

双嵌段共聚物混合体系形态结构及相变研究*

葛 洪¹ 王 铮¹ 李宝会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 汉密尔顿 L8S4M1 加拿大)

摘 要 用自洽平均场理论(SCMFT)研究了由两种不同双嵌段共聚物(diblock copolymer)组成的混合体系在纳米尺度下的自组装行为.有较高聚合度的纯 diblock 1 熔体呈层状有序结构,有较低聚合度的纯 diblock 2 熔体呈均匀(无序)相. SCMFT 研究表明,在二者的混合体系中,当 diblock 1 的体积分数在 0.7~1.0 之间时,混合体系呈现层状结构,而当 diblock 1 的体积分数在 0.4~0.6 之间时,体系呈现六角排布的柱状结构.这一理论研究与近期报道的实验结果有较好的吻合.同时,通过混合体系单体密度分布曲线和嵌段的连接点分布曲线,从理论上分析了混合体系中单体分布的细节.

关键词 软物质, 形态结构, 双嵌段共聚物, 自组装

自 de Gennes 于 1991 年获得诺贝尔物理学奖之后,软物质成为凝聚态物理学科的一个重要研究领域.虽然软物质在微观尺度上看一般没有像晶体那样的周期性结构,但往往会在纳米尺度呈现出不同的有序结构.这种特征使对于软物质自组装行为的研究为当今材料学科界所关注.

由大量的原子团或化学单元通过化学键连结而成的大分子被称为高分子聚合物.人们将原子团或化学单元称为单体(monomer).聚合物是软物质家族中的重要成员.只含一种单体的高分子叫均聚物.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连结构成 AB 双嵌段共聚物.在过去十几年里,人们对双嵌段共聚物熔体的相行为进行了深入的研究.理论预言双嵌段共聚物熔体所出现的层(lamellar)、柱(cylinder)、球(sphere)等有序相与实验得到的相图有很好的吻合^[1].

近几年来,实验发现由两种不同的 AB 双嵌段共聚物混合构成的体系会呈现种种与单一 AB 双嵌段共聚物熔体不同的相行为.深入研究这种混合体系的形态结构及其相行为,已成为高分子研究领域中的热点课题.从理论上研究共聚物混合体系的相行为对有效控制高分子聚合物混合体系的介观结构以提高多组分高聚物材料的性能

具有重要的实际应用价值.

本文介绍了利用自洽平均场理论(SCMFT)对由两种不同 AB 双嵌段共聚物组成的混合体系形态结构及其相行为的研究结果.

1 理论

本文讨论由两种双嵌段共聚物, AB-diblock 1、AB-diblock 2, 所组成的混合体系.虽然这二者均由相同的物种 A、B 构成,但构成双嵌段共聚物的两个嵌段的聚合度 $N_{p\alpha}$ 是不同的($p = 1$ 或 2 , $\alpha = A$ 或 B). 这样,第 p 种双嵌段高分子链的总聚合度为 $N_p = N_{pA} + N_{pB}$. 在讨论中可不失一般性地认为 $N_1 > N_2$. 我们把聚合度为 N_1 的双嵌段共聚物称为长链 diblock 1, 与 N_2 对应者则为短链 diblock 2. 在以下讨论中,令 $N_p = \kappa_p N$, $\kappa_1 = 1$, $\kappa_2 = N_2/N_1 = N_2/N$. 两种共聚物链的 A 嵌段的成份比例可用 $f_{1A} = N_{1A}/N$ 和 $f_{2A} = N_{2A}/\kappa_2 N$ 表示. 最后设体积为 V 的混合体系中含 n_1 条长链 diblock 1 和 n_2 条短链 diblock 2. 用 ϕ 表示长链 diblock 1 在混合体系中所占的体积分数,这样混合体系可改用参数集合 $\{\chi N, f_{1A}, f_{2A}, \kappa_2, \phi\}$ 来描述. χ 是描述 A、B 单体之间互作用的 Flory-Huggins 参数,通常把它与 N 的乘积 χN 作为一个理论参量.

