

圆柱表面上高分子共混刷微相分离的自洽场理论研究

马新 陈仓佚 唐萍 邱枫*

(聚合物分子工程国家重点实验室 复旦大学高分子科学系 上海 200433)

摘要 我们运用高分子自洽场理论方法, 结合“masking”技术, 研究了高分子共混刷接枝到无限长圆柱表面上的微相分离行为。理论预言了柱面上高分子共混刷的两种典型相分离形态: 平行条纹相和环状相。我们考察了圆柱半径、接枝密度以及相互作用参数对二者的影响, 给出了体系在不同参数下相分离形态的相图, 并且从相分离程度的角度对平行条纹相和环状相之间的转变作了解释。我们还研究了平行条纹相相区数目以及环状相交替周期随圆柱半径的变化。理论所预言的平行条纹相和环状相的存在以及体系参数对其稳定性的影响将有助于实验上合理设计、制备这类新颖的高分子刷材料。

关键词 高分子共混刷; 圆柱形表面; 自洽场理论; 平行条纹相; 环状相; “masking”技术

SCFT Study of Microphase Separation in Mixed Polymer Brushes Grafted on Cylindrical Surface

Ma, Xin Chen, Cangyi Tang, Ping Qiu, Feng*

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

Abstract We report on microphase separation behaviors of mixed polymer brushes grafted onto an infinitely long cylindrical rod by performing polymer self-consistent field theory (SCFT) calculation with “masking” technique. The “masking” technique is especially suitable to deal with systems of confined polymers grafted onto curved surfaces. We have developed a method to solve the morphology of block copolymers confined into complicated topographic surfaces with SCFT. In this paper, this unique technique is extended to solve the SCFT for nanorod grafted by mixed polymer brushes. Furthermore, the use of simple Cartesian grids in a cubic computational cell with periodic boundary conditions makes it possible to solve diffusion equations in SCFT by utilizing an efficient and highly accurate pseudo-spectral method involving fast Fourier transform. Both parallel rippled phase and ring-shaped phase are predicted. We have investigated the influences of the cylinder radius, grafting density and interaction between the two incompatible grafting polymers on the stability of the two typical phases. Our results show that the system prefers the ring-shaped phase with the increase of the cylinder radius, grafting density and interaction between the two grafting polymers. Phase diagrams involving these parameters are constructed, and we explain the reason of the transition between the parallel rippled phase and ring-shaped phase in terms of the degree of phase segregation. Again, the degree of phase segregation is higher with larger cylinder radius, grafting density and interaction between the two grafting polymers. By comparing the degree of phase segregation and free energy of the parallel rippled and ring-shaped phases at the same condition, we found that the ring-shaped phase favors the entropic part of the free energy while the parallel rippled phase significantly reduces the enthalpy. Therefore, when the degree of phase segregation is low, the free energy of the system is dominated by the enthalpy, leading to the parallel rippled phase; when the degree of phase segregation is high, the free energy of the system is dominated by the entropic part and the ring-shaped phase is stable. We also found that the domain numbers of parallel rippled phase and the period of alternating ring-shaped phase vary with the radius of cylinder. These predictions are expected to be helpful in rational design and fabrication of such novel polymer brushes.

Keywords mixed polymer brush; cylindrical surface; self-consistent field theory; parallel rippled-phase; ring-shaped phase; “masking” technique

1 引言

高分子共混刷(Mixed Polymer Brushes)是指由两种或两种以上的高分子均聚物接枝在基板上形成的多组

分接枝体系^[1~8]。高分子共混刷比单组分刷具有更丰富的可控性质, 有可能在多个领域, 例如胶体稳定剂^[9~15]、新型粘合材料、智能表面、润滑剂、高分子表面活性剂等得到应用^[16~22]。

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

Received November 21, 2013; published December 25, 2013.

Project supported by the National Basic Research Program of China (No. 2011CB605700) and the National Natural Science Foundation of China (No. 21320102005).

项目受国家重点基础研究发展规划项目(No. 2011CB605700)和国家自然科学基金(No. 21320102005)资助。

在共混刷体系中, 受到接枝点的限制, 不相容的高分子组分之间只能发生微相分离. 其类型可以分成沿基板法向的垂直相分离(perpendicular phase separation)和沿平行于基板方向的侧向相分离(lateral phase separation)^[3]. 以接枝在平板上的两组分高分子共混刷为例, 垂直相分离形成层状结构(layer structure)^[5,23~26]; 侧向相分离形成条纹相(rippled phase)^[2,27]和“水滴”相(dimple phase)^[4,28]. 如果体系中存在选择性溶剂, 则可以形成胶束结构(micelle structure)^[29,30].

随着高分子合成技术的发展, 接枝在纳米粒子上的高分子刷体系已可实现^[29,31~34]. 与平板刷相比, 接枝在纳米粒子上的高分子刷体系具有两方面独特的性质: 一是纳米粒子可带来通常高分子所不具备的独特光学^[35~39]、磁学^[40~43]和力学方面^[44~47]的性质, 从而有助于发展新颖的智能材料; 二是与平板刷体系不同, 在纳米粒子上高分子共混刷会受到基底曲率的影响, 这一新的因素可用于改变接枝共混刷的相分离形态, 从而制备一系列具有新颖结构的高分子材料.

平板共混刷^[23~26]和球面共混刷^[48]的研究表明, 组分对称的高分子共混刷微相分离呈现条纹结构. 而在圆柱表面接枝高分子共混刷体系中, 高分子共混刷的相行为受到两个特征曲率的影响, 表现出与平板刷和球面刷不同的性质. 根据我们之前对接枝在有限长纳米棒表面的高分子共混刷的研究^[49]以及 Egorov 等^[50,51]的报道, 圆柱对称高分子共混刷体系可能形成的条纹相存在两种形态: 相区平行于圆柱轴的平行条纹相以及相区垂直于圆柱轴的环状相.

