

·综述·

本体柱状的线形嵌段共聚物在受限状态下的自组装结构^{*}

陈 鹏^{1,2} 梁好均^{1**}

(¹中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥微尺度物质国家实验室安徽 合肥 230026)

(²安徽大学化学化工学院 安徽省绿色高分子材料重点实验室安徽 合肥 230039)

摘 要 综述了使用计算机模拟方法研究在本体状态下形成柱状结构的线形二嵌段和三嵌段共聚物在平行板间和纳米圆孔内的自组装结构. 研究发现, 嵌段共聚物体系在受限状态下自组装可以得到与本体状态下不同的纳米结构, 调整受限状态的物理化学性质可以调控受限体系的相行为, 从而诱导体系形成特定的结构. 模拟研究还发现不同相分离强度和链结构的体系, 在相同的受限状态下表现出不同的相行为. 因此在制备纳米结构材料的研究中, 人们要根据嵌段共聚物体系的特定性质, 选择相应的受限环境, 才能够实现有效的控制.

关键词 嵌段共聚物, 受限状态, 自组装, 计算机模拟

嵌段共聚物是由化学性质不同的、两个或两个以上的链段, 通过化学键相连接而组成的高分子体系. 不同链段之间由于性质不同而相互排斥, 导致体系发生了相分离. 由于各嵌段之间由共价键相连, 体系的相分离只能发生在微观的链段尺度上. 这种微观尺度的相分离形成的自组装结构尺寸在 10 ~ 100 nm 之间, 它们在纳米器件、药物缓释和光电材料领域有着广泛的应用前景^[1~5]. 然而到目前为止, 嵌段聚合物自组装形成的独特结构还没有能够被广泛用于制备各种纳米器件. 一方面, 由于嵌段共聚物的相分离过程是自发的, 受各种因素影响, 体系往往会产生各种缺陷. 这些缺陷的纳米结构, 其性能功用都大大降低. 因此, 人们通过各种手段来调控聚合物自组装的过程, 比如使用退火方法、降低聚合物的分子量分布等, 以期能够得到长程有序的纳米结构. 另一方面, 人们希望能够制备出更加复杂和精密的微观结构, 以拓展聚合物材料的用途和性能. 在这方面, 人们已经通过合成新型聚合物分子链, 发现了不同于简单分子链体系的多种新颖结构. 但是由于合成工艺条件的限制, 合成新型分子链和降低聚合物的分子量分布在实验上都有比较大的难度. 上述原因限制了嵌段共聚物自组装结构的应用.

人们在研究中发现, 聚合物自组装的过程受环境的影响很大, 通过调控聚合物自组装的场所

的几何形状和化学性质, 不仅可以得到长程有序的纳米结构, 还能得到在本体中不能形成的新颖结构. 这就是所谓的模板化自组装 (templated self-assembly), 或在受限状态下的自组装^[6~8]. 目前发展比较成熟的平板刻蚀技术即是受限状态下自组装研究的成果之一. 通过控制嵌段共聚物在受限状态下自组装, 人们向制备实用的高分子纳米材料迈进了一步. 近年来, 研究工作者已经集中考察了嵌段共聚物在载体板上 (或板间) 的自组装结构, 即嵌段共聚物在薄膜中的自组装结构^[4,6,9~15]. 目前, 聚合物在二维 (孔内) 和三维 (球壳内) 内自组装的研究正方兴未艾.

随着计算机的广泛普及和计算能力的迅速提高, 越来越多的研究工作者开始将计算机模拟技术应用到各自的研究领域中. 在分子科学领域, 理论模拟方法在嵌段聚合物的相分离研究中显示出独特的优势和强大的能力. 例如, 人们使用平均场和 Monte Carlo 方法分别构建出二嵌段和三嵌段共聚物在本体中自组装结构的相图^[2,16~18], 这在实验研究中是难以实现的. 计算模拟方法不仅预测和验证了多种新奇的高分子自组装结构, 还从理论的高度总结了高分子自组装的相行为规律, 揭示出相转变的内在动力和机理. 本文综述了使用计算机模拟方法考察线形二嵌段和三嵌段共聚物受限在平行板间和孔内的自组装相行为.

^{*} 2008-09-12 收稿, 2008-11-01 修稿. 国家自然科学基金 (基金号 20525416、50773072、20804001) 资助项目、安徽省高校自然科学基金项目 (项目号 KJ 2008B001) 和安徽大学人才队伍建设经费资助; ** 通讯联系人, E-mail: hyljliang@ustc.edu.cn

1 本体柱状二嵌段共聚物在纳米孔内的自组装结构

在实验和理论模拟研究中,人们已经观察到本体呈柱状结构的强相分离体系受限在圆孔中可以卷曲形成环状、螺旋状或多层螺旋结构^[19~26]. 强相分离区域内的共聚物体系链段间强烈地相互排斥,破坏体系自发形成的柱状结构需要非常高的能量,因此体系具有较强的保持柱状结构的能力. 处于弱相分离区的聚合物体系,在受限状态下易发生形变,实验和理论研究都表明,聚合物体系发生形变将会产生更加复杂的结构^[15,27].

使用自洽场理论计算在弱相分离区域的二嵌段共聚物体系, $f_A = 0.36$, $\chi_{AB} N = 14$ (f_A 为 AB 二嵌段体系中 A 嵌段组分的体积比例; χ_{AB} 为 AB 两组分间的 Flory-Huggins 作用参数; N 为分子链长度), 在本体状态下, 体系自组装形成六角排列的柱状结构, 如图 1 所示. 将此体系限制在纳米孔洞中, 观察其自组装形成的结构, 可以发现弱相分离体系与强相分离体系的相行为存在明显的差异^[28].

在纳米孔壁对短嵌段组分(A 嵌段)有吸引作用时, 随着孔径逐渐增大, 体系形成如图 2 所示的一系列纳米结构. 由于孔壁表面对 A 嵌段的吸引作用, A 嵌段组分在表面附近聚集, B 嵌段接着在 A 组分层内聚集. 体系形成的结构与孔径关系密切, 按照 A 组分结构的层数, 可以将图 2 分解成 3 个部分, 单层结构区域 ($D/L \leq 1.57$) 双层结构区

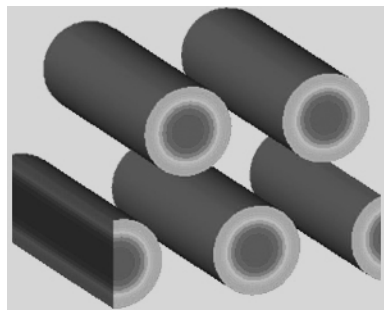


Fig. 1 Self-assembled hexagonal-cylinder structures in the bulk

域 ($1.68 \leq D/L \leq 3.4$) 和三层结构区域 ($D/L \geq 3.51$).

