

• 研究论文 •

## 嵌段序列对线型 ABC 三嵌段高分子微相分离动力学的影响

夏建峰 邱枫\* 张红东 杨玉良

(复旦大学高分子科学系 教育部聚合物分子工程重点实验室 上海 200433)

**摘要** 用动态密度泛函理论研究了嵌段序列对线型 ABC 三嵌段高分子微相分离动力学机理的影响. 针对一个典型的线型 ABC 三嵌段高分子, 通过系统地改变各嵌段的体积分数, 我们给出了嵌段序列为 ABC 和 BAC 时, 关于微相分离机理的三元相图. 发现除各嵌段的平均组分、相互作用能外, 嵌段序列也影响其微相分离的机理和最终的相结构. 此外, 嵌段序列的变化还导致了三元相图对称性的破缺.

**关键词** 线型三嵌段高分子; 微相分离机理; 动态密度泛函理论

## Sequence Effect on Ordering Mechanism of Linear ABC Triblock Copolymers

XIA, Jian-Feng QIU, Feng\* ZHANG, Hong-Dong YANG, Yu-Liang

(Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Ministry of Education, Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433)

**Abstract** The sequence effect on ordering mechanism of linear ABC triblock copolymers has been investigated by using dynamic density functional theory. By systematically varying the composition, triangle phase diagrams were constructed for the ABC and BAC triblock copolymers. It was found that in addition to the composition and the interaction energies, the block sequence also affected the ordering mechanism of the triblock copolymers. Furthermore, the symmetry of the triangle phase diagram was broken when the sequence of triblock copolymer was varied from ABC to BAC.

**Keywords** linear triblock copolymer; mechanism of microphase separation; dynamic density functional theory

嵌段共聚高分子是指由化学性质不同的嵌段通过共价化学键相连接而组成的大分子, 在特定的温度下能够形成丰富而又复杂的在纳米尺度、又具有周期性结构的微相形态. 这些形态结构在纳米材料设计, 例如, 纳米光刻、纳米反应器、纳米胶囊等领域有着巨大的应用前景<sup>[1]</sup>. 然而, 要可控地设计制备如此复杂的微相结构, 必须对嵌段共聚高分子微相分离动力学有透彻的了解. 拓扑序列结构比较简单的两嵌段 AB 型共聚高分子的分相动力学已有相当深入的研究. Gupta 等<sup>[2]</sup>用小角 X 射线散射方法研究了不对称的聚苯乙烯和聚丁二烯两嵌段

高分子在半浓溶液中的微相分离动力学, 发现相分离早期的动力学符合时间相关的 Ginzburg-Landau (Time-Dependent Ginzburg-Landau, TDGL) 方程 (模型 B). 最近, Hamley 等<sup>[3]</sup>用基于 TDGL 的元胞动力学(CDS)模拟了两嵌段高分子的形态生成动力学, 获得了四种有序微相结构: 球状相、柱状相、双连续相、层装相, 并且指出如果要得到处于较高温下的有序球状相, 则必须要在模拟中加入一个有限的热噪声.

当嵌段的数量从 2 个增加到 3 个时, 即 ABC 三嵌段共聚高分子, 其微观相结构的复杂性和多样性急剧增

\* E-mail: fengqiu@fudan.edu.cn

Received November 23, 2004; revised and accepted February 16, 2005.

国家自然科学基金(Nos. 20104002, 20234010, 20374016, 20221402)、教育部全国优秀博士论文专项基金(No. 200225)资助项目.

加,无论在实验还是理论上研究体系的相分离动力学都十分困难,因而至今对于这类复杂嵌段高分子的微相分离的研究报道很少.对于线型 ABC 三嵌段共聚高分子,其微相分离动力学不仅依赖于各嵌段的相对体积分数和相互作用能,而且还依赖于嵌段序列.最近的实验表明线型三嵌段高分子聚(异戊二烯-苯乙烯-2-乙烯基吡啶) (ISP)在组成为 1:1:1 时形成层状相,而具有相同组成的 SIP 则形成六角排列的柱状相结构<sup>[4,5]</sup>.并且实验也发现,线型三嵌段共聚高分子的相转变途径也受其嵌段序列的影响.例如, Bates 等<sup>[6]</sup>观察到聚(苯乙烯-异戊二烯-二甲基硅氧烷) (SID)线型三嵌段共聚高分子升高温度时,体系直接从三层层状相转变为无序相,而对相应的 ISD 体系,同样升高温度,则首先从三层层状相转变为六角排列的柱状相,最后才转变为无序相.