Egorov 等认为两组分高分子共混刷分相后形成垂直于轴的环状相. 但他们的研究仅以二维 xz 平面为计算空间, 忽略了 xy 平面上可能的分相结构, 无法得到平行条纹相. 而这种分相结构的探讨, 在三维空间中更加合适, xyz 三个方向都可以有差异才更为合理. 事实上, 在三维有限长的纳米棒共混刷体系中, 我们已经观察到了平行条纹相以及环状相的存在, 但是由于圆柱棒两端半球的空间限制, 增加了相区在表面排列方式的复杂性, 使得两种形态的相对稳定性不易判断. 因此选择更加简单、理想的无限长圆柱模型, 移去有限长棒两端的影响, 可以得到更规整的平行条纹相和环状相, 便于研究平行条纹相和环状相这两种典型相分离形态在不同参数下的稳定性, 以及理解导致它们互相转变的关键因素. 在实验上, 该模型对应于纳米棒的长度远大于接枝高分子均方回转半径的共混刷体系.

2 理论模型

我们假设体系中有两种高分子链 A 和 B 均匀接枝在半径为 R 的无限长圆柱表面上, 如图 1 所示. 第 i 种高分子的链段数为 N_i , 圆柱面上高分子的接枝密度为 σ_i .

高分子刷处于由溶剂分子 S 构成的溶液中. 每种高分子链的 Kuhn 链段长度均为 $b=1.0$, 并且高分子的链段和溶剂分子有相同的体积 $v_0=\rho_0^{-1}=1$. 高分子 A 和 B 之间的 Flory-Huggins 参数为 χ_{AB} ; 第 i 种链段与溶剂 S 的相互作用参数为 χ_{iS} , 与圆柱表面的相互作用参数为 χ_{iW} ; 圆柱表面和溶剂的相互作用参数为 χ_{SW} .

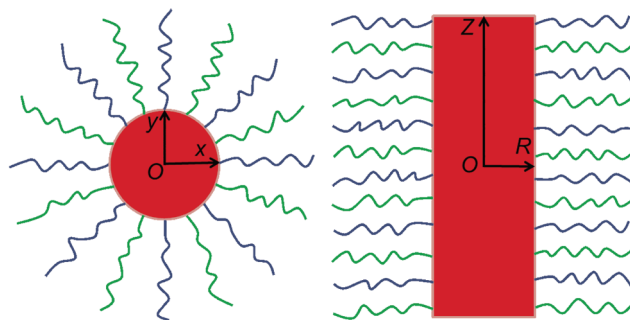


图 1 无限长圆柱外表面接枝两组分高分子共混刷示意图. 左边为垂直于圆柱轴向的截面示意图, 右边表示沿圆柱轴向的截面示意图. 红色区域代表圆柱, 蓝色和绿色曲线代表两种接枝高分子链 A 和 B, R 代表圆柱的半径

Figure 1 Schemes of the cross section on xy -plane (left) and xz -plane (right) of the binary mixed brush-rod model. The red areas, blue and green curves represent the nanorod, the grafted A and B polymers, respectively. R represents the rod radius

实际体系中接枝高分子链的浓度在基底边界处有一个突跃, 容易造成数值不稳定性. 为了提高数值稳定性, 我们采用“masking”技术^[48]来描述基底和高分子的过渡区域, 通过引入一个双曲正切“空穴”函数 $\Phi_w(r)$ 使得硬壁附近的浓度快速衰减到 0. 在垂直于圆柱轴向的任一截面上, 以圆柱轴和截面的交点为坐标的原点, 这个函数的具体形式如下:

$$\phi_w(r) = \begin{cases} 1.0 & r_c \leq R \\ \frac{1}{2} \{1 - \tanh[\frac{m}{t}(r_c - R - \frac{T}{2})]\} & r_c > R \end{cases} \quad (1)$$

其中 r_c 是空间中任意点到圆柱轴的距离, m , t 和 T 是用于调整双曲正切函数的形状的参数, 在这里我们选择 $m=4.60$, $t=0.5$ 和 $T=1.0$. 因此, 体系的不可压缩性条件为:

$$\phi_A(r) + \phi_B(r) + \phi_S(r) + \phi_w(r) = 1.0 \quad (2)$$

第 i 种高分子组分的平均体积分数表示为:

$$f_i = n_i N_i / (\sum_i n_i N_i + n_S N_S) \quad (3)$$

其中 n_i 为第 i 种高分子组分的链数, n_S 为溶剂分子的个数, 并且每个溶剂分子的链段数 $N_S=1$. 设 N 为参考链长, 则第 i 种链的相对链长比为 $\alpha_i = N_i/N$.

由此, 体系的自由能表达式可写为 Eq. 4.

其中, $\omega_i(r)$ 是第 i 种高分子在 r 处的共轭场, $\Phi_i(r)$ 为第 i 种高分子在 r 处的体积分数, $\zeta(r)$ 是使满足体系不可

$$\begin{aligned} \frac{F}{k_B T} = & \frac{\rho_0}{N} \int dr \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i,j=A,B, i \neq j} \chi_{ij} N \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) + \sum_{i=A,B} \chi_{is} N \phi_i(\mathbf{r}) \phi_s(\mathbf{r}) + \sum_{i=A,B} \chi_{iw} N \phi_i(\mathbf{r}) \phi_w(\mathbf{r}) + \right. \\ & \chi_{ws} N \phi_w(\mathbf{r}) \phi_s(\mathbf{r}) - \omega_s(\mathbf{r}) \phi_s(\mathbf{r}) - \sum_{i=A,B} \omega_i(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) - \\ & \left. \xi(\mathbf{r}) \left(1 - \phi_w(\mathbf{r}) - \phi_s(\mathbf{r}) - \sum_{i=A,B} \phi_i(\mathbf{r}) \right) \right\} - \\ & \left(n_s \ln Q_s + \sum_{i=A,B} n_i \ln Q_i \right) \end{aligned} \quad (4)$$