* 2005-12-19 收稿, 2006-02-13 修稿. 国家自然科学基金(基金号 20474034, 20274020, 20374031, 20373029)、教育部南开大学、天津大学科技合作基金项目、高等学校骨干教师资助计划(项目号 GG-703-10055-1008)资助项目; **通讯联系人, E-mail: dtingdt@nakai.edu.cn

根据 Shi 和 Noolandi 混合体系平均场理论^[2], 混合体系的自由能密度 $F = \Delta f + f(\phi)$, 式中 Δf 是混合体系有序相自由能密度 $F = \Delta f + f(\phi)$, 式中 Δf 是混合体系有序相自由能密度:

$$\Delta f = \frac{1}{V} \int dr \{ \chi N [\phi_A(r) \phi_B(r) - \bar{\phi}_A \bar{\phi}_B] - \omega_A(r) \phi_A(r) - \omega_B(r) \phi_B(r) \} - \phi \ln Q_1 - \frac{1 - \phi}{\kappa_2} \ln \theta_2 \tag{1}$$

其中平均场 $\omega_A(r)$ 、 $\omega_B(r)$, 单体分布函数 $\phi_A(r)$ 、 $\phi_B(r)$, 单链配分函数 Q_1 、 Q_2 以及端点积分分布函数 $q_{p\alpha}(r, t)$ 、 $q_{p\alpha}^+(r, t)$ ($p = 1, 2, \alpha = A, B$) 满足一组自治场方程; $f(\phi)$ 为混合体系均相自由能密度, 详见文献[2].

此外, 我们定义了嵌段共聚物连接点 (junction) 的分布函数:

$$\rho_{pj}(r) = \frac{1}{Q_p} q_{pA}(r, \kappa_p f_{pA}) q_{pA}^+(r, 0) \tag{2}$$

根据计算得到的连接点分布, 理论分析长链 diblock 1 和短链 diblock 2 在混合体系内所出现的内界面处的分布情况.

本文用倒空间方法求解自治平均场方程组; 即先设想可能出现的结构, 调变表征周期尺度的设值 D , 以自治计算获取最低的 Δf 值作为判断混合体系是否处于均匀的无序相或处于什么结构有序相的依据. 这样的手续对描述混合体系的不同参量集逐一进行就可以预言混合体系的相行为^[3,4].

为了对 Hashimoto 等有关两种双嵌段共聚物混合体系的实验结果^[5] 给予一定程度的理论诠释, 本文讨论主要针对于层状结构与六角分布的柱状结构.

2 SCMFT 计算结果与讨论

本文主要研究 Hashimoto 等实验报道中有关层状结构与六角排布柱状结构之间的相转变问题. 为此在混合体系参量集中, 我们固定与 Hashimoto 等实验可比的 $f_{1A} = 0.47$ 、 $f_{2A} = 0.40$ 和 $\kappa_2 = 0.2$. 而以 ϕ 与 χN 作为构建混合体系相图的两个变量. 其中 ϕ 的取值范围是 $0.4 \sim 1.0$, χN 的取值范围是 $25 \sim 45$.

参照双嵌段共聚物熔体相图^[6] (图 1), 纯 diblock 1 熔体在 $f_{1A} = 0.47$ 、 $\chi N = 25 \sim 40$ 值域处于层状结构相 而纯 diblock 2 熔体在 $f_{2A} = 0.40$ 、 χN

$= 5 \sim 8$ ($25 \sim 40$ 乘以 κ_2 的折算值) 值域则处于无序 (disorder) 相. 然而二者构成混合体系后就显示出新的相行为.

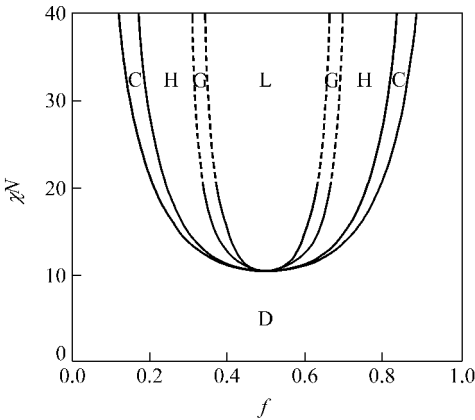


Fig. 1 The phase diagram of diblock copolymer melt

图 2 例示了层状相、柱状相二者自由能密度 SCMFT 计算值的比较, 以二者之中持自由能相对低者决定混合体系在 $\phi > 0.7$ 域处于层状相, $\phi < 0.70$ 域处于柱状相. 图 3 是概括大量类似于上述例示的逐点计算所得到的相图.

