

受限于平行板中高分子刷/磁性纳米粒子体系的构象性质研究*

徐李梅 章林溪**

(温州大学物理系 温州 325027)

摘 要 采用蒙特卡洛模拟方法研究了在外磁场作用下磁性纳米粒子/高分子刷组成的共混体系的统计构象性质. 共混体系受限于两平行板之间, 高分子刷一端随机嫁接在平行板上, 另一端自由生长, 高分子刷与高分子刷之间以及磁性纳米粒子与磁性纳米粒子之间存在相互排斥作用, 而高分子刷和磁性纳米粒子之间存在相互吸引作用, 所施加的磁场方向与两平行板垂直. 研究发现高分子刷的平均高度与外加磁场的强度密切相关, 同时也与高分子刷的嫁接密度、高分子刷长度和磁性纳米粒子的浓度有关. 外加磁场影响磁性纳米粒子的排布, 而磁性纳米粒子的排布又会影响高分子刷的空间分布. 随着磁场强度的增加, 由于磁性纳米粒子的磁矩方向会渐渐地朝向磁场方向而呈现磁性纳米粒子沿外磁场方向排列, 所以高分子刷的平均高度会相应的升高. 同时, 高分子刷的链长和嫁接密度也会影响磁性纳米粒子在体系中的各种性质, 如磁性纳米粒子的分布、磁化率和径向关联函数等. 模拟结果与实验的结果较为吻合.

关键词 蒙特卡洛模拟, 高分子刷, 磁性纳米粒子, 磁场

高分子链的一端嫁接在一个平整的板面上, 当表面的嫁接密度足够大时可以使高分子链互相发生作用, 这样的高分子链称之为高分子刷. 由于高分子刷有广阔的应用前景, 如新型黏合剂、化学阀门、药物投放、生物材料、高分子润滑剂和润湿性能对温度敏感材料等, 因此高分子刷的研究已经引起了人们很大的关注^[1,2]. 目前已有大量的实验和理论方法研究纳米粒子和高分子刷共混体系的各种统计性质. 在实验上, 将金属和金属氧化物的纳米粒子加入到共聚物中的研究也已成为当下非常活跃的一块领域^[3~5]. 最常见的方法是将聚合物和纳米粒子混合在一起, 但这种方法通常会出现聚合和相分离的现象^[6]. 带电的聚合物作为一种前体盐, 对于制备的聚合物来说是一种特别有用的阵列. 这种方式已被应用于制备多层聚合电解质^[7,8]或者刷的薄膜体系^[9,10]. 各种金属氧化物纳米粒子, 如 TiO_2 , CoFe_2O_4 , Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 , 通过原位还原或者水解, 已经被用于制备聚合物/纳米粒子体系, 这种纳米体系由于它们的特殊性质而广泛应用^[9~11].

在实验上, 已经有人开始研究高分子刷被限制在一个平行于刷衬底的板面上, 或者在亲溶剂中让高分子刷生长在上下两个板面上的情况. 同

时理论上也开展了相关的工作^[12]. 最近实验上 Choi 等^[13]对磁性纳米粒子/聚合电解质刷的共混体系进行了比较深入的研究, 他们发现聚合电解质刷的平均高度随着磁场强度的增加而增加. 为进一步定量地了解磁性纳米粒子和高分子刷的共混体系, 我们曾采用蒙特卡洛 (Monte Carlo) 的模拟方法对其进行了模拟研究^[14]. 但这些研究还存在一些问题, 如高分子刷的链长比较短、平行板之间的距离也比较短、没有考虑纳米粒子的浓度对共混体系相关统计性质的影响等等, 因此本文拟采用蒙特卡洛的模拟方法对上述问题进行更深入的研究, 希望能够对磁性纳米粒子和高分子刷共混体系的性质有更加深入的了解.

1 模型和模拟方法

本文采用格点蒙特卡罗方法, 用高分子链键长涨落格点模型来模拟嫁接在一个板面上的高分子刷情况. 高分子刷的嫁接点在板面上可以任意选择. 在满足排除体积的情况下生长链长为 N 的高分子刷链, 直到生成完所需要的高分子链的链数目为止 (由嫁接密度确定), 接着在体系中放入磁性的纳米粒子. 磁性纳米粒子的磁矩大小为 1.0, 并且它们的磁矩方向是任意的. 如果第 i 个