压缩性的拉格朗日量. Q_i 代表高分子 i 的单链配分函数, Q_s 表示溶剂配分函数:

$$Q_i = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} q_i^*(\mathbf{r}, \alpha_i), \quad i=A, B \quad (5)$$

$$Q_s = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \exp[-\omega_s(\mathbf{r})/N] \quad (6)$$

其中 V 表示高分子组分占据的体积, $q_i(\mathbf{r}, s)$ 为高分子链传播子, 表示从第 i 种高分子链的自由端出发, 在空间位置 $\mathbf{r}$ 处找到其链段 s 的概率, 并满足下面的扩散方程:

$$\frac{\partial q_i(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = \frac{b^2}{6} \nabla^2 q_i(\mathbf{r}, s) - \omega_i(\mathbf{r}) q_i(\mathbf{r}, s), \quad i=A, B \quad (7)$$

其边界条件为:

$$q_i(\mathbf{r}, 0) = \begin{cases} 1, & r_c > R \\ 0, & r_c \leq R \end{cases} \quad (8)$$

而 $q_i^*(\mathbf{r}, s)$ 表示从 i 种高分子链的接枝端出发在空间位置 $\mathbf{r}$ 处找到其链段 s 的概率, 满足同样形式的扩散方程, 但 $q_i^*(\mathbf{r}, s)$ 的初始条件是:

$$q_i^*(\mathbf{r}, 0) = \begin{cases} \frac{\sigma_i}{q_i(\mathbf{r}, \alpha_i)}, & r_c \in (R, R+b) \\ 0, & r_c \notin (R, R+b) \end{cases} \quad (9)$$

即我们选择了圆柱表面厚度为 b 的区域作为接枝区域.

为了得到体系的热力学平衡态以及可能的亚稳态, 我们对自由能泛函变分, 并采用鞍点近似得到以下的自洽场方程组:

$$\begin{aligned} \omega_i(\mathbf{r}) = & \sum_{j=A,B, j \neq i} \chi_{ij} N \phi_j(\mathbf{r}) + \chi_{is} N \phi_s(\mathbf{r}) + \\ & \chi_{iw} N \phi_w(\mathbf{r}) + \xi(\mathbf{r}), \quad i=A, B \end{aligned} \quad (10)$$

$$\omega_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=A,B} \chi_{is} N \phi_i(\mathbf{r}) + \chi_{sw} N \phi_w(\mathbf{r}) + \xi(\mathbf{r}) \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \phi_i(\mathbf{r}) = & \frac{f_i}{Q_i \alpha_i} \int_0^{\alpha_i} ds q_i(\mathbf{r}, s) q_i^*(\mathbf{r}, \alpha_i - s), \\ i = & A, B \end{aligned} \quad (12)$$

$$\phi_s(\mathbf{r}) = \frac{f_s}{Q_s} \exp(-\omega_s(\mathbf{r})/N) \quad (13)$$

我们用准谱方法求解扩散方程及自洽场方程组, 在 $256 \times 256 \times L_z$ 的元胞中进行计算, 空间的离散精度为 $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 0.25b$, 链的离散精度为 $\Delta s = 1/30$. 为了简化参数, 着重关注对称组分体系中共混刷的相行为, 我们固定各组分高分子链长相同 $N_A = N_B = N$, 接枝密度相同 $\sigma_A = \sigma_B = \sigma$, 高分子与溶剂的相互作用参数 $\chi_{AS} N = \chi_{BS} N = 0$, 即中性溶剂, 硬壁与高分子和溶剂都没有相互作用.

需要指出的是对嵌段共聚物在中性溶剂中的自组装, $f_p \chi N$ (这里 $f_p = f_A + f_B$ 为嵌段共聚物的总体积分数) 是一个重要的控制参数. 而我们所考察的共混刷在中性溶剂中的自组装行为除了也受 $f_p \chi N$ 参数的影响, 还由于高分子链接枝在圆柱表面上, 因此会受另一个参数 f_p / σ_p (这里 $\sigma_p = \sigma_A + \sigma_B$ 为高分子链总接枝密度) 的共同影响.

本文中处理接枝链采用的自洽场理论是建立在高斯链模型上的, 其成立的条件是接枝刷高度要远小于高分子链的围线长度^[52], 这个条件在我们的体系中是完全满足的. 虽然在高接枝密度极限下, 选取高斯链模型对体系熵的计算将有较大偏差, 可能会对相图的计算带来显著影响, 但这已超出本文关心的区域, 我们将不作讨论.

3 结果与讨论

我们把平行条纹相记为 R_n , n 为条纹相在截面上的相区总数; 环状相记为 R_{in} . 图 2 所示为无限长圆柱形高分子共混刷的平行条纹相和环状相的相形态以及在相应截面上的形貌.

无限长圆柱共混刷体系中得到的平行条纹相和环状相都是自洽场方程组的解, 为体系的一种稳态或者亚稳态, 二者的稳定性可以通过比较相同参数下的自由能大小来判断. 我们在本文中系统地研究了圆柱半径、接枝密度以及相互作用参数对这两种相形态的影响.