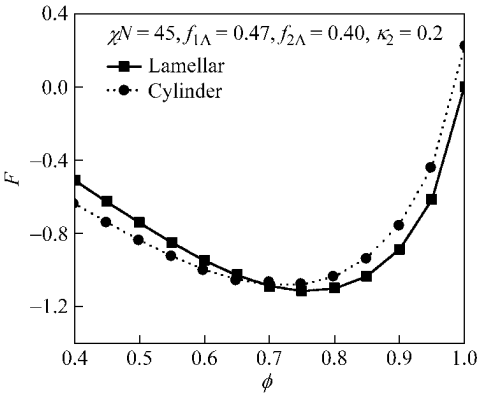


Fig. 2 The free energy comparison of lamellar phase and cylinder phase

按相图 3, 理论预言在 χN 相当大的取值范围 ($25 \sim 45$), 柱状—层状相转变均发生在 ϕ 约 0.67 左右 (在 $\phi = 0.67$ 附近极小范围内不排除两相共存情况). 鉴于 χ 与温度的反变关系 ($\chi = A_1/T + A_2$), 所以 SCMFT 计算寓示在较大温区柱状—层状相变的发生. 这种理论结果与 Hashimoto 等实验^[7] 的有关结果吻合.

为了分析混合体系层状—柱状相变的机制, 首先考察混合体系中短链 diblock 2 自身两个嵌段长度比 f_{2A} 对相变的影响. 在固定 $\chi N = 45$, $f_{1A} =$

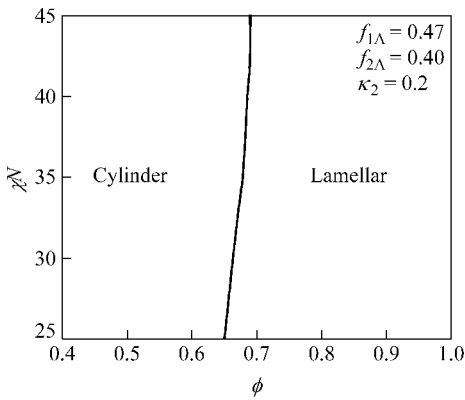


Fig. 3 The phase diagram

0.47, $\kappa_2 = 0.2$ 的前提下, 分别对 $f_{2A} = 0.45$ 和 $f_{2A} = 0.49$ 的层状相、柱状相自由能密度进行 SCMFT 计算, 结果如图 4(a) 和 4(b) 所示.

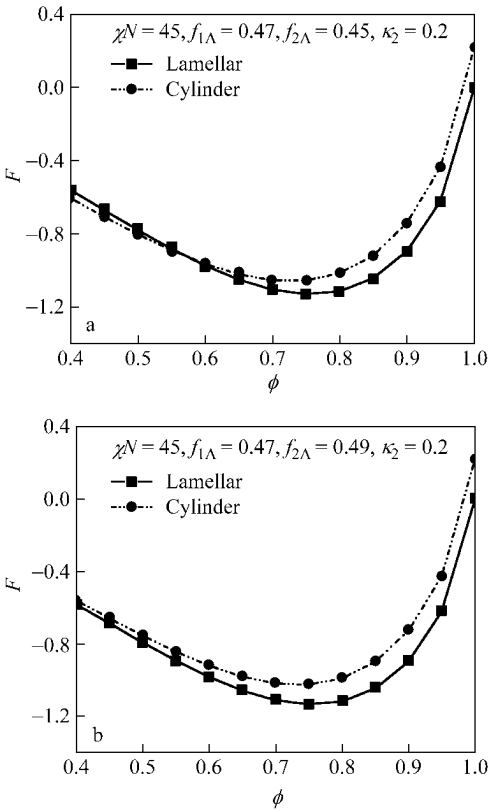


Fig. 4 The free energy comparison $f_{2A} = 0.45$ (a) and the free energy comparison $f_{2A} = 0.49$

