

棒-棒二嵌段共聚物熔体的层状和 Zigzag 层状相结构的动力学演化过程

韩向刚¹, 马永红¹, 赵存虎¹, 张程祥²

(1. 内蒙古科技大学 数理生物工程学院, 内蒙古 包头 014010; 2. 吉林大学 物理学院, 长春 130012)

摘要: 将外场动力学方法应用于格子模型, 研究棒-棒二嵌段共聚物熔体的层状和 Zigzag 层状相结构的动力学演化过程. 计算结果表明, 在层状和 Zigzag 层状相结构的形成过程中出现了相同的局域中间结构.

关键词: 二嵌段共聚物; 外场动力学; 相结构

中图分类号: O411 文献标识码: A 文章编号: 1671-5489(2012)01-0114-04

Dynamic Evolutions of Lamellae and Zigzag Lamellae in Rod-Rod Diblock Copolymers

HAN Xiang-gang¹, MA Yong-hong¹, ZHAO Cun-hu¹, ZHANG Cheng-xiang²

(1. School of Mathematics, Physics and Biological Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia Autonomous Region, China;

2. College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: External potential dynamics method was used to study the dynamic evolutions of lamellae and Zigzag lamellae in rod-rod diblock copolymers with the help of lattice model. The calculated results show that the same middle structure was formed in the two dynamic processes.

Key words: diblock copolymer; external potential dynamics; phase structure

嵌段共聚物能在纳米尺度上形成不同的有序结构^[1], 其系统平衡态的性质与组成高分子链不同成分嵌段比例的大小以及不同成分嵌段间的分凝程度有关, 而且高分子链的嵌段硬度也会影响共聚物的自组装行为. 如线-线二嵌段共聚物和棒-棒二嵌段共聚物的自组装性质不同^[1-3].

在嵌段共聚物的熔体体系中, 长程作用和较长的弛豫过程使其相转变过程和相转变机制较复杂^[4]. 文献[2]利用格子自洽场方法研究了棒-棒二嵌段共聚物熔体的自组装行为, 并观察到稳定的 Zigzag 层状结构. 本文将外场动力学方法^[5]应用于格子模型, 研究棒-棒二嵌段共聚物熔体体系的层状结构和 Zigzag 层状结构的动力学演化过程.

1 模型与方法

假设在面心立方格子中包含 n 条由 A 和 B 两类单体(链段)构成的棒-棒二嵌段共聚物熔体系统, 每条高分子链包含 N_A 个 A 种单体和 N_B 个 B 种单体, 每个链段占据一个格点, 其中 A 链段和 B 链段

收稿日期: 2011-01-27.

作者简介: 韩向刚(1979—), 男, 锡伯族, 博士研究生, 副教授, 从事高分子凝聚态物理的研究, E-mail: xghan0@163.com. 通讯作者: 张程祥(1947—), 男, 汉族, 硕士, 教授, 从事凝聚态物理的研究, E-mail: zhangcx@jlu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 11147132; 11164018).

尺寸相同. 高分子链的聚合度为 $N(N = N_A + N_B)$, 系统的总格点数为 N_L . 为方便, 将嵌段共聚物的链段尺寸作为单位长度. 对于格子模型, A 和 B 两种不同链段间的相互作用 \tilde{U} 表达式为

$$\tilde{U} = \chi \sum_r \phi_A(r) \frac{1}{z} \sum_{r'} \phi_B(r'), \quad (1)$$

其中: χ 为 Flory-Huggins 作用参数, 表示 A 和 B 两种不同单体间的不相容程度; \sum_r 表示对系统内的所有格点求和; $\phi_k(r)$ 为格点 r 上第 k 种嵌段的体积分数; z 为使用格子的配位数; $\sum_{r'}$ 表示对格点 r 的最近邻点求和. 为方便, 本文对 \tilde{U} 采用局域近似, 即用 $\phi_B(r)$ 代替式(1)中 $\frac{1}{z} \sum_{r'} \phi_B(r')$, 因此 $\tilde{U} = \chi \sum_r \phi_A(r) \phi_B(r)$. 根据场论模型, 系统的自由能 F 为

$$F(U, W) = \frac{\chi N_L}{4} + \sum_r \left(\frac{W^2(r)}{4\chi} - \frac{U(r)}{2} \right) - n \ln Q \left(\frac{U+W}{2}, \frac{U-W}{2} \right), \quad (2)$$

其中: 场变量 $U = \omega_A + \omega_B$; $W = \omega_A - \omega_B$;

$$Q = \frac{1}{N_L} \frac{1}{z} \sum_{r_N} \sum_{\alpha_N} G^{\alpha_N}(r, N | 1) \quad (3)$$