3.1 圆柱半径的影响

我们发现改变圆柱半径对共混刷的相分离形态影

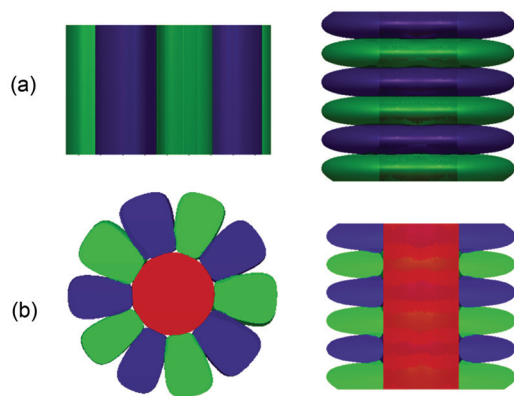


图2 (a)表示无限长圆柱形高分子共混刷的两种典型相分离形态: 平行条纹相 R_{10} (左)和环状相 R_{in} (右); (b)表示垂直于 z 轴的截面上平行条纹相的相区分布(左)和过 z 轴的截面上环状相的相区分布(右)。红色区域代表纳米棒, 蓝色区域为组分A, 绿色为组分B

Figure 2 (a) Two typical morphologies of the brush-rod systems: parallel rippled phase R_{10} (left) and ring-shaped phase R_{in} (right); (b) Domain structure on the cross section perpendicular to the z -axis for the parallel rippled phase (left) and that includes the z -axis for the ring-shaped phase (right). The red, blue and green areas represent the nanorod, the component A and B, respectively

响是非常显著的(图3所示)。当 $R=0.5$ 时, 体系呈现出无序相(disordered phase); 半径增大, 高分子共混刷发生微相分离形成平行条纹相 R_6 , R_8 ; 当半径 R 增加到3.5以上时, 环状相出现, 并且自由能低于平行条纹相。

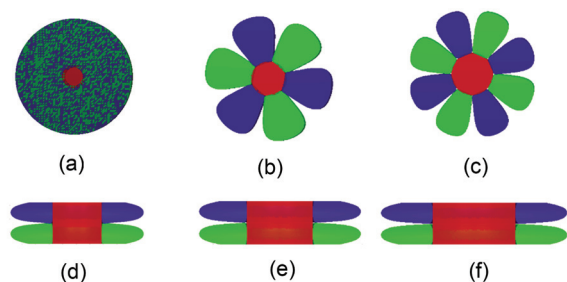


图3 圆柱半径增大时相分离形态的变化, 其中 $N=30$, $\chi N=40$, $\sigma=0.1$ 。(a)~(f)中圆柱半径 R 分别为0.5, 2, 3, 3.5, 5, 7。图中给出垂直于 z 轴的截面上平行条纹相和过 z 轴的截面上环状相的相区分布。红色区域代表纳米棒, 蓝色区域为组分A, 绿色为组分B

Figure 3 Domain structures with increasing nanorod radius with $N=30$, $\chi N=40$, $\sigma=0.1$. In (a)~(f) the nanorod radius R is 0.5, 2, 3, 3.5, 5, 7, respectively. Domain structure on the cross section perpendicular to the z -axis for the parallel rippled phase and that includes the z -axis for the ring-shaped phase are shown. The red, blue and green areas represent the nanorod, the component A and B, respectively

图4分别给出了典型平行条纹相在垂直于 z 轴的截面上沿环向的密度分布和环状相沿 z 轴的密度分布, 从图中我们可以看出, 不管是平行条纹相还是环状相, 在某一高分子组分富集的区域, 另一高分子组分的含量几乎为0, 这说明AB之间的分相是比较彻底的。同时非选择性溶剂在AB相区之间的界面上含量较高。

对于观察到相分离形态因圆柱半径增大而发生转变的现象, 我们从基底曲率对相分离程度的影响来分

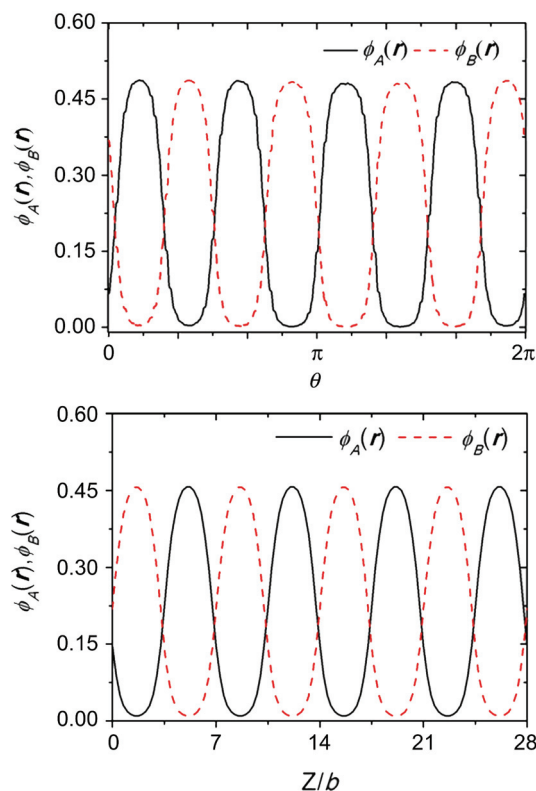


图4 (a)平行条纹结构 R_8 的在垂直于 z 轴截面上沿环向的密度分布: 半径 $R=3$, $\sigma=0.2$, $\chi N=40$, 环的位置为距离圆心 $\delta=7$ 处; (b)环状结构距离圆柱中心轴距离为 $\delta=7$ 处的沿 z 轴方向的密度分布: 半径 $R=3$, $\sigma=0.2$, $\chi N=40$

Figure 4 (a) The density profiles along the circle of radius $\delta=7$ in the plane perpendicular to the z -axis for the parallel rippled phase R_8 with $R=3$, $\sigma=0.2$, $\chi N=40$; (b) The density profiles along the line parallel to the z -axis with the distance of $\delta=7$ for the ring-shaped phase with $R=3$, $\sigma=0.2$, $\chi N=40$