单层结构的变化趋势是, 体系从不连续的颗粒状结构演变成多根平行排列的柱状结构. 在双层结构区域, 体系内层结构同单层结构有相近的演变趋势, 即从分散的颗粒状到多根平行的柱状结构, 此外体系形成的内层结构有碟状 ($D/L = 2.54$)、螺旋状 ($D/L = 2.65$)、双螺旋 ($D/L = 2.76$) 和穿孔筒状 ($D/L = 2.97 \sim 3.08$) 等. 体系的外层结构有, 平行柱状 ($D/L = 1.68 \sim 1.89$)、多层环状 ($D/L = 2.54$)、螺旋状 ($D/L = 2.65$) 和穿孔筒状 ($D/L = 3.19$) 等. 孔径增大至形成三层结构区域, 最内层结构同单层和双层结构区域一样, 从分散的颗粒状 ($D/L = 3.51$) 演变成柱状结构 ($D/L = 3.62 \sim 3.73$), 其次外层和最外层结构分别是环状和穿孔筒状. 与强相分离体系在孔内受限状态下自组装相行为比较, 弱相分离体系形成的结构更加复杂、多样.

在孔壁表面对长嵌段组分(B 嵌段)有吸引作

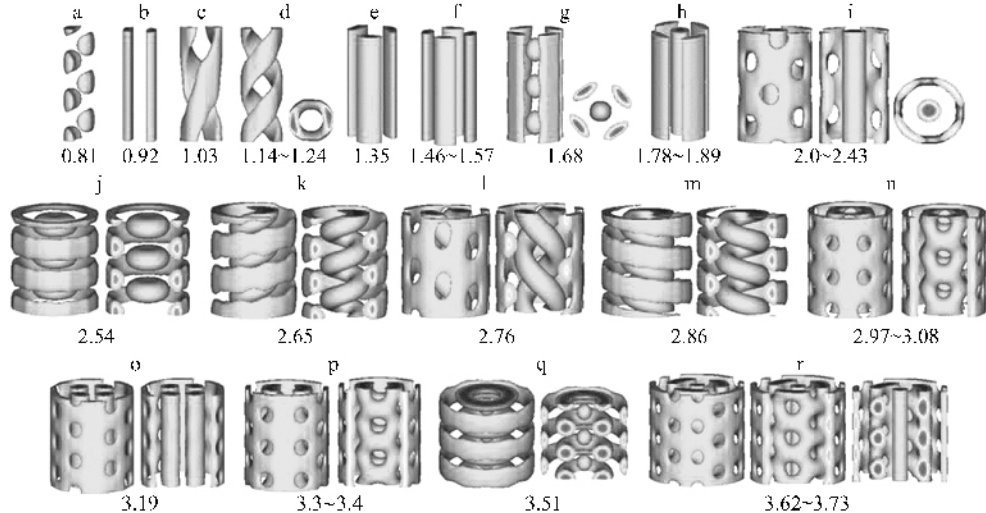


Fig. 2 Self-assembled structures under cylindrical confinement with A-attractive surface

The structures are arranged as a function of D/L (that is, the ratio of pore diameter D versus polymer bulk period L), and some top views (d, g, i) and cut views (i ~ r, that is $D/L \geq 2.0$) are shown for clarity.

用时,同样可以观察到一系列复杂的结构,如图 3 所示. 这些结构同样可以划分成单层结构区域 ($D/L \leq 2.54$) 和双层结构区域 ($2.65 \leq D/L \leq 4.16$). 双层结构区域内,内层结构的变化趋势同

单层结构区域结构的演变规律相似,大致可以分辨出体系从平行柱状到垂直碟状、螺旋状最后到穿孔筒状结构变化的趋势.

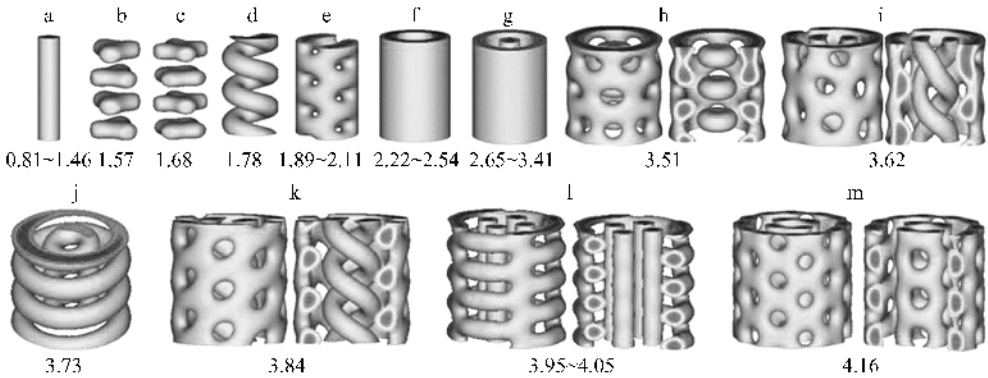


Fig. 3 Self-assembled structures under cylindrical confinement with B-attractive surface
The structures are arranged as a function of D/L (that is, the ratio of pore diameter D versus polymer bulk period L), and some cut views (h, i, k, l, m) are shown for clarity.

在孔壁表面为中性条件下,体系不受表面场的影响,自组装形成的结构完全是受限环境曲率和孔径大小作用的结果.在图 4 中,可以观察到体

系形成的结构大部分是柱状.在特定的孔径条件下,柱状结构扭曲形成螺旋状,如 $D/L = 1.14$, 2.86, 2.97, 3.4, 3.62 和 3.73.

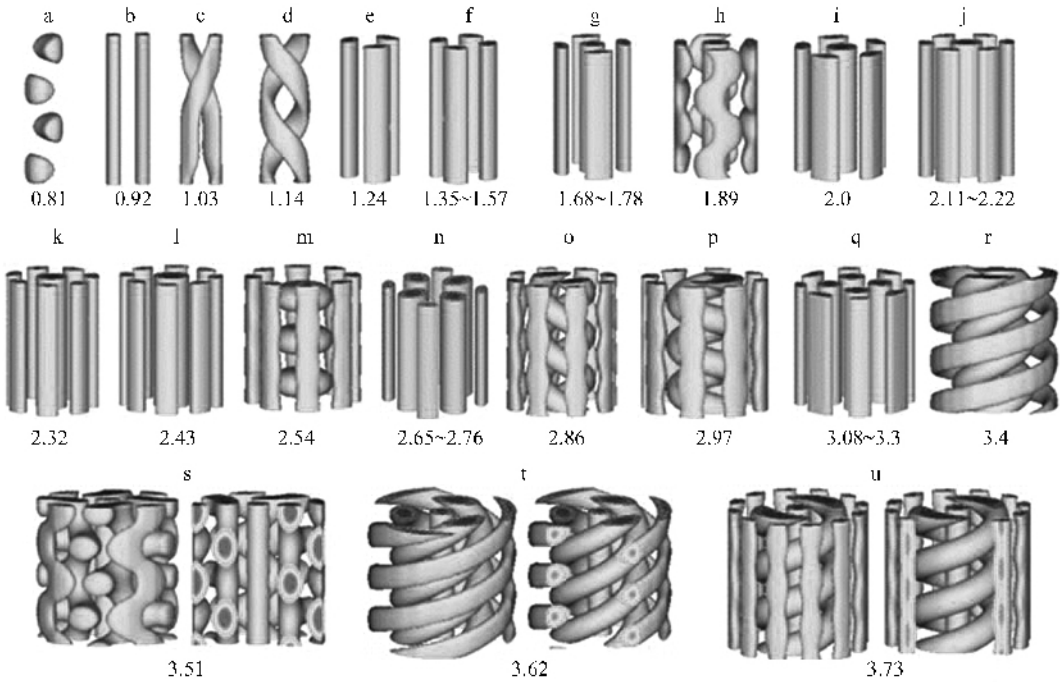


Fig. 4 Self-assembled structures under cylindrical confinement with neutral surface
The structures are arranged as a function of D/L (that is, the ratio of pore diameter D versus polymer bulk period L), and some cut views (s, t, and u, that is $D/L \geq 3.51$) are shown for clarity.

