

α, ω 支化共聚物的自组织形态模拟

孙 喆 宋海华

(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要 建立了适用于 α, ω 支化共聚物的自洽场理论. 通过数值求解自洽场方程, 模拟了 H 型、 π 型 α, ω 支化共聚物的自组织形态, 模拟结果与实验相一致. 研究了杂臂型 α, ω 支化共聚物的各种自组织形态及相分离程度与支链体积分率的关系, 讨论了支化点在微相间的密度分布.

关键词: 自洽场理论, 支化共聚物, 自组织, 形态学
中图分类号: O641, O631

支化共聚物是一类具有独特力学及形态学特性的非线性嵌段共聚物. 它可以作为理论研究的基本模型, 用以讨论高聚物的尺寸特性对相变的影响, 研究大分子的拓扑结构与有序相态之间的关系^[1-3]. 在工程技术领域, 支化共聚物在纳米尺度自组织形成的多种有序相结构在微加工、微制造等领域获得了广泛的应用^[4-5].

自洽场理论(SCFT)是描述共聚物分相结构的有效计算方法. 这一理论首先由 Edwards^[6]引入聚合物的单链构象统计. Helfand 等^[7]将其拓展至处理共混聚合物及嵌段共聚物的相界面问题. 目前, 自洽场理论已成功应用于模拟共混聚合物、嵌段共聚物以及聚合物与小分子共混体系的相行为. 由于自洽场方程组的高度非线性, 一般采用数值方法求解^[8]. 常用的方法有 Matsen 和 Schick^[9]提出的“光谱法”以及 Fredrickson 等^[10]提出的“实空间”方法. 其中“实空间”方法更适合支化共聚物的相分离模拟.

对支化共聚物自组织的模拟研究, 以往报道较多的是单一支化点的 ABC 星型共聚物, 其中 Gemma^[11] 以及 He^[12-13] 和 Tang^[14] 等在这一领域做了许多有价值的工作. 相对于星型共聚物而言, 对多支化点共聚物自组织行为的模拟研究报道较少. 在本文中, 我们将模拟研究拓展至二支化点的 α, ω 支化共聚物 (图1). 模拟了三种类型的 α, ω 支化共聚物的自组织结构, 考察了支链体积分率与分相形态的关系, 研究了支化点在微相间的分布.

1 模型

考虑由 n 个聚合度为 N 的 α, ω 支化共聚物构成的体积为 V 的不可压缩聚合物熔体. 假定所有单体体积分率相同, 并且各支链化学组成均不相同(最一般的情况). 如图1(c)所示, 每个支链由结点对 (i, j) 表示, $(i, j) \in \{\Gamma\} = \{(1, 2), (1, 3), (1, 5), (2, 4), (2, 6)\}$. 若支链 (i, j) 的聚合度为 N_{ij} , 则该支链的体积分率 $f_{ij} = N_{ij}/N$.

在正则系综中, 体系的配分函数表示为

$$Z = \int \prod_{\alpha=1}^n \tilde{D}r_{\alpha} \delta(1 - \sum_{(i,j)} \hat{\phi}_{ij}) \exp(-\beta H_{int}) \quad (1)$$

δ 函数表示只统计满足不可压缩条件的构象, $\hat{\phi}_{ij}$ 表示支链 (i, j) 的密度泛函, 即:

$$\hat{\phi}_{ij}(r) = \frac{N}{\rho_0} \sum_{\alpha=1}^n \int_0^{f_{ij}} ds \delta(r - r_{ij}(s)) \quad (2)$$

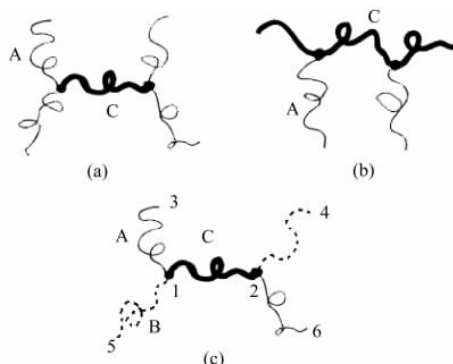


图1 α, ω 支化共聚物分子结构示意图

Fig.1 α, ω branched copolymer molecular architectures

(a)H-shaped, (b) π -shaped, (c)heteroarm

其中, 聚合物熔体密度 $\rho_0 = nN/V$. H_{int} 为不同化学组分间的相互作用能, 即:

$$\beta H_{int} = \frac{1}{2} \rho_0 \int dr \sum_{(k,l) \neq (m,n)} \chi_{kl, mn} \hat{\phi}_{kl} \hat{\phi}_{mn} \quad (3)$$

$\chi_{kl, mn}$ 为支链 (k, l) 和 (m, n) 之间的相互作用参数.