* 2010-12-10 收稿, 2011-03-21 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 20774066, 20974081) 资助; ** 通讯联系人, E-mail:

lxzhang@zju.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10347

磁性纳米粒子的磁矩表示为 $\vec{m}_i$ ($m_i = |\vec{m}_i| = 1.0$), 在磁场作用下磁性纳米粒子与外磁场的相互作用能和磁性粒子之间的磁偶极作用能量的总和 E_m 可以表示为^[1416]:

$$E_m = - \sum_{i=1}^{N_m} \vec{m}_i \cdot \vec{H} + \frac{1}{4\pi\mu_0} \sum_i \sum_{j(i \neq j)} \left\{ \frac{\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3}{r_{ij}^5} (\vec{m}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{m}_j \cdot \vec{r}_{ij}) \right\} \quad (1)$$

其中 N_m 表示该体系中的磁性纳米粒子的数量, r_{ij} 是由磁性纳米粒子 i 到 j 矢量 $\vec{r}_{ij}$ 的大小, H 则是外加磁场的强度大小. 为方便起见, 简单设定 $\frac{1}{4\pi\mu_0} = 1.0$, 由于计算时间的限制, 规定磁性纳米粒子之间的相互作用的距离 $r_{ij} > \sqrt{5}$ 时其相互作用可以忽略. 虽然这种近似的方法会影响粒子与粒子之间磁相互作用的值, 但是由于 $E_m \propto \frac{1}{r^3}$, 可以得到非常类似的正确结果.

在 Choi 等的实验研究^[13]中, 聚电解质刷带负电(阴离子高分子刷(聚甲基丙烯酸 3-磺酸钾丙酯)), 磁性纳米粒子带正电(钾离子盐). 因此, 这里规定高分子刷和磁性纳米粒子之间相互吸引, 高分子刷与高分子刷之间以及纳米粒子与纳米粒子之间是相互排斥的. 实际上, 库仑电场能与距离 r 是有关的. 但由于本文重点是研究外加磁场(H)对高分子刷和磁性纳米粒子共混体系的影响. 因此, 这里采取了一个简单的办法, 即只考虑两个单体粒子在距离为 1 和 $\sqrt{2}$ 时存在相互排斥和吸引作用, 对于每个单体粒子来说距离为 1 和 $\sqrt{2}$ 的位置有 18 个. 所以, 体系的电场能 E_e 可以表示为:

$$E_e = n_{BB}\epsilon_{BB} + n_{BN}\epsilon_{BN} + n_{NN}\epsilon_{NN} \quad (2)$$

上面等式中的 n_{BB} 表示高分子单体处于最近邻的两两配对的数目, n_{BN} 是高分子单体和磁性纳米粒子处于最近邻的两两配对的数目, n_{NN} 是磁性纳米粒子和磁性纳米粒子处于最近邻的两两配对的数目. 在模拟过程中, 设置相互作用能为 $\epsilon_{BB} = \epsilon_{NN} = 1$ 和 $\epsilon_{BN} = -1$ (见图 1). 因此, 体系的总能量为:

$$E = E_m + E_e \quad (3)$$

同时在模拟过程中, 不考虑粒子大小的影响, 因此磁性粒子与高分子刷单体的大小相同, 两者都只占据一个简单立方格点^[17]. 实际上二电荷 q_1 和

q_2 之间的库仑相互作用能为 $E_q = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$, 而磁性纳米粒子与外磁场的相互作用能为 $E_{m1} = - \sum_{i=1}^{N_m} \vec{m}_i \cdot \vec{H}$, 同时磁性粒子之间的磁偶极作用能为 $E_{m2} = \frac{1}{4\pi\mu_0} \sum_i \sum_{j(i \neq j)} \left\{ \frac{\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3}{r_{ij}^5} (\vec{m}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{m}_j \cdot \vec{r}_{ij}) \right\}$. 虽然这几个相互作用能的单位是焦耳, 但是电荷与磁矩的单位不同, 系数 $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ 和 $\frac{1}{4\pi\mu_0}$ 也不同, 因此这里采用比较简单的约化单位, 即粒子距离的最小单位为 1.0, 而电荷之间的相互作用能也看成 1.0, (即 $\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0} \equiv 1.0$), 磁矩

之间的相互作用能也看成 1.0, (即 $\frac{m_i m_j}{4\pi\mu_0} = 1.0$). 这样取值的出发点是考虑电荷相互作用能与磁偶极相互作用能在相同的一个数量级上. 当然在实际中有可能二者不在同一个数量级上. 如果是这样, 情况就不同, 也不存在电荷相互作用能与磁偶极相互作用能之间的竞争, 也就失去了其丰富的物理图象. 另外还有一点, 即在这里我们研究的重点是外加磁场对体系是如何影响的, 所以没有详细讨论改变电荷相互作用能对体系的影响.