对 ABC 三嵌段高分子,从高温无序态淬冷后发生从无序到有序的转变,虽然最终会形成分别富含 A, B, C 的三种相区域,但其动力学机理可能是比较复杂的,我们可以将其分为两大类,即一步(one step)机理和两步(two step)机理.所谓一步机理就是在相分离的初期 A, B, C 三种相区域同时生成.如果我们把线型 ABC 三嵌段高分子的两个末端嵌段(end block)记为 E 或者 E',而中间嵌段(middle block)记为 M,则一步机理可以用  $M_{E/ME}$  来表示.两步机理是指在相分离初期先只形成两种相区,经过一段时间的演化,再形成 A, B, C 三种相区的过程.这种相分离机理可以进一步细分为  $M_{M/EE}$  机理,即富集中间嵌段(M)的相区域先从两个末端嵌段(EE)共混相中分离出来,然后两个末端嵌段再进一步相分离.或  $M_{E/ME}$  机理,即某一个末端嵌段(E)富集的相区域先从另一个末端嵌段(E')和中间嵌段(M)共混相中分离出来,然后另一个末端嵌段和中间嵌段相互分离.同样,也可能有  $M_{E'/ME}$  机理.

为研究嵌段高分子的相分离机理, Fraaije 等<sup>[7]</sup>发展了动态密度泛函理论(Dynamic Density Functional Theory, DDFT).他们首先用 DDFT 研究了两嵌段高分子的动力学,表明这个方法能够很好地描述微相结构的生成和有序化过程.此外, Reister 等<sup>[8]</sup>用 DDFT 研究了两元高分子共混体系的 spinodal 相分离过程,并且和 Monte Carlo 模拟进行了比较,发现两种方法的结果能定量相符合.本文把 Fraaije 等的动态密度泛函方法加以拓展,研究嵌段序列对线型 ABC 三嵌段高分子微相分离机理和最终相形态的影响.

## 1 线型三嵌段高分子相分离的动态密度泛函理论

考虑一个由  $n$  条线型 ABC 三嵌段共聚高分子构成

的体积为  $V$  的系统.每条链的链长为  $N$ ,并且每个嵌段高分子的组成定义为  $f_i$  ( $i=A, B, C$ ).动态密度泛函理论假设体系的相分离动力学服从如下序参量守恒的 TDGL 方程(模型 B, 忽略流体力学相互作用):

$$\frac{\partial \phi_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = M_1 \nabla^2 \frac{\delta F[\phi_i(\mathbf{r})]}{\delta \phi_i(\mathbf{r})} + \eta_i(\mathbf{r}, t) \quad (1)$$

其中,  $\phi_i(\mathbf{r}, t)$  ( $i=A, B, C$ ) 代表各组分在空间位置  $\mathbf{r}$ , 时间  $t$  的归一化浓度场,  $M_1$  是扩散系数,为了简单起见我们假定每个单体的扩散系数为常数.  $\eta_i$  是符合高斯分布的热噪声,它满足涨落-耗散定理,

$$\langle \eta_i(\mathbf{r}, t) \rangle = 0 \quad (2)$$

$$\langle \eta_i(\mathbf{r}, t) \eta_j(\mathbf{r}', t') \rangle = -2M_1 k_B T \nabla^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \quad (3)$$

$F[\phi_i(\mathbf{r})]$  是体系的自由能泛函,  $\delta F[\phi_i(\mathbf{r})]/\delta \phi_i(\mathbf{r})$  代表了组分  $i$  在空间  $\mathbf{r}$  处的化学势  $\mu_i(\mathbf{r})$ , 而三嵌段高分子的化学势和各嵌段的浓度分布及相互作用能的关系很复杂,不能像两嵌段那样可以直接给出,但可以通过下面的技巧得到:由于方程(1)所描述的体系处于非平衡态,如果有一个假设的外场  $U_i(\mathbf{r})$  作用于组分  $i$  能刚好抵消当前的化学势  $\mu_i(\mathbf{r})$ , 即  $U_i(\mathbf{r}) + \mu_i(\mathbf{r}) = 0$ , 从而使当前的浓度场  $\phi_i(\mathbf{r}, t)$  刚好处于平衡态,而这个假设的外场  $U_i(\mathbf{r})$  可以通过研究平衡态的自洽场理论(Self-consistent Field Theory, SCFT)方法得到<sup>[9]</sup>.

在自洽场理论中,用一个变量  $s$  作为参数标记沿高分子链的各链段.在链的起点,即 A 链段的开始端  $s=0$ , 在 AB 和 BC 链段的连接处,分别为  $s=f_A N$  和  $s=(f_A+f_B)N$ , 在链的终点,  $s=N$ .自洽场理论中基本的物理量是高分子的链段几率分布函数,  $q(\mathbf{r}, s)$ , 是指在空间位置  $\mathbf{r}$  能够找到链段  $s$  的几率,它满足下面的扩散方程<sup>[10,11]</sup>

$$\frac{\partial q(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = \frac{a^2}{6} \nabla^2 q(\mathbf{r}, s) - [\gamma_A(s)\omega_A(s) + \gamma_B(s)\omega_B(s) + \gamma_C(s)\omega_C(s)]q(\mathbf{r}, s) \quad (4)$$

其中  $a$  是高分子的 Kuhn 链长,  $\omega_i(\mathbf{r})$  是作用于组分  $i$  上的自洽场.如果  $s$  属于嵌段  $i$ , 则  $\chi_i(s)$  为 1, 否则为 0.这个链段几率分布函数服从的初始条件为  $q(\mathbf{r}, 0)=1$ .因为三嵌段高分子的两个末端是不同的,所以需要计算第二个链段几率分布函数  $q^+(\mathbf{r}, s)$ , 同样它满足方程(4), 只是必须在该方程的右端乘  $-1$ , 它的初始条件为  $q^+(\mathbf{r}, N)=1$ .在平均场  $\omega_i(\mathbf{r})$  下的单链配分函数  $Q$  可以由  $q$  和  $q^+$  计算:

$Q = \int d\mathbf{r} q(\mathbf{r}, s) q^+(\mathbf{r}, s)$ . 注意  $Q$  和  $s$  无关.