比较强相分离体系和弱相分离体系受限在圆孔内的自组装结构可以推断,强相分离体系在孔内受限状态下的自组装相行为基本上可以看成是

柱状结构在受限孔内的最优化折叠的过程,而弱相分离体系则展现出更加复杂多变的相行为,形成的结构往往偏离本体柱状结构,如穿孔筒状等.

2 本体柱状三嵌段共聚物在平行板间的自组装结构

到目前为止,大部分研究工作都集中在二嵌段共聚物体系,只有较少的工作对三嵌段或多嵌段共聚物进行了研究.这是因为,仅仅在体系中增加一个嵌段,影响的分子参数空间就已经非常大.对于 ABC 三嵌段共聚物,与二嵌段共聚物相比,分子链嵌段组分间的相互作用参数从 1 个(χ_{AB})增加到 3 个(χ_{AB} , χ_{BC} 和 χ_{AC}),相分离界面也随之从 1 个增加到 3 个,分子链本身的性质也要复杂得多.这些因素使得三嵌段共聚物自组装的研究比二嵌段共聚物要更加复杂^[1,12~14,29].可以设想,在受限状态下进行自组装的三嵌段共聚物,其

相行为应该比二嵌段共聚物体系要复杂.迄今为止,只有较少的工作对三嵌段共聚物受限在薄膜内的自组装进行了研究.这些研究结构证实,通过控制薄膜的厚度、受限界面场的性质和作用力大小,可以调控三嵌段共聚物的自组装结构和伸展方向等性质^[12~14,29].

图 5 所示为使用 Monte Carlo 方法模拟的三嵌段模型体系^[30],其分子链组成为 $A_{13}B_2C_3$,组分间相互作用力分别为 $\epsilon_{AC} = 1.0, \epsilon_{AB} = 0.1, \epsilon_{BC} = 1.0$.在本体状态下该体系形成六角排列的柱状结构(图 5a).当此三嵌段体系受限在间距为 D 的两块平行板间时(图 5b),通过改变板间距和板壁表面场的性质,可以观察到一系列复杂的结构,如表 1 所示.

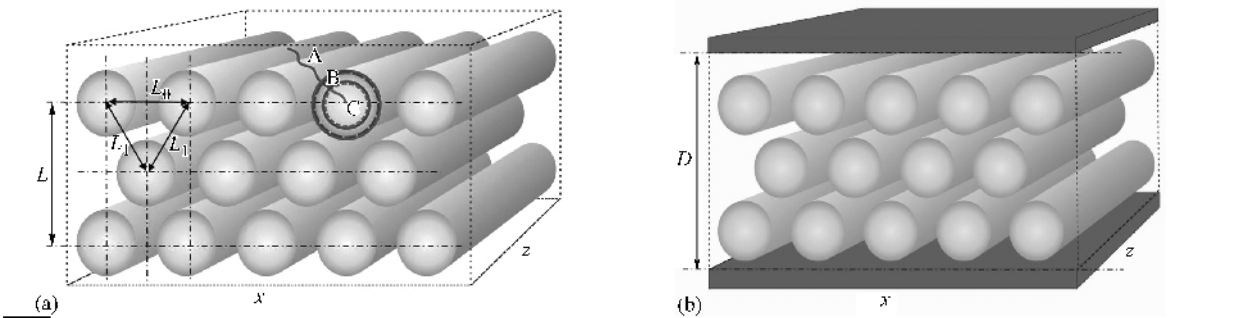


图 5 Schematic illustrations of the self-assembled triblock terpolymer system
a) In the bulk ; The core-shell structure is shown on the right cylinder with A, B and C representing three blocks in a chain ; L_0 is the cylinder period (the distance between the centers of the two nearest cylinders that are parallel to the box surface) in the bulk, and L_1 is the cylinder period next to L_0 ; L is the pattern period of the hexagonally arranged cylinders in the bulk ; b) In the film ; D is the distance between top and bottom surfaces that is the film thickness.

Table 1 Self-assembled morphologies of ABC triblock terpolymer thin films^a

D/L	Neutral	$\epsilon_{SA} = -0.2$	$\epsilon_{SA} = -1$	$\epsilon_{SB} = -0.2$	$\epsilon_{SB} = -1$	$\epsilon_{SC} = -0.2$	$\epsilon_{SC} = -1$
0.25	$C_{\perp}$	$C_{\perp}$	W	$C_{\perp}$	$C_{\perp}$	$C_{\perp}$	W-W
0.25	$C_{1/2} // C_{//}^{1/2}$	$C_{\perp}$	$C_{//}^1$	$C_{//}^{1/2} - C_{//}^{1/2}$	$C_{//}^{1/2} - C_{//}^{1/2}$	W-W	W-W
0.75	$C_{\perp}$	$C_{\perp}$	$C_{//}^1$	$C_{//}^{1/2} + C_{\perp}$	$C_{//}^{1/2} - C_{//}^{1/2}$	W-S-W	$L_{//} - L_{//}$
1	$C_{//}^{1/2} - C_{//}^1 - C_{//}^{1/2}$	$C_{//}^{1/2} - C_{//}^2 - C_{//}^{1/2}$	$C_{//}^2$	$C_{//}^{1/3} - C_{//}^1 - C_{//}^{1/2}$	$C_{//}^{1/2} - C_{//}^1 - C_{//}^{1/2}$	$W - C_{//}^1 - W$	$L_{//} - S - L_{//}$
1.25	$C_{//}^{1/2} - C_{//}^1 - C_{//}^{1/2}$	$C_{\perp}$	$C_{//}^2$	$C_{//}^{1/3} - C_{//}^1 - C_{//}^{1/2}$	$C_{//}^{1/3} - C_{//}^1 - C_{//}^{1/2}$	$W - C_{//}^1 - W$	$L_{//} - C_{//}^1 - L_{//}$
1.5	$C_{//}^{1/2} - C_{//}^2 - C_{//}^{1/2}$	$C_{\perp}$	$C_{//}^3$	$C_{//}^{1/2} - C_{//}^2 - C_{//}^{1/2}$	$C_{//}^{1/2} - C_{//}^2 - C_{//}^{1/2}$	$W - C_{//}^2 - W$	$L_{//} - D - L_{//}$
1.75	$C_{//}^{1/2} - C_{//}^2 - C_{//}^{1/2}$	$C_{\perp}$	$C_{//}^3$	$C_{//}^{1/2} - C_{//}^2 - C_{//}^{1/2}$	$C_{//}^{1/2} - C_{//}^2 - C_{//}^{1/2}$	$W - C_{//}^2 - W$	$L_{//} - C_{//}^2 - L_{//}$
2	$C_{//}^{1/2} - C_{//}^3 - C_{//}^{1/2}$	$C_{//}^{1/2} - C_{//}^3$	$C_{//}^4$	$C_{//}^{1/2} - C_{//}^3 - C_{//}^{1/2}$	$C_{//}^{1/2} - C_{//}^3 - C_{//}^{1/2}$	$W - C_{//}^3 - W$	$L_{//} - C_{//}^2 - L_{//}$

^aThe parallel cylinder structure is signed as $C_{//}^n$ with $n = 1/2$ or an integer, namely, half of a cylinder or the number of cylinders existing in the films along the y axis ; The perpendicular cylinder structure is signed as $C_{\perp}$; A lamellar wetting layer of disordered structure is signed as W ; S and $L_{//}$ represent the spherical and lamellar structures, respectively ; We use D to depict the distorted cylinder structure.

