

AB型嵌段共聚物在薄膜受限下形成穿孔层结构的理论研究

王 锋, 陈 卡, 潘宇超, 刘美娇

浙江理工大学化学系, 浙江 杭州

收稿日期: 2022年4月17日; 录用日期: 2022年5月17日; 发布日期: 2022年5月26日

摘要

采用自治场理论方法研究了平行板受限下AB型嵌段共聚物的分子链拓扑结构对自组装行为的影响。首先设计了 A_mB 多臂星型嵌段共聚物, 研究臂数 m 对穿孔结构(PL)稳定性的影响, 通过构建 $m = 1, 2$ 和4关于A组分的体积分数(f_A)和受限尺寸(D)的相图, 发现臂数 m 的增加有利于拓宽PL结构在 f_A 上的稳定区间; 但当 $m > 2$ 时, 区间增加的不是很明显。然后固定 $m = 2$, 通过改变其中一个A嵌段在B嵌段上的连接位置, 用参数 τ 来调控, 即设计ABA_T型嵌段共聚物, 来研究 τ 对PL结构稳定性的影响。通过构建 $0 < \tau \leq 1$ 时关于 $f_A \sim D$ 的相图, 得出有利于PL结构稳定的 τ 值, 并通过分析不同 τ 时PL结构的自由能贡献、链段分布和结构特征尺寸等的变化规律, 得出A嵌段的自由度受其在B嵌段上的连接点位置的影响, 其在相畴中的空间分布直接影响到PL结构的稳定性。该研究为相关实验上制备穿孔结构提供理论指导。

关键词

嵌段共聚物, 自组装, 自治场理论, 受限, 穿孔层结构

Theoretical Study on the Formation Perforated Lamella Phase of AB-Type Block Copolymer under Confined in Thin Film

Feng Wang, Ka Chen, Yuchao Pan, Meijiao Liu

Department of Chemistry, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou Zhejiang

Received: Apr. 17th, 2022; accepted: May 17th, 2022; published: May 26th, 2022

Abstract

The effect of chain topology on the self-assembly behavior of AB-type block copolymers confined

文章引用: 王锋, 陈卡, 潘宇超, 刘美娇. AB 型嵌段共聚物在薄膜受限下形成穿孔层结构的理论研究[J]. 现代物理, 2022, 12(3): 69-78. DOI: 10.12677/mp.2022.123007

in thin film was studied using the self-consistent field theory method (SCFT). Firstly, the A_mB miktoarm star copolymer was designed and the effect of the number of arms m on the stability of perforated lamella (PL) structure was investigated by constructing the phase diagrams for $m = 1, 2$ and 4 with the volume fraction (f_A) and size of confinement (D). The increasing m is beneficial to expanding the stable phase region of the PL structure, while it increases not very obviously when $m > 2$. Then fix $m = 2$ and the ABA_T-type block copolymer was designed by regulating the tethering point of one A block on the B block, which is characterized by the parameter τ . The favorable τ for the stability of the PL phase is examined by constructed the phase diagram of $f_A \sim D$, where the free energy contributions, segment distribution and feature size of the PL structure under different τ are analyzed. It indicates that the degree of freedom of the A block is affected by the tethering point on the B block, and its spatial distribution in the domain affects the stability of the PL structure. This study provides theoretical guidance for the preparation of perforated structures in related experiments.

Keywords

Block Copolymer, Self-Assembly, Self-Consistent Field Theory, Confinement, Perforated Lamella

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

嵌段共聚物因其能自组装形成 5~100 nm 周期有序的纳米结构而备受研究者的关注[1] [2] [3]。在自组装形成的众多有序结构中, 穿孔层状结构(perforated lamella, PL)因其特殊的结构特征, 得到了许多研究者的关注。PL 结构是一种三维网状有序结构, 结构中大组分是贯通整体的, 而小组分相畴呈六角排列的穿孔, 此外 PL 结构中小组分相畴的曲率非常的不均匀, 包含正的曲率和负的曲率。这样的结构特征, 使得 PL 结构在催化剂、过滤膜、光电材料等领域有很好的应用前景[4] [5]。然而在简单 AB 两嵌段共聚物中很难获得这种曲率非均一的 PL 结构[6]。