组分 I 在空间  $\mathbf{r}$  的浓度场可以通过以下的公式计算得到

$$\phi_A(\mathbf{r}) = \frac{V}{NQ} \int_0^{f_A N} ds q(\mathbf{r}, s) q^+(\mathbf{r}, s) \quad (5)$$

$$\phi_B(\mathbf{r}) = \frac{V}{NQ} \int_{f_A N}^{(f_A + f_B) N} ds q(\mathbf{r}, s) q^+(\mathbf{r}, s) \quad (6)$$

$$\phi_C(\mathbf{r}) = \frac{V}{NQ} \int_{(f_A + f_B) N}^N ds q(\mathbf{r}, s) q^+(\mathbf{r}, s) \quad (7)$$

而作用在组分 I 上的平均场  $\omega_I(\mathbf{r})$  为其他高分子链段产生的平均场和假设的外场  $U_I(\mathbf{r})$  之和,

$$\omega_A(\mathbf{r}) = U_A(\mathbf{r}) + \chi_{AB} \phi_B(\mathbf{r}) + \chi_{AC} \phi_C(\mathbf{r}) \quad (8)$$

$$\omega_B(\mathbf{r}) = U_B(\mathbf{r}) + \chi_{AB} \phi_A(\mathbf{r}) + \chi_{BC} \phi_C(\mathbf{r}) \quad (9)$$

$$\omega_C(\mathbf{r}) = U_C(\mathbf{r}) + \chi_{AC} \phi_A(\mathbf{r}) + \chi_{BC} \phi_B(\mathbf{r}) \quad (10)$$

上述的方程(4)~(10)形成了一个自洽的方程组. 用最速下降法(steepest descent method)求得假设的外场, 使得通过方程(5)~(7)计算出的各浓度场和方程(1)中的浓度场能够一致. 一旦解出方程(4)~(10), 组分 I 的化学势就可以通过  $\mu_i = -U_i$  得到. 把得到的化学势代入方程(1)来更新浓度场. 如此反复循环, 可以获得体系的浓度场随时间的演化过程.

在解方程(1)的时候, 必须满足不可压缩性条件

$$\sum_I \phi_i(\mathbf{r}, t) = 1 \quad (11)$$

即总的物质通量  $\sum_I J_i = 0$ <sup>[12]</sup>. 通常方法是引入一个势场  $\xi(\mathbf{r})$ , 即 Lagrange 乘因子, 来保证体系的不可压缩性. 为此, 组分 I 化学势修正为:

$$\mu_i(\mathbf{r}) = -U_i(\mathbf{r}) + \xi(\mathbf{r}) \quad (12)$$

其中,  $\xi(\mathbf{r})$  由下式计算:

$$\xi(\mathbf{r}) = \lambda [1 - \phi_A(\mathbf{r}) - \phi_B(\mathbf{r}) - \phi_C(\mathbf{r})] \quad (13)$$

$\lambda$  为参数, 只要其值取得足够大, 就可以保证体系的不可压缩性, 并且各浓度场和自由能的值与  $\lambda$  取的值无关<sup>[13]</sup>.

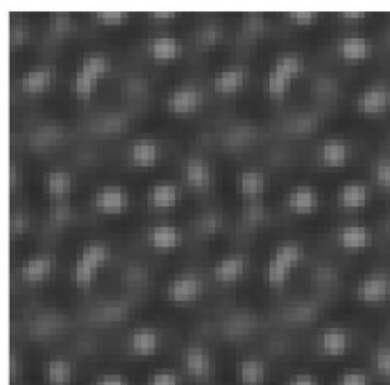
## 2 结果和讨论

为了减少数值计算工作量, 我们在两维具有周期性边界条件的格子里求解 TDGL 方程和自洽场方程组. 体系的大小为  $28 \times 28$ , 高分子的链长固定设为  $N=100$ , 高分子 Kuhn 长度  $a=1$ , 令  $k_B T=1$ . 由于三嵌段高分子的参数空间非常巨大, 历数每一种参数组合是不可能

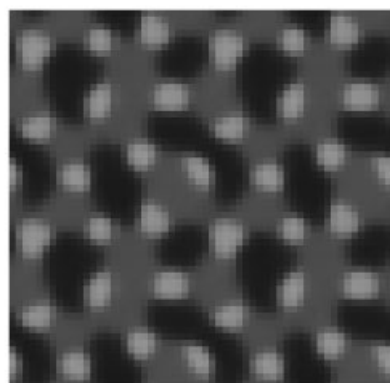
的, 也是没必要的. 我们参考一个实验上的经典三嵌段高分子体系, 即线型聚(苯乙烯-丁二烯-甲基丙烯酸甲酯)(SBM)三嵌段共聚高分子<sup>[14]</sup>, 这个体系的三个嵌段间相互作用能的特点是:  $\chi_{SM} < \chi_{SB} \approx \chi_{BM}$ . 因此, 在本文中我们把 ABC 之间的相互作用能设为  $\chi_{AC}=0.2$ ,  $\chi_{AB}=0.5$ ,  $\chi_{BC}=0.48$ .