当施限平行板的表面呈中性时,它们对任一嵌段都没有吸引力,因此各嵌段组分在薄膜表面可以平等地竞争.如表 1 中 neutral 栏所示,在板间距较小时($D/L \leq 1$)体系形成的垂直于表面的柱状结构与平行柱状结构交替出现.板间距继续增

大,体系形成的全部是平行柱状结构.板壁对长嵌段组分(A 嵌段)有较弱的吸引力时($\epsilon_{SA} = -0.2$),体系倾向于形成垂直的柱状结构.只有在 D/L 为整数倍时,体系才形成平行柱状结构.板壁对长嵌段组分(A 嵌段)有强吸引力时($\epsilon_{SA} =$

- 1), 体系几乎完全形成平行柱状结构.

受表面场和受限空间(板间距)的影响,嵌段共聚物形成的柱状结构不仅伸展方向会有相应的调整,同时,柱状结构的形态也会发生变化.如图

6 所示,在 $D/L = 1$ 时形成的柱状结构呈规则的圆柱状(图 6a),在 $D/L = 0.75$ 时形成的柱状结构截面呈椭圆形(图 6b).

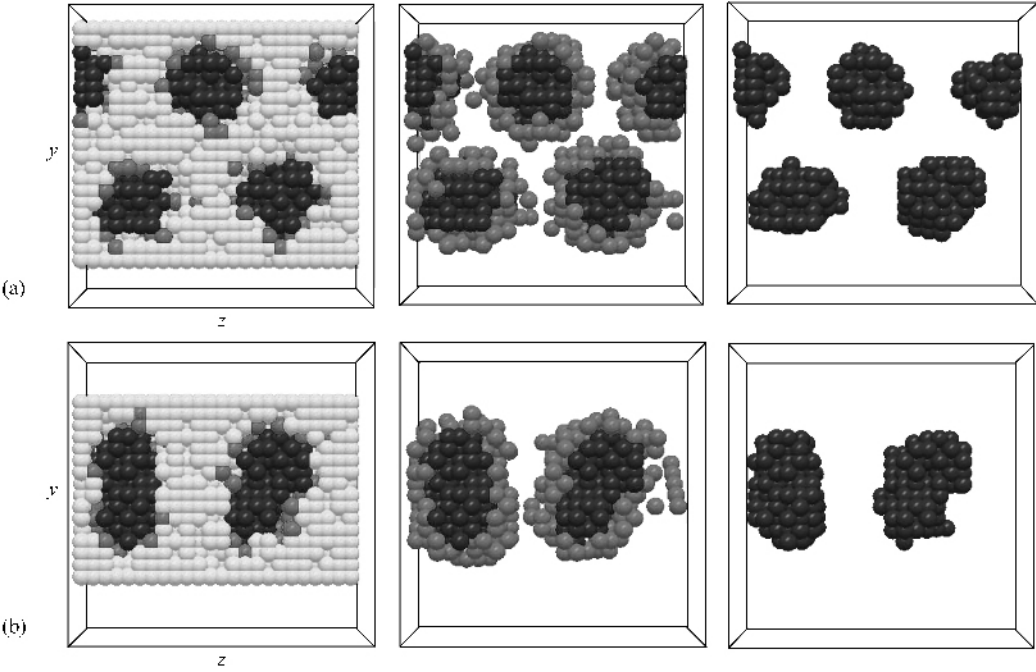


Fig. 6 Two representative parallel cylindrical structures under the surfaces strongly prefer A-block ($\epsilon_{SA} = -1.0$)
The box size in the x - z cross section is 21×24 ; From left to right, all blocks are shown firstly and then B- and C-blocks are shown, at last only C-blocks are shown; a) $D/L = 1$; b) $D/L = 0.75$

表面场对中间嵌段(B 嵌段)有吸引作用时,其表面场强度的大小对体系形成自组装结构影响不大(如表 1 $\epsilon_{SB} = -0.2$ 与 $\epsilon_{SB} = -1$ 所示).这是因为 B 嵌段作为分子链的中间部分,直接与 A 嵌段和 C 嵌段几何相连,在 B 嵌段被吸引到表面时,B 嵌段也一定同时牵引 A 嵌段和 C 嵌段向表面移动.由于 A 嵌段的体积比 C 嵌段要大许多,A 嵌段在运动过程中受到的体积排斥效应也比 C 嵌段要大许多.因此与 A 嵌段相比,表面将对 C 嵌段显示出吸引作用.这样,吸引 B 嵌段的薄膜表面,表现出来的性质是,对 B、C 嵌段都有吸引作用.板壁表面场的综合效应显示出与中性表面场相近的性质.

因为 C 嵌段是居于链端的一个短嵌段组分,与在链段中间的 B 嵌段相比,它可以更自由地运动.当 C 嵌段被表面吸引时,它将其其他组分从表面附近排斥开.尽管由于物理连接作用,C 嵌段也会在运动中拉动 B 嵌段,然而体系分子链可以采取垂直于薄膜表面的状态使得 B 嵌段远离表面.如图 7 所示,板壁表面吸引 C 嵌段时,C 组分密度

的峰值出现在紧邻板壁的界面层上,B 组分的峰值出现在离开板壁三个单位的区域.板壁表面吸

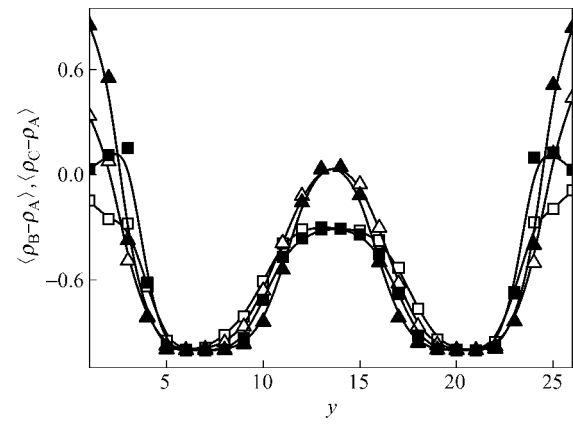


Fig. 7 The relative density profiles with $D/L = 1.25$ under the surfaces being preferred for C-block
 $\square$ and $\triangle$ represent $\langle \rho_B - \rho_A \rangle$ and $\langle \rho_C - \rho_A \rangle$ under the surface field $\epsilon_{SC} = -0.2$ respectively, that is $W-C_{//}^1-W$ in Table 1 ($D/L = 1.25, \epsilon_{SC} = -0.2$); $\blacksquare$ and $\blacktriangle$ represent $\langle \rho_B - \rho_A \rangle$ and $\langle \rho_C - \rho_A \rangle$ under the surface field $\epsilon_{SC} = -1.0$ respectively, that is $L_{//}-C_{//}^1-L_{//}$ in Table 1 ($D/L = 1.25, \epsilon_{SC} = -1$).

