

嵌段聚合物微相分离后期相区粗化过程的格子 Boltzmann 研究^{*}

宋凯绪^{1,2} 孙昭艳^{1**} 李宏飞¹ 安立佳^{1**}

(¹ 中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

(² 中国科学院研究生院 北京 100039)

摘 要 在自由能形式的格子 Boltzmann 模型基础上,通过自洽场理论的引入,实现了对嵌段共聚物的模拟.首先,将本模型的模拟结果与动态自洽场的结果进行了比较并得到了一致的结果.应用此模型,研究了对称二嵌段共聚物微相分离后期的相区尺寸增长指数的影响因素.并探讨了分相后期,相区尺寸随时间的增长指数与高分子链长和 Flory-Huggins 相互作用参数的关系.模拟结果表明,相区的后期增长机理与 Flory-Huggins 相互作用参数关系不大.此外发现高分子链长的改变会影响相区尺寸增长指数,这与基于 Ginzburg-Landau 方程的模型结果不同.然而,链长的影响远小于流体黏度的影响,流体的黏度是影响相区后期增长指数的重要因素.

关键词 格子 Boltzmann 方法,微相分离,嵌段聚合物,粗化

利用嵌段共聚物的微相分离形成有序图案,正在成为制造纳米器件和模板的一种新手段,对其有序或部分有序结构的预测、设计和控制已成为当前新材料领域关注的焦点,因此,对微相分离的动力学研究也具有明确的现实意义.由于不同单体间存在化学键的连接,嵌段聚合物发生微相分离时的动力学过程,尤其在微相分离的后期阶段,与聚合物共混物有很大不同.当共混物熔体进入亚稳相分离 (spinodal decomposition, SD) 分相的后期阶段,相区域的后期增长随时间的增加具有幂指数规律,而其具体的增长指数则决定于相区域的增长机理^[1]. 对于嵌段聚合物发生的微相分离,到目前为止,其微相分离后期的标度率仍存在较大争议^[2-4].

格子 Boltzmann 方法 (LBM) 是一种用来模拟流体或流体中物理现象的数值方法,格子 Boltzmann 方法的基本思想是结合必要的微观或介观过程的物理性质建立简化的动力学模型,使其宏观性质的均值符合宏观连续性方程^[5]. 与传统的基于宏观连续性方程的流体力学计算方法相比,格子 Boltzmann 方法基于微观模型和介观动力学方程,更适于与微观模型或介观理论结合,并且已经被成功地应用到二元流体相区粗化过程的标度研究中^[6-8]. 在前面的工作中,应用格子 Boltzmann 模型,我们探讨了二元聚合物共混物的分相后期,相区尺寸随时间的增长指数与高分子

链长和 Flory-Huggins 相互作用参数的关系^[9]. 对于嵌段共聚物,以往的模型由于种种原因,多采用维系的参数,或者忽略流体效应,故这方面的研究甚为缺乏. 本文采用与自洽场理论相结合的格子 Boltzmann 模型,对嵌段聚合物微相分离后期的相区粗化过程进行了模拟.

对于多相流体的 LBM 模拟,以自由能形式的计算方法应用最为广泛. 自由能形式的格子 Boltzmann 方法^[10] 通过引入合适的自由能形式可以达到正确的热力学平衡,并且能够对高分子共混体系的相行为进行综合描述. 在前面的工作中,由于采用了 Flory-Huggins 的自由能函数形式,只能对共混体系进行模拟. 本文通过自洽场理论的引入,实现了针对嵌段共聚物的模拟. 到目前为止,自洽场理论已发展为系统、完整的理论,其不仅能够考虑高分子链的结构,提供链段密度的空间分布和相结构等热力学信息,而且在平均场层次上,也是最为精确的理论^[11]. 应用本文所提出的模型,研究嵌段聚合物微相分离后期的相区粗化过程,对于微相分离后期的标度关系的理解,能够提供有益的补充. 由于本模型不再采用维系的参数,研究高分子链长和 Flory-Huggins 相互作用参数对微相分离后期标度的影响将有利于加深对微相分离动力学过程的认识.

