

双亲半柔性两嵌段共聚物在溶液中自组装形态的 模拟退火研究*

韩政伟¹ 孙平川² 李宝会^{1**} 金庆华¹ 丁大同¹

(南开大学、天津大学联合研究院 南开大学¹ 物理学院

² 功能高分子材料教育部重点实验室 化学学院 天津 300071)

摘 要 针对一系列疏溶剂嵌段与溶剂间的相互作用,用模拟退火方法研究了双亲半柔性两嵌段共聚物在溶液中的自组装形态.模拟结果显示共聚物在溶液中均形成核-壳聚集体,其中疏溶剂嵌段形成聚集体的核,亲溶剂嵌段形成聚集体的壳.当上述相互作用较小时,核呈球形,而壳如同长在核上的刺.随着上述相互作用的增大,核逐渐增大.在较大的相互作用时,核呈柱形;而随着相互作用的加大,长在核上的刺逐渐伏贴于核表面.在更大的相互作用时,核又呈球状,壳伏贴于核表面.

关键词 双亲半柔性两嵌段共聚物, 自组装, 形态

在溶液中的双亲嵌段共聚物当其链长、组分、硬度或浓度不同时,会形成不同结构的聚集体,如球状、柱状、层状、囊泡状等^[1-3].理论和计算机模拟已经被用于研究嵌段共聚物在溶液中的自组装形态^[4-8].

近年来,半柔性聚合物以及由刚性-柔性链构成的嵌段共聚物(rod-coil block copolymer),由于其与生物学中某些分子在溶液中行为的相似性以及其在工业中的广泛应用,而越来越受到人们的关注^[9-13].杨玉良工作组曾对柔性及半柔性聚合物进行过系统的 Monte Carlo 研究,并取得了系列结果^[14-16].

模拟退火方法^[17]已被证明是一种研究嵌段共聚物自组装行为的很好方法^[18,19].本文用模拟退火研究双亲半柔性两嵌段共聚物在溶液中的自组装形态.我们研究了疏溶剂嵌段与溶剂间的相互作用对处于溶液中的双亲半柔性两嵌段共聚物聚集体形态的影响.

1 模拟方法

研究对象是由两嵌段共聚物链(A(3)-b-B(5)),聚合度 $N=8$ 和溶剂分子(S)组成,两嵌段共聚物链和溶剂分子的数目分别用 N_c 和 N_s 表示.在本研究中,采用简立方模拟格子,格子的大小为

$V=L \times L \times L$,其中 $L=25$.同时,在所有方向上采用周期性边界条件.由于自回避效应,每个单体仅占据一个格点,并且,任何格点都不能被两个及两个以上单体同时占据.键长可以取 $1, \sqrt{2}$ 和 $\sqrt{3}$,因此,每个格点有 26 个最近邻位置.通过以上定义,单体密度可以表示为 $c = \frac{N_c N}{V}$.本文中 $c = 0.1536$.

对于给定的单体密度,模拟的初始构型是通过在模拟格点上随机产生 N 条两嵌段共聚物链构成的.对于每一条链,首先随机找到一个格点,若此格点已被其它单体占据,则重新随机找到另一个格点,直至找到某一未被其它单体占据的格点,则此格点被此链的第一个单体占据.然后在第一个单体所占格点的 26 个近邻格点中随机寻找,直至找到某一未被其它单体占据的格点,则此格点被此链的第二个单体占据.同样,第三个单体所占格点必须是第二个单体所占格点的 26 个近邻之一,依次类推产生整条共聚物链.当所有链都产生后,格子中的空位将由溶剂分子所占据.链的运动有两种类型,链翻转运动和交换运动,有关详细描述请参见参考文献[18,19].