引 C 嵌段时,受表面场强度和板间距的影响,体系形成表面为无规润湿层或规则层状的一系列纳

米结构,其典型结构如图 8 所示.

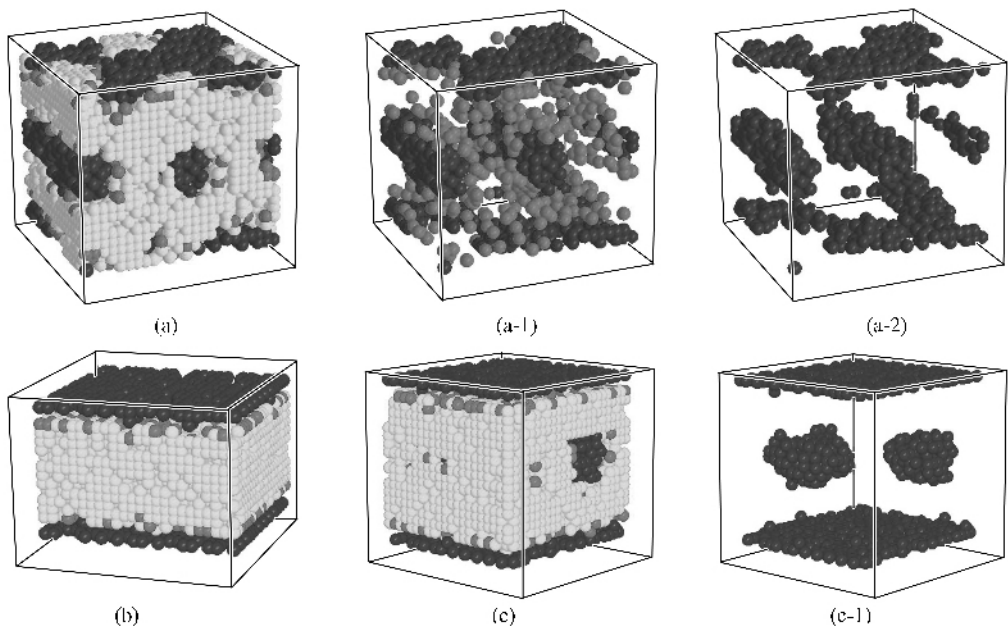


Fig. 8 Representative morphologies between the surfaces being preferred for C-block

a) $W-C_{//}^1-W$ ($D/L=1$, $\epsilon_{SC}=-0.2$); a-1) B- and C-blocks are shown; a-2) Only C-blocks are shown; b) $L_{//}-L_{//}$ ($D/L=0.75$, $\epsilon_{SC}=-1$); c) $L_{//}-S-L_{//}$ ($D/L=1$, $\epsilon_{SC}=-1$); c-1) Only the C block is shown.

与二嵌段共聚物体系相比,三嵌段共聚物体系在多方面显示出独特的性质.由于中间嵌段的缓冲作用,三嵌段共聚物能够更有效地保持核-壳型柱状结构,当表面只对一种链段有吸引作用时,三嵌段体系可以保持柱状结构不发生改变.

3 本体柱状三嵌段共聚物在纳米孔内的自组装结构

上述薄膜内的研究表明,三嵌段体系与二嵌段体系的自组装相行为有明显的区别.在二维孔内受限条件下,柱状 ABC 三嵌段共聚物体系同样展现出独特的相行为.使用 Monte Carlo 模拟研究本体形成柱状结构的 $A_{13}B_3C_2$ 体系(各组分间的相互作用参数设为 1.0 , $\epsilon_{AC}=\epsilon_{AB}=\epsilon_{BC}=1.0$)受限在圆孔内的自组装行为可以观察到一系列复杂的结构^[31].如表 2 所示.

在孔壁呈中性的条件下(表 2, neutral),体系形成的结构是平行孔壁的条带状结构和卷曲的条带状-螺旋状结构(如图 9 所示).在部分可观察到的孔径范围内($1.03 < D/L < 2.55$),这两种结构交替出现.可以推断,受孔径和物质质量的相互作用影响,体系在不断地调整形成的自组装结构从而实现体系的最稳定状态.从图 9 中可以分辨出,在外

层的螺旋状结构和条带状结构,它们的横截面都是扁平的,显示出分子链在表面受到挤压或拉伸的影响.

在二嵌段体系研究中^[26],Yu 等总结出柱状体系结构转变的规律是,在 D/L 为整数时,体系受限程度比较低,因此有利于形成平行于孔壁的结构.在 D/L 为半个奇数时,平行孔壁方向排列的结构受限程度比较严重,因此体系形成垂直于孔壁排列的结构.在三嵌段体系中,没有观察到这样的相变规律,自组装结构的变化几乎完全可以归结为体系物质量的增加所引起.这种相行为差异源自三嵌段分子链中 B 嵌段的调节作用.由于三嵌段体系的适应能力更强,自组装结构的变化趋势要平缓许多.

使用判据 $\langle |\cos \theta| \rangle = (1/\pi) \int_0^\pi |\cos \theta| d\theta = 2\pi^{[31,32]}$ 可以判断分子链平行($\langle |\cos \theta| \rangle > 2/\pi$)或垂直($\langle |\cos \theta| \rangle < 2/\pi$)于孔壁(孔轴心),其中 θ 是分子链伸展方向与孔轴心方向的夹角.观察中性孔壁条件下自组装结构表面的分子链伸展方向(图 10),可以发现,所有条带状结构(B)的分子链都趋向于垂直于孔壁;大部分螺旋状结构的分子链都趋向于平行于孔壁.其中,所有条带结构的分

Table 2 Self-assembled structures as a function of the ratio D/L for different pore wall surface preference

D/L	Neutral	Pore wall surface preference				
		A-attractive	B-attractive	C-attractive	B/C-attractive	A/C-attractive
1.03	dH	C	W	sW	W	3B
1.17	3B	fC	W	sW	W	3B
1.31	3B	fC	W	sW	W	4B
1.45	dH	non-C	W(D)	sW(D)	W(D)	4B
1.59	4B	non-C	W(C)	sW(D)	W(C)	4B(D)
1.72	4B(C)	Catenoid	W(C)	sW(D)	W(C)	4B(C)
1.86	3H(C)	Catenoid	W(C)	sW(C)	W(C)	6B(C)
2.00	5B(C)	Catenoid	W(C)	sW(C)	W(C)	6B(C)
2.14	5B(C)	Catenoid	W(C)	sW(C)	W(C)	6B(C)
2.28	5H(fC)/6B(fC)	Catenoid	W(fC)	sW(C)	W(fC)	6B(fC)
2.41	6B(fC)	Catenoid	W(fC)	sW(fC)	W(fC)	6B(fC)
2.55	dH(dH)	Catenoid	W(H)	sW(fC)	W(H)	6B(fC)
2.69	dH(dH)	Catenoid(C)	W(H)	sW(dH)	W(H)	sW(dH)
2.83	dH(dH)	Catenoid(C)	W(H)	sW(dH)	W(T)	sW(dH)
2.97	H(H)	Catenoid(C)	W(H)	sW(H)	W(dH)	sW(dH)
3.10	dH(dH)	Catenoid(C)	W(T)	sW(H)	W(dH)	H(H)

The signs mean that, B : bar-shaped ; H : helix ; dH : double-helix ; C : cylinder ; fC : flat cylinder ; non-C : disturbed cylinder ; Catenoid : cylindrical catenoid sheet ; W : irregular wetting layer ; D : droplets ; T : toroid ; sW : strip-like wetting layer ; The number before B and H means the number of corresponding structure at the same layer .