^{*} 2008-05-15 收稿,2008-05-23 修稿. 国家自然科学基金(基金号 20574070,20490220,20734006,50621302)资助项目和国家重点基础研究发展规划项目(973 计划,项目号 2005CB623800)资助;^{**} 通讯联系人, E-mail: zysun@ciac.jl.cn, anli@ciac.jl.cn

1 模拟方法

对于流体的模拟,在微观、介观、宏观尺度上可分别用牛顿力学、统计物理和描述动量守恒的 Navier-Stokes 方程描述. LBM 可视为连续的 Boltzmann 输运方程的一种差分求解形式. LBM 的演化方程为^[12]:

$$f_i(x + e_i \Delta t, t + \Delta t) = f_i(x, t) - (f_i(x, t) - f_i^{eq}(x, t))/\tau \quad (1)$$

式中, $f_i(x, t)$ 是 t 时刻、 x 位置以 e_i 速度运动的粒子数; e_i 为 i 方向的单位速度向量,由不同的速度离散模型决定^[12]; Δt 为时间步; $\tau = \lambda/\Delta t$ 为与流体黏度有关的无量纲松弛时间参数,动态黏度 η 与 τ 的关系为 $\eta = (2\tau - 1)/6$. 常用的二维条件下的速度离散模型有 D2Q6, D2Q7 和 D2Q9 模型^[10]. 这里我们采用 D2Q9 模型, D 表示维数, Q 后面的数字表示离散得到的速度方向的个数. D2Q9 模型将空间离散成正方形格子,与 D2Q6 模型的三角型格子相比应用更加广泛. 其速度离散为 9 个方向的单位速度向量,分别为:

$$e_i = \begin{cases} (0,0) \Delta x/\Delta t & i = 0 \\ (\cos[(i-1)\pi/2], \sin[(i-1)\pi/2]) \Delta x/\Delta t & i = 1 \rightarrow 4 \\ \sqrt{2}(\cos[(i-5)\pi/2 + \pi/4], \sin[(i-5)\pi/2 + \pi/4]) \Delta x/\Delta t & i = 5 \rightarrow 8 \end{cases} \quad (2)$$

其中, Δx 为格子长度. 为提高模拟的数值稳定性,我们采用了 Qian 提出的 FP (fractional propagation scheme) 格式^[13], FP 格式中的演化方程改进为:

$$f'_i(x, t) = f_i(x, t) - (f_i(x, t) - f_i^{eq}(x, t))/\tau \quad (3)$$

$$f_i(x + e_i \Delta t, t + \Delta t) = f'_i(x, t) + \theta(f'_i(x - e_i \Delta t, t) - f'_i(x, t)) \quad (4)$$

此时,动态黏度 η 与 τ 的关系为 $\eta = \theta^2 \Delta x^2 (\tau + 1/(2\theta) - 1)/3\Delta t$, 而 θ 与动态黏度 η 有关,较小的 θ 可以提高模拟的数值稳定性. 通过选择适当的平衡分布函数 f_i^{eq} , 可得到密度 ρ 和流速 u 的动力学方程. 对于 D2Q9 模型,通常采用的平衡分布函数为^[2]:

$$f_i^{eq} = w_i \rho \left[1 + 3(e_i \cdot u) + \frac{9}{2}(e_i \cdot u)^2 - \frac{3}{2}u^2 \right] \quad i = 0 \rightarrow 8 \quad (5)$$

式中, $w_0 = 4/9$, $w_i = 1/9 (i = 1 \rightarrow 4)$, $w_i = 1/36 (i = 5 \rightarrow 8)$. 在 Swift^[10] 的自由能 LBM 中,通过压力张量