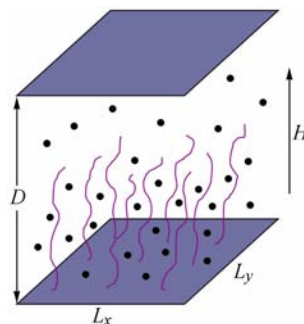


Fig. 1 A schematics of the system composed of polymer brushes and magnetic nanoparticles. The distance of two parallels is D , and the direction of the magnetic field (H) is perpendicular to the substrate plane.

在图 1 中, D 表示上下两平行板之间的距离, 在垂直 xy 平面方向上(即 z 轴)外加的磁场强度为 H . 模拟体系的大小为 $20 \times 20 \times 159$ (即 $L_x \times L_y \times D$), 在 x 和 y 的方向上设有周期边界条件. 高分子刷生长在底面的平行板上, 在 z 方向上的上表面又有一个平行于底面板面的板把高分子刷和

纳米粒子限制在体系里面. 在底面的平行板 (即 xy 平面) 上的嫁接点在自回避的情况下是任意选择的. 两面平行板被设置在 $z = 1$ 和 $z = 160$ 的地方, 板是显中性的. 在这个共混体系里面, 包括 N_m 个磁性纳米粒子和 N_b 条随机嫁接在底面的平行板上的高分子刷链. 在模拟的共混体系中, N_m 分别取 3200、6400、9600 和 12800, 即磁性纳米粒子占总体系的百分比从 $\rho = 5\%$ 变到 20% . 高分子刷的嫁接密度为 σ , 高分子刷的链长 N 从 39 到 119. 模拟过程中所使用的时间单位是蒙特卡洛步长 (MCS). 一个 MCS 表示每个高分子刷单体和每个磁性纳米粒子都进行了一次的移动尝试. 为了得到正确的统计结果, 通过运动 3.0×10^8 MCS 后使体系达到平衡状态.

2 结果与讨论

2.1 外加磁场对高分子刷平均高度的影响

首先研究了高分子刷嫁接密度 $\sigma = 10\%$, 高分子刷链长 N 分别为 79 和 119, 磁性纳米粒子浓度 ρ 分别为 5% , 10% , 15% 和 20% 时, 外加磁场 H 对高分子刷平均高度的影响, 即不同外加磁场强度下高分子刷的平均高度与无外加磁场时高分子刷的平均高度的比值 $\langle h \rangle_H / \langle h \rangle_0$. 随外加磁场强度 H 逐渐增大时的变化情况, 这里高分子刷的平均高度 $\langle h \rangle$ 是指每条刷的嫁接点到高分子刷链的最后一个单体沿 z 方向的垂直距离的求和, 然后再除以高分子刷的链数取平均. 如图 2(a)、2(b) 所示, 不同纳米粒子浓度下, $\langle h \rangle_H / \langle h \rangle_0$ 均随着 H 增大而逐渐增大, 且纳米粒子浓度越小, $\langle h \rangle_H / \langle h \rangle_0$ 增加就越明显. 引起这个现象的原因是当体系在没有施加外磁场的情况下, 每个磁性纳米粒子的磁矩方向是任意和无序的. 然而当体系施加了一个外磁场的情况下, 磁性纳米粒子的磁矩方向将有朝向磁场方向的趋势, 这样就使纳米粒子会沿着磁场方向 (即 z 方向) 呈现有序排列. 外磁场强度 H 越大, 这样的排列有序度就越强. 由于纳米粒子与高分子刷单体之间是相互吸引的, 因此纳米粒子在磁场方向的有序排列也会使得高分子刷沿着磁场方向有序排列, 从而被拉伸. 纳米粒子浓度越小, 体系所被占据的格点数就越少, 因此高分子刷也就越容易被拉伸. 在实验^[13]上, 在体系加了强外磁场的情况下, 高分子刷的高度从 206 nm 增加到 272 nm, 即 $\langle h \rangle_H / \langle h \rangle_0 = 272 \text{ nm} / 206 \text{ nm} = 1.32$. 在模拟中,

当纳米粒子浓度为 $\rho = 10\%$ 时, $\langle h \rangle_H / \langle h \rangle_0$ 等于 1.40, 此值与实验结果比较接近. 而当 $\rho = 5\%$ 时 $\langle h \rangle_H / \langle h \rangle_0$ 可以达到 2.2. 因此磁性纳米粒子浓度越小, 高分子刷越容易被拉伸, 这也间接说明了高分子刷的拉伸对磁性纳米粒子浓度的变化很灵敏.