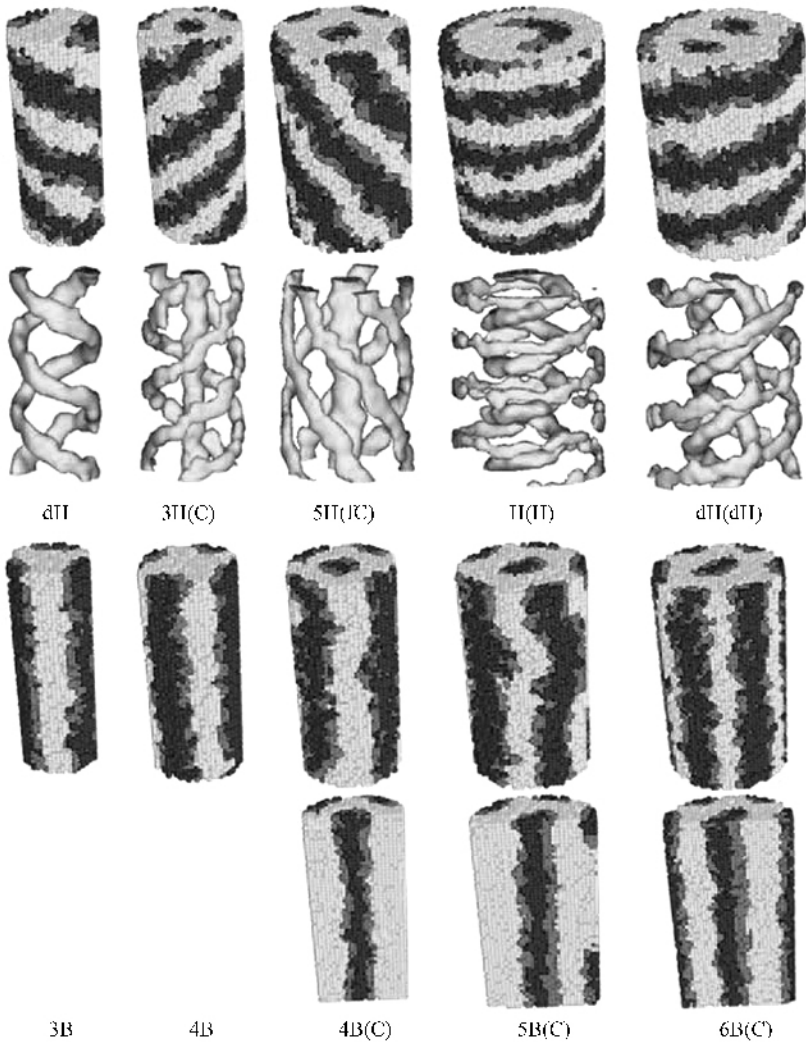


Fig. 9 Typical self-assembled structures under neutral pore wall condition

The structures are corresponding to signs summarized in Table 2, and in some cases C-blocks isodensity surfaces of inner-layer structure or cross-sections of some structures are shown for clarity, which are the same with other figures .

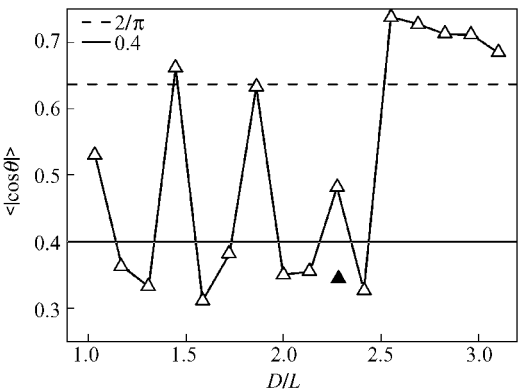


Fig. 10 Ensemble-average surface chains orientation profiles as a function of D/L under neutral wall condition
Filled symbol $\blacktriangle$ represents that for degenerate “6B (fC)” structure at $D/L = 2.28$

子链伸展方向与孔轴心的夹角 $\langle |\cos\theta| \rangle$ 远远小于 $2/\pi$,这表明此时绝大部分分子链都是垂直于孔壁排列的.

在研究孔内受限的二嵌段体系中发现,孔壁的表面场只对最外层的分子链有作用.对于内层的分子链,由于孔壁的表面场被最外层结构所屏蔽,因此内层结构的演化趋势受孔壁表面场的影响较小.然而,对于三嵌段共聚物体系,在孔壁吸引 A 嵌段状态下的相变过程与其他表面场状态下差别很大.如图 11 所示,在孔径较小时 $D/L \leq 1.59$,体系从内层柱状结构(C, $D/L = 1.03$)开始,转变成扁平柱状(fC, $D/L = 1.17$ 和 1.31),然后进入非柱结构区域(non-C, $D/L = 1.45$ 和 1.59).如图 11 所示,非柱结构(non-C)是部分 A 嵌段组分