为高分子单链配分函数; $G^{\alpha_s}(r, s | 1)$ 表示位于格点 r 、方向为 α_s 末端链段 s 的高分子链末端链段分布函数; α_s 表示第 s 链段的键方向. 本文采用面心立方格子模型, 共有 12 个键方向. 高分子链的第一个链段位于格子中的任意位置. 按照 Leermakers 等^[6]的方法, $G^{\alpha_s}(r, s | 1)$ 可用如下递推关系计算:

$$G^{\alpha_s}(r, s | 1) = G(r, s) \sum_{r_{s-1}} \sum_{\alpha_{s-1}} G^{\alpha_{s-1}}(r', s-1 | 1), \quad (4)$$

仅当式(4)中的 $\alpha_s = \alpha'_{s-1}$ 时, 第 s 链段才与第 $s-1$ 链段相连. 所有 α_1 值的初始条件均为 $G^{\alpha_1}(r, 1 | 1) = G(r, 1)$. 其中 $G(r, s)$ 为自由链段的权重因子:

$$G(r, s) = \begin{cases} \exp(-\omega_A(r_s)), & 1 \leq s \leq N_A, \\ \exp(-\omega_B(r_s)), & N_A + 1 \leq s \leq N. \end{cases} \quad (5)$$

另一个高分子链末端链段分布函数可用如下递推关系计算:

$$G^{\alpha_s}(r, s | N) = G(r, s) \sum_{r_{s+1}} \sum_{\alpha_{s+1}} G^{\alpha_{s+1}}(r', s+1 | N), \quad (6)$$

仅当式(6)中的 $\alpha_s = \alpha'_{s+1}$ 时, 第 s 链段才与第 $s+1$ 链段相连. 所有 α_1 值的初始条件均为 $G^{\alpha_N}(r, 1 | 1) = G(r, N)$. 利用式(4)和式(6)可得 A 和 B 两种成分的体积分数, 分别为:

$$\phi_A = \frac{1}{N_L} \frac{1}{z} \frac{n}{Q} \sum_{s=1}^{N_A} \sum_{\alpha_s} \frac{G^{\alpha_s}(r, s | 1) G^{\alpha_s}(r, s | N)}{G(r, s)}; \quad (7)$$

$$\phi_B = \frac{1}{N_L} \frac{1}{z} \frac{n}{Q} \sum_{s=N_A+1}^N \sum_{\alpha_s} \frac{G^{\alpha_s}(r, s | 1) G^{\alpha_s}(r, s | N)}{G(r, s)}. \quad (8)$$

将式(2)中的 U 进行鞍点近似, 可得只含 W 的自由能泛函表达式为

$$\left. \frac{\delta F(U, W)}{\delta U} \right|_{U^*} = 0, \quad (9)$$

即 $\phi_A(r) + \phi_B(r) = 1$. 其中场变量 U 共轭于系统总的链段密度. 由于系统是不可压缩的, 因此本文采用的近似对系统性质影响较小. 若将 U^* 代替自由能泛函表达式中的 U , 则可得只含有 W 的自由能泛函表达式为

$$F(U^*, W) = \frac{\chi N_L}{4} + \sum_r \left(\frac{W^2(r)}{4\chi} - \frac{U^*(r)}{2} \right) - n \ln Q \left(\frac{U^*+W}{2}, \frac{U^*-W}{2} \right). \quad (10)$$

为进一步理解序参量 W 的物理意义, 本文在系统配分函数中引入局域交换势 $\Delta \mu$, 由于 $\Delta \mu$ 与微观密度差 $\phi_A(r) - \phi_B(r)$ 共轭, 因此系统的配分函数为

$$Z(\Delta \mu) = \int dU dW \exp \{ -F(U, W, \Delta \mu) \}, \quad (11)$$

其中

$$F(U, W, \Delta \mu) = F(U, W) - \sum_r \frac{-\Delta \mu^2 + 2W\Delta \mu}{4\chi}. \quad (12)$$

利用 $\phi_A(r) - \phi_B(r)$ 的统计平均值可得

$$\langle \phi_A(r) - \phi_B(r) \rangle = - \frac{2}{Z(\Delta \mu)} \frac{\delta Z(\Delta \mu)}{\delta \Delta \mu} \Big|_{\Delta \mu=0} = - \frac{\langle W \rangle}{\chi}. \quad (13)$$

本文在 W 为序参量的扩散方程中, 未考虑白噪声的影响.