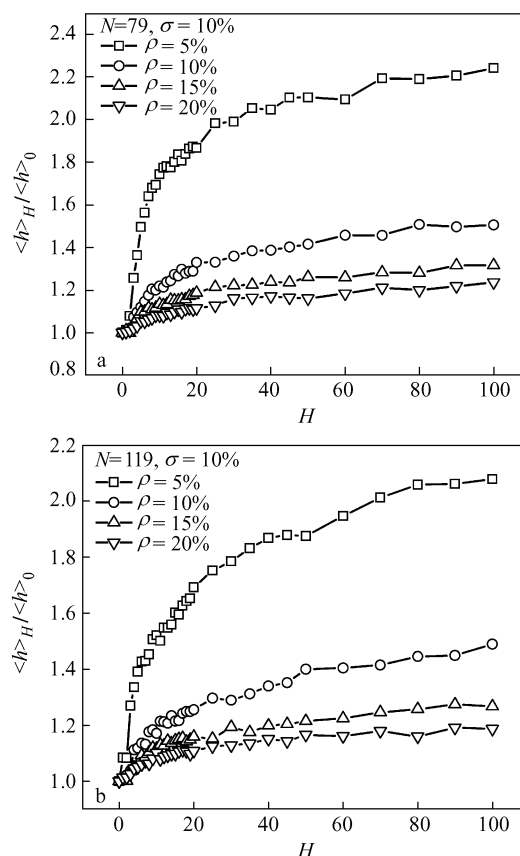


Fig. 2 The relationship between $\langle h \rangle_H / \langle h \rangle_0$ and the applied magnetic field H under different magnetic nanoparticle concentrations ($\rho = 5\%$, 10% , 15% and 20%) when (a) $N = 79$, and (b) $N = 119$

$\langle h \rangle_H$: the average heights of polymer brushes under the applied magnetic field H ; $\langle h \rangle_0$: the average height of polymer brushes without applied magnetic field ($H = 0$); The brush grafting density $\sigma = 10\%$

图 3 是在外磁场强度 $H = 100$ 时, 高分子刷平均高度与高分子刷长度、嫁接密度和磁性纳米粒子浓度的关系. 在图中, 高分子刷平均高度 $\langle h \rangle_{100}$ 与高分子刷长度 (N)、嫁接密度 (σ) 及磁性纳米粒子浓度 (ρ) 存在一种近似线性关系, 即 $\langle h \rangle_{100} \propto N\sigma^{1/2}/\rho^{1/2}$.

2.2 高分子刷单体的密度分布和磁性纳米粒子的密度分布

图 4(a) 和 4(b) 中分别给出了当高分子刷的

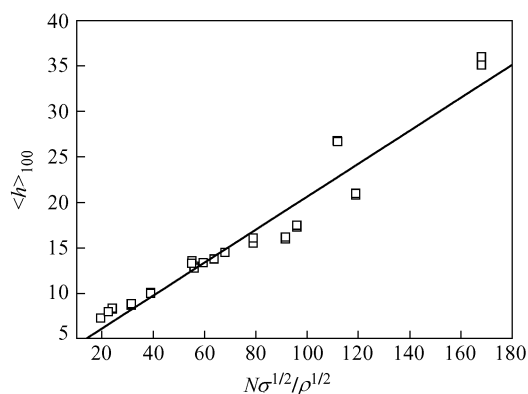


Fig. 3 The relationship between the average height of polymer brushes $\langle h \rangle_{100}$ and $N\sigma^{1/2}/\rho^{1/2}$ when the magnetic field $H = 100$

嫁接密度为 $\sigma = 0.10$, 磁性纳米粒子浓度为 $\rho = 10\%$, 刷长 $N = 79$ 时, 在不同的外磁场 $H = 0, 5, 50$ 情况下的高分子刷单体的密度分布和磁性纳米粒子的密度分布. $f_b(z)$ 是指在 z 这一层的高分子刷单体数占这一层总的格点数的比例. 当外磁场的强度较小的时候, $f_b(z)$ 的值随 z 的变化趋势是先迅速增大, 在达到峰值以后又迅速减小. 外磁场的强度越小, 这个峰值就越大. 这说明当外磁场的强度比较小的时候, 高分子刷的平均高度值是比较小的, 高分子刷单体基本上分布在较小的 z 值区间. 为了对比, 还给出了在没有磁性纳米粒子情况下, 自回避高分子刷时的刷单体密度分布曲线. 这条刷单体密度分布曲线与以前的工作^[18,19] 较为接近, 还与分子动力学的结果^[20] 类似. 这条密度曲线图显示 $f_b(z)$ 在离嫁接板面比较远的区域会逐渐变小, 直至为零.

