

掺杂嵌段共聚物薄膜的相分离研究*

王俊^{□1} 虞崇庆² 章林溪^{1,2**}

(¹温州大学物理系 温州 325027) (²浙江大学物理系 杭州 310027)

摘 要 采用 Monte Carlo 方法结合退火方法研究掺杂非对称两嵌段共聚物薄膜的相分离情况. 发现随着掺杂极性粒子浓度的增加, 嵌段共聚物薄膜体系由层状相逐渐转化成层状和柱状共混相, 最后变成分布均匀的柱状相. 当掺杂浓度增加到一定程度时, 形成了如六边形(6-fold)、七边形(7-fold)和五边形柱状(5-fold)的相结构; 六边形柱状相结构的比例随着浓度增加而增加, 七边形(7-fold)和五边形柱状(5-fold)相结构的比例随着浓度增加而减小. 同时还讨论了两嵌段共聚物大小与掺杂浓度的关系.

关键词 纳米颗粒, 嵌段共聚物薄膜, 相分离

嵌段共聚物由于各嵌段组分之间是热力学不相容, 因此在本体熔融状态下可以发生相分离, 但由于受到共聚物链长的影响, 相分离的尺度一般在 10 ~ 100 nm 之间, 嵌段共聚物的这一特性可以用来制备纳米尺度下的功能高分子材料. 由于受限状态可以破坏结构的对称性, 使得平衡态行为发生改变, 加上嵌段共聚物有着丰富的相结构, 因此人们对二嵌段共聚物在受限状态下的自组装行为进行了大量研究^[1~3]. 最近人们越来越关注在某一特定的聚合物本体中加入适量的粒子对材料进行改性从而得到新型的高分子材料^[4~12]. Wang 等^[2]用 Monte Carlo 模拟的方法研究了在本体中放入一个不同尺寸大小的纳米粒子时的不同相行为. Lee 等^[7]采用自洽场理论研究了在固定纳米粒子浓度和嵌段比例条件下, 不同大小的纳米粒子对相行为的影响, 发现纳米粒子的尺度越大, 对相转变的影响也越大. Gersappe^[8]和 Yuan 等^[9]的研究发现, 纳米颗粒的大小对稳定聚合物的体系至关重要, 而小尺寸的纳米粒子对体系的稳定性更为有效. 因此也有许多研究不考虑纳米粒子的大小对相分离的影响^[10~12], 仅仅考虑掺杂极性粒子浓度的变化情况. 在实验上 Aissou 等^[13]用不对称的嵌段共聚物 PS-*b*-PMMA 在薄膜中进行自组装生成柱状相来研究柱状相的性质. 本文研究受限条件下, 在不改变嵌段共聚物组分和它们之间相互作用参数的情况下, 逐渐增加极性粒子的浓度, 观察其相转变情况, 讨论微观结构变化情况如分子大小形状等, 重点研究在极性粒子浓度连

续变化时的相变化情况, 得到了层状和柱状共混相的结构, 这些研究对于了解掺杂共聚物薄膜的相分离很有帮助.

1 模拟方法

在本文模拟中, 采用的是简立方格点模型. 其链构型是通过 Monte Carlo 模拟进行演化, 遵守周期性边界条件. 起初掺杂粒子是在整个空间随机排布的, 每个掺杂粒子仅占据一个格点. 由于是通过尝试交换链单元和周围的 18 个最邻近格点来进行模拟的, 因此键的长度只有 1 和 $\sqrt{2}$ 是被允许的. 每个单体只允许占据一个格点, 并且每个格点最多只能被一个单体占据(排斥体积)效应. 在格点模型中, 每个单体对应的是真实高分子链的一个原子团, 而非一个原子, 因此有时包含许多个原子. 此外不允许键穿越的发生, 链段通过自回避行走演化. 系统通过 Metropolis 法则, 即 $P_{acc} = \min\left\{1, \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right]\right\}$ 决定行走是否实现. 实际上在模拟掺杂粒子高分子链体系时, 很多种情况下不考虑掺杂粒子的大小, 而仅仅考虑掺杂粒子的浓度^[10,12]. 由于掺杂粒子体系在模拟过程中容易陷入局部较底能态, 因此这里采用 Sun 等^[14]所建立的适用于两嵌段体系的退火模拟方法, 即在体系运行过程中, 设定体系的温度从初始高温(T_0)经历设定的 Monte Carlo 步数逐渐降到恒温状态(T_f), 降温过程遵循方程 $T_{j+1} = fT_j$, T_{j+1} 是体系在