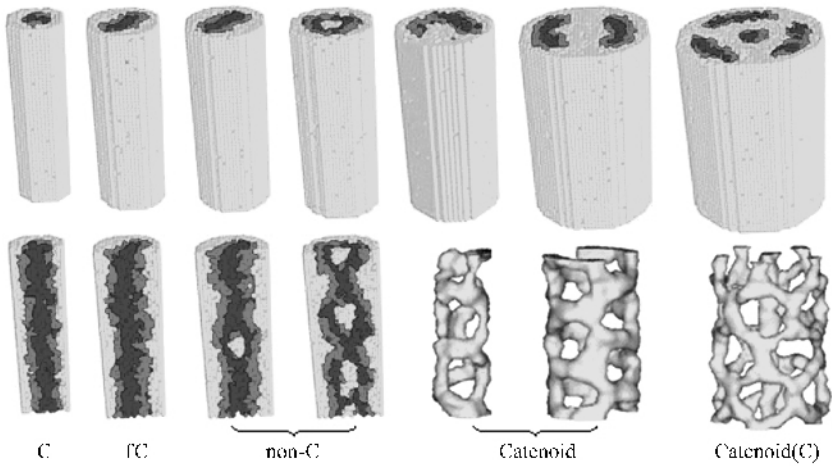


Fig. 11 Typical self-assembled structures under A-attractive wall condition

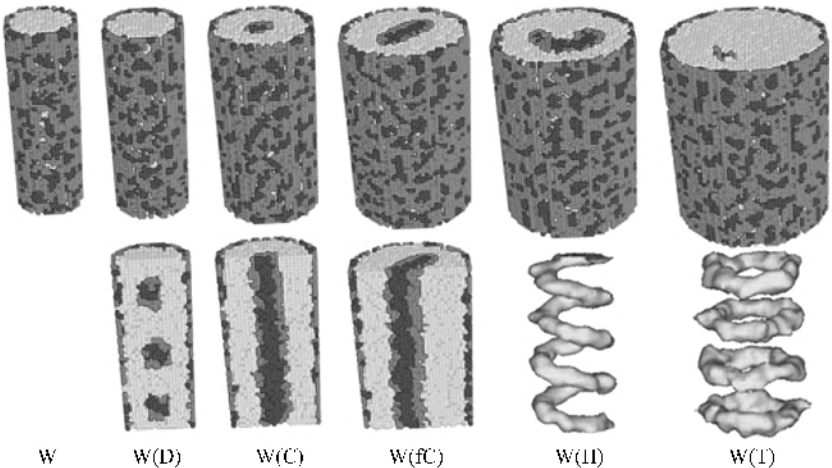


Fig. 12 Typical self-assembled structures under B-attractive wall condition

在内层 B、C 组分形成的柱状结构内部聚集成颗粒状,从而破坏了内层的柱状结构.当孔径增大至

$D/L \geq 1.72$,体系形成了穿孔筒状结构(catenoid).这种穿孔筒状结构是由 B、C 嵌段组成的环形层

状结构(即筒状)被 A 嵌段组分穿透.这种结构与在薄膜内形成的穿孔层状结构十分类似,只是由于孔内受限,层状结构卷曲成筒状.穿孔筒状结构的穿孔密度随着孔径增大而增加,以保持规则的六角排布造型.当孔径足够大时,内层又出现了柱状结构($D/L = 2.69 \sim 3.1$).这种穿孔筒状结构在以前的二嵌段体系中从来没有被观察到过,并且在二嵌段体系也没有观察到任何一种稳定结构的分布区域如此宽.

当孔壁对 B 嵌段有吸引作用时,孔壁将 B 嵌段吸附在表面的同时,由于 B 嵌段的几何牵引作用,C 嵌段也被吸附到表面上.因此,最外层结构是 B、C 混杂的无规润湿层(图 12).当孔壁对 C 嵌

段组分有吸引力时,C 嵌段组分富集在表面形成条带状润湿层结构(图 13).当孔壁对 B 和 C 嵌段组分都有吸引力时,三嵌段体系表面的结构与吸引 B 嵌段组分时相近,呈现无规润湿层结构(图 14).体系外层结构同孔壁吸引 B 嵌段状态下的外层结构相似,只是表面的 C 嵌段组分更多一些.在孔壁同时吸引 A、C 两种嵌段组分时,体系的最外层结构与孔壁单独吸引 A 嵌段和 C 嵌段时都不相同(图 15).尽管 C 嵌段由于孔壁的吸引作用被优先吸附到表面,A 嵌段同样受到孔壁的吸引作用,因而将 B 嵌段排除出表面,并驱使 C 嵌段聚集成较窄的条带状.

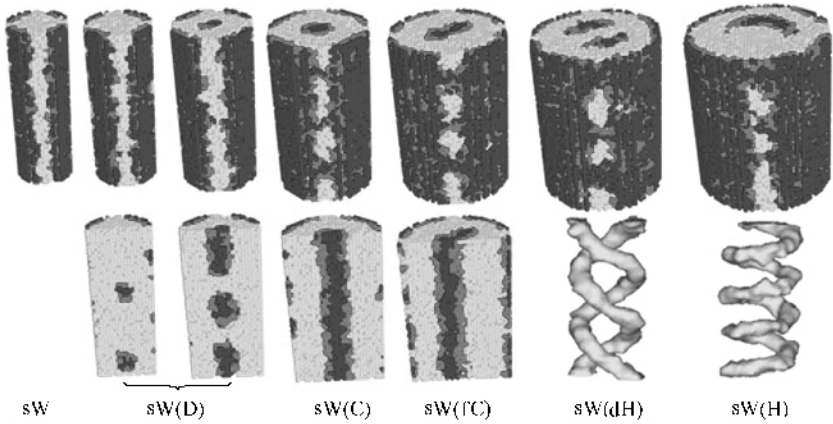


Fig. 13 Typical self-assembled structures under C-attractive wall condition

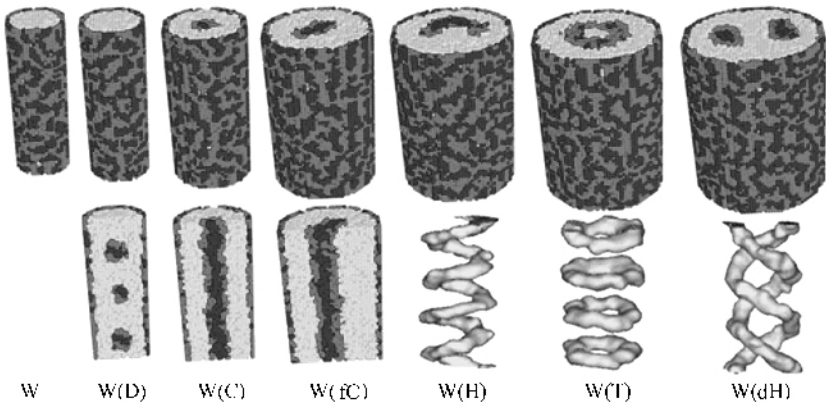


Fig. 14 Typical self-assembled structures under B/C-attractive wall condition

在上述 4 种表面场情况下(表面分别吸引 B、C、B/C 和 A/C),体系内层结构演化具有相似的规律,即从不连续颗粒状开始,演变成柱状,扁平柱状,螺旋状或环状等.内层结构的这种演变趋势,与二嵌段体系很相像.

三嵌段共聚物体系的最外层结构受孔壁表面

场的影响很大.在孔壁呈中性时,条带状结构与螺旋状结构交替出现.在孔壁对短嵌段组分(B、C 嵌段)有吸引作用时,最外层结构是无规的润湿层.在孔壁同时吸引 A 和 C 嵌段时,最外层结构可以是条带状,也可以是无规的条带状润湿层.内层结构演变的一般规律:从分散的颗粒状,到柱状,到

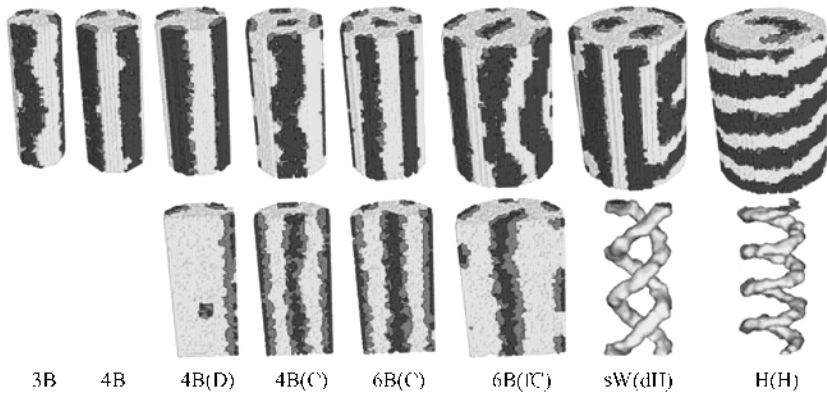


Fig. 15 Typical self-assembled structures under A/C-attractive wall condition

扁平柱状,最后形成螺旋状或环状结构。

上述规律在孔壁吸引长链段组分的情况下不适用。在孔壁对长嵌段(A嵌段)有吸引作用时,体系表面完全被长嵌段组分占据,体系内部从柱状演变成穿孔筒状结构。值得注意的是,出现穿孔筒状的孔径范围很宽。我们认为这有利于在实验上制备得到长程有序的、大尺度纳米结构材料。