我们首先选择一个典型的体系组成来考察线型三嵌段高分子的相分离动力学机理. 图 1 给出了  $f_A=0.4$ ,  $f_B=0.2$ ,  $f_C=0.4$  时 ABC 线型三嵌段高分子在不同时间时的微相结构. 其中黑色表示 A 组分富集的相区, 白色表示 B 组分富集的相区, 灰色表示组分 C 富集的相区. 当演化时间  $t=50$  时, 在微相结构图上只出现两种相区域: 白色球状的相区域(富集中间嵌段 B)分散在以灰黑混合(富集 A 和 C 组分)的基体中. 由于 A 和 C 组分之间的相互作用较弱, 而它们和 B 组分都有较强的相互作用, 因此, B 和 A, C 分相的驱动力要大于 A, C 之间的分相驱动力. 所以在微相分离的初期 A 和 C 组分倾向于混合在一起, 后来才发生 A 和 C 之间的相分离<sup>[16]</sup>. 当  $t=500$  时, A 和 C 之间的分相已很明显, 而 B 倾向于在 A, C 的界面上. 最近的实验表明, 在 SBM 体系里, 当用氯仿浇成膜时, 只观察到聚丁二烯富集的相区和聚苯乙烯与聚甲基丙烯酸甲酯混合富集的相区交替构成的层状相<sup>[15]</sup>. 当  $t=5000$  时, 也即相分离的后期, 得到了层状相交替出现而珠状相分散在层状相界面上的微相结构. Stadler 报道<sup>[17]</sup>的实验结果是, 在 SBM 体系里, 中间的嵌段 (PB) (组分为 7 wt% 或 12 wt%) 形成螺旋相围绕在 PS (25 wt% 或 26 wt%) 的柱状相上, 它们一起镶嵌在 PMMA 基体里. 所以如果沿着 PS 柱状相的轴向进行切片时, 就可以得到珠状相分散在交替层状相的界面上的结构. 因此, 这个线型三嵌段高分子的序列为 ABC 时, 其微相分离机理是  $M_{M/EE}$ , 即两步机理, 特点是中间嵌段先从两个末端嵌段的共混相中分离出来, 然后两个末端嵌段再进一步相分离.

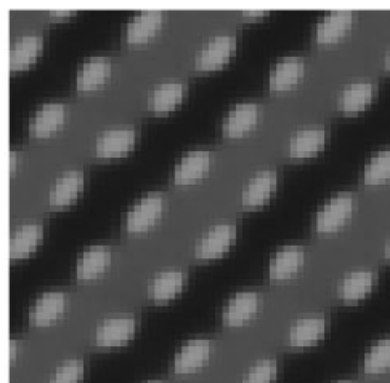
我们交换 ABC 的序列顺序为 BAC(保持各相对组成和相互作用能不变), 这时 A 成为中间嵌段, 而 B 和 C 为末端嵌段. 图 2 给出了  $f_B=0.2$ ,  $f_A=0.4$ ,  $f_C=0.4$  时 BAC 线型三嵌段高分子微相结构随时间的演化. 在相分离初期, 当时间  $t=50$  时, 只有两种相区域: 白色球状相区(末端 B 嵌段富集)分散在以灰黑相混(富集中间嵌段 A 和另一末端嵌段 C)的基体里, 因此相分离机理为  $M_{E/ME}$ . 虽然也是两步机理, 但和交换序列前不同的是, 现在是一个末端嵌段先从另一个末端嵌段和中间嵌段的共混相中分离出来, 然后是另一个末端嵌段和中间嵌段再相互分离.  $t=500$  时, A 嵌段和 C 嵌段已相互分开形