$P_{\alpha\beta}^{th}$ 的引入得到了描述两相流体的动力学方程. 但外加的压力张量也带来了 LBM 模型中 f_0 所占比率的变化,而从 LBM 模型可知,此比率与温度相关,因而破坏了流体的等温性. 本文通过作用力项 $F_i(x, t)$ 的引入得到对两相流体的描述^[9]. 为描述非理想流体,方程(3)化为:

$$f'_i(x, t) = (f_i(x, t) - f_i^{eq}(x, t))/\tau + F_i(x, t) \quad (6)$$

其中, $F_i(x, t)$ 为两相间由于热力学作用而导致的粒子密度分布函数的改变,对于流体的宏观流动过程, $F_i(x, t)$ 表达了两相间相互作用对流动过程的影响. $F_i(x, t)$ 的定义如下^[7]:

$$\sum_i F_i = 0 \quad (7)$$

$$\sum_i e_{ia} F_i = a_a \quad (8)$$

$$\sum_i e_{ia} e_{i\beta} F_i = 0 \quad (9)$$

$$a_a = \theta(\varphi \partial_a \Delta \mu) - \nabla q \quad (10)$$

这里, q 为 Inamuro 等针对研究对象的不可压缩性提出的矫正项^[14], q 的计算可由解如下方程得到:

$$\nabla^2 q = \nabla \theta(\varphi \partial_a \Delta \mu) \quad (11)$$

由动量和质量守恒方程可得 $F_i(x, t)$ 的表达式:

$$F_i = 3 \frac{e_i \cdot a}{c^2} \quad (12)$$

对于二元流体,自由能 LBM 增加了序参量的演化方程,用以描述序参量的扩散过程^[8]:

$$g'_i(x, t) = g_i(x, t) - (g_i(x, t) - g_i^{eq}(x, t))/\tau_g \quad (13)$$

$$g_i(x + e_i \Delta t, t + \Delta t) = g'_i(x, t) + \theta(g'_i(x - e_i \Delta t, t) - g'_i(x, t)) \quad (14)$$

式中, τ_g 为无量纲松弛时间参数; g_i 通过下式定义:

$$\varphi = \sum_i g_i \quad (15)$$

定义高阶动量如下^[10]:

$$\sum_i g_i^{eq} e_{ia} = \varphi u_a \quad (16)$$

$$\sum_i g_i^{eq} e_{ia} e_{i\beta} = c^2 \Gamma \Delta \mu \delta_{\alpha\beta} + \varphi u_a u_\beta \quad (17)$$

式中, Γ 与流体的迁移率有关, α, β 为坐标; μ 为化学势; φ 为熔体中 AB 两相的体积分分数差. 为简化讨论,本文假设两相流体密度相同,此假设不会改变文中所研究的相区增长的特征关系^[15]. $g_i^{eq}(x, t)$ 的系数可通过描述动量和质量守恒的关系

式(15)、(16)和(17)得到：

$$g_i^{\alpha\beta} = \xi_i + \xi'_i u_\alpha e_{i\alpha} + \xi''_i u_\alpha u_\alpha + \xi'''_i u_\alpha u_\beta e_{i\alpha} e_{i\beta} \quad i = 0 \rightarrow 8 \quad (18)$$

其中,参数 ξ, ξ', ξ'' 和 ξ''' 分别为：

$$\xi = \begin{cases} \varphi - \frac{5\Gamma\Delta\mu}{6} & i = 0 \\ \frac{\Gamma\Delta\mu}{6} & i = 1 \rightarrow 4 \\ \frac{\Gamma\Delta\mu}{24} & i = 5 \rightarrow 8 \end{cases}$$

$$\xi' = \begin{cases} 0 & i = 0 \\ \frac{\varphi}{3c^2} & i = 1 \rightarrow 4 \\ \frac{\varphi}{12c^2} & i = 5 \rightarrow 8 \end{cases}$$

$$\xi'' = \begin{cases} -\frac{2\varphi}{3c^2} & i = 0 \\ -\frac{\varphi}{6c^2} & i = 1 \rightarrow 4 \\ -\frac{\varphi}{24c^2} & i = 5 \rightarrow 8 \end{cases}$$

$$\xi''' = \begin{cases} 0 & i = 0 \\ -\frac{\varphi}{2c^4} & i = 1 \rightarrow 4 \\ -\frac{\varphi}{8c^4} & i = 5 \rightarrow 8 \end{cases} \quad (19)$$