为了获得这种特殊的有序结构, 一种简便的办法就是改变高分子链的拓扑结构[7] [8]。Matsen [9]通过自治场理论(self-consistent field theory, SCFT)计算了 A₂B 星形嵌段共聚物和 AB 梳形嵌段共聚物的相图, 在这两种嵌段共聚物体系中均发现稳定的 PL 结构。除了通过上述改变高分子链本身结构的方法外, 还可以利用改变外部环境的方法来获得 PL 结构, 比如将嵌段共聚物受限于两个平行板之间的一维薄膜受限[10] [11] [12]。Li 等[13]研究了受限在两块相同的平行板之间的 AB 两嵌段共聚物的相行为, 发现 PL 结构直接替代了体相中的双连续回转结构(double gyroid, DG), 并且与两嵌段共聚物体相中的相行为进行比较, 揭示了薄膜受限对体系有序 - 有序相转变(order-order transitions, OOTs)的影响。虽然上述研究体系能够稳定 PL 结构, 但是获得的 PL 结构稳定相区域非常狭窄, 不利于实验上获得该结构。

为此, 本文结合链拓扑结构和几何受限的方法, 采用自治场理论方法研究一维薄膜受限下不同拓扑结构的 AB 型嵌段共聚物体系的自组装行为, 通过构建一系列相图, 探究有利于拓宽 PL 结构稳定相区域的影响因素。

2. 模型与方法

本文假设受限在体积为 V 的平行板中包含 n 条高分子链, 每条高分子链由 A 和 B 两种嵌段通过共价键连接而成。假设每个高分子链有 N 个链段, 其中 A、B 两种嵌段的链段数分别为 N_A 和 N_B , 并且满足

$N_A + N_B = N$ 。假设每两种链段的体积相等，都为 ρ_0^{-1} ，并且体系的体积不可压缩，则一整条高分子链的体积为 $N\rho_0^{-1}$ ，整个体系的总体积为 $nN\rho_0^{-1}$ 。因此 A 嵌段的体积分数为 $f_A = N_A/N$ ，B 嵌段的体积分数为 $1 - f_A = N_B/N$ 。则在给定温度 T 下每条高分子链的自由能表示为：

$$\frac{F}{nk_B T} = -\ln Q + \frac{1}{V} \int_{r \leq D} d\mathbf{r} \left\{ \chi N \phi_A(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r}) - w_A(\mathbf{r}) \phi_A(\mathbf{r}) - w_B(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r}) - \xi(\mathbf{r}) [1 - \phi_A(\mathbf{r}) - \phi_B(\mathbf{r})] + H(\mathbf{r}) [\phi_A(\mathbf{r}) - \phi_B(\mathbf{r})] \right\} \quad (1)$$

其中， k_B 为 Boltzmann 常数， χN 为 A、B 嵌段之间的相互作用参数(χ : Flory-Huggins 参数)， $\phi_A(\mathbf{r})$ 、 $\phi_B(\mathbf{r})$ 为 A、B 嵌段体积分数的空间分布， $w_A(\mathbf{r})$ 、 $w_B(\mathbf{r})$ 为它们的共轭势场， Q 为受周围链产生的平均场 w_A 、 w_B 作用下的单链分配函数， $H(\mathbf{r})$ 为受限表面场，其大小与高分子链到受限表面的距离有关。

在薄膜受限体系中，我们将薄膜内任意一点的位置 \mathbf{r} 到薄膜表面的距离定义为 d_z ，而 d_z 被 σ 截断。因此，当 $d_z > \sigma$ 时， $H(\mathbf{r}) = 0$ ；当 $d_z < \sigma$ 时， $H(\mathbf{r})$ 大小为：

$$\frac{H(\mathbf{r})}{\chi N} = V_0 \left\{ \exp \left[(\sigma - d_z) / \lambda \right] - 1 \right\} \quad (2)$$