根据假设对每一个支链 (i, j) 引入无量纲的密度场 ϕ_{ij} 和化学势场 W_{ij} , 并对整个体系引入压力场 P , 利用 Hubbard-Stratonovich 变换得:

$$Z = N_{om} \int \prod_{(i,j)} D\phi_{ij} DW_{ij} DP \exp(-\beta F) \quad (4)$$

N_{om} 为归一化因子, 自由能密度 F 可表示为:

$$\beta F/n = V^{-1} \int dr \left[\frac{1}{2} \sum_{(k,l) \neq (m,n)} N \chi_{kl, mn} \phi_{kl} \phi_{mn} - \sum_{(i,j)} W_{ij} \phi_{ij} - P(1 - \sum_{(i,j)} \phi_{ij}) \right] - \ln Q \quad (5)$$

$$Q = \int \tilde{D}r_\alpha \exp\left(-\sum_{(i,j)} \int_0^{f_{ij}} W_{ij}(r_{ij}(s)) ds\right)$$

其中, Q 为含化学势场 $W_{ij}(r_{ij}(s))$ 的单链配分函数. 利用路径积分 $\langle r, slr', s' \rangle$ 定义传播子:

$$q_{ij}(r_i) = \begin{cases} \int dr_j \langle r_i, 0 | r_j, f_{ij} \rangle \prod_{k \neq j} q_{jk} & (i, j) \in \{I\} \\ \int dr_j \langle r_j, 0 | r_i, f_{ji} \rangle \prod_{k \neq j} q_{jk} & (j, i) \in \{I\} \\ 1 & \text{else} \end{cases} \quad (6)$$

显然, $q_{ij}(r_i)$ 满足递归关系. 由此, 单链配分函数表示为:

$$Q = \int dr_i \prod_j q_{ij} \quad (7)$$

同样, 对支链 (i, j) 上给定的任一点 (r, s) 定义连续积分:

$$Q_{ij}(r, s) = \int dr_i \prod_{k \neq j} q_{ik} \langle r_i, 0 | r, s \rangle \quad (8)$$

$$Q_{ij}^+(r, s) = \int dr_j \prod_{k \neq i} q_{jk} \langle r, s | r_j, f_{ij} \rangle \quad (9)$$

$Q_{ij}(r, s)$ 和 $Q_{ij}^+(r, s)$ 满足标准的扩散方程^[10]:

$$\begin{cases} \frac{\partial Q_{ij}}{\partial s} = \frac{Na^2}{6} \nabla^2 Q_{ij} - W_{ij} Q_{ij} \\ \frac{\partial Q_{ij}^+}{\partial s} = -\frac{Na^2}{6} \nabla^2 Q_{ij}^+ + W_{ij} Q_{ij}^+ \end{cases} \quad (10)$$

方程(10)满足的初始条件为 $Q_{ij}(r, 0) = \prod_{k \neq j} q_{ik}$

和 $Q_{ij}^+(r, f_{ij}) = \prod_{k \neq i} q_{jk}$. 当聚合物处于熔体状态时, 可以

假定自由能的鞍点所对应的构象为聚合物的平衡态构象. 对自由能求极值可得:

$$\sum_{(i,j)} \phi_{ij}(r) = 1 \quad (11)$$

$$W_{ij}(r) = \sum_{(k,l) \neq (i,j)} \sum_{(i,j)} N \chi_{kl, ij} \phi_{kl}(r) + P \quad (12)$$

$$\phi_{ij}(r) = \frac{V}{Q} \int_0^{f_{ij}} Q_{ij} Q_{ij}^+ ds \quad (13)$$

方程(7)、(11)~(13)以及扩散方程(10)构成了闭合的自洽场方程组. 实际上, 该方程组适用于任意拓扑结构的支化共聚物. 对于多条支链化学组成相同的情况(H型、 π 型), 只需将化学组成相同的各支链的密度场和化学势场分别相加.

2 结果与讨论

利用“实空间”求解方法在 60×60 的二维晶格上模拟了 H 型、 π 型以及杂臂型 α, ω 支化共聚物的自组织形态. 扩散方程(10)采用 Crank-Nicholson 格式求解, 晶格尺寸 $dx=dy=0.1R_g$ (R_g 为分子链的均方根回转半径). 影响相分离形态的主要参数为共聚物的分子量 N , 各支链的体积分率 f_{ij} 以及相互作用参数 $\chi_{KK'}$ (K, K' 表示支链的化学组成 A、B 或 C). 在本文中, 将 $N\chi_{KK'}$ 合并为一个变量.