2 结果与讨论

利用外场动力学方法可观察到层状、Zigzag 层状、柱状和交叠柱状等稳定结构. 根据其相对稳定性建立的相图与文献[6]结果相符. 下面在相同参数($f_A = 0.6$, $\chi N = 9$)的条件下, 研究层状和 Zigzag 层状相结构的动力学演化过程. 本文计算使用面心立方格子的总格点数为 $N_L = 60^3$, 计算中采用周期边界条件, 并利用尺寸更大的格子($N_L = 80^3$)对模拟结果进行验证. 计算结果表明, 当 $N_L > 60^3$ 时, 可以忽略体系的有限尺寸效应.

2.1 层状相结构的动力学演化过程

棒-棒二嵌段共聚物系统中层状相结构的动力学演化过程如图 1 所示, 其中(A)~(D)的迭代步骤分别为 2 000, 13 000, 20 000, 36 000. 由图 1 可见, 层状相结构的动力学演化过程可分为两个阶段: 在第一阶段, 两种成分分别出现局部层化, 在较小范围内形成近似平行的层, 如图 1(A)和(B)所示, 即系统出现局域层状结构; 在第二阶段形成层状相结构, 如图 1(C)和(D)所示. 系统由高温的无序态出发, 在两种不同嵌段间的不相容性和熵的共同影响下进行演化. 由图 1(A)可见, 系统中相容的两种成分逐渐分离, 分别形成连通的单一成分富集区; 由图 1(B)可见, 同种成分的富集区合并, 一部分富集区的局域出现层状, 这种层的取向近似一致, 并局限于系统的某个区域, 称为局域层状结构, 两个不同局域层状结构的取向近似一致, 该层状结构被其他层(不属于局域层状结构的层)贯穿地分开, 该层的厚度比局域层状结构的层薄很多. 出现局域层状结构表明, 层状相结构演化过程的第一阶段完成. 第二阶段为局域层状结构将周围其他结构同化为取向一致的层状结构过程, 有两种方式: 1) 贯穿于局域层状结构的薄层发生断裂并合并, 在局域层状结构的边缘沿相同取向长出新的局域层; 2) 将与局域层取向相近的局域非层状结构转化为层状结构, 并将局域层之间的连接部分转化为层, 如图 1(B)和(C)所示. 最终系统由局域层结构演化为层状结构, 如图 1(D)所示.

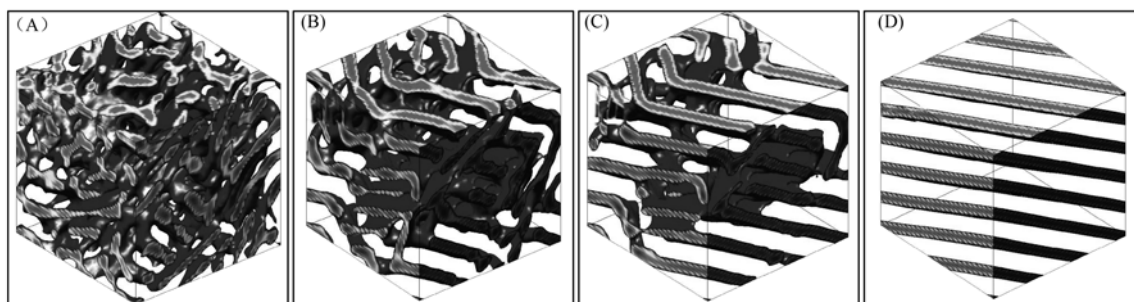


图 1 棒-棒二嵌段共聚物系统中层状相结构的动力学演化过程

Fig. 1 Dynamic evolutions of lamellae structure in rod-rod diblock copolymers

2.2 Zigzag 层状相结构的动力学演化过程

棒-棒二嵌段共聚物系统中 Zigzag 层状相结构的动力学演化过程如图 2 所示, 其中(A)~(D)的迭代步骤分别为 2 000, 6 000, 16 000, 30 000. 由图 2 可见, Zigzag 层状相结构的动力学演化过程可分为两个阶段: 在第一阶段形成局域层, 与层状相结构演化过程出现的局域层状结构类似, 如图 2(A)和(B)所示; 在第二阶段出现 Zigzag 层状相结构, 如图 2(C)和(D)所示. 由图 2(A)可见, 系统的两种成分随演化过程的进行分别发生聚集, 该演化过程中富集区截面面积差别较小. 由图 2(B)可见, 当系统演化到第一阶段末期时, 也观察到局域层状结构, 局域层之间彼此相连, 局域层状结构被体积较大的非层

状结构分开, 未出现层状相结构演化过程中的薄层. 由图 2(C)可见, 当系统进入演化的第二阶段时, 沿着垂直于局域层的方向, 在非层状结构位置开始出现新的局域层, 并且层数越来越多; 在平行局域层的方向, 两边的局域层将中间非层状结构逐渐转化为层状. 当这部分非层状结构消失时, 两边局域层结构连在一起. 由于两边局域层状结构的取向不同, 因此由两个局域层状结构连接成层的取向呈 Zigzag 形状. 由图 2(D)可见, 与层状结构的演化类似, 不同 Zigzag 层间连接部分的成分逐渐转化为 Zigzag 层, 在演化的最后阶段, Zigzag 层状结构间的连接消失, 形成了 Zigzag 层状相结构, 该 Zigzag 层状结构不是标准的 Zigzag 层状相结构, 这是因为在扩散方程中未考虑热涨落的影响所致.