其中 V_0 为受限表面作用的强度， λ 为受限表面作用的梯度。 V_0 的正负表示受限表面吸附不同的嵌段，即当 $V_0 > 0$ 时受限表面吸附 B 嵌段，而当 $V_0 < 0$ 时受限表面吸附 A 嵌段。

在本文中，我们选择 $\sigma = 0.5 R_g$ ， $\lambda = 0.25 R_g$ 和 $V_0 = 0.1$ ，这主要是参考了先前文献[13]中描述的表面相互作用强度。关于单体密度和平均场的自由能最小化的自治场方程如下：

$$w_A(\mathbf{r}) = \chi N \phi_B(\mathbf{r}) + H(\mathbf{r}) + \xi(\mathbf{r}) \quad (3)$$

$$w_B(\mathbf{r}) = \chi N \phi_A(\mathbf{r}) - H(\mathbf{r}) + \xi(\mathbf{r}) \quad (4)$$

$$\phi_A(\mathbf{r}) = \frac{1}{Q} \int_0^{f_A} q(\mathbf{r}, s) q^\dagger(\mathbf{r}, s) ds \quad (5)$$

$$\phi_B(\mathbf{r}) = \frac{1}{Q} \int_{f_A}^1 q(\mathbf{r}, s) q^\dagger(\mathbf{r}, s) ds \quad (6)$$

$$Q = \frac{1}{V} \int q(\mathbf{r}, s) q^\dagger(\mathbf{r}, s) d\mathbf{r} \quad (7)$$

$$\phi_A(\mathbf{r}) + \phi_B(\mathbf{r}) = 1 \quad (8)$$

其中 $\xi(\mathbf{r})$ 为执行不可压缩条件的拉格朗日因子， $q(\mathbf{r}, s)$ 和 $q^\dagger(\mathbf{r}, s)$ 为高分子单链的分布函数，分别表示沿着高分子链的两个自由端传播到第 s 个链段时出现在空间 \mathbf{r} 位置的概率，两者扩散方向相反。这些单链分布函数满足扩散方程：

$$\frac{\partial q(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = \nabla^2 q(\mathbf{r}, s) - w(\mathbf{r}, s) q(\mathbf{r}, s) \quad (9)$$

$$-\frac{\partial q^\dagger(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = \nabla^2 q^\dagger(\mathbf{r}, s) - w(\mathbf{r}, s) q^\dagger(\mathbf{r}, s) \quad (10)$$

其中，当 $0 \leq s \leq f$ 时， $w(\mathbf{r}, s) = w_A(\mathbf{r})$ ；反之，当 $f \leq s \leq 1$ ， $w(\mathbf{r}, s) = w_B(\mathbf{r})$ 。初始条件为 $q(\mathbf{r}, s) = q^\dagger(\mathbf{r}, s) = 1$ 。

在计算过程中，我们将聚合物置于两个吸附强度相同的平行板(或称为薄膜)之间，设置其受限方向为 z 方向，而在 $x-y$ 平面方向则采用周期性边界条件处理，计算空间离散为 $N_x \times N_y \times N_z = 64^3$ ，链段离散度为 $\Delta s = 0.01$ 。这里空间尺度都以高分子链的均方回转半径 R_g ($R_g = b(N/6)^{1/2}$) 为单位。