2.1 H 型和 π 型的自组织形态

在模拟 H 型和 π 型支化共聚物(图 1(a)和(b))的自组织形态时, 选取了两类对称结构. 对于 H 型, 选取组分 A 的四条支链体积分率均为 0.09, 对于 π 型, 选取组分 A 的两条支链体积分率均为 0.11, 组分 C 的三条支链体积分率均为 0.26. 模拟的结果如图 2 所示, 黑白区域分别代表 C 组分和 A 组分的相区. H 型共聚物形成层状相, π 型共聚物形成六角型晶格相. 上述结果与 Gido 等^[15] 利用苯乙烯和异戊二烯共聚制备的 H 型和 π 型支化共聚物的实验结果

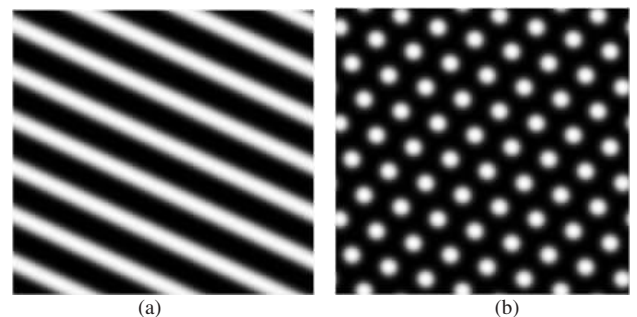


图 2 α, ω 支化共聚物的有序分相形态

Fig.2 Ordered morphologies of α, ω branched copolymer

(a) H shaped, (b) π shaped ($N\chi=60$)

是一致的。

2.2 杂臂- α , ω 支化共聚物的有序结构

在讨论杂臂- α , ω 支化共聚物(图 1(c))时, 固定 $N\chi_{AB}=N\chi_{BC}=N\chi_{AC}=50$. 图 3 为模拟的该共聚物六种有序相分离结构, 黑、白、灰区域分别表示 A、B、C 三种组分的富相。

2.2.1 共聚物结构对称

在讨论杂臂- α , ω 支化共聚物结构完全对称, 即含 A、B 组分的四条支链体积分数全部相等 ($f_{13}^A=f_{26}^A=f_{15}^B=f_{24}^B$) 的情况时, 选取 C 组分体积分数 f_{12}^C 分别为 0.48、0.44、0.40、0.20 和 0.16 进行模拟, 所得的有序相结构分别对应图 3 中的(a)~(e). 由图(a)至图(c), 组分 C 的体积分数从 0.48 变化至 0.40. 组分 A、B 在组分 C 的连续相中交替排列形成的有序的十元环、八元环和六元环. 在八元环中(图(b)), 与三个 C 相区交界的 A 或 B 相区的面积明显大于仅与两个 C 相区交界的 A 或 B 相区. 在六元环中(图(c)), 由于每个 A 或 B 相区均与三个 C 相区交界, 所以各个相区的面积均相等. 当 $f_{12}^C=0.20$ 时, 如图(d)所示, 形成相互贯穿的四角晶格相. 与一般的分散相不同, A、B 相区为正方形而非球形. 当 f_{12}^C 减小到 0.16 时, 三组分交替排列形成层状相. 如图(e)所示, 灰色部分介于黑白两色之间, 表明 A、B 相之间由 C 相间隔. 实际上, 这种交替排列的层状结构在 ABC 三嵌段直链或星型共聚物中是普遍存在的, 并且为一些实验和模拟所证实^[12, 16-17].

2.2.2 共聚物结构不对称

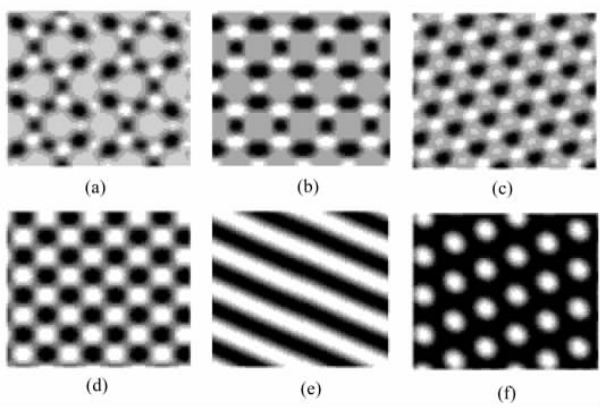


图 3 $N\chi_{AB}=N\chi_{BC}=N\chi_{AC}=50$ 时杂臂- α , ω 支化共聚物的有序相形态

Fig.3 Ordered morphologies of heteroarm- α , ω branched copolymer with $N\chi_{AB}=N\chi_{BC}=N\chi_{AC}=50$