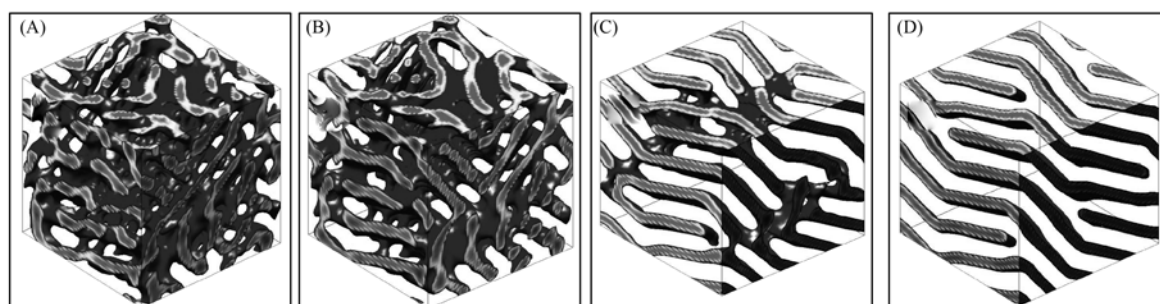


图 2 棒-棒二嵌段共聚物系统中 Zigzag 层状相结构的动力学演化过程

Fig. 2 Dynamic evolution of Zigzag lamellae in rod-rod diblock copolymers

与层状相结构相比, Zigzag 层状相结构的演化过程也出现了局域层状相结构, 但其演化过程表现出不同的特征. 在层状结构的演化过程中, 局域层结构间出现较薄的层, 且该薄层被两边的局域层“同化”后形成了取向层. 在 Zigzag 层状相结构的演化过程中, 未出现该贯穿局域层状结构的薄层, 而出现了一种非层状结构, 当两个局域层状结构将其同化为层状后, 形成了取向为 Zigzag 的层. 此外, 层状结构比 Zigzag 层状相结构的演化时间长, 这是因为在层状结构形成过程中需将取向不同的局域层状相结构演化为取向一致的层状结构, 而 Zigzag 可存在不同的取向层, 因此层状结构的形成时间更长.

综上所述, 本文利用外场动力学方法研究了层状相结构和 Zigzag 层状相结构的动力学演化过程. 结果表明, 在两个相结构的演化过程中均出现了局域层状结构, 但局域层状结构被不同的局域结构分离, 在 Zigzag 层状相结构的演化过程中, 两个局域层状结构间出现了非层状结构.

参 考 文 献

- [1] Matsen M W, Schich M. Stable and Unstable Phases of a Diblock Copolymer Melt [J]. Phys Rev Lett, 1994, 72(16): 2660-2663.
- [2] HAN Xiang-gang, ZHANG Cheng-xiang. Study on Self-assemble of Rod-Rod Diblock Copolymers with Self-consistent Field Lattice Model [J]. Chem J Chinese Universities, 2010, 31(3): 566-570. (韩向刚, 张程祥. 棒-棒二嵌段共聚物自组装行为的自洽场研究 [J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(3): 566-570.)
- [3] LI Wen-guo, HAN Xiang-gang, ZHANG Cheng-xiang. Phase Separation and Gelation in Physically Associating Solutions [J]. Journal of Jilin University: Science Edition, 2009, 47(3): 583-586. (李文国, 韩向刚, 张程祥. 物理缔合高分子溶液的相分离及凝胶化 [J]. 吉林大学学报: 理学版, 2009, 47(3): 583-586.)
- [4] Almdal K, Koppo K A, Bates F S, et al. Multiple Ordered Phases in a Block Copolymer Melt [J]. Macromolecules, 1992, 25(6): 1743-1751.
- [5] Reister E, Müller M, Binder K. Spinodal Decomposition in a Binary Polymer Mixture: Dynamic Self-consistent-field Theory and Monte Carlo Simulations [J]. Phys Rev E, 2001, 64(4): 041804.
- [6] Leermakers F A M, Scheutjens J M H M. Statistical Thermodynamics of Associated Colloids. I. Lipid Bilayer Membranes [J]. J Chem Phys, 1998, 89(5): 3264-3274.

(责任编辑: 王 健)