这里,化学势 μ 可由具体的自由能形式得到. 针对嵌段共聚物,我们采用基于自洽平均场理论的自由能形式^[11,16]. 自洽平均场理论为平均场模型,自洽场即是求解由多体相互作用简化成的外加势场. 通过平均场近似,可以把高分子链划分为统计意义上相互独立的子链,目前一般采用高斯链近似,即无规行走的理想链模型,而通过路径积分可以计算不同构型子链的概率分布. 令 r_i 和 r_j 分别为第 i 和 j 个链节所在位置,路径积分 $Q_i(i, r_i; j, r_j)$ 为端点固定在 r_i 和 r_j 上的子链的统计权重, i 代表链段的种类 A 或 B,则在外加势场涨落不大的条件下,它符合以下方程^[17]：

$$\frac{\partial}{\partial i} Q_i(0, r_0; i, r) = \left[\frac{a_l^2}{6} \nabla^2 - \omega U_l(r) \right] Q_i(0, r_0; i, r) \quad (20)$$

式中, a_l 为 Kuhn 链节长度,是一条粗粒化链的基本单位, $\omega = 1/k_B T$, k_B 是玻尔兹曼常数, T 是绝对温度, $U_l(r)$ 为势场,它与化学势的关系为：

$$U_l(r) = \chi \sum_r \rho_r(r) - \mu_l(r) \quad (21)$$

其中, χ 为两组分的相互作用参数. $Q_l(i, r_i; j, r_j)$ 的初始条件为：

$$Q_l(0, r_0; i = 0, r) = \delta(r - r_0) \quad (22)$$

假设所讨论的系统体积为 V , 采用周期性边界条件, 每种高分子链的数目为 n_l , 链长为 N_l , 则链段密度符合以下方程：

$$\rho_l(r) = n_l \int_0^{N_l} \frac{\int d\mathbf{r}_0 \int d\mathbf{r}_{N_l} Q_l(0, r_0; i, r) Q_l(i, r; N_l, r_{N_l})}{\int d\mathbf{r}_0 \int d\mathbf{r}_{N_l} Q_l(0, r_0; N_l, r_{N_l})} \quad (23)$$

由高分子统计理论的自洽场模型有：

$$F(\rho) = -\frac{1}{\beta} \ln \frac{\Phi^n}{n!} - \sum_l \int U_l(r) \rho_l(r) dr + \int \chi \rho_A(r) \rho_B(r) dr \quad (24)$$

Φ 为外场 U_l 下的高斯链的配分函数^[17]：

$$\Phi \equiv Tr_c \exp \left\{ -\omega \left[\frac{3}{2\omega a^2} \sum_{i=2}^N (R_i - R_{i-1})^2 + \sum_{i=1}^N U_i(R_i) \right] \right\} \quad (25)$$

其中

$$Tr_c(\cdot) = \frac{1}{\Omega_V} \int (\cdot) \prod_{i=1}^N dR_i \quad (26)$$

R_i 为描述单体位置的矢量, Ω 为归一化系数. 自洽场方程的求解可分为实空间的求解方法和谱方法. 与实空间的求解方法相比, 谱方法计算迅速准确, 适于确定热力学稳定相, 但要求已知微观相的对称性. Doi 等提出的实空间求解方法^[16], 将自洽场理论推广到软物质体系动态过程的研究. 本文采用的是这种实空间的自洽场模型. 对于动态问题, 需要叠代求解方程(20) ~ (23) 以得到与链节分布相对应的外加势场, 再通过扩散方程与流体动力学方程来描述动力学过程.

需要注意的是, 本文的模型没有考虑随机力的贡献, 虽然考虑随机力的条件下有可能会改变最终得到的相区尺寸增长的指数. 但对于实空间的模型来说, 忽略涨落效应不会影响本文的结论^[11]. 另外, 考虑到计算量的关系, 模拟在具有周期边界条件的尺寸为 128×128 的二维格子中进行. 同时, 为消除尺寸效应的影响, 我们对比了格子尺寸分别为 128^2 和 256^2 的模拟结果, 从结果上发现, 二者在数值上总体差别不大, 其原因在于,

所模拟的系统相区尺寸已经远小于模拟采用的格子尺寸大小. 所以, 对于目前的参数条件, 大小为 128^2 的格子能够满足计算的要求, 考虑到更大尺度所带来的计算量方面的问题, 具体的模拟以 128^2 为主.