4 结论

使用计算机模拟的方法研究嵌段共聚物在受限状态下自组装结构,可以系统地观察表面场性质,受限尺度(板间距和孔径大小)对体系的影响。这些影响因素在实验中是较难精确控制的。通过上述研究,可以得出如下结论。(1)使嵌段共聚物体系在受限状态下自组装,可以得到与本体状态下不同的纳米结构,调整受限状态的物理化学性质可以调控体系的相行为,从而诱导体系形成特

定的结构,(2)不同相分离强度和链结构的体系,在相同的受限状态下表现出不同的相行为。在制备纳米结构材料的研究中,人们要根据嵌段共聚物体系的特定性质,选择相应的受限环境,才能够实现有效的控制。

目前,人们已经通过实验手段观察到了计算模拟中发现的部分有序结构,同时还有部分实验结果有待于人们使用计算模拟的方法给予解释和说明。

实验研究中,受自组装过程中各种因素条件的影响,制备得到的纳米结构往往会出现各种各样的缺陷。因此,在较大尺度上制备有序排列的自组装结构是目前仍然难以克服的难题。理论模拟研究应该深入到探讨高分子自组装的动力学过程,解决在自组装过程中影响体系形成规则有序结构的各种因素,指导实验工作制备得到长程有序的规则结构。

REFERENCES

- 1 Bates F S, Fredrickson G H. *Annu Rev Phys Chem*, 1990, 41: 525 ~ 557
- 2 Bates F S, Fredrickson G H. *Physics Today*, 1999, 52: 32 ~ 38
- 3 Hamley I W. *Nanotechnology*, 2003, 14: R39 ~ R54
- 4 Park M, Harrison C, Chaikin P M, Register R A, Adamson D H. *Science*, 1997, 276: 1401 ~ 1404
- 5 Pereira G G. *Curr Appl Phys*, 2004, 4: 255 ~ 258
- 6 Krausch G, Magerle R. *Adv Mater*, 2002, 14: 1579 ~ 1583
- 7 Cheng J Y, Ross C A, Thomas E L, Smith H I, Vancso G J. *Adv Mater*, 2003, 15: 1599 ~ 1602
- 8 Cheng J Y, Ross C A, Smith H I, Thomas E L. *Adv Mater*, 2006, 18: 2505 ~ 2521
- 9 Huinink H P, Brokken-Zijp J C M, van Dijk M A, Sevink G J A. *J Chem Phys*, 2000, 112: 2452 ~ 2462
- 10 Huinink H P, van Dijk M A, Brokken-Zijp J C M, Sevink G J A. *Macromolecules*, 2001, 34: 5325 ~ 5330
- 11 Kim S O, Solak H H, Stoykovich M P, Ferrier N J, de Pablo J J, Nealey P F. *Nature*, 2003, 424: 411 ~ 414
- 12 Ludwigs S, Boker A, Voronov A, Rehse N, Magerle R, Krausch G. *Nature Materials*, 2003, 2: 744 ~ 747
- 13 Ludwigs S, Krausch G, Magerle R, Zvelindovsky A V, Sevink G J A. *Macromolecules*, 2005, 38: 1859 ~ 1867
- 14 Ludwigs S, Schmidt K, Stafford C M, Amis E J, Fasolka M J, Karim A, Magerle R, Krausch G. *Macromolecules*, 2005, 38: 1850 ~ 1858

15 Park I, Park S, Park H W, Chang T, Yang H C, Ryu C Y. *Macromolecules*, 2006, 39 315 ~ 318

16 Matsen M W, Bates F S. *Macromolecules*, 1996, 29 1091 ~ 1098

17 Matsen M W, Griffiths G H, Wickham R A, Vassiliev O N. *J Chem Phys*, 2006, 124 024904 (1 ~ 9)

18 Matsen M W, Schick M. *Phys Rev Lett*, 1994, 72 2660 ~ 2663

19 Feng J, Ruckenstein E. *Macromolecules*, 2006, 39 4899 ~ 4906

20 Feng J, Ruckenstein E. *J Chem Phys*, 2006, 125 164911 (1 ~ 6)

21 Li W, Wickham R A. *Macromolecules*, 2006, 39 8492 ~ 8498

22 Li W H, Wickham R A, Garbary R A. *Macromolecules*, 2006, 39 806 ~ 811

23 Shin K, Xiang H Q, Moon S I, Kim T, McCarthy T J, Russell T P. *Science*, 2004, 306 76

24 Sun Y M, Steinhart M, Zszech D, Adhikari R, Michler G H, Gosele U. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26 369 ~ 375

25 Wu Y Y, Cheng G S, Katsov K, Sides S W, Wang J F, Tang J, Fredrickson G H, Moskovits M, Stucky G D. *Nature Materials*, 2004, 3 816 ~ 822

26 Yu B, Sun P C, Chen T C, Jin Q H, Ding D T, Li B H, Shi A C. *Phys Rev Lett*, 2006, 96 138306 (1 ~ 4)

27 Tsarkova L, Knoll A, Krausch G, Magerle R. *Macromolecules*, 2006, 39 3608 ~ 3615

28 Chen P, Liang H, Shi A C. *Macromolecules*, 2007, 40 7329 ~ 7335

29 Feng J, Ruckenstein E. *J Chem Phys*, 2007, 126 124902 (1 ~ 8)

30 Chen P, Liang H. *J Phys Chem B*, 2006, 110 18212 ~ 18224

31 Chen P, Liang H. *J Phys Chem B*, 2008, 112 1918 ~ 1926

32 Wang Q, Nealey P F, de Pablo J J. *Macromolecules*, 2001, 34 3458 ~ 3470

NANOSTRUCTURES FROM CYLINDER-FORMING BLCOK POLYMERS
SELF-ASSEMBLE UNDER CONFINED STATES

CHEN Peng^{1,2}, LIANG Haojun¹

(¹ Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, Hefei 230026)

(² School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, The Key Laboratory of Environment-Friendly Polymer Materials of Anhui Province, Hefei 230039)

Abstract Self-assembly of block polymers under confined states is found to be affected by various parameters, such as the geometry and surface effect of confined states, which make the phase behavior of polymers under confined states different from those in bulk state. A stack of novel nanostructures have been fabricated by the self-assembly of block polymers under confined states. Furthermore, to study the self-assembly process of block polymers under confined states could give a deep understanding on the phase behavior of block polymers. The similar or covered phase behaviors in bulk state could be clearly distinguished under confined states. In this review, the cylinder-forming linear block polymers are detailed studied using computer simulation methods. The geometry and surface fields of confined states and the component of polymer chains are considered separately.

Keywords Block polymer, Self-assembly, Confined state, Computer simulation