$t=50$



$t=500$



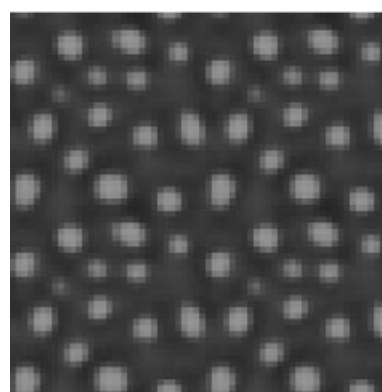
$t=5000$

图1 线型 ABC 三嵌段高分子的微相结构随时间的演化

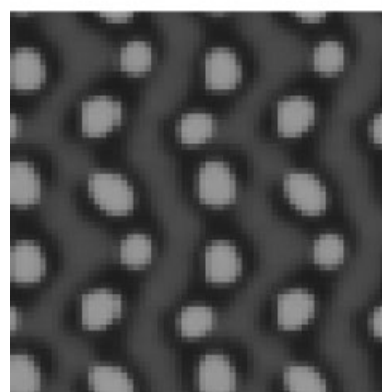
**Figure 1** Time evolution of the morphology of linear ABC triblock copolymers with  $f_A=0.4$ ,  $f_B=0.2$ ,  $f_C=0.4$ ,  $\chi_{AC}=0.2$ ,  $\chi_{AB}=0.5$ ,  $\chi_{BC}=0.48$ ,  $N=100$ . Three different colors, black, white, grey, are assigned to A, B, C blocks, respectively

成清晰界面, 但和 ABC 序列时不同, 球状的 B 相分散在 A 嵌段的层状相内, 而不是 A, C 两相的界面上. 原因是, 虽然 B 对 A, C 的相互作用能几乎一样, 但 B 和 A 直接相连, 因此 B 倾向于在 A 相中. 相分离后期,  $t=5000$  时, 得到了一种奇异的微相结构, 其特点是: 呈波浪状的层状相交替出现, 而球状相分散在其中的一个层状相内. 这种微相结构和序列为 ABC 时最终出现的不同, 与

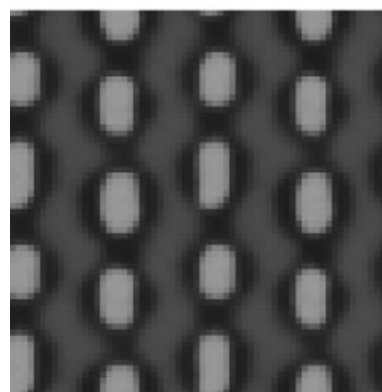
最近的实验<sup>[18]</sup>和理论相符<sup>[19]</sup>. 从以上分析可知, 线型三嵌段高分子的嵌段序列的改变导致了微相分离机理和最终微相结构的改变.



$t=50$



$t=500$



$t=5000$

图2 线型 BAC 三嵌段高分子的微相结构随时间的演化

**Figure 2** Time evolution of the morphology of linear BAC triblock copolymers with  $f_B=0.2$ ,  $f_A=0.4$ ,  $f_C=0.4$ ,  $\chi_{AC}=0.2$ ,  $\chi_{AB}=0.5$ ,  $\chi_{BC}=0.48$ ,  $N=100$ . Three different colors, black, white, grey, are assigned to A, B, C blocks, respectively

为了定量描述三个嵌段的有序化机理, 我们定义全局序参量  $S_{IJ}$  来描述任意两个嵌段 I 和 J 之间的相分离程度:

$$S_{IJ} = \frac{C}{V} \int d\mathbf{r} \left[ \left[ \phi_I(\mathbf{r}) - \frac{f_I}{1+(\phi_K(\mathbf{r})-f_K)} \right] - \left[ \phi_J(\mathbf{r}) - \frac{f_J}{1+(\phi_K(\mathbf{r})-f_K)} \right] \right] \quad (14)$$

其中  $C$  为归一化系数,

$$C^{-1} = \frac{4f_I f_J}{1-f_K} + \frac{f_K |f_I - f_J|}{2-f_K} \quad (15)$$

这里  $(I, J, K) \in \{(A, B, C), (B, C, A), (C, A, B)\}$ ,  $\phi_I(\mathbf{r})$  是对应于组分  $I$  的浓度场,  $f_I$  是组分  $I$  的平均体积分数. 当  $I$  和  $J$  两个组分完全相容(即在空间中均匀混合)时,  $S_{IJ}=0$ ; 而当它们之间发生微相分离后,  $S_{IJ}$  的值为小于 1 的正数, 当  $I$  和  $J$  完全相分离时,  $S_{IJ}=1$ .