模拟中的目标函数是系统的能量.在我们的模拟中考虑了两类相互作用.一类是嵌段间的相

* 2005-02-07 收稿,2005-04-15 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、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: baohui@nankai.edu.cn

互作用,可由以下 3 对相互作用表示,即 A 嵌段与 B 嵌段、A 嵌段与溶剂、B 嵌段与溶剂之间的相互作用.本文中仅考虑最近邻相互作用,并且把这种对相互作用表示为 $E_{ij} = \epsilon_{ij} k_B T_{ref}$. 这里 $i, j = A, B$ 和 S, ϵ_{ij} 是约化相互作用, k_B 是 Boltzmann 常数, T_{ref} 是参考温度.本文中取 ϵ_{AB} 表示 A、B 嵌段间的不相容性; $\epsilon_{AS} = -1.0$ 表示 A 嵌段是亲溶剂嵌段; $\epsilon_{BS} > 0$ 表示 B 嵌段是疏溶剂嵌段.另一类相互作用是由于考虑了链的硬度而加入的,本模拟中采用这样的方法,如果同一条链的两个相邻的键在同一条直线上,则能量低,设定为 0.0; 否则则能量高,设定为 $8.0 k_B T_{ref}$.

对于退火计划,使用 $T_j = fT_{j-1}$. 其中, T_j 代表退火到第 j 步时的温度, f 是因子.本文中, $f = 0.9$, $T_1 = 200 T_{ref}$, 在 50 次退火后,温度 T 达到 T_f . 一个 Monte Carlo 步(MCS)被定义为对平均所有的格点试图进行一次交换运动和对平均所有的链试图进行一次链翻转运动,本文中,在每一温度进行 2.5×10^4 个 MCS. 一次试图移动是否被接受,还将取决于 Metropolis 规则^[20]. 也就是说,如果能量的改变 ΔE 是负值,移动将被接受,否则,它被接受的概率将取决于 p , $p = \exp(-\Delta E)/K_B T$, 其中, ΔE 是试图移动和移动前的能量改变.

2 结果与讨论

本文模拟了双亲半柔性两嵌段共聚物 A(3)-b-B(5)在选择性溶剂中的自组装过程.相互作用 ϵ_{BS} 从小到大取一系列值.由图 1 可见,当 ϵ_{BS} 较小时,两嵌段共聚物自组装成球状聚集体,形如带着长长刺毛的圆球苍耳.其中疏溶剂嵌段 B 形成聚集体的核,亲溶剂嵌段形成聚集体的刺毛.并且随着 ϵ_{BS} 的增大,形成的单个聚集体的体积逐渐增大.当 ϵ_{BS} 增大为 3.2 时,在我们的模拟格子中只形成两个聚集体,一个椭圆形,另一个是近球形.如图 2 所示.

当继续逐渐增大 ϵ_{BS} 时,聚集体的形状逐渐变成柱状(见图 3、4). 图 3(a) 是一个柱状聚集体和球状聚集体混合的状态,图 3(b) 则是 ϵ_{BS} 较大时形成的柱状聚集体.在 ϵ_{BS} 小于 18 的情况下,嵌段共聚物都形成柱状聚集体.当 ϵ_{BS} 逐渐增大时,柱状聚集体侧表面直立的“刺”逐渐减少,当 ϵ_{BS} 增大为 9.5 时,侧表面上基本上没有直立的链,即柱体侧面的 A 嵌段从多数直立(垂直于柱状体侧表

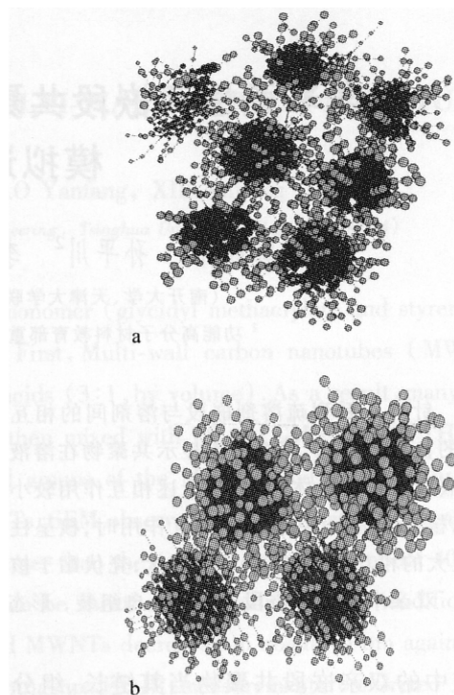


Fig. 1 Snapshot of the spherical morphology formed with (a) $\epsilon_{BS} = 1.50$ and (b) $\epsilon_{BS} = 2.55$