在图 4(a) 中, 当外磁场的强度 $H = 0$, 高分子刷单体基本上是存在于 $z = 0$ 到 $z = 17$ 的范围之间. 当外磁场增加, 如 $H = 5$ 和 50 , 高分子刷单体密度分布的曲线的峰值将会变小, 但高分子刷单体的分布区间会变大. 这个现象的原因有可能是由于外磁场的存在, 磁性纳米粒子呈现沿外磁场有序排列. 外磁场越大, 磁性纳米粒子的排列就越有序. 磁性纳米粒子与刷单体之间是相互吸引的, 因此磁性纳米粒子的排列会影响高分子刷单体的分布.

模拟结果显示当体系中没有高分子刷时, 纳米粒子的分布是比较均匀的. 当外磁场增加, 磁性纳米粒子分布的曲线峰值变低, 但是分布区间会变大. 当磁场增大的时候, 纳米粒子的排列就越有

序. 磁性纳米粒子之所以没有在整个体系内均匀分布, 是因为它们受到高分子刷的吸引相互作用. 图 4(b) 同时也反映了当 $z > 20$ 时, 磁性纳米粒子的分布很少但很均匀, 是因为这个区域没有高分子刷的影响.

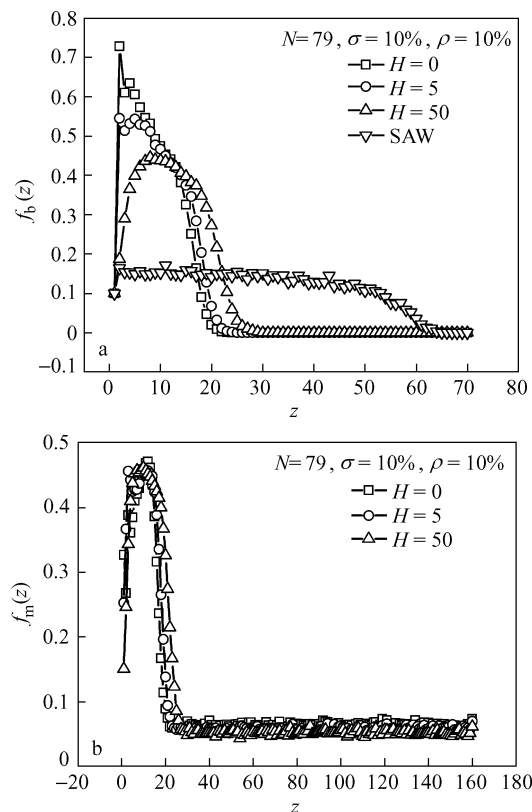


Fig. 4 (a) The spatial distributions of brush monomers and (b) the nanoparticle distributions with different magnetic fields $H = 0, 5$, and 50

Here, the brush length $N = 79$, the brush grafting density $\sigma = 10\%$, the magnetic nanoparticle concentration $\rho = 10\%$, and SAW means the self-avoiding walk chain brushes without magnetic nanoparticles.

2.3 磁性纳米粒子的磁化率

在电磁学中, 磁化率能够反映出磁性材料随外磁场磁化的程度. 磁感应 $\vec{B}$ 与 $\vec{H}$ 的关系如下:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0(1 + \chi)\vec{H} \quad (4)$$

式中 μ_0 是磁性常数, χ 是磁化率. 外磁场方向沿着 z 轴方向, 磁化率的值可以根据下式^[14,19] 得到,

$$\chi = N_m^{-1}(\langle m_z^2 \rangle - \langle m_z \rangle^2) \quad (5)$$

式中 N_m 是体系的磁性纳米粒子数, $\langle m_z \rangle$ 指的是磁性纳米粒子在 z 方向的磁矩分量大小之和的平均值. 图 5 是 χ 和 H 之间的关系图. 在图(5)中每条曲线都有一个峰值. 随着磁场强度从零开始

增大,磁化率的值将会从一定大小的值渐渐增大到最大.当磁场继续增大时,磁化率的值将会迅速减小,这个结果与 Konstantinova 等的研究结果完全一致^[21].