析。当曲率很大(相应半径很小, 比如 $R=0.5$)时, 接枝高分子链获得足够大的伸展空间, 而且高分子链的数量较少, 因此大量中性溶剂可填充到高分子链之间, 有效地屏蔽了A、B之间的相互作用能, 从而使得体系的分相程度非常弱, 表现出无序相的特征。曲率减小, 半径增加, 高分子链在外部的伸展空间减小, 链之间的排列变得紧密, 这时为了减小不相容高分子链之间的相互作用能, 共混刷就会发生微相分离。而增大半径时稳定形态从平行条纹相转变到环状相同样与形态的相分离程度有关。

我们定义了一个衡量分相程度的序参量 $S(r)$ 来直观描述共混刷的分相程度, 其具体的表达形式如下:

$$S(r) = \sum_k (\phi_k(r) - \overline{\phi_k(r)})^2 \quad k = A \text{ or } B$$

其中:

$$\overline{\phi_k(r)} = f_k \sum_{i=A,B} \phi_i(r) = \frac{N_k}{N_A + N_B} (\phi_A(r) + \phi_B(r))$$

$$k = A \text{ or } B$$

是第 k 种链在 r 处的平均浓度。根据这种定义, 序参量

$S(r)$ 描述了在体系的 r 处两种组分偏离各自平均浓度的程度。而 $S(r)$ 与高分子浓度 $\Phi_A(r) + \Phi_B(r)$ 也相关联, 只有在高分子浓度大的地方才有可能出现较大值。图5给出不同圆柱半径下体系的序参量 S 随着到圆柱轴的距离 δ 变化的曲线图。其中根据平行条纹相和环状相形态特点, $R=2\sim3$ 时, 体系呈现平行条纹相, 序参量 $S(\delta)$ 为垂直于 z 轴截面上到圆心距离为 δ 的圆周上的积分平均值。 $R=3.5\sim7$ 时, 体系为环状相, 序参量 $S(\delta)$ 为到圆柱轴的距离为 δ 的点沿 z 轴方向的积分平均值。从图5可以看出, $R=2\sim3$ 时, 半径增加, 平行条纹相的序参量最大值增大; $R=3.5\sim7$ 时, 序参量最大值同样随着半径增大而增大, 这与前面分析曲率对相分离影响的结果是一致的。但是在 $R=3$ 到 3.5 之间, 发生了平行条纹相到环状相的转变。

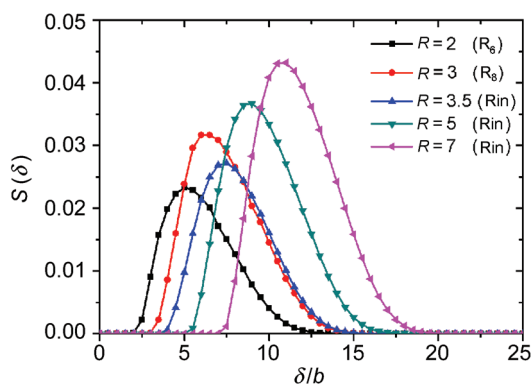


图5 不同圆柱半径下体系的序参量 S 随着到圆柱轴的距离 δ 变化的曲线图, 其中 $\sigma=0.1$, $\chi N=40$ 。 $R=2\sim3$ 时为平行条纹相, $R=3.5\sim7$ 时为环状相

Figure 5 Dependence of the segregation order parameter S on the distance δ to the z -axis for various nanorod radius with $\sigma=0.1$, $\chi N=40$. For $R=2\sim3$, the parallel rippled phase is stable while for $R=3.5\sim7$ the ring-shaped phase is stable

为了分析这一转变的原因, 我们在图6中给出了相同参数下平行条纹相和环状相序参量曲线的比较。 $R=4$ 和 6 时, 环状相自由能低于平行条纹相, 更加稳定。图6中蓝色和红色曲线分别代表环状相和平行条纹相序参量曲线, 我们看到相同参数下平行条纹相的序参量最大值明显高于环状相, 平行条纹相相分离程度更大。因此平行条纹相相对于环状相来说有更低的界面能, 但是平行条纹相中高分子及溶剂熵对自由能的贡献比环状相大, 造成平行条纹相总的自由能偏高。当圆柱半径减小到 3 时, 分相程度减弱, 体系总自由能主要由界面能决定, 因此分相程度更高的平行条纹相可以更加稳定。于是我们观察到在 $R=3\sim3.5$ 时出现了平行条纹相和环状相之间的转变。

3.2 接枝密度和相互作用参数的影响

我们还考察了接枝密度和相互作用参数 χN 对于体系分相行为的影响, 同样观察到了平行条纹相和环状相

随这两个参数的转变。

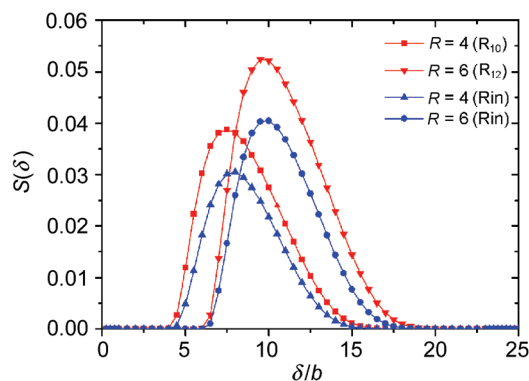


图6 相同圆柱半径时平行条纹相和环状相的序参量 S 随到圆柱轴的距离 δ 变化的曲线图, 其中 $\sigma=0.1$, $\chi N=40$ 。红色曲线表示平行条纹相的序参量, 蓝色为环状相的序参量