The lighter domains are A blocks and the darker domains are B blocks

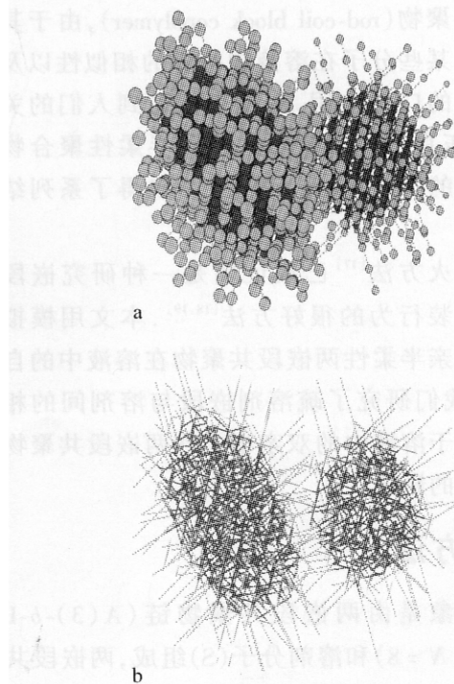


Fig. 2 Snapshot of the elliptical morphology formed with $\epsilon_{BS} = 3.20$

a) With monomeric units and bonds; b) With only bonds are shown

面)到大部分都伏贴于聚集体侧表面.

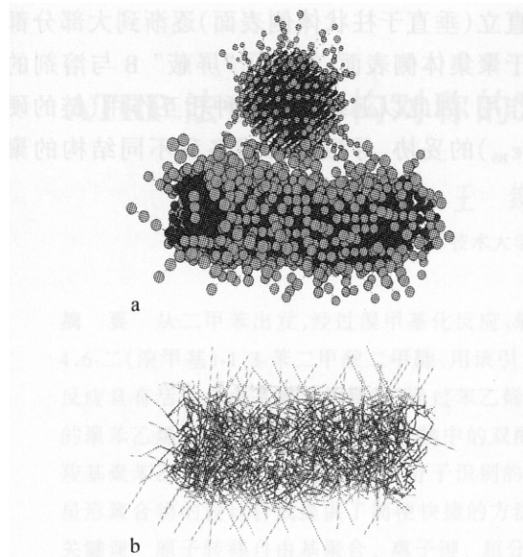


Fig. 3 Snapshot of the (a) mixture of spherical and rod-like morphology formed with $\epsilon_{BS} = 3.72$ and (b) rod-like morphology formed with $\epsilon_{BS} = 4.90$

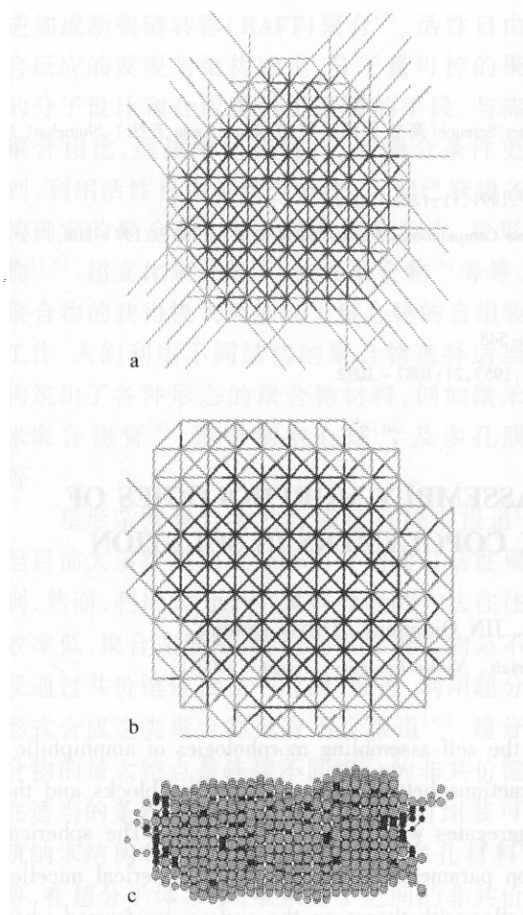


Fig. 4 Snapshot of the rod-like morphology formed with (a) $\epsilon_{BS} = 6.00$, (b) $\epsilon_{BS} = 9.50$ viewed from top and (c) $\epsilon_{BS} = 9.50$ viewed from side face