图 3 给出了  $f_A=0.4, f_B=0.2, f_C=0.4$  时, 嵌段高分子以 ABC 为序列时, 全局序参量随时间的演化. 所有的  $S_{IJ}$  的演化可以分为两个阶段: 首先是相分离的初期,  $S_{IJ}$  的值迅速上升, 在这个期间, 三个嵌段同时各自迅速形成自己的相区域; 其次是相分离中后期,  $S_{IJ}$  的上升变缓, 逐渐趋于接近于 1 的常数. 在这个期间相结构趋向规整化, 最后形成非常有序的微相形态. 三嵌段高分子微相分离存在动力学上快慢两个阶段的现象也被动力学实验所证实, 在无规相的时候, 三嵌段高分子的动态弹性剪切模量迅速增长, 而在相区域规整化的过程中, 其增长明显变得缓慢<sup>[16]</sup>. 两嵌段高分子中也发现类似的结果, 对于不对称两嵌段高分子的小角 X 射线散射研究证实了其微相分离的机理是: 先是少数相富集, 形成无规排列的球状相分散在多数相基体中, 然后是球状相的有序排列过程<sup>[2]</sup>. 此外, 在相分离初期  $S_{AC}$  的增长明显慢于  $S_{BC}$  和  $S_{AB}$ , 说明在这个时期 B 组分先和 A 和 C 的混合相发生相分离, 这正好和图 1 中  $t=50$  时的微相结构可以对应起来, 因此从图 3 中  $S_{AC}, S_{BC}, S_{AB}$  随时间的演化可以更确定地证明此时的微相分离机理应该是  $M_{MEE}$ . 因为  $\chi_{AB} \approx \chi_{BC}$ , 在整个相分离的过程中  $S_{AB}$  和  $S_{BC}$  是重合在一起的; 而在相分离中后期,  $S_{AC}$  的值要略大于  $S_{AB}$  和  $S_{BC}$ , 这是因为最终的分相程度不仅决定于各嵌段之间的  $\chi N$ <sup>[20]</sup>, 还取决于它们是怎样连接的. 虽然  $\chi_{AC} < \chi_{AB} \approx \chi_{BC}$  似乎  $S_{AC}$  的值应小于  $S_{AB}$  和  $S_{BC}$ , 但是由于 A 和 C 嵌段不直接相连接, 有利于两者之间比较完全的分相, 事实上由图 1 中  $t=5000$  时可以看到 A 和 C 两相之间的界面有相当部分被 B 相所占据, 因此最终反而是  $\chi_{AC} > \chi_{AB} \approx \chi_{BC}$ .

图 4 给出了交换 ABC 的嵌段序列为 BAC 的高分子后, 全局序参量随时间的演化. 和图 3 相比, 在相分离的初期,  $S_{AC}$  的增长变得更慢, 也就是说, A 组分和 C 组分在相分离初期的混合程度相对于序列为 ABC 时的更好. 原因是在 BAC 中, A, C 这两个嵌段是相连接的, 有

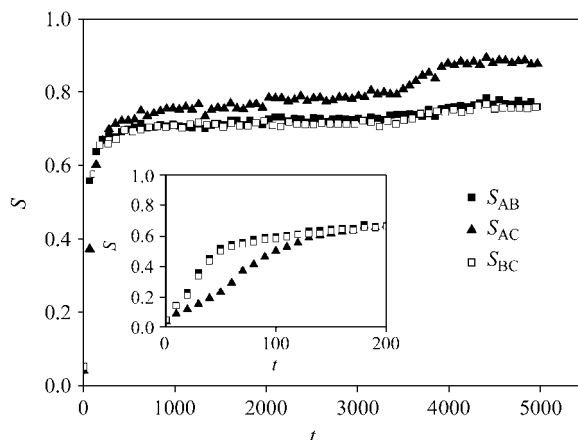


图 3 线型 ABC 三嵌段高分子的全局序参量随时间的演化  
Figure 3 Time evolution of the global order parameters of linear ABC triblock copolymers with  $f_A=0.4, f_B=0.2, f_C=0.4, \chi_{AC}=0.2, \chi_{AB}=0.5, \chi_{BC}=0.48$  and  $N=100$

利于它们的混合. 这又是一个嵌段序列结构对相分离动力学机理发生影响的例子. 在相分离的后期, 三个序参量的曲线相互分开, 依次为  $S_{BC} > S_{AB} > S_{AC}$ . 和序列为 ABC 时相比,  $S_{AB}$  变化不大(都在 0.8 附近), 因为决定最终相分离程度的两个主要因素:  $\chi_{AB}N$  和嵌段的连接方式都没有发生改变(在 ABC 和 BAC 中, A, B 都是相连的).  $S_{BC}$  上升是由于 BAC 中 B 和 C 嵌段不再相连, 有利于完全的分相.  $S_{AC}$  下降是因为 A 和 C 嵌段直接相连, 必定存在界面混合, 不利于彻底的分相.

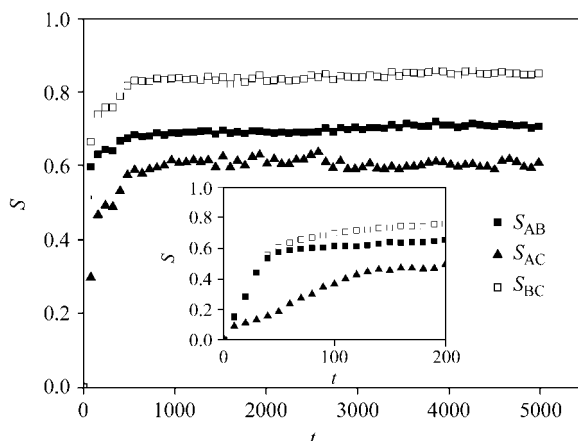


图 4 线型 BAC 三嵌段高分子的全局序参量随时间的演化  
Figure 4 Time evolution of the global order parameters of linear BAC triblock copolymers with  $f_B=0.2, f_A=0.4, f_C=0.4, \chi_{AC}=0.2, \chi_{AB}=0.5, \chi_{BC}=0.48$  and  $N=100$