Figure 6 Dependence of the segregation order parameter S on the distance δ to the z -axis for the parallel rippled and ring-shaped phases with the same nanorod radius with $\sigma=0.1$, $\chi N=40$. The red and blue curves represents the parallel rippled and ring-shaped phases, respectively

增大接枝密度, 有利于环状相的稳定。图7是 $N=30$, $\chi N=40$ 时不同圆柱半径下增加接枝密度时, 体系微相分离的相图。当半径 R 较小时, 随着接枝密度增大, 体系的分相形态从平行条纹相变为环状相, 而 R 较大时, 只观察到环状相的存在。同样从相分离程度的角度出发, 图8给出 $N=30$, $\chi N=40$, $R=3$ 时增大接枝密度时体系的序参量 S 随到圆柱轴的距离 δ 变化的曲线图。固定其它参数时, 随着接枝密度的减小, 体系的序参量曲线呈现减小的趋势, 相分离程度减弱。这主要是因接枝密度减小, 链与链之间空间增大, 中性溶剂的溶胀作用导致的。当 σ 减小到 0.1 时, 稳定形态从环状相变为平行条纹相, 其原因和减少圆柱半径一样: 环状相对熵自由能有利, 平行条纹相对界面能有利, 当分相程度低时, 体系总自由能主要由界面能决定, 平行条纹相稳定。

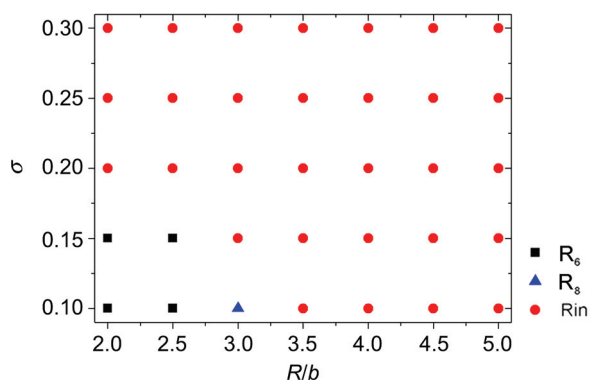


图7 无限长圆柱形共混刷相分离形态随圆柱半径 R 和接枝密度 σ 变化的相图, 其中 $N=30$, $\chi N=40$ 时。图中黑色方块、蓝色三角形和红色圆点分别代表平行条纹相 R_6 , R_8 以及环状相 R_{in}

Figure 7 The phase diagram of the mixed brush-nanorod system in terms of the nanorod radius R and grafting density σ with $N=30$, $\chi N=40$. The black square, blue triangle and red dot represent the parallel rippled R_6 , R_8 and ring-shaped R_{in} phases, respectively

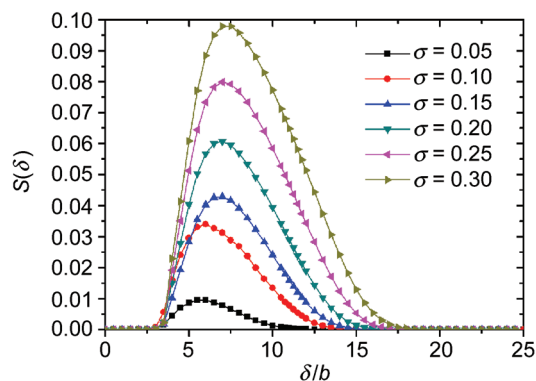


图8 增大接枝密度时体系的序参量曲线, 其中 $N=30$, $\chi N=40$, $R=3$. 当 $\sigma=0.05\sim 0.1$ 时为平行条纹相 R_6 , $\sigma=0.15\sim 0.30$ 时为环状相

Figure 8 The segregation order parameter with increasing grafting density, in which $N=30$, $\chi N=40$, $R=3$. For $\sigma=0.05\sim 0.1$, the parallel rippled phase R_6 is stable while for $\sigma=0.15\sim 0.30$ the ring-shaped phase stable

前面的内容从相分离程度的角度讨论了圆柱曲率(半径)和接枝密度对无限长棒高分子共混刷平行条纹相和环状相的影响, 从中可以推断相互作用参数的影响是显而易见的, 因为高分子组分之间的不相容性直接影响相分离程度. 图9是 $N=30$, $\sigma=0.2$ 时无限长棒共混刷相分离形态随相互作用参数 χN 和圆柱半径 R 变化的相图. 结果和接枝密度-圆柱半径的相图类似: 相互作用参数越大, 相分离程度越高, 越有利于环状相的稳定.

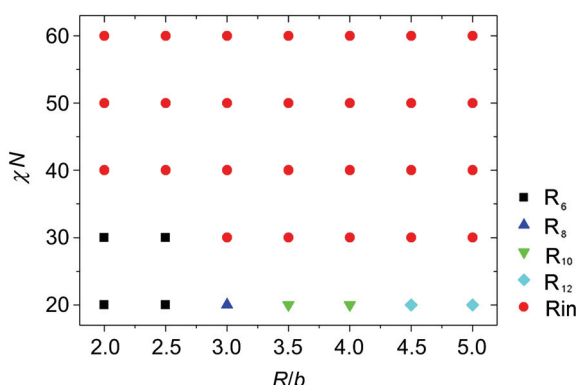


图9 无限长圆柱形共混刷相分离形态随圆柱半径 R 和相互作用参数 χN 变化的相图, 其中 $N=30$, $\sigma=0.2$. 图中正方形、三角形、倒三角、菱形和圆点分别代表平行条纹相 R_6 , R_8 , R_{10} , R_{12} 以及环状相 R_{in}

Figure 9 The phase diagram of the mixed brush-nanorod system in terms of the nanorod radius R and interaction parameter χN with $N=30$, $\sigma=0.2$. The square, triangle, inverted triangle, diamond and dot represent the parallel rippled R_6 , R_8 , R_{10} , R_{12} and ring-shaped R_{in} phases, respectively

3.3 相区数目及尺寸的变化

除了平行条纹相和环状相稳定存在的区域会随着圆柱半径、接枝密度和相互作用参数改变, 另外我们还观察到相区数目及尺寸的变化. 对于平行条纹相, 相区是沿圆柱环向均匀分布, 随着圆柱半径增加, 相区数目增加. 对于环状相, 高分子 A 环和 B 环在 Z 轴上交替出

现, 不存在相区数目的改变, 但是交替圆环的最佳周期会随着圆柱半径改变而变化.