* 2008-08-22 收稿, 2008-10-27 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20574052, 20774066)、教育部“新世纪优秀人才支持计划”(项目号 NCET-05-0538)和浙江省自然科学基金青年人才项目(项目号 R404047)资助; ** 通讯联系人, E-mail: lxzhang@zju.edu.cn

$j+1$ 时刻的温度, T_j 是体系在 j 时刻的温度, f 是降温系数. 这种模拟退火过程的方法已被广泛应用. 判断平衡状态的标准是, 在经历 N 个 Monte Carlo 步长后形成一个有序结构, 再继续运行 N 个 Monte Carlo 步长或更多, 如果该结构没有发生任何变化, 那么就可以认定体系已经达到平衡状态.

研究掺杂粒子的两嵌段共聚物薄膜受限于两块平行板之间, 所选取的是 $A_{10}B_6$ 两嵌段共聚物, 体系大小为 $40 \times 40 \times 8$. 周期性边界条件运用在 x 和 y 方向上, 而在 z 方向上, 两块难以渗透的平板放置在 $z=0$ 和 $z=L_z+1$ 两个平面上. 为了模拟熔融状态下掺杂粒子的两嵌段共聚物体系, 体系的粒子含量设为 73%, 对应的总粒子数为 9344. 组分间相互作用能分别为 $\epsilon_{AB}=1.0$, $\epsilon_{BN}=1.0$. 在不改变嵌段共聚物组分和它们之间相互作用参数的情况下, 逐渐增加粒子的浓度(体系的总浓度一定, 即掺杂粒子浓度增加, 嵌段共聚物的浓度随之减小), 观察在不同掺杂粒子浓度下体系的相转变情况.

系统的起始温度为 $T_0=11.6$, 达到平衡后的恒定温度为 $T_f=1.0$, 降温系数为 0.8. 在每个温度下至少运行 3×10^5 个 Monte Carlo 步长. 在体系达到平衡后, 每隔 2000 个 Monte Carlo 步长记录一次体系的相结构, 连续统计 200 个相结构. 在每个相结构中, 统计出形成柱状体系的大小和形态.

2 结果与讨论

2.1 掺杂粒子浓度对相形貌的影响

体系经过退火的自组装过程, 达到平衡状态后形成稳定的层状相. 如图 1(a)所示, 由于嵌段 A、B 组分比例的不同, 所以嵌段 A 所对应层(灰色)要比嵌段 B 所对应层(深色)要厚. 当体系中加入 5% 的掺杂粒子, 如图 1(b)所示, 由于嵌段 A、B 之间的排斥作用使得 A、B 分层, 灰色代表嵌段 A, 深色代表嵌段 B, 分布在灰色区域的分散白色颗粒代表极性掺杂粒子. 与不加掺杂粒子时得到的层状相比较, 嵌段 A 所形成的层状比不加掺杂粒子的情况要更厚一些, 而掺杂粒子则弥散在 A 嵌段所在的层内, 可见在嵌段共聚物本体中加入少量的极性掺杂粒子是不会对相产生很大的影响, 更不会导致相分离. 继续增加掺杂粒子的浓度到 10%, 体系从层状结构演化成层状与柱状共混的结构, 如图 1(c)所示, B 嵌段一部分生成层状相而另一部分生成柱状相, 极性掺杂粒子弥散在 A