- (a) decagonal phase; (b) octagonal phase;
(c) hexagonal phase; (d) tetragonal lattice phase;
(e) lamellar phase; (f) hexagonal lattice phase;

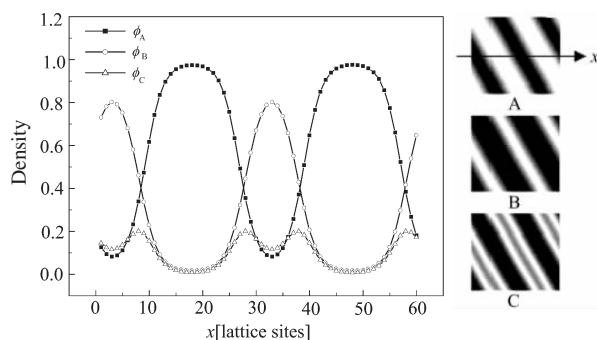


图 4 层状相的一维密度分布曲线

Fig.4 Density distribution curves of lamellar phase in 1D

在杂臂- α , ω 支化共聚物结构不对称的情况下, 讨论支链体积分数与相分离形态之间的关系时, 可分为两类情况。

(1) $f_{13}^A=f_{26}^A; f_{15}^B=f_{24}^B; f_{13}^A+f_{26}^A \neq f_{15}^B+f_{24}^B$, 即化学组成相同的支链体积分数相同, 各组分的体积分数不同. 分别选取 $f_{12}^C=0.10; f_{13}^A=f_{26}^A=0.60$ 和 $f_{12}^C=0.10; f_{13}^A=f_{26}^A=0.70$ 进行模拟. 当 $f_{13}^A=f_{26}^A=0.60$ 时, 模拟的结果为层状相. 取密度场 ϕ_A, ϕ_B, ϕ_C 在 $y=30$ 的值(图 4 右)对 x 轴作图即得到一维的密度分布曲线(图 4 左). 如图所示, 组分 A、B 的密度曲线交替排列, 在组分 A 的密度场取极大值时, 组分 B、C 的密度场取极小值. 组分 C 密度场的极大值出现在 ϕ_A, ϕ_B 曲线的交点位置, 说明组分 C 富集于组分 A、B 的相界面处. 由于组分 C 的体积分数很低, 所以 C 组分尚不能形成独立相区. 比较可知, 组分 A 的密度极大值明显大于组分 B, 说明组分 A 对异种组分的排斥能力大于组分 B, 因此在 $N\chi$ 相同的条件下, 体积分数决定相分离