图10(a)是固定接枝密度及相互作用参数时平行条纹相在垂直于 z 轴的环形界面上相区数目随圆柱半径 R 的变化趋势. 随着半径的增大, 相区数目呈阶梯状的上升. 这主要是由于不相容高分子组分的界面能(相互作用能导致)和拉伸能(链的熵自由能)竞争导致的结果. 当圆柱半径增大时, 不同均聚物 A、B 倾向于彼此分离形成更大的均相区域来降低界面能; 另一方面, 由于 A、B 高分子链的一端固定在圆柱表面, 这种分相必然会使其链拉伸程度增加, 从而带来熵自由能的升高, 所以相区数目是体系界面能和高分子链拉伸能彼此竞争平衡的结果. 对于环状相, 两种组分的环在无限长的 z 轴上交替出现, 因此不存在相区数目的变化. 我们在图10(b)中给出环状相在 z 轴方向上的最佳周期 P_{Rin} 随着圆柱半径增加的变化. 结果表明, 环状相的周期会随着圆柱半径增加而减小. 这是因为圆柱半径增加, 链与链之间的相分离更强, 垂直于 z 轴方向上高分子共混刷的高度增加(刷子高度的数据未在本文中给出), 因此交替环状相在 z 轴方向上的周期减小.

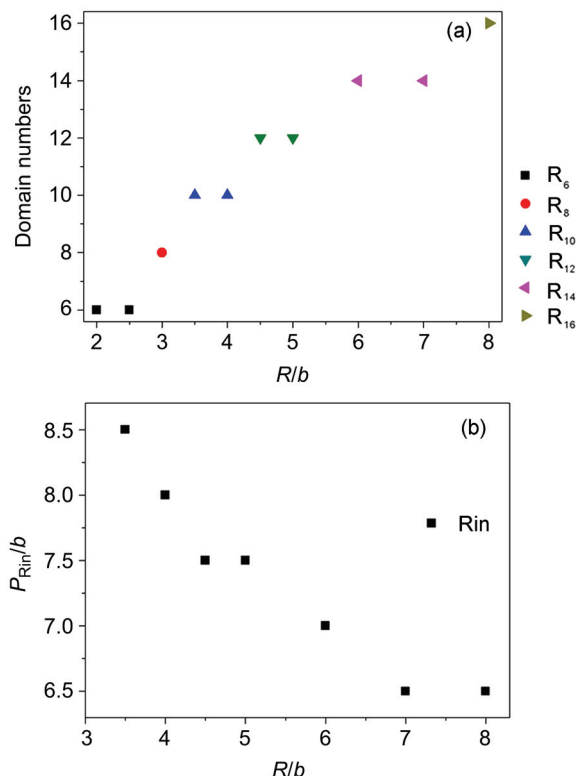


图10 (a) 平行条纹相在环形截面上的相区数目随着圆柱半径增加的变化, 其中 $N=30$, $\sigma=0.2$, $\chi N=20$. (b) 环状相在 Z 轴方向上的最佳周期 P_{Rin} 随着圆柱半径增加的变化, 其中 $N=30$, $\sigma=0.1$, $\chi N=40$

Figure 10 (a) Dependence of the domain number in the perpendicular cross-section for the parallel rippled phase on the nanorod radius with $N=30$, $\sigma=0.2$, $\chi N=20$. (b) Dependence of the optimized period P_{Rin} along the z -axis for the ring-shaped phase on the nanorod radius with $N=30$, $\sigma=0.1$, $\chi N=40$

4 结论

我们选取一种理想的无限长圆柱表面接枝高分子共混刷理论模型, 来研究体系中两种典型的微相分离结构: 平行条纹相和环状相。在实验上, 该模型可适用于纳米棒的长度远大于接枝高分子均方回转半径的共混刷体系。通过采用高分子自洽场理论结合“masking”技术, 我们计算了这两种典型形态各自稳定存在的参数区域。结果表明增大圆柱半径, 接枝密度和相互作用参数都有利于环状相的稳定, 能够观察到平行条纹相与环状相之间的转变。我们定义了一个衡量体系相分离程度的序参量, 从这三个参数对相分离程度序参量的影响出发, 对这些参数的影响给出了统一的解释。不管是增大圆柱半径、接枝密度还是相互作用参数, 体系的相分离程度都呈现增加的趋势。我们通过对相同参数下环状相和平行条纹相的相分离程度以及自由能, 发现环状相对熵自由能有利, 平行条纹相对界面能(由相互作用导致)有利。因此当分相程度低时, 界面能对体系总自由能的贡献更大, 平行条纹相稳定; 分相程度增加, 熵自由能对总自由能贡献的比例随之增加, 导致环状相稳定。此外, 平行条纹相在垂直于 z 轴截面上的相区数目随着圆柱半径增加而上升, 而环状相则是在 z 轴方向上的交替周期随圆柱半径增加而减小。我们期望理论所预言的平行条纹相和环状相的存在以及体系参数对其稳定性的影响将有助于实验上合理设计、制备这类新颖的高分子刷材料。