嵌段区域, 说明这时体系处于层状构相转化到柱状构相的中间态, 这是相转变的过渡状态, 并且这种中间相不同于双连续相, 有明显分界并有层、柱状两种相共存的一种稳定相. 再增加掺杂粒子的浓度到 15%, 如图 1(d)所示, 层状相基本上消失, 生成的柱状相的体积较大, 呈长条型, 这是层状相蜕化的结果. A 嵌段形成连续相, 而 B 嵌段形成柱状相. 掺杂粒子由于性质和 A 嵌段相似, 弥散在 A 嵌段的连续区域内. 随着掺杂粒子浓度的继续增大, 体系的长条柱状相将继续蜕化, 而均匀的柱状相则越来越在系统自组装中占优势. 掺杂粒子的浓度继续增大到 20% 时, 如图 1(e)所示, 体系从相转变的中间态变成了较均匀的柱状相结构, 柱状相较均匀地分布在 A 连续相上, 而掺杂粒子则均匀地弥散在 A 连续相之中. 仔细观察图 1(e), 当体系掺杂粒子浓度达到 20% 以后, 自组装得到的柱状结构的分布比较均匀. 继续增加掺杂粒子的浓度到 25%、30% 和 35%, 得到的结果如图 1(f)、(g)、(h)所示, 柱状结构的分布非常均匀, 并且柱状结构主要以六边形的规则柱状形式出现, 极少出现五边形和七边形的柱状结构. 统计了掺杂粒子浓度大于 20% 时出现五、六、七边型的柱状的百分含量 P_5 , P_6 , 和 P_7 , 结果见图 2, 这里五、六、七边型的柱状定义由 Aissou 等给出^[13]. 从图中可以看出在这 3 种柱状结构中, 随着掺杂粒子浓度的增加, 六边形的柱状结构的含量随之增加, 相反五边形和七边形的柱状出现的几率不高, 并随着掺杂粒子浓度的增加, 其含量随之减少.

2.2 掺杂粒子浓度对相微结构的影响

掺杂粒子的浓度大于 15% 以后, 体系就生成柱状相. 对掺杂粒子浓度在 15%、20%、25%、30% 和 35% 时得到的柱状相进行统计, 分析在不同浓度下所得到的柱状结构的平均大小(平均所含粒子数). 具体做法是在各种浓度及不同的初始条件下进行 20 次模拟, 然后对 20 次模拟得到的相结构进行统计. 图 3 是掺杂粒子在各个浓度时柱状的大小分布情况. 可以看出当掺杂粒子浓度为 15% 时其柱状相的分布范围最大, 从 200 到 1100; 而当掺杂粒子的浓度增大到诱导生成稳定柱状时, 柱状体积的分布是较集中, 特别是掺杂浓度为 35% 时柱状结构大小以 200~350 区期为主, 比例达到 81%. 而当掺杂浓度为 20% 时, 虽然柱状结构大小在 250~350 区间也有比较大的比例, 但在 200~250 区间和大于 350 的区间还是有一定的比