3. 结果与讨论

3.1. 薄膜受限下 A_mB 型共聚物的自组装

由已报道的文献可知，在 AB 型嵌段共聚物体系中 PL 结构一般在中等程度的分离强度下才能稳定存在，所以我们固定 A、B 两嵌段之间的分离强度为 $X_n = 50$ 。为探究薄膜受限下 A_mB 嵌段共聚物中 A 嵌段的臂数变化对 PL 结构稳定性的影响，首先要确定 A_mB 嵌段共聚物在体相中的有序相转变。选取臂数 $m=1$ 、2 和 4 这三个不同情况进行计算，其分子链结构示意图如图 1(a)所示。结合先前文献报道的体相中 AB 两嵌段共聚物自组装结构的特点[14]，筛选出几种可能的候选结构，如图 1(b)所示。它们分别是：体心立方排布的球状结构(body centered cubic, BCC)、双回转结构(double gyroid, DG)、穿孔层状结构(PL)、六角密堆的柱状(hexagonally packed cylinders, C)、和层状结构(lamella, L)。关于 A 嵌段体积分数(f_A)的相序列如图 1(c)所示。随着 A 嵌段体积分数的增大，当 $m=1$ 时相序列为：BCC→C→DG→L；而当 $m=2$ 和 4 时，相序列为：BCC→C→DG→PL→L。由相图可以看出 m 由 1 变换到 2 和 4 时，相序列趋势大致相同，但也存在些差异，最明显的差异包括两个方面：1) 相边界线整体向 f_A 减小的方向偏移；2) PL 结构在 $m=2$ 和 4 时，能稳定存在。A 嵌段分叉成 2 条或 4 条臂时，相当于嵌段共聚物的柔顺性变差，减少了体系的构象熵，从而导致 A、B 嵌段之间的构象不对称性，这种不对称性有利于曲率非均一的 PL 结构形成[15]。

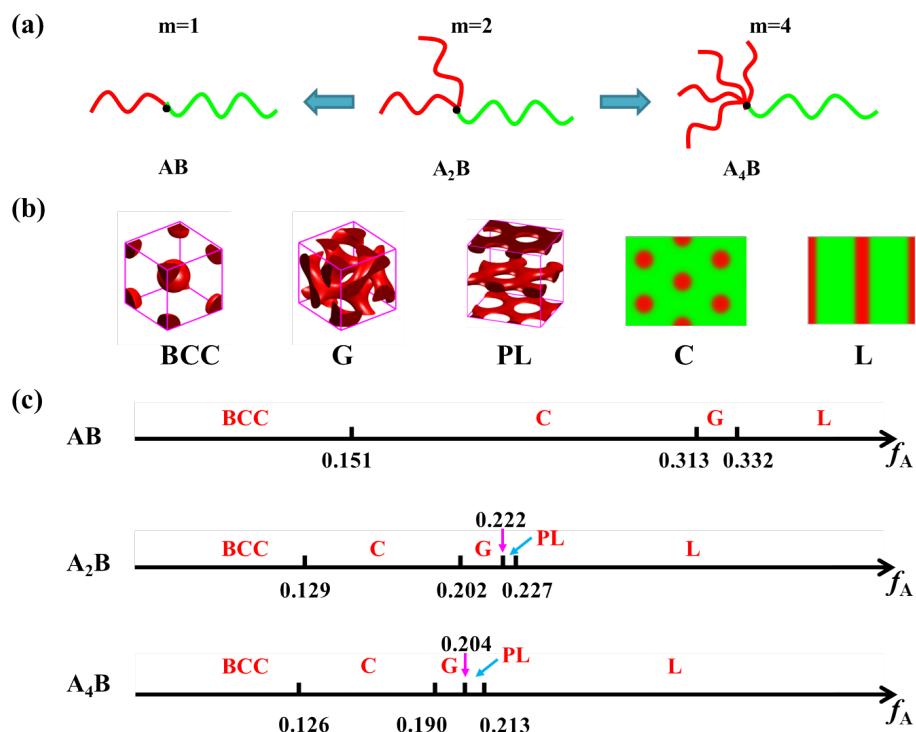


Figure 1. (a) Schematic of A_mB miktoarm star copolymer; (b) Density plots of candidate phases; and (c) phase sequence with varying f_A for $m = 1, 2$ and 4

图 1. (a) A_mB 嵌段共聚物结构示意图；(b) 备选结构密度图；(c) $m = 1, 2$ 和 4 时，随 f_A 变化的相转变序列

随后引入薄膜受限来研究一维受限对 PL 结构的稳定相区域的影响。对于薄膜受限下 A_mB 嵌段共聚物体系的自组装，根据已有文献报道的薄膜受限下 AB 两嵌段共聚物自组装的特点筛选出如图 2(a)所示的相结构[13]，它们分别是：穿孔层状结构(PL)、平行柱状结构(parallel cylinders, $C_{||}$)、垂直柱状结构