当 ϵ_{BS} 增大到 18 时,模拟结果显示嵌段共聚

物又自组装成了球形聚集体,此聚集体较 ϵ_{BS} 较小时的球大的多,当然,表面上没有“刺”.剖开球可以看到,球内部有 B 嵌段存在,并且还有被溶剂分子占据的空间,如图 5 所示.实际上,在 ϵ_{BS} 很小时,比如 $\epsilon_{BS} = 3.20$ 时,形成的球状聚集体的内部也有被溶剂分子占据的空间(如图 6 所示),这是因为设定的链硬度参数较大, ϵ_{BS} 较小时能量较低的状态是链伸展的状态,而伸展链不容易填满全部空间,由伸展链填充后的剩余空间则被溶剂分子占据.

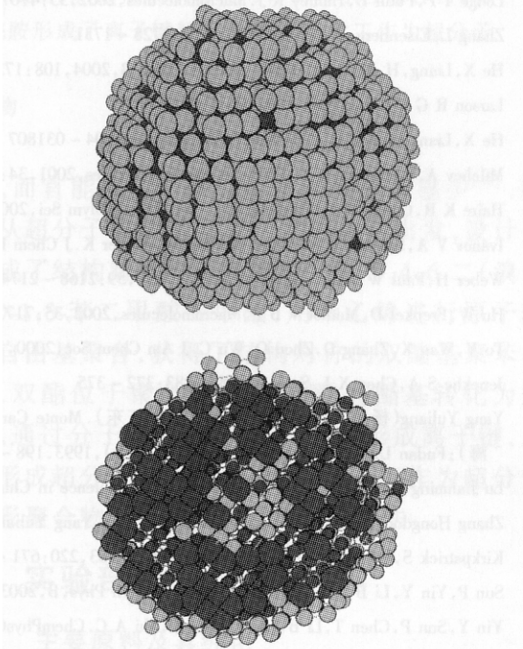


Fig. 5 Snapshot and a section view of the spherical morphology formed with $\epsilon_{BS} = 18.00$

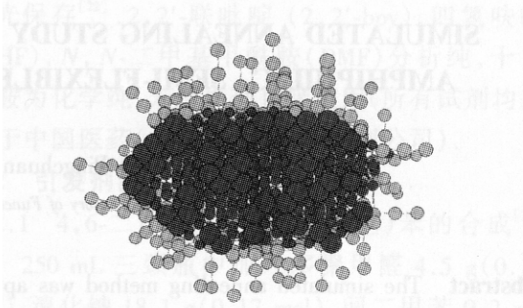


Fig. 6 A section view of the elliptical morphology formed with $\epsilon_{BS} = 3.20$

在 ϵ_{BS} 较小时,由于伸展链具有较低能量,且 A 嵌段和溶剂是相互吸引的,所以 A 嵌段趋向于在溶剂中舒展开来,也就是形成带刺的球状聚集体.当 ϵ_{BS} 增大时,B 嵌段与溶剂分子相互作用成为能量的主要项,模拟退火过程必然致使系统向

能量最低的状态变化,即避免 B 与溶剂的接触.随着 ϵ_{BS} 增大,球状聚集体增大以减小 B 与溶剂的接触.然而球状聚集体的增大受到链长的限制,当球状聚集体的半径接近等于链长时,球状聚集体不能再增大.此时球状聚集体变为柱状以减小 B 与溶剂的接触.随着 ϵ_{BS} 的进一步增大, A 嵌段从

多数直立(垂直于柱状体侧表面)逐渐到大部分都伏贴于聚集体侧表面,起到了“屏蔽” B 与溶剂的接触作用.因此以上结果是两种相互作用(链的硬度和 ϵ_{BS})的妥协,导致了形成各种不同结构的聚集体.