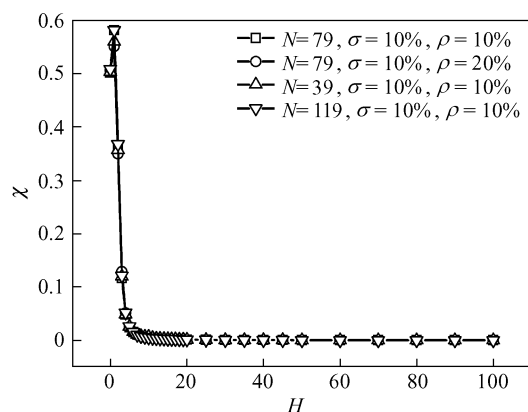


Fig. 5 The relationship between the magnetic susceptibility χ and the magnetic field H under different brush lengths and different magnetic nanoparticle concentrations

2.4 磁性纳米粒子的径向分布函数

径向分布函数^[22]是分析粒子排列分布情况的一个重要参数.径向分布函数 $g(r)$ 的定义式如下:

$$g(r) = \frac{V}{N_m^2} \left\langle \sum_i \sum_j \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (6)$$

式中 V 是体系的体积大小, N_m 是体系中纳米粒子的数目, $\delta(r)$ 是 delta 函数, $\langle * \rangle$ 表示平均值. $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$, $\vec{r}_i$ 指的是第 i 个粒子的位置矢量.在本文中仅计算了平行于外加磁场的径向分布函数 $g_z(r)$.

图 6(a) 是 3 个不同外磁场情况下的径向分布函数 $g_z(r)$. 这里嫁接密度 $\sigma = 0.10$, 纳米粒子浓度 $\rho = 10\%$, 刷长 $N = 79$. 发现在图 6(a) 中的径向分布函数值 $g_z(r)$ 仅仅在粒子之间距离为整数的时候有数值. 当外磁场 $H = 0$ 时, $g_z(r)$ 的值会随着距离 r 的增加而呈现有规律的震荡. 然而, 在外磁场的 $H = 5$ 和 50 时, $g_z(r)$ 的值会随着距离 r 的增加而迅速减小. 这个现象告诉我们当外磁场达到一定的强度时, 磁性纳米粒子在 z 轴方向会呈现有规律整齐的排列. 当外加磁场强度达到一定强度时, 例如 $H = 50$, 则每个磁性纳米粒子的磁矩方向将会翻转到外磁场方向, 这时磁性纳米粒子由于粒子与粒子之间的磁相互作用, 将会沿着 z 轴方向呈线性排列. 为了更加清楚地解释这个结果, 可以对比图 6(a) 中的侧图 (I) 和

(II). 在示意图中, 代表磁性纳米粒子, 代表刷单体和空位. $N(r)$ 表示在磁性纳米粒子距离为 r 时的磁性纳米粒子配对数目. 示意图侧图 (I) 是在没有外磁场的情况下 (即 $H = 0$), 侧图 (II) 是当外磁场强度足够大时使磁性纳米粒子有序排列的情况. 在侧图 (I) 中, $\Delta N(1) = -9$, $\Delta N(2) = 9$, $\Delta N(1)$ 的值比零小, 而 $\Delta N(2)$ 的值比零大. 所以由此可见, 纳米粒子是任意分布的, 纳米粒子的排列并不是沿着外磁场方向的. 这里定义 $\Delta N(i)$ 是 $\Delta N(i) = N(i) - N(i+1)$. 在侧图 (II) 中, $\Delta N(1) = \Delta N(2) = 2$, 当外磁场强度足够大 (即 $H = 50$), 每个磁性纳米粒子的磁矩方向都翻转到沿着外磁场的方向而使磁性纳米粒子在外磁场方向呈现线性排布.

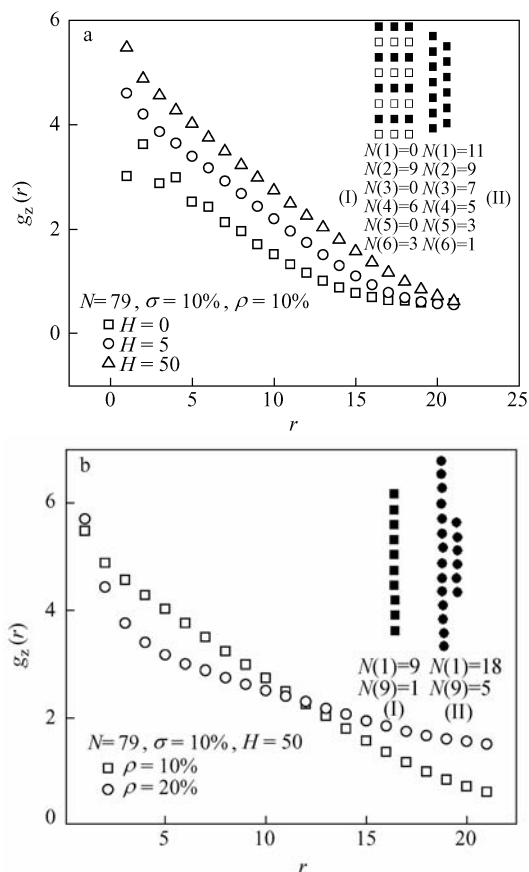


Fig. 6 The relationship between the pair correlation function $g_z(r)$ and the distance r among the magnetic nanoparticles under (a) different magnetic fields $H = 0, 5, 50$; and (b) different magnetic nanoparticle concentrations in a high magnetic field