2 结果与讨论

2.1 结构因子与相区特征尺寸

微相分离的动力学过程可用相区尺寸来标度, 而相区尺寸的大小可以有不同的量度方式. 不同的量度方法虽然都能反映基本的标度关系, 但结果可能略有不同. 本文采用结构因子来描述相区尺寸的变化, 它具有计算方便, 结果准确的特点. 将模拟结果得到的相形态利用傅里叶变换可以计算出此时体系的结构因子, 具体形式为:

$$S(k,t) = \langle \varphi(k,t) \varphi(-k,t) \rangle \tag{27}$$

其中, $k = |k|$ 是波矢 k 在 Fourier 空间的模, 将实空间的结果变换到 Fourier 空间的结构因子能够提取图象的基本特征, 将所得的结构因子进行逆 Fourier 变换可得到系统的相关长度^[18]. 在此基础上, 定义相区尺寸为^[19]:

$$R(t) = 2\pi \frac{\int S(k,t) dk}{\int k S(k,t) dk} \tag{28}$$

从相区尺寸 $R(t)$ 随时间的变化就可以得到相态演化的足够信息. 采用参数 $\chi = 1, N_A = N_B = 10$. 为验证模拟的准确性, 用相区尺寸 $R(t)$ 随时间的变化作图 (如图 1), 将本模型的模拟结果与动态自治场的结果进行了比较^[16]. 为简化起见, 这里不考虑流体整体的流动, 只考虑扩散过程. 从模拟结果来看, 在只考虑扩散过程的情况下, 我们的模型与采用实空间数值解法的动态自治场结果非常一致.

2.2 嵌段聚合物微观相分离过程的动力学模拟

嵌段聚合物的微相分离与聚合物共混物的宏观相分离不同, 由于不同单体间存在化学键的连接, 其相分离后期的相区尺寸增长指数目前并没有统一的结论^[4]. 对于微相分离, 黏度对相区尺寸后期增长指数的影响与聚合物共混物的宏观相分离不同. 图 2 为不同黏度下体系微相分离的相区增长关系对比, 从结果可以看出, 曲线的斜率始终小于 $1/3$, 而且, 曲线间斜率相差不大. 与共混物的宏观相分离过程相比^[9], 流体流动对微观相分离的影响较小, 这与采用耗散粒子动力学模拟方法

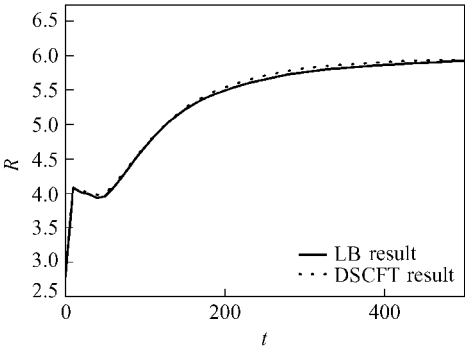


Fig. 1 Evolution of the domain size with parameters $\theta = 0.01, \tau = 251, \chi = 1, N_A = N_B = 10$

得到的结果一致^[20]. 其产生原因在于, 对于宏观相分离, 相分离后期的增长指数取决于流体流动与扩散作用的竞争. 而嵌段聚合物由于不同单体间有化学键相连, 限制了单体的运动, 微相分离受高分子链中单体相对运动的影响, 链的总体移动对微相分离产生的贡献很小, 因此, 流体流动对微相分离后期相区尺寸增长指数的影响要比宏观相分离为小.

