长增加引起的宏观相分离消失, 并且, 随着均聚物含量的增加混合体系形成的一系列自组装结构, 类似于纯两嵌段共聚物体系随着 A 嵌段体积分数增大时形成的结构^[20], 即, 随着均聚物含量的增加, 类洋葱层结构、笼状结构、螺旋、堆叠圆盘和圆环结构、及球状结构依次出现. 当 $-1 < \alpha_{AC} < 0$ 时, A-C 单体间相互作用强度较弱时, 均聚物链长越短混合体系相容性越好, 且相应结构出现在较低均聚物含量值; 均聚物链长越长混合体系相容性越差, 且相应结构出现在较高均聚物含量值. A-C 单体间相互作用强度较强时, 均聚物链长变化的影响消失.

REFERENCES

- Bates F S, Fredrickson G H. *Phys Today*, 1999, 52: 32 ~ 38
- Matsen M W, Bates F S. *Macromolecules*, 1996, 29: 1091 ~ 1098
- Park C, Yoon J, Thomas E L. *Polymer*, 2003, 44: 6725 ~ 6760
- 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
- Li Liying (李丽颖), Sun Pingchuan (孙平川), Yao Yang (要阳), Zhou Huijing (周慧静), Chen Tiejong (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
- 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
- Xu hui (许汇), Li Jianfeng (李剑锋), Zhang Hongdong (张红东), Yang Yuliang (杨玉良). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2011, (5): 548 ~ 553
- Chen Peng (陈鹏), Liang Haojun (梁好均). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2009, (4): 298 ~ 308
- Wu Zhiqiang (吴志强), Li Baohui (李宝会), Jin Qinghua (金庆华), Ding Datong (丁大同), Shi An-Chang (史安昌). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2007, (11): 1035 ~ 1039
- Matsen M W. *Macromolecules*, 1995, 28: 5765 ~ 5773
- Matsen M W. *Phys Rev Lett*, 1995, 74: 4225 ~ 4228
- Janert P K, Schick M. *Macromolecules*, 1998, 31: 1109 ~ 1113
- Mishra V, Hur S M, Cochran E W, Stein G E, Fredrickson G H, Kramer E J. *Macromolecules*, 2010, 43: 1942 ~ 1949
- Hur S M, Garcia-Cervera C J, Kramer E J, Fredrickson G H. *Macromolecules*, 2009, 42: 5861 ~ 5872
- Jeon S J, Yi G R, Koo C M, Yang S M. *Macromolecules*, 2007, 40: 8430 ~ 8439
- Kirkpatrick S, Gelatt C D, Vecchi M P Jr. *Science*, 1983, 220: 671 ~ 680
- Larson R G. *J Chem Phys*, 1992, 96: 7904 ~ 7918
- Carmesin I, Kremer K. *Macromolecules*, 1988, 21: 2819 ~ 2823
- Yu Bin (于彬), Li Baohui (李宝会), Jin Qinghua (金庆华), Ding Datong (丁大同), Shi An-Chang (史安昌). *Macromolecules*, 2007, 40: 9133 ~ 9142
- Yu B, Li B H, Ding D T, Shi A C. *Soft Matter*, DOI: 10. 1039/C1SM05947E

SELF-ASSEMBLY OF SYMMETRIC DIBLOCK COPOLYMER/HOMOPOLYMER BLENDS CONFINED IN SPHERICAL NANOPORES

YANG Rongqiao, DING Datong, LI Baohui

(*School of Physics, Nankai University, Tianjin 300071*)

Abstract Self-assembly of symmetric diblock copolymer AB/homopolymer A or C blends confined in spherical nanopores is studied by using a simulated annealing method. Three kinds of blends with different homopolymer chain lengths are investigated. Simulation results show that the self-assembly behavior of the blends depends on the content of the homopolymer, the chain length of the homopolymer, the degree of confinement (characterized by D/L_0 , where D is the diameter of the spherical nanopore and L_0 is the period of the bulk lamellar phase of symmetric diblock copolymer), and the interaction strength between A-C monomers. With the variation of the content of homopolymer and the degree of confinement, the blends exhibit a variety of morphologies and morphological transitions. The observed morphologies include onion-like structures (with both concentric lamellae and nonconcentric lamellae), cage-like structures, deformed dome-like structures, helices or stacked toroids, a disk-like layer and spherical structures. Furthermore, the obtained simulation results also show that both the chain length of the homopolymer and the A-C interaction strength have a large effect on the compatibility of the blends. When the A-C interaction strength is relatively weak, the shorter the chain length of homopolymer, the better the compatibility of the blend, and the corresponding structures occur at a slightly smaller value for the homopolymer content. When the interaction strength between the A-C monomers is strong enough, the effects caused by homopolymer chain length become less pronounced and eventually disappear. In this case, the blend has a good compatibility. The simulation results are consistent with recent experimental results of similar systems.

Keywords Confinement, Simulated annealing, Diblock copolymers, Blends, Self-assembly