与 $f_{2A} = 0.40$ 的图 2 不同, $f_{2A} = 0.45$ 对应的图 4(a) 显示, 在 $\phi < 0.55$ 域, 混合体系取自由能密度更低者是柱状相; $\phi > 0.55$ 域自由能密度更低者是层状相. 即层状—柱状相变发生在 ϕ 约 0.55, 而不是 $f_{2A} = 0.40$ 时的 ϕ 约 0.67. 当 $f_{2A} = 0.49$ 时, 图 4(b) 显示在 $\phi = 0.4 \sim 1.0$ 域, 若混合

体系取自由能密度相对低者, 则始终处于层状相. 所以 SCMFT 计算说明, 当混合体系中的短链 diblock 2 趋于对称 ($f_{2A} = 0.50$) 时, 不易发生相变. 这与实验结果所显示的经验趋势一致^[5,8].

为进一步分析相变行为, 按 $\chi N = 45$ 、 $f_{1A} = 0.47$ 、 $f_{2A} = 0.40$ 、 $\kappa_2 = 0.2$ 、 $\phi = 0.85$ 作 SCMFT 计算, 得到混合体系处于层状相的结果, 其中单体分布如图 5 所示. 可以看出处于层状相混合体系得富 A 区、富 B 区由长链 diblock 1 的单体分布所主导. 短链 diblock 2 的 A、B 单体富集区与 diblock 1 基本相同. ϕ_{2A} 、 ϕ_{2B} 隆起的密度峰则补充勾画了混合体系内部的细节, 短链 diblock 2 主要聚集在 A、B 微畴之间界区的范围.

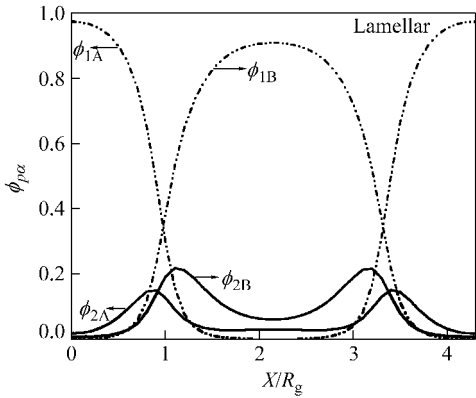


Fig. 5 The distribution of monomer density

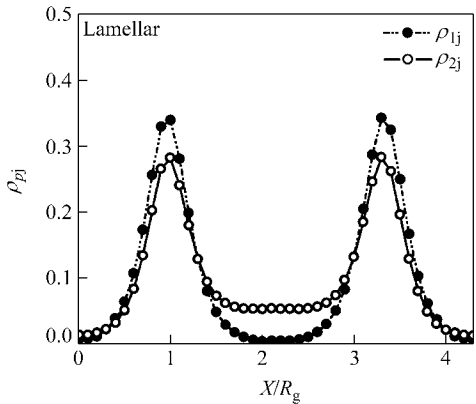


Fig. 6 The distribution of joint point

diblock 1 与 diblock 2 嵌段连接点的分布曲线如图 6 所示, 二者连接点分布的峰值位重合, 说明 diblock 1 与 diblock 2 的微相分离共同形成了出现在层状相混合体系的内界面.

我们还按 $\chi N = 45$ 、 $f_{1A} = 0.47$ 、 $f_{2A} = 0.40$ 、 $\kappa_2 = 0.2$ 、 $\phi = 0.60$ 进行了 SCMFT 计算, 得到混合体系

处于柱状相的结果. diblock 1、diblock 2 嵌段连接点和单体密度分布如图 7、8 所示.