$N = 79, \sigma = 0.10, \rho = 10\%, 20\%$

这里还分析了在强磁场下, 磁性纳米粒子的浓度对径向分布函数的影响. 研究了纳米粒子浓

度 ρ 分别为 10% 和 20% 时径向分布函数 $g_z(r)$ 与粒子间相对距离 r 的函数关系,如图 6(b) 所示,发现粒子浓度较小时径向分布函数 $g_z(r)$ 在粒子之间相对距离 r 较小即粒子排列较近时对应的值较大,而在 r 较大时对应值则较小. 现用图 6(b) 中的插入图来解释说明这一结果. 插入图中 (I) (II) 分别表示粒子浓度较小(有 10 个粒子)和较大(有 20 个粒子)时粒子的排列情况. 可知浓度小时 $N(1) = 9, N(9) = 1$, 浓度大时 $N(1) = 18, N(9) = 5$, 所以浓度小时, $g_z(1) = \frac{V \times 9}{10^2} = \frac{9V}{100} = \frac{36V}{400}$, $g_z(9) = \frac{V \times 1}{10^2} = \frac{V}{100} = \frac{4V}{400}$, 浓度大时, $g_z(1) = \frac{V \times 18}{20^2} = \frac{18V}{400}$, $g_z(9) = \frac{V \times 5}{20^2} = \frac{5V}{400}$, 即 r 较小时, 浓度小对应的 $g_z(r)$ 值就大, 而 r 较大时, 浓度小对应的 $g_z(r)$ 值就小.

图 7 所示的是当外磁场的强度为 $H = 0$ 和 $H = 50$ 时纳米粒子的某一个构象. 这个构象是模拟体系中移除了高分子刷时的纳米粒子分布情况, 以及每个纳米粒子沿 z 方向的磁矩大小. 不同颜色的磁性纳米粒子代表其磁矩大小在 z 方向的投影的不同数值. 当外磁场增大到一定的情况时, 纳米粒子的颜色会变为黄色, 说明它们的磁矩方向都转为沿着外磁场的方向. 从图 7 也可看到, 因为高分子刷的相互吸引作用, 靠近高分子刷一端的纳米粒子分布很密集, 且沿外磁场方向排列很有规则, 远离刷的地方纳米粒子分布相对较少.

3 结论

本文采用蒙特卡洛模拟方法研究受限两平板之间的磁性纳米粒子和高分子刷在外磁场作用下的统计性质. 研究发现高分子刷的平均高度与

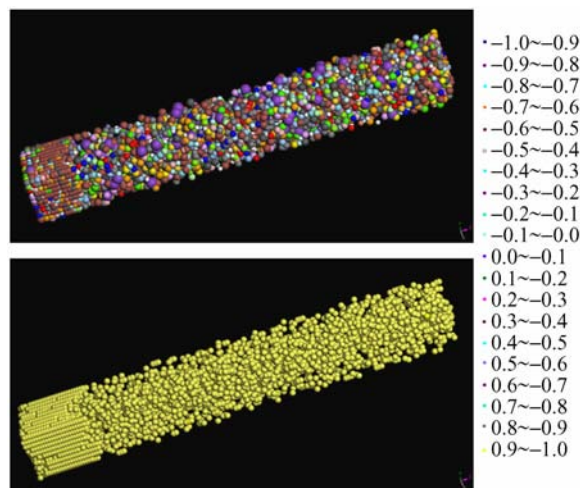


Fig. 7 The snapshots of the magnetic nanoparticles under $H = 0$ (above) and $H = 50$ (below)

The different color represents different magnetic sizes along the direction of z -axis. For example, the yellow beads express the value of the magnetic size along the direction of z -axis in $0.9 \sim 1.0$.

外加磁场的强度有关, 同时也与高分子刷的嫁接密度、高分子刷长和磁性纳米粒子的浓度有关. 外加磁场影响磁性纳米粒子的排布, 磁性纳米粒子的排布又会影响高分子刷的空间分布. 随着磁场强度的增加, 由于磁性纳米粒子的磁矩方向会渐渐的朝向磁场方向而呈现磁性纳米粒子沿外磁场方向排列, 所以高分子刷的平均高度会相应的升高. 同时, 高分子刷的链长和嫁接密度也会影响磁性纳米粒子在体系中的各种统计性质, 例如: 磁性纳米粒子的分布, 磁化率和径向关联函数. 模拟结果与实验的结果较为吻合. 这些研究能够帮助我们加深对高分子刷/纳米粒子体系各种统计性质的了解.