按照这样的处理方法, 我们系统地改变各嵌段的组

分数, 可得到描述体系微相分离机理的三元相图. 图 5 为嵌段序列为 ABC 时的相图. 在相图的两边(AB 和 BC) 由于其中的一个组分( $f_A$  或  $f_C \leq 0.1$ ) 很少, 平衡态时只形成两相结构, 平均组成少的那个嵌段分散在中间嵌段 B 的基体中<sup>[21]</sup>. 而在靠近 AC 边上, 平均组成较少的中间嵌段形成珠状相分散在两个含量相对较多的相的分界面上, 形成了含有三种相区的微相结构. 由于中间嵌段 B 的两端分别连接着 A 和 C 嵌段, 这种拓扑连接结构迫使 B 嵌段在 A, C 相分离时也立即单独分相出来<sup>[22]</sup>, 因此微相分离机理是一步的  $M_{E/ME}$  机理. 在靠近两个角(A 和 C) 时, 三嵌段高分子中的一个末端(A 或 C 嵌段) 成为体系的主要组分, 其他的两个组分(中间嵌段和另一个末端嵌段) 占少数, 它们的微相分离机理为两步的  $M_{E/ME}$  或  $M_{E'/ME}$ , 即占主要组分的末端嵌段先和另两个嵌段发生微相分离, 然后才是两个次要组分之间发生微相分离. 由于中间 B 嵌段和两个末端嵌段(A 和 C) 之间有较强的相互作用能, 在相图的中心区域, 随着 B 组分在体系中所占组分数的逐渐上升, 三嵌段高分子的微相分离机理为  $M_{M/EE'}$ .

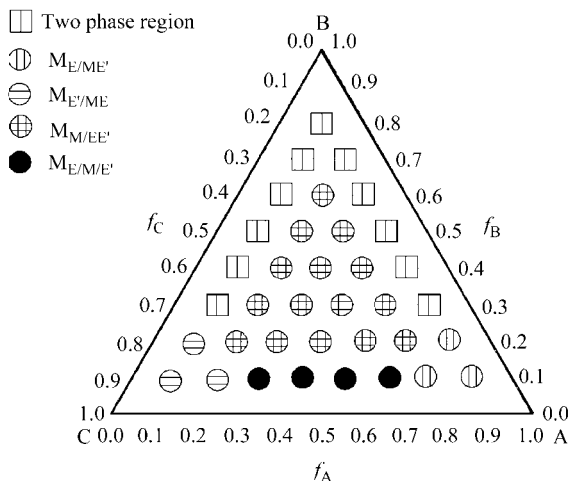


图 5 线型 ABC 三嵌段高分子微相分离机理随组成变化的相图

Figure 5 Phase diagram of the ordering mechanism for linear ABC triblock copolymers with  $x_{AC}=0.2$ ,  $x_{AB}=0.5$ ,  $x_{BC}=0.48$  and  $N=100$

交换 ABC 的序列为 BAC 后, 描述微相分离机理的相图发生了显著的变化, 如图 6 所示. 由于嵌段序列的改变, 导致在相图的 AC 边, BAC 在平衡态时形成以 B 组分为壳、C 组分为核的核壳结构, 镶嵌在以 C 组分为基体中的微相结构<sup>[21]</sup>. BAC 三嵌段高分子在这个区域淬冷下来后, 它的微相分离机理为  $M_{E/ME}$ , 这里 E 代表 C 组分. 而在 AB 边上, B 组分成为主要组分, 这时 BAC 三嵌段高分子的相分离机理是  $M_{E'/ME}$ , 这里 E 代表 B 组

分. 当中间嵌段 A 的平均组分为  $f_A=0.1$  时, 也就是在相图的 BC 边上, BAC 的微相分离机理和 ABC 的一样, 都是一步的  $M_{E/ME}$  机理, 但是其出现的区域要宽于 ABC 的. 比较图 5 和图 6, ABC 的相图关于其中间嵌段 B 的组分是对称的, 而 BAC 的相图关于中间嵌段 A 并不对称. 这种不对称性来源于 BAC 三嵌段高分子的各嵌段之间相互作用能本身的不对称性. 当 B 嵌段为末端嵌段, 而 A 嵌段为中间嵌段时, 由于 A 和 C 嵌段之间的相互作用较弱, 而 B 组分与 A 和 C 组分都具有较大的相互作用能, 并且在序列为 BAC 的情况下, B 嵌段在链的一个末端, A 和 C 嵌段直接相连而更易于融合, 所以在相图的中间区域(各组分的体积分数相当) 时, BAC 三嵌段高分子的相分离微相分离机理为  $M_{E'/ME}$ .