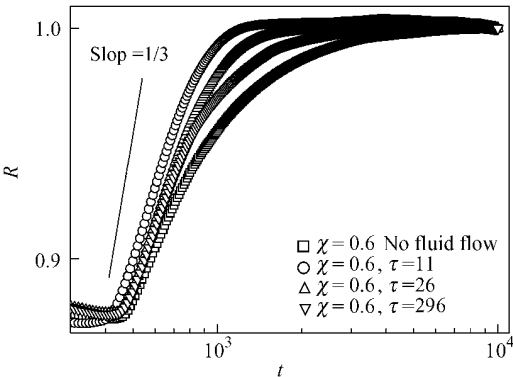


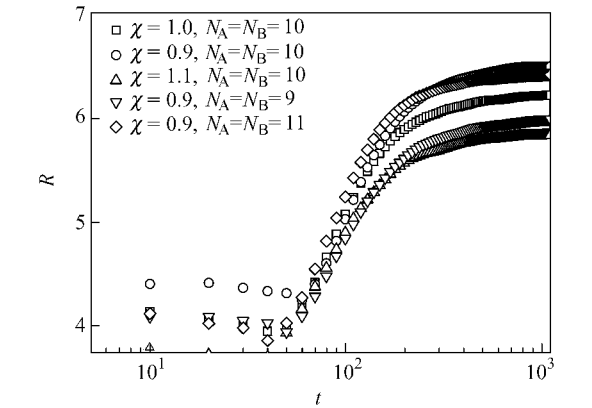
Fig. 2 Simulation results of our model for block copolymers with parameters $\theta = 0.1, N_A = N_B = 10$

嵌段聚合物的链长 N 和不同单体间的相互作用参数 χ 是决定其平衡相图的重要因素, 对于微观相分离的动力学过程有重要影响. 图 3 为分别改变 χ 与 N 的模拟结果. 从图中发现, 随着 χ 与 N 的改变, 曲线的位置与高度都发生了变化. 在以前的工作中, 我们针对二元聚合物共混物, 通过由临界现象假设得到的约化空间尺度和时间单位, 将采用不同 χ 或 N 所得到的模拟结果约化后归一到同一条曲线上, 得到了 χ 与 N 的改变并不能影响到聚合物共混物相分离后期增长指数的结论^[9], 并验证了 Oono 等提出的假设^[21]. 对于嵌段聚合物, 同样有必要讨论 χ 和 N 对相区尺寸增长指数的影响. 前人多采用基于 Ginzburg-Landau 方

程的模型,根据维象参数来约化^[22],对于本文采用的基于自洽场理论的自由能形式,由于嵌段共聚物的微相分离难以采用 Oono 等提出的约化空间尺度和时间单位,我们根据维象参数与 χ 或 N 的关系得到了类似的约化单位.微观相分离达到平衡后的相区尺寸要比宏观相分离的尺寸小得多,一般远小于模拟所采用的格子尺寸,因此,适宜采用最终平衡后所得的相区尺寸来对微相分离过程中的相区尺寸进行约化,这是微相分离模拟中较常采用的约化方式^[22].因为模型达到平衡所需时间较长,本文采用约化后时间 $t' = 600$ 时的相区尺寸 $R_{t'} = 600$,得到的约化形式如下:

$$R'(t) = R(t)/R_{t'=600} \tag{29}$$

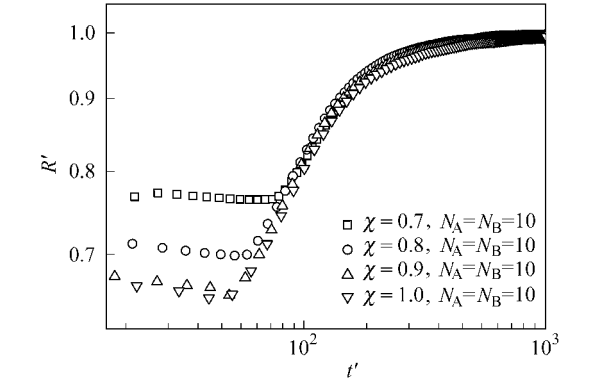
$$t' = \chi^2 t \tag{30}$$



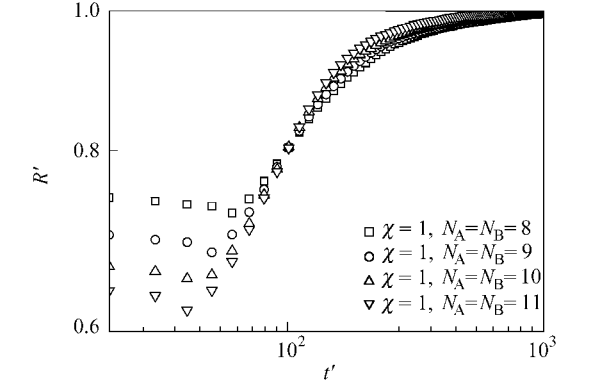
3 Evolution of the domain size with parameters $\theta = 0.01$, $\tau = 251$