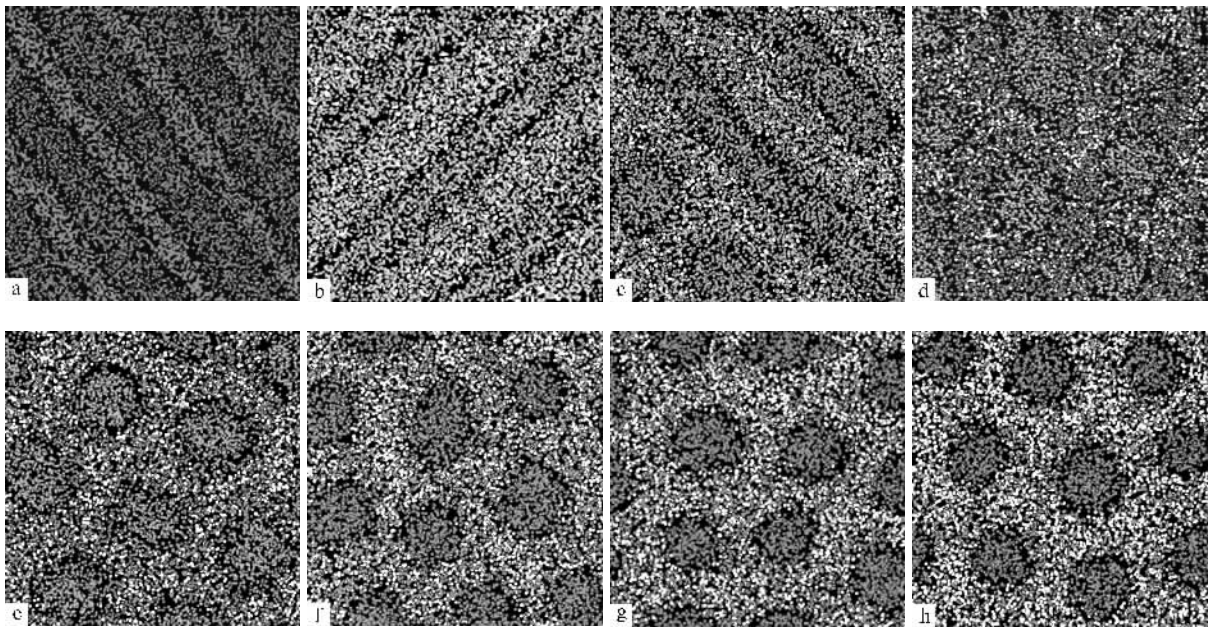


Fig. 1 Morphology of diblock copolymers confined films with different volume of nanoparticles

The volume of nanoparticles: a) $c = 0$; b) $c = 5\%$; c) $c = 10\%$; d) $c = 15\%$; e) $c = 20\%$; f) $c = 25\%$; g) $c = 30\%$; h) $c = 35\%$

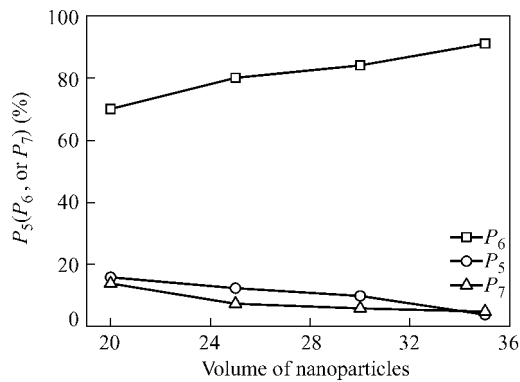
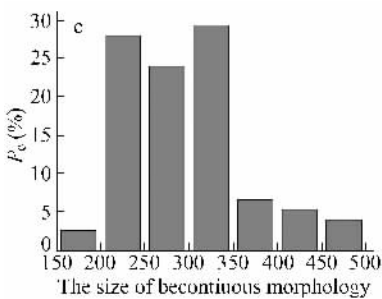
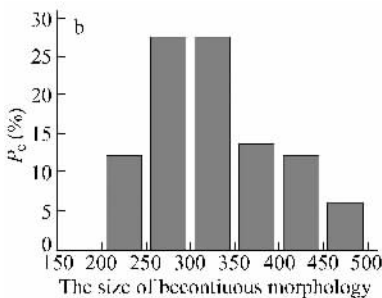
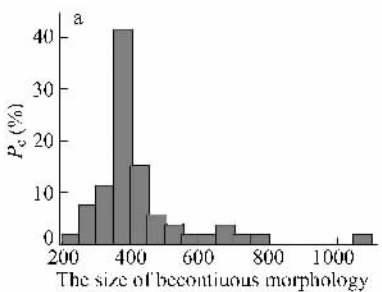


Fig. 2 Percentage of 5-fold, 6-fold, and 7-fold cylinders with different volumes of nanoparticles

例,这说明柱状结构还不是很均匀。

同样对柱状结构的平均大小进行统计分析,结果如图 4 所示.发现柱状结构的平均大小由浓度为 10% 时的 576 迅速减小到浓度为 15% 时的 404,再逐渐减小到 20% 时的 376 和 30% 时的 302.可以认为掺杂粒子浓度从 10% 变化到 15% 时,体系的构相从层状到柱状进行转化,柱状的体积迅速减小得益于体系相的转变.而此后随着掺杂粒子的增加,柱状的体积随着减小的速度比较缓和,在掺杂粒子浓度从 15% 增至 35% 时,柱状的大小基本保持不变,说明这时的柱状体积的减小主要由于掺杂粒子的增加导致嵌段共聚物所占的比例减小导致。