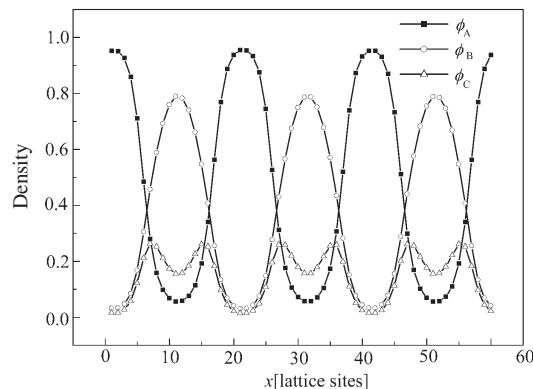


图 5 六角形晶格相的一维密度分布曲线

Fig.5 Density distribution curves of hexagonal lattice phase in 1D

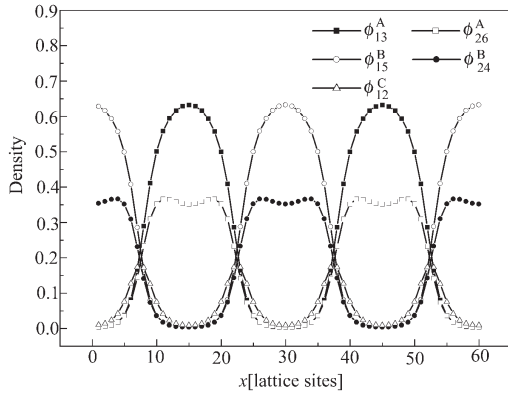


图 6 四角形晶格相的一维密度分布曲线

Fig.6 Density distribution curves of tetragonal lattice phase in 1D

程度. 当 $f_{13}^A=f_{26}^A=0.70$ 时, 模拟的结果为六角形晶格相(图3(f)). 组分 B 呈球状分散于组分 A 的连续相之中. 以相邻的两个球状相的圆心(ϕ_B 的极大值)作直线, 并取该直线的密度场 ϕ_A, ϕ_B, ϕ_C 对 x 轴作图即得到图 5. 比较图 4 与图 5 可知, 六角形晶格相中组分 C 在 A、B 相界面含量明显大于层状相, 说明组分 A 体积分率的增加提高了与组分 B、C 的相分离程度. 因此, 在 $N\chi$ 相同时, 各组分的体积分率将决定共聚物相分离的类型和程度.

(2) $f_{13}^A \neq f_{26}^A; f_{15}^B \neq f_{24}^B; f_{13}^A + f_{26}^A = f_{15}^B + f_{24}^B$, 即化学组成相同的支链体积分率不同, 而组分 A、B 的体积分率相同. 选取 $f_{12}^C=0.20; f_{13}^A=f_{15}^B=0.23; f_{26}^A=f_{24}^B=0.17$ 进行模拟. 模拟的结果为相互贯穿的四角形晶格相(图3(d)). 这一模拟结果与各支链体积分率均为 0.20 时的模拟结果相同, 说明组分 A 的支链(1, 3)、(2, 6)等几率地分布于 A 的每一个富相(黑色区域)之中, 对于组分 B 也是一样. 取 $y=30$ 的各支链的密度分布对 x 轴作

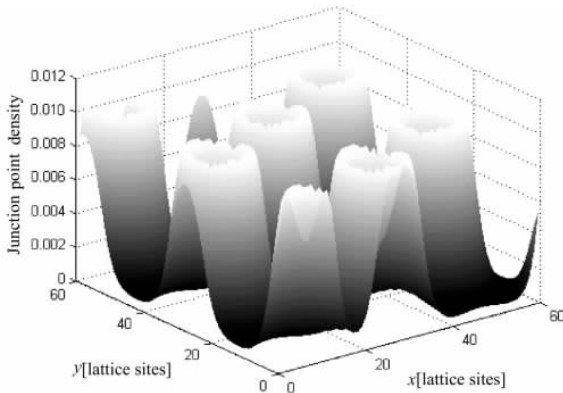


图 7 六角形晶格相的支化点密度分布

Fig.7 Density distribution of junction points in hexagonal lattice phase

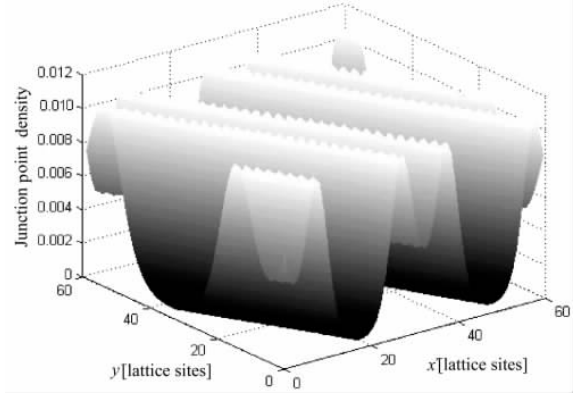


图 8 层状相的支化点密度分布

Fig.8 Density distribution of junction points in lamellar phase

图即得到图 6. 其中, ϕ_{13}^A 与 ϕ_{15}^B, ϕ_{26}^A 与 ϕ_{24}^B 的密度分布分别相同, 这与 $f_{13}^A=f_{15}^B \neq f_{26}^A=f_{24}^B$ 的模拟条件是对应的. 需要指出的是, 无论组分 A 还是组分 B, 体积分率较大的支链密度分布的极大值出现在相的中心位置, 而体积分率较小的支链密度分布的极大值出现在中心位置的两侧, 说明体积分率较大的支链更倾向于在相中心富集. 产生这种现象的原因是, 体积分率较小的支链链长较短, 在相中心富集会造链的伸展, 进而增大体系的自由能, 不利于相稳定. 实际上, 当 $f_{12}^C=0.20, f_{13}^A=f_{15}^B=0.25$ 和 0.27 时, 模拟所得到的结果仍为相互贯穿的四角形晶格相, 说明在组分 A、B 的体积分率不变时, 支链体积分率的变化对于共聚物分相形态的影响并不显著, 这样的结果可能与模拟的平均场层次有关.