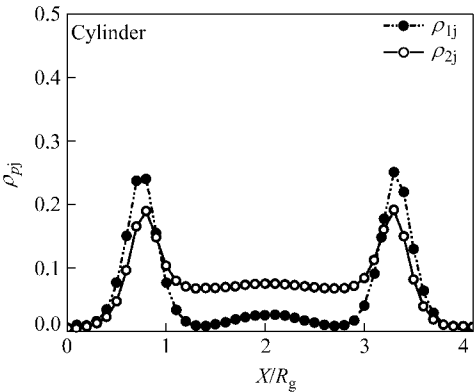


Fig. 7 The sitribution of joint point

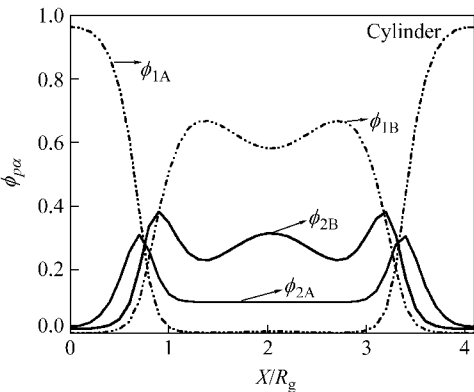


Fig. 8 The distribution of monomer density

由图 7 可看出 diblock 1 的连接点只与一部分 diblock 2 连结点形成混合体系的内界面. 另有一部分 diblock 2 的连接点则分散在两个界面之间.

图 8 较讨论层状相时的图 5 更明显地展示了混合体系中 4 种单体分布的复杂性. 按 SCMFT 计算的结果,混合体系富 B 区有一定数量的短链 diblock 2 的 A 单体,反之在富 A 区则只出现极少量 diblock 2 的 B 单体.

综上所述,通过自由能密度 SCMFT 计算值的比较,解释混合前分处于无序相、层状相的两种 AB 双嵌段共聚物熔体在混合后的混合体系柱状相的出现. 分析柱状相结构—层状相结构之间相转变的发生. 构建混合体系的相图.

基于 SCMFT 计算论证了混合体系中两种双嵌段共聚物的连接点,在一定条件下,会聚集在微畴的界区之内,即在有序结构的混合体系中形成共同的内界面.

考察了混合体系成员中短链 diblock 2 的两个嵌段长度比对相变的影响. 若短链 diblock 2 两个嵌段长度是非对称的,混合体系在一定条件下会发生层状结构与柱状结构相变;若短链两个嵌段长度是对称或接近对称的,则层状结构—柱状结构相变不易发生,混合体系始终处于层状相.

SCMFT 计算能够较实验观测更进一步地展示混合体系中 4 种单体(分属 diblock 1、diblock 2 的 A、B 单体)分布的细节. 发现一部分短链 diblock 2 的 A、B 单体对有序相富 A 或富 B 微畴区有贡献;另有一部分短链 diblock 2 则只作为填充物存在于富 B 畴区内. 填充物成为讨论系统组态熵的一个因素,它的存在对分析相变机制提供某种依据.

REFERENCES

1 Matsen M W. J Phys Condens Matter,2002,14 R21 ~ R47
2 Shi A C,Noolandi J. Macromolecules,1994,27 2936 ~ 2944
3 Shi A C,Noolandi J,Desai R C. Macromolecules,1996,29 6487 ~ 6504
4 Laradji M,Shi A C,Noolandi J,Desai R C. Macromolecules,1997,30 3242 ~ 3255
5 Yamaguchi D,Hashimoto T. Macromolecules,2001,34 6495 ~ 6505
6 Matsen M W,Schick M. Phys Rev Lett,1994,72 2660 ~ 2663
7 Yamaguchi D,Hasegawa H,Hashimoto T. Macromolecules,2001,34 6506 ~ 6518
8 Hashimoto T,Yamaguchi D,Couff F. Macromol Symp,2003,195 191 ~ 200

PHASE TRANSITION AND MICRODOMAIN MORPHOLOGY OF BINARY MIXTURES
OF DIBLOCK COPOLYMERS

GE Hong¹, WANG Zheng¹, LI Baohui¹, DING Datong¹, SHI Anchang²

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

(² Department of Physics and Astronomy, McMaster University, Hamilton, Ontario L8S4M1, Canada)

Abstract The self-assembled structures of the mixtures of two different diblock copolymers are investigated by self-consistent field theory. In theoretical studies of the present paper, in melts diblock 1 with high degree of polymerization forms lamella and diblock 2 is disorder due to its smaller degree of polymerization. In the mixture systems, for volume fraction of diblock 1 in the range $0.7 \sim 1.0$, lamellar structure occurs. For volume fraction of diblock 1 at $0.4 \sim 0.7$, cylinder structure occurs. These results are in agreement with some reported experimentally results. Meanwhile, this paper utilizes the monomer density distribution profiles and block junction distribution profiles to analyze the monomer distribution details in the mixture systems.

Key words Soft-matter, Morphology, Diblock copolymer, Self-assembly