(perpendicular cylinders, C_{\perp})、垂直层状结构(perpendicular lamella, L_{\perp})和平行层状结构(parallel lamella, L_{\parallel})。采用和体相中相同大小的格子、链段离散度以及相互作用参数, 然后计算不同相结构的自由能, 并比较它们的自由能以确定其稳定性。以 A_2B 嵌段共聚物为例, 固定 A 嵌段的体积分数 $f_A = 0.24$, 通过改变受限尺寸 D (取值范围在 $1.5 \sim 4.2 R_g$ 之间), 使用自洽场理论计算出如图 2(b)所示的自由能差曲线, 其中以 C_{\parallel} 结构的自由能作为参考值。自由能越低, 代表此结构越稳定, 可以发现随着受限尺寸 D 逐渐增大, 体系的有序相转变为: $L_{\perp} \rightarrow C_{\parallel} \rightarrow PL \rightarrow L_{\parallel}$ 。

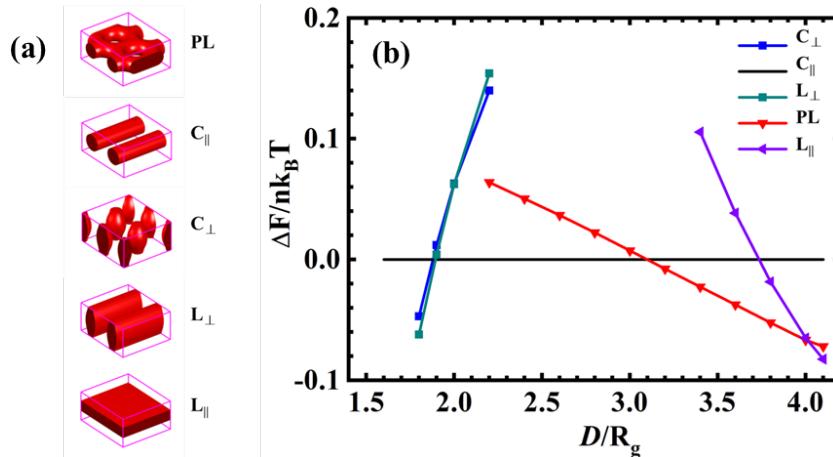


Figure 2. (a) Density isosurface plots of candidate morphologies formed by A_mB block copolymers confined in thin film; (b) free energy of considered order structures relative to that of parallel cylinder for A_2B block copolymer self-assembly at $\chi N = 50$ and $f_A = 0.24$

图 2. (a) 薄膜受限下 A_mB 嵌段共聚物的备选结构密度图, (b) $\chi N = 50$, $f_A = 0.24$ 时平行板受限下 A_2B 嵌段共聚物自组装考虑的候选结构相对于平行柱状结构的自由能曲线

根据自由能差图确定不同参数下相结构的稳定性, 构建出图 3 所示的薄膜受限下 A_mB 嵌段共聚物相图。相图显示在薄膜受限下 PL 结构能完全取代 DG 结构而稳定存在, 此外薄膜受限下 A_mB 体系中 PL 结构的稳定相区域明显增大, 即使在 $m = 1$ 时, 其区间 Δf_A 也大于 0.1, 并且随着臂数 m 值的增大, PL 结构的稳定相区也随之增大。值得注意的是 A 嵌段臂数的改变会导致相界线发生偏移。 m 值增大, 相界线朝着体积分数 f_A 和受限尺寸 D 减小的方向偏移。