2.3 支化点在微相间的分布

在讨论支化点在各相区的密度分布时, 我们选与 2.2.2(1)相同的两种模拟条件. 图 7 和图 8 为两种条件下的支化点的二维密度分布. 由前述可知, 当 $f_{13}^A=f_{26}^A=0.70$ 时, 共聚物形成六角形晶格相, 在图 7 中也能明显看出这一结构, 而且在组分 A、B 的富相区, 密度曲面凹陷, 在两相交接部分, 支化点的密度分布最高, 说明支化点在相界面富集. 同样, 当 $f_{13}^A=f_{26}^A=0.60$ 时, 体系形成层状相, 支化点的富集区域仍然为相界面部分. He 等^[12]在讨论 ABC 星形共聚物的支化点分布时也得出同样的结论.

3 结论

本文建立了描述 α, ω 支化共聚物有序分相结构的自洽场方程组. 该方程组具有普遍性, 可用于处理任意拓扑结构的支化共聚物. 利用“实空间”方法,

模拟得到了H型、 π 型以及杂臂三种类型的 α 、 ω 支化共聚物的一系列有序相结构,其中H型、 π 型的模拟结果与实验^[15]相一致.对于杂臂- α 、 ω 共聚物,各组分的体积分率决定了相分离的形态与程度,当各组分的体积分率不变时,支链体积分率的变化不影响体系的自组织形态.此外,对支化点密度分布的研究表明,共聚物的支化点富集于各有序相的界面处.

References

- 1 Vilgis, T. A. *Physics Reports*, **2000**, **336**(3):167
- 2 Ruokolainen, J.; Saariaho, M.; Ikkala O. *Macromolecules*, **1999**, **32**(4):1152
- 3 de Gennes, P. G. *Scaling concepts in polymer physics*. Ithaca: Cornell University Press, 1979:76
- 4 Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. *Physics Today*, **1999**, **52**(2):32
- 5 Liu, T.; Burger, C.; Chu, B. *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, **28**:5
- 6 Edwards, S. F. *Proc. Phys. Soc.*, **1965**, **85**:613
- 7 Helfand, E. *J. Chem. Phys.*, **1975**, **62**(3):999
- 8 Fredrickson, G. H.; Ganesan, V.; Drolet, F. *Macromolecules*, **2002**, **35**(1):16
- 9 Matsen, M. W.; Schick, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1994**, **72**(16):2660
- 10 Drolet, F.; Fredrickson, G. H. *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, **83**(21):4317
- 11 Gemma, T.; Hatano, A. *Macromolecules*, **2002**, **35**(8):3225
- 12 He, X.; Huang, L.; Liang, H.; Pan, C. *J. Chem. Phys.*, **2002**, **116**(23):10508
- 13 He, X.; Huang, L.; Liang, H.; Pan, C. *J. Chem. Phys.*, **2003**, **118**(21):9861
- 14 Tang, P.; Qiu, F.; Zhang, H.; Yang, Y. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**(24):8434
- 15 Gido, S. P.; Lee, C.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules*, **1996**, **29**(22):7022
- 16 Tang, P.; Qiu, F.; Zhang, H.; Yang, Y. *Phys. Rev. E*, **2004**, **69**(31):031803
- 17 Hückstädt, H.; Goldacker, T.; Göpfert, A.; Abetz, V. *Macromolecules*, **2000**, **33**(10):3757

Simulation on Self-assembly of α 、 ω Branched Copolymer

SUN, Zhe SONG, Hai-Hua

(School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract A self-consistent field theory for α 、 ω branched copolymers is developed, which can be extended to copolymers with any topological architecture. By solving the self-consistent field equation set numerically, ordered morphologies of α 、 ω branched copolymers with H shaped, π shaped and heteroarm architectures are simulated. Lamellae and hexagonal lattice phases obtained for H shaped and π shaped respectively are consistent with the experiments. Furthermore, self-assembly of heteroarm- α 、 ω branched copolymers((AB)C(AB)) are investigated, and six stable microphases are uncovered. It is found that microphase morphologies are determined by the composition of three species. And variation of volume fractions for side chains will not change the ordered structure if composition is fixed. Also, simulation reveals that the junction points lie on the microphase interfaces.

Keywords: Self-consistent field theory, Branched copolymer, Self-assembly, Morphology