REFERENCES

- 1 Yamamoto S, Ejaz M, Tsujii Y, Fukuda T. *Macromolecules*, 2000, 33: 5608 ~ 5612
- 2 Urayama K, Yamamoto S, Tsujii Y, Fukuda T, Neher D. *Macromolecules*, 2002, 35: 9459 ~ 9465
- 3 He L L, Zhang L X, Liang H J. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 4194 ~ 4203
- 4 He L L, Zhang L X, Liang H J. *J Polym Sci Part B Polym Phys*, 2009, 40: 1 ~ 10
- 5 Li S B, Chen P, Wang X H, Zhang L X, Liang H J. *J Chem Phys*, 2009, 130: 014902
- 6 Mackay M E, Tuteja A, Duxbury P M, Hawker C J, Horn B V, Guan Z, Chen G, Krishnan R S. *Science*, 2006, 311: 1740 ~ 1743
- 7 Shchukin D G, Sukhorukov G B. *Adv Mater*, 2004, 16: 671 ~ 682
- 8 Mayya K S, Schoeler B, Caruso F. *Adv Funct Mater*, 2003, 13: 183 ~ 188
- 9 Boyes S G, Akgun B, Brittain W J, Foster M D. *Macromolecules*, 2003, 36: 9539 ~ 9548
- 10 Azzaroni O, Brown A A, Cheng N, Wei A, Jonas A M, Huck W T S. *J Mater Chem*, 2007, 17: 3433 ~ 3439

- 11 Ahmed S R, Kofinas P. *Macromolecules*, 2002, 35: 3338 ~ 3341
- 12 Kim J U, O' Shaughnessy B. *Macromolecules*, 2006, 39: 413 ~ 425
- 13 Choi W S, Koo H Y, Kim J Y, Huck W T S. *Adv Mater*, 2008, 20: 4504 ~ 4508
- 14 Ye Y S, Pan Z G, Zhang L X. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 2010, 48(10): 1873 ~ 1881
- 15 Masayuki A, Akira S. *J Colloid Interface Sci*, 2004, 280: 83 ~ 90
- 16 Hisao M, Kunio K, Toru M. *J Chem Phys*, 2009, 131: 034905-1 ~ 034905-5
- 17 Huang J H, Mao Z F, Qian C J. *Polymer*, 2006, 47: 2928 ~ 2932
- 18 Fang Y, Dmitry B, Grant D S. *Eur Polym J*, 2008, 44: 3670 ~ 3675
- 19 Lai P Y, Binder K. *J Chem Phys*, 1991, 95: 9288 ~ 9299
- 20 Murat M, Grest G S. *Macromolecules*, 1989, 22: 4054 ~ 4059
- 21 Konstantinova E. *J Magn Magn Mater*, 2008, 320: 2721 ~ 2729
- 22 Satoh A, Roy W C, Shin I K A, Geoff N C. *J Colloid Interface Sci*, 1996, 181: 422 ~ 428

STATISTICAL PROPERTIES OF POLYMER BRUSHES/MAGNETIC NANO-PARTICLES CONFINED IN PARALLEL PLANES

XU Limei, ZHANG Linxi

(*Department of Physics, Wenzhou University, Wenzhou 325027*)

Abstract The statistical properties of systems composed of polymer brushes and magnetic nanoparticles placed in a magnetic field are studied by means of Monte Carlo simulation. The direction of the magnetic field is perpendicular to the substrate plane. Polymer brushes and magnetic nanoparticles are attractive to each other. The average heights of polymer brushes depend not only on the strength of applied magnetic field, but also on the brush grafting density, chain length and magnetic nanoparticle concentration. The applied magnetic field influences the arrangement of magnetic nanoparticles, and in turn the permutation of magnetic nanoparticles affects the spatial distribution of brush monomers. When the strength of the magnetic field increases, the average height of polymer brushes increases accordingly, because orientations of the magnetic moments of nanoparticles must be along the magnetic field direction. At the same time, the chain length, the grafting density of polymer brushes and the nanoparticle concentration also have an effect on the properties of the magnetic nanoparticles, such as the magnetic nanoparticles distribution, magnetic susceptibility and pair correlation functions. Our results are in agreement with the experimental ones, and this investigation can provide some insights into statistical properties of magnetic nanoparticle-loaded brushes induced by external magnetic field.

Keywords Monte Carlo simulation, Polymer brush, Magnetic nanoparticle, External magnetic field