图 4 为改变单体间的相互作用参数,同时保持其它参数不变,在 128×128 的格子上模拟得到的约化结果.由图 4 可知,当保持其它参数不变,而单独改变 χ ,约化后的结果基本可以归一到同一条曲线上,这表明嵌段共聚物相区的后期增长机理与单体间的相互作用参数无关,这个结论与共混物体系类似.图 5 为改变聚合物的链长,同时保持其它参数不变得到的约化模拟结果,由图 5 发现,所得曲线的斜率并不一致,所以,不可能归一到同一条曲线上,这与其它基于 Ginzburg-Landau 方程的模型的结果并不一致,但曲线斜率的差别很小.对于一般的嵌段共聚物来说,链长 N 对微观相分离后期相区尺寸增长指数的影响要远小于流体黏度的影响.事实上,自洽场理论与 Landau 自由能形式有天然的联系,通过数学分析并在特定条件下,可将自洽场理论基本方程的解转化为 Landau 自由能形式的方程^[23].Landau 自由能形式只考虑了一阶相关,可视为忽略了高阶关联的自洽场理论基本方程的一个解.本模型以自

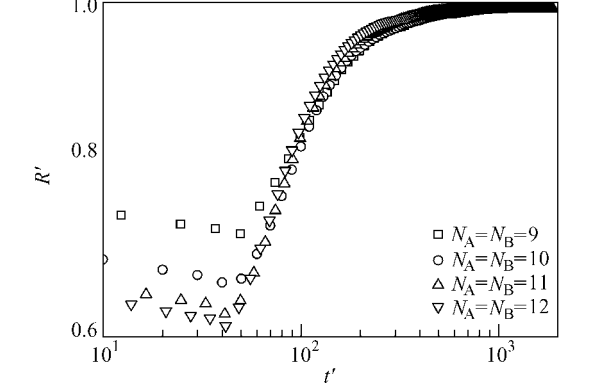
洽场理论为基础,与基于 Landau 自由能形式的模型相比具有一定的优势,因此,这种由链长 N 不同所导致的相区尺寸增长指数的微小改变也是可能的.由于篇幅的限制,这种与基于 Landau 自由能形式模型的模拟结果产生差异的原因,将在后续的文章中讨论.最后,在 $\chi N = 20$ 的条件下,改变 N ,得到的模拟结果在图 6 中给出,结果表明,曲线斜率仍然存在微小的差异,但曲线近似约化



4 Rescaled evolution of the domain size with parameters $\theta = 0.01$, $\tau = 251$



5 Rescaled evolution of the domain size with parameters $\theta = 0.01$, $\tau = 251$



6 Rescaled evolution of the domain size with parameters $\chi N = 20$, $\theta = 0.01$, $\tau = 251$

到同一条曲线上,这进一步验证了由图 5 得到的结论,并证实了本文提出的约化方式的有效性.

3 结论

本文在自由能 LBM 的基础上,为处理高分子体系,通过自治场理论的引入,实现了针对嵌段共聚物微相分离行为的模拟.为验证模拟的准确性,采用相区尺寸 R 随时间的变化作图,将本模型的模拟结果与动态自治场的结果进行了比较.此外,我们还对对称二嵌段共聚物微相分离后期的相区

增长过程进行了模拟,结果表明流体的黏度是影响相区后期增长指数的重要因素.在此基础上,我们探讨了分相后期,相区尺寸随时间的增长指数与高分子链长和 Flory-Huggins 相互作用参数的关系.结果表明相区的后期增长机理与 Flory-Huggins 相互作用参数关系不大.此外,随着高分子链长的改变,相区尺寸的增长指数也会有微小的改变,这与前人基于 Ginzburg-Landau 方程模型的结果不同.产生这种变化的原因将在后续的文章中进一步讨论.