REFERENCES

- 1 Jain S, Bates F S. *Science*, 2003, 300: 460 ~ 464
- 2 Lodge T P, Pudil B, Hanley K J. *Macromolecules*, 2002, 35: 4707 ~ 4717
- 3 Zhang L, Eisenberg A. *Science*, 1995, 268: 1728 ~ 1731
- 4 He X, Liang H, Huang L, Pan C. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 1731 ~ 1735
- 5 Larson R G. *J Chem Phys*, 1992, 96: 7904 ~ 7918
- 6 He X, Liang H, Pan C. *Phys Rev E*, 2001, 63: 031804 ~ 031807
- 7 Milchev A, Bhattacharya A, Binder K. *Macromolecules*, 2001, 34: 1881 ~ 1893
- 8 Haire K R, Carver T J, Windle A H. *Comp Theor Polym Sci*, 2001, 11: 17 ~ 28
- 9 Ivanov V A, Stukan M R, Müller M, Paul W, Binder K. *J Chem Phys*, 2003, 118: 10333 ~ 10342
- 10 Weber H, Paul W, Binder K. *Phys Rev E*, 1999, 59: 2168 ~ 2174
- 11 Hu W, Frenkel D, Mathot V B F. *Macromolecules*, 2002, 35: 7172 ~ 7174
- 12 Tu Y, Wan X, Zhang D, Zhou Q, Wu C. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 10201 ~ 10205
- 13 Jenekhe S A, Chen X L. *Science*, 1999, 283: 372 ~ 375
- 14 Yang Yuliang(杨玉良), Zhang Hongdong(张红东). *Monte Carlo Method in Polymer Science(高分子科学种的 Monte Carlo 方法)*. Shanghai(上海): Fudan University Press(复旦大学出版社), 1993. 198 ~ 217
- 15 Lu Jianming(陆建明), Yang Yuliang(杨玉良). *Science in China(中国科学)(A)*, 1991, 11: 1226 ~ 1232
- 16 Zhang Hongdong(张红东), Lu Jianming(陆建明), Yang Yuliang(杨玉良). *Chinese Computational Physics(计算物理)*, 1992, 9: 197 ~ 202
- 17 Kirkpatrick S, Gelatt C D, Vecchi M P. *Science*, 1983, 220: 671 ~ 680
- 18 Sun P, Yin Y, Li B, Jin Q, Ding D. *Inter J Modern Phys, B*, 2003, 17: 241 ~ 244
- 19 Yin Y, Sun P, Chen T, Li B, Jin Q, Ding D, Shi A C. *ChemPhysChem*, 2004, 5: 540 ~ 548
- 20 Metropolis N, Rosenbluth A W, Rosenbluth M N, Teller A H, Teller E. *J Chem Phys*, 1953, 21: 1087 ~ 1092

SIMULATED ANNEALING STUDY OF SELF-ASSEMBLY MORPHOLOGIES OF AMPHIPHILIC, SEMI-FLEXIBLE DIBLOCK COPOLYMERS IN SOLUTION

HAN Zhengwei¹, SUN Pingchuan², LI Baohui², JIN Qinghua², DING Datong¹

(¹ College of Physics, ² Key Laboratory of Functional Polymer Materials, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract The simulated annealing method was applied to study the self-assembling morphologies of amphiphilic, semi-flexible diblock copolymers in solution with a series of interactions between the core-forming blocks and the solvents. The simulation results illustrated that the core-corona aggregates were formed in all cases. The spherical micelles with thorns on the surface are formed when the interaction parameter is small. And the spherical micelles increase in size with the increase of the interactions. Rod-like micelles with thorns on the surface are formed when the interaction parameter increases. And the thorns on the surface gradually tailed off with the further increase of the interactions. The bigger spherical micelles without thorns on the surface are formed when the interaction parameter increases further

Key words Amphiphilic, Semi-flexible diblock copolymer, Self-assembly, Morphology