3 The size distributions of cylinder morphology with different volumes of nanoparticles

a) $c = 15\%$; b) $c = 20\%$; c) $c = 35\%$

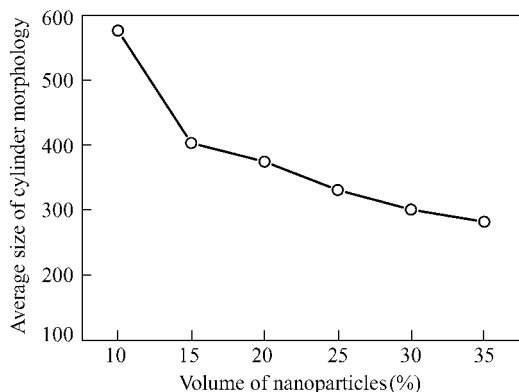


Fig. 4 The average size of cylinder morphology with different volumes of nanoparticles

此外还计算了在各个掺杂粒子浓度下嵌段共聚物的平均大小 $\langle R \rangle (\equiv \langle \sqrt{R^2} \rangle)$, 这里 R 是末端距, 结果见图 5. 发现嵌段共聚物的平均大小随着掺杂粒子的添加由未加掺杂粒子时(层状构相)的 6.25 增加到掺杂粒子浓度为 10% 时的 6.89, 并且当掺杂粒子浓度为 15% 时达到最高值 7.10, 在这

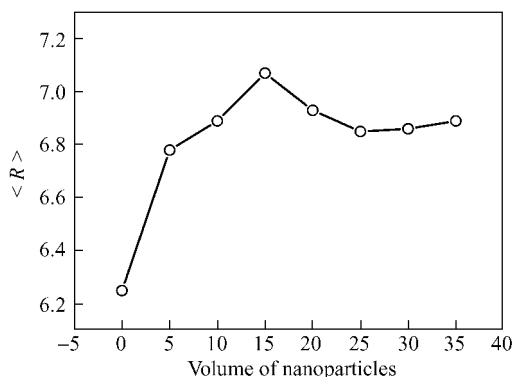


Fig. 5 The average size of diblock copolymers with different volumes of nanoparticles

期间掺杂粒子弥散在 A 嵌段区域, 增大了链段的拉伸损耗^[15~17], 使得 $A_{10}B_6$ 的均方末端距呈增长的趋势; 浓度过了 15% 以后, 随着掺杂粒子浓度的增加, 掺杂粒子对链段的拉伸损耗达到极限, 从而使得 $A_{10}B_6$ 的平均大小逐渐减小, 在掺杂粒子浓度为 25% 时其值为 6.85, 而随着掺杂粒子团的稳定性的增强, 掺杂粒子对链段的损耗开始减小, 最后达到一定的平衡, 也使得 $A_{10}B_6$ 的平均大小逐渐趋于稳定值, 相似的结果也在我们的 DPD 模拟中观察到, 有关工作将在另文中介绍.

3 结论

采用 Monte Carlo 模拟方法结合退火方法, 研究了掺杂极性粒子的嵌段共聚物的自组装过程. 发现在体系中加入极性粒子能诱导体系的相发生转变, 而体系的转变是一个有中间状态的复杂过程(在粒子浓度为 10% ~ 15% 时处于相转变状态). 当掺杂粒子浓度为 10% 时观察到层状和柱状稳定共存的中间态, 并且当掺杂粒子达到一定的浓度后相转变过程完成, 形成稳定的柱状相(掺杂粒子浓度在 20% 时). 当掺杂粒子浓度到达 20% 以后, 构相全部变为柱状, 并且随着掺杂粒子浓度的继续增加, 柱状结构的相大小越来越均匀. 在柱状相中, 观察到了五边形柱状结构、六边形柱状结构和七边形柱状结构, 其中以最为规则的六边形柱状结构为主. 同时发现体系在极性纳米粒子浓度为 15% 时, 嵌段共聚物的大小达到最大值; 最后在体系达到稳定柱状结构时(掺杂粒子浓度 $\geq 25\%$ 时), 嵌段共聚物大小趋于稳定, 同时讨论了形成的原因.