REFERENCES

1 Hu Haiqing(胡海青),Li Junyu(李俊宇),Miao Bing(苗兵),Han Zhichao(韩志超). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(2) :193 ~ 208

2 Maurits N M,Zvelindovsky A V,Sevink G J A,van Vlimmeren B A C,Fraaije J G. E. M. J Chem Phys,1998,108 :9150 ~ 9154

3 Yokojima Y,Shiwa Y. Phys Rev E,2002,65 :056308 ~ 11

4 Cencini M,Diacono D,Gonnella G. Europhys Lett,2007,79 :26004 ~ p6

5 Chen S,Doolen G D. Annu Rev Fluid Mech,1998,30 :329 ~ 364

6 Osborn W R,Orlandini E,Swift M R,Yeomans J M,Banavar J R. Phys Rev Lett,1995,75 :4031 ~ 4034

7 Wagner A J,Yeomans J M. Phys Rev Lett,1998,80 :1429 ~ 1432

8 Chin J,Coveney V. Phys Rev E,2002,66 :016303 ~ p8

9 Song Kaixu(宋凯绪),Sun Zhaoyan(孙昭艳),An Lijia(安立佳),Tong Zhen(童真). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报),2008,(3) :645 ~ 650

10 Swift M R,Orlandini E,Osborn W R,Yeomans J M. Phys Rev E,1996,54 :5041 ~ 5052

11 Fredrickson G H,Ganesan V,Drolet F. Macromolecules,2002,35 :16 ~ 39

12 He X,Luo L S. Phys Rev E,1997,56 :6811 ~ 6817

13 Qian Y. Int J Mod Phys C,1997,8 :753 ~ 761

14 Inamuro T,Ogata T,Tajima S,Konishi N. J Comput Phys,2004,198 :628 ~ 644

15 Sofonea V,Lamura A,Gonnella G,Cristea A. Phys Rev E,2004,70 :046702 ~ 046710

16 Hasegawa R,Doi M. Macromolecules,1997,30 :3086 ~ 3089

17 Doi M,Edwards S F. The Theory of Polymer Dynamics. New York :Oxford University Press,1986. 17 :40 ~ 41

18 Press W H,Teukolsky S A,Vetterling W T,Flannery B P. Numerical Recipes in C :The Art of Scientific Computing. 2nd ed. Cambridge :Cambridge University Press,1992. 545 ~ 546

19 Xu A,Gonnella G,Lamura A,Amati G,Massaioli F. Europhys Lett,2005,71 :651 ~ 657

20 Groot R D,Madden T J,Tildesley D J. Chem Phys,1999,110 :9739 ~ 9749

21 Oono Y,Puri S. Phys Rev A,1988,38 :434 ~ 45

22 Podariu I,Shou Z,Chakrabarti A. Phys Rev E,2000,62 :R3059 ~ R3062

23 Choksi R,Ren X. J Stat Phys,2003,113 :151 ~ 176

STUDY OF COARSENING OF MICRODOMAINS IN BLOCK COPOLYMERS
BY LATTICE BOLTZMANN METHODS

SONG Kaixu^{1,2}, SUN Zhaoyan¹, LI Hongfei¹, AN Lijia¹

(¹ State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(² Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract In order to understand the coarsening of microdomains in symmetric diblock copolymers at the late stage, a model for block copolymers is proposed. By incorporating the self consistent field theory with the free energy approach Lattice Boltzmann model, hydrodynamic interactions can be considered. Compared with models based on Ginzburg-Landau free energy, this model does not employ phenomenological free energies to describe systems. The model is verified by comparing the simulation results obtained using this method with those of a dynamical version of the self consistent mean field theory. After that, the growth exponents of the characteristic domain size for symmetric block copolymers at late stage are studied. It is found that the viscosity of the system affects the growth exponents greatly, although the growth exponents are all less than 1/3. Furthermore, the relations between the growth exponent, the interaction parameter and the chain length are studied. The rescaled simulation results show that the dependence of growth exponent on the interaction parameter is trivial; however, the length of the polymer chain may lead to the change of the growth exponent. This conclusion is different from that based on a free energy function given by the Ginzburg Landau expression. This difference may come from the additional correlation considered in the self consistent field theory of our model. Nevertheless, the chain length effect on the growth exponent is little compared with that of the fluid viscosity.

Keywords Lattice Boltzmann method, Microphase separation, Block copolymers, Coarsening