References

- [1] Zhao, B.; Brittain, W. J. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25(5), 677.
- [2] Marko, J. F.; Witten, T. A. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66(11), 1541.
- [3] Zhao, B.; Zhu, L. *Macromolecules* **2009**, 42(24), 9369.
- [4] Minko, S.; Müller, M.; Usov, D.; Scholl, A.; Froeck, C.; Stamm, M. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88(3), 5502.
- [5] Lai, P. Y. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100(4), 3351.
- [6] Matsen, M. W.; Schick, M. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 72(16), 2660.
- [7] Matsen, M. W. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 74(21), 4225.
- [8] Matsen, M. W. *Macromolecules* **1995**, 28(17), 5765.
- [9] Clayfield, E. J.; Lumb, E. C. *J. Colloid Interface Sci.* **1966**, 22(3), 269.
- [10] Clayfield, E. J.; Lumb, E. C. *J. Colloid Interface Sci.* **1966**, 22(3), 285.
- [11] Mackor, E. L. *J. Colloid Sci.* **1951**, 6(5), 492.
- [12] Mackor, E. L.; Vanderwaals, J. H. *J. Colloid Sci.* **1952**, 7(5), 535.
- [13] Vanderwaarden, M. J. *Colloid Sci.* **1950**, 5(4), 317.
- [14] Vanderwaarden, M. J. *Colloid Sci.* **1950**, 5(5), 448.
- [15] Vanderwaarden, M. J. *Colloid Sci.* **1951**, 6(5), 443.
- [16] Gross, N. A.; Zhulina, E.; Balazs, A. C. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104(2), 727.
- [17] Szleifer, I.; Carignano, M. A. *Adv. Chem. Phys., Vol Xciv* **1996**, 94, 165.
- [18] Hong, J.; Degennes, P. G. *Macromolecules* **1993**, 26(3), 520.
- [19] Amiji, M.; Park, K. *J. Biomater. Sci.-Polym. Ed.* **1993**, 4(3), 217.
- [20] Vanzanten, J. H. *Macromolecules* **1994**, 27(23), 6797.
- [21] Joanny, J. F. *Langmuir* **1992**, 8(3), 989.
- [22] Milner, S. T. *Science* **1991**, 251(4996), 905.
- [23] Lai, P. Y. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98(1), 669.
- [24] Lai, P. Y.; Binder, K. *J. Chem. Phys.* **1991**, 95(12), 9288.
- [25] Lai, P. Y.; Binder, K. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98(3), 2366.
- [26] Lai, P. Y.; Halperin, A. *Macromolecules* **1991**, 24(17), 4981.
- [27] Marko, J. F.; Witten, T. A. *Macromolecules* **1992**, 25(1), 296.
- [28] Müller, M. *Phys. Rev. E* **2002**, 65(3), 030802.
- [29] Zhao, B.; Haasch, R. T.; MacLaren, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126(19), 6124.
- [30] Soga, K. G.; Zuckermann, M. J.; Guo, H. *Macromolecules* **1996**, 29(6), 1998.
- [31] Zhao, B.; Brittain, W. J.; Zhou, W. S.; Cheng, S. Z. D. *Macromolecules* **2000**, 33(23), 8821.
- [32] Zhao, B.; Brittain, W. J. *Macromolecules* **2000**, 33(23), 8813.
- [33] Zhao, B.; He, T. *Macromolecules* **2003**, 36(23), 8599.
- [34] Zhao, B. *Langmuir* **2004**, 20(26), 11748.
- [35] Ohno, K.; Koh, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2003**, 42(24), 2751.
- [36] Wang, B. B.; Li, B.; Zhao, B.; Li, C. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130(35), 11594.
- [37] Farmer, S. C.; Patten, T. E. *Chem. Mater.* **2001**, 13(11), 3920.
- [38] Sill, K.; Emrick, T. *Chem. Mater.* **2004**, 16(7), 1240.
- [39] Zhu, M. Q.; Wang, L. Q.; Exarhos, G. J.; Li, A. D. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126(9), 2656.
- [40] Vestal, C. R.; Zhang, Z. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124(48), 14312.
- [41] Matsuno, R.; Yamamoto, K.; Otsuka, H.; Takahara, A. *Macromolecules* **2004**, 37(6), 2203.
- [42] Chanana, M.; Jahn, S.; Georgieva, R.; Lutz, J. F.; Baumler, H.; Wang, D. Y. *Chem. Mater.* **2009**, 21(9), 1906.
- [43] Papaphilippou, P.; Loizou, L.; Popa, N. C.; Han, A.; Vekas, L.; Odysseos, A.; Krasia-Christoforou, T. *Biomacromolecules* **2009**, 10(9), 2662.
- [44] Wang, B. B.; Li, B.; Dong, B.; Zhao, B.; Li, C. Y. *Macromolecules* **2010**, 43(22), 9234.
- [45] von Werne, T.; Patten, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121(32), 7409.
- [46] Prucker, O.; Ruhe, J. *Macromolecules* **1998**, 31(3), 592.
- [47] Prucker, O.; Ruhe, J. *Macromolecules* **1998**, 31(3), 602.
- [48] Wang, Y. Q.; Yang, G. A.; Tang, P.; Qiu, F.; Yang, Y. L.; Zhu, L. *J. Chem. Phys.* **2011**, 134(13), 134903.
- [49] Ma, X.; Yang, Y. Z.; Zhu, L.; Zhao, B.; Tang, P.; Qiu, F. *J. Chem. Phys.* **2013**, 139, 214902.
- [50] Egorov, S. A. *Soft Matter* **2012**, 8(14), 3971.
- [51] Egorov, S. A.; Binder, K. *J. Chem. Phys.* **2012**, 137(9), 094901.
- [52] Netz, R. R.; Schick, M. *Macromolecules* **1998**, 31, 5105.

(Lu, Y.)