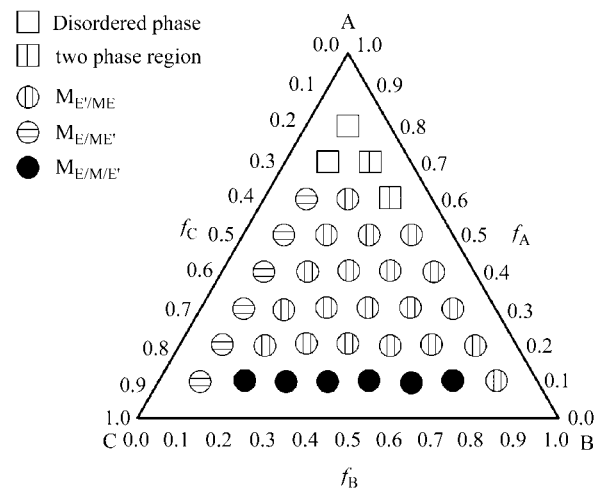


图 6 线型 BAC 三嵌段高分子微相分离机理随组成变化的相图

Figure 6 Phase diagram of the ordering mechanism for linear BAC triblock copolymers with  $x_{AC}=0.2$ ,  $x_{AB}=0.5$ ,  $x_{BC}=0.48$  and  $N=100$

### 3 结论

本文把动态密度泛函理论拓展到三嵌段共聚高分子体系, 考察了线型 ABC 三嵌段高分子的嵌段序列对微相分离机理的影响. 针对一个典型的体系, 通过系统地改变各嵌段的组分数, 我们给出了描述线型 ABC 和 BAC 三嵌段共聚高分子微相分离机理的三元相图. 发现除了各嵌段组分比例和嵌段之间的相互作用能以外, 嵌段序列也影响三嵌段高分子的微相分离机理和最终的微相分离程度及形态. 一般来说, 组分占绝对多数的嵌段总是先和其他两个嵌段的混合相发生微相分离, 然后才是两个次要组分的嵌段之间发生相分离, 即两步机理. 而如果组分数较少的嵌段是中间嵌段时, 由于拓扑序列结构的影响, 这个嵌段总是和占多组分数的其他两

个末端嵌段同时发生微相分离, 即一步机理. 而当各个嵌段的组分数差不多时, 嵌段相互作用能较大嵌段先和其他两个嵌段发生微相分离. 对我们所选择研究的典型体系, 当嵌段序列为 ABC 时, 由于相互作用能关于 B 嵌段是对称的, 因此其相分离机理的相图是关于 B 对称的; 而当嵌段序列变为 BAC 后, 描述相分离机理的相图的对称性被破坏. 这些结果有助于理解在三嵌段高分子的实验中观察到的一系列新现象, 也对制备特殊的微相结构有指导作用.

## References

- 1 Hamley, I. W. *Nanotechnology* **2003**, *14*, R39.
- 2 Gupta, J. A.; Singh, M. A.; Salomons, G. J.; Foran, W. A.; Capel, M. S. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3109.
- 3 Ren, S. R.; Hamley, I. W. *Macromolecules* **2001**, *34*, 116.
- 4 Mogi, Y.; Kotsuji, H.; Kaneko, Y.; Mori, K.; Matsushita, Y.; Noda, I. *Macromolecules* **1992**, *25*, 5408.
- 5 Gido, S. P.; Schwark, D. W.; Thomas, E. L.; Goncalves, M. D. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2636.
- 6 Bailey, T. S.; Hardy, C. M.; Epps, T. H.; Bates, F. S. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7007.
- 7 Fraaije, J. G. E. M. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 9202.
- 8 Reister, E.; Müller, M.; Binder, K. *Phys. Rev. E* **2001**, *64*, 041804.
- 9 Morita, H.; Kawakatsu, T.; Doi, M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 8777.
- 10 Helfand, E. *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 999.
- 11 Edwards, S. F. *Proc. Phys. Soc.* **1965**, *85*, 613.
- 12 Morita, H.; Kawakatsu, T.; Doi, M.; Yamaguchi, D.; Tanaka, M.; Hashimoto, T. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7473.
- 13 Ferreira, P. G.; Ajdari, A.; Leibler, L. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3994.
- 14 Breiner, U.; Krappe, U.; Thomas, E. L.; Stadler, R. *Macromolecules* **1998**, *31*, 135.
- 15 Corté, L.; Yamauchi, K.; Court, F.; Cloître, M.; Hashimoto, T.; Leibler, L. *Macromolecules* **2003**, *36*, 7695.
- 16 Cochran, E. W.; Morse, D. C.; Bates, F. S. *Macromolecules* **2003**, *36*, 782.
- 17 Stadler, R.; Auschra, C.; Leibler, L. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3080.
- 18 Ludwigs, S.; Böker, A.; Abetz, V.; Müller, A. H. E.; Krausch, G. *Polymer* **2003**, *44*, 6815.
- 19 Zheng, W.; Wang, Z.-G. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7215.
- 20 Matsen, M. W.; Bates, F. S. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 2436.
- 21 Tang, P.; Qiu, F.; Zhang, H.-D.; Yang, Y.-L. *Phys. Rev. E* **2004**, *69*, 031803.
- 22 Hashimoto, T.; Yamauchi, K.; Yamaguchi, D.; Hasegawa, H. *Macromol. Symp.* **2003**, *201*, 65.

(A0411237 SHEN, H.; FAN, Y. Y.)