REFERENCES

- Chen P, Liang H. J Phys Chem B, 2006, 110: 18212 ~ 18224
- Kellogg G J, Walton D G, Mayes A M, Lambooy P, Russell T P, Gallagher P D, Satija S K. Phys Rev Lett, 1996, 76: 2503 ~ 2506
- Fasolka M J, Banerjee P, Mayes A M, Pickett G, Balazs A C. Macromolecules, 2000, 33, 5702 ~ 5712
- Uehara H, Yoshida T, Kakiage M, Yamanobe T, Komoto N, Nomura K, Nakajima K, Matsuda M. Macromolecules, 2006, 39: 3971 ~ 3974
- Sohn B H, Choi J M, Yoo S, Yun S H, Zin W C, Jung J C, Kanehara M, Hirata T, Teranish T. J Am Chem Soc, 2003, 125: 6368 ~ 6369
- Wang Q, Nealey P F, de Pablo J J. J Chem Phys, 2003, 118: 11278 ~ 11285
- Lee J Y, Thompson R B, Jasnow D, Balazs A C. Macromolecules, 2002, 35: 4855 ~ 2858
- Gersappe D. Phys Rev Lett, 2002, 89: 058301-1 ~ 3
- Yuan Q W, Kloczkowski A, Mark J E, Sharaf M A. J Polym Sci, Part B: Polym Phys 1996, 34: 1647 ~ 1657
- Liu D H, Zhong C L. Macromol Rapid Commun, 2006, 27: 458 ~ 462
- He L L, Zhang L X, Liang H J. J Phys Chem B, 2008, 112: 4194 ~ 4203
- Huang J, Mao Z, Qian C. Polymer, 2006, 47: 2928 ~ 2936
- Aissou K, Baron T, Kogelschatz M, Pascale A. Macromolecules, 2007, 40: 5054 ~ 5064

14 Sun P, Yin Y, Li B, Chen T, Jin Q, Ding D, Shi A C. *Phys Rev E*, 2005, 72: 061408-1 ~ 6
15 Thompson R B, Ginzburg V V, Matsen M W, Balazs A C. *Science*, 2001, 292: 2469 ~ 2472
16 Thompson R B, Ginzburg V V, Matsen M W, Balazs A C. *Macromolecules*, 2002, 35: 1060 ~ 1071
17 Lee J Y, Thompson R B, Jasnow D, Balazs A C. *Faraday Discuss*, 2003, 123: 121 ~ 131

EFFECT OF NANOPARTICLES ON MORPHOLOGY OF
DIBLOCK COPOLYMER FILMS

WANG Junjun¹, YU Chongqing², ZHANG Linxi^{1,2}

(¹ Department of Physics, Wenzhou University, Wenzhou 325027) (² Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Monte Carlo method with annealing method was applied to study the diblock copolymer ($A_{10} B_6$) confined thin films with different volumes of nanoparticles. When the volume of nanoparticles increases, the morphology of diblock copolymer films changes from lamellae to the mixture of lamellae and cylinder, and finally form the cylinders. Nanoparticles localized within one copolymer block phase. When the volume of nanoparticles are large enough, the 5-, 6- and 7-fold cylinder morphologies are formed, and the percentage of 6-fold cylinder are the largest one. The average size of cylinders decreases with increasing the volume of nanoparticles. At the meantime, the average size of copolymers increases first, and then decreases when the volume of nanoparticles increases. This investigation can help us to understand the self-assemble of diblock copolymers with confinements. Some comparisons with experiments results are given.

Keywords Nanoparticles, Self-assembly, Diblock copolymer film