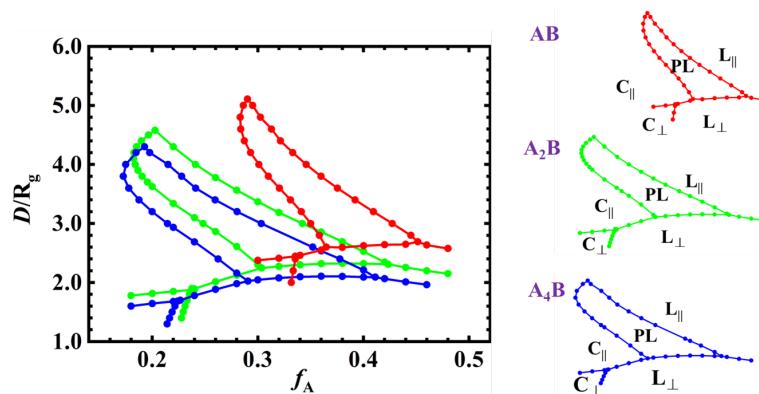


Figure 3. Phase diagrams corresponding to the volume fraction f_A and size of confinement D for different values of m in the A_mB block copolymer system under film confinement

图 3. 薄膜受限下 A_mB 嵌段共聚物体系中, 不同 m 值时, 关于体积分数 f_A 和受限尺寸 D 的相图

众所周知，穿孔层结构的孔径过大会导致 A 组分相畴断开，形成平行柱状结构；而孔径过小又会使得 A 组分相畴连接起来，变成平行层状结构。因此 PL 结构孔径的变化可以定量研究 A 嵌段的臂数 m 对 PL 结构稳定性的影响。不同体系中 PL 结构的孔径分布图如图 4 所示。当固定受限尺寸 $D = 3.0 R_g$ 时，随着体积分数 f_A 的增大，三种 A_mB 型嵌段共聚物中 PL 结构的孔径 d 都逐渐减小，并且在 m 较大的情况下(如 $m = 4$)，相同的孔径在较小的 f_A 时就能稳定，这也解释了为什么增加臂数 m ，PL 结构与 C_{\parallel} 和 L_{\parallel} 相边界会向 f_A 较小的方向偏移。

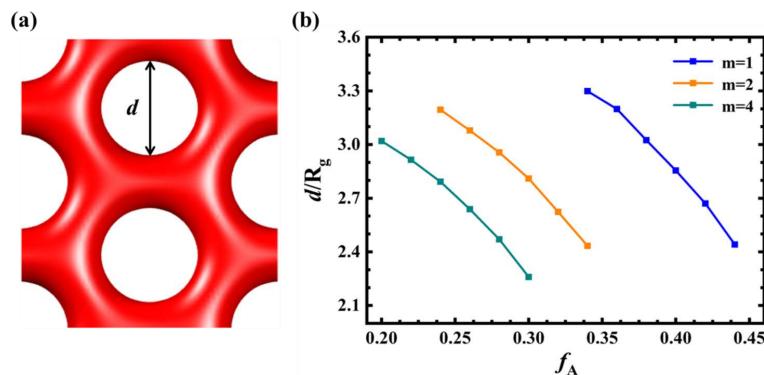


Figure 4. (a) Top view of the density of the PL structure, with the pore size denoted by d ; (b) Plot of the pore size of the PL structure formed by the A_mB -type block copolymer with the A-block volume fraction, when in size of confinement $D = 3.0 R_g$

图 4. (a) PL 结构的密度俯视图，孔径大小用 d 表示；(b) 受限尺寸为 $3.0 R_g$ 时不同 A_mB 嵌段共聚物中 PL 结构孔径随 A 嵌段体积分数的变化曲线

3.2. 薄膜受限下 ABA_T 型共聚物的自组装

当 A_mB 嵌段共聚物的臂数 m 从 1 增加到 2 时，PL 结构的相区显著扩大，但是继续增加 m 值时，PL 结构的相区域变化不大，因此围绕 $m = 2$ 时的 A_2B 嵌段共聚物，设计了如图 5 所示的 ABA_T 型嵌段共聚物，该嵌段共聚物的拓扑结构由 A_2 嵌段的连接点位置来调节，连接点从 A_1 嵌段与 B 嵌段首端的连接点处移动到 B 嵌段的自由端，使嵌段共聚物从 A_2B 星型共聚物向线型 ABA 三嵌段共聚物连续变化。连接点的位置由参数 τ 来表征，其中 $\tau = f_{B_1}/(f_{B_1} + f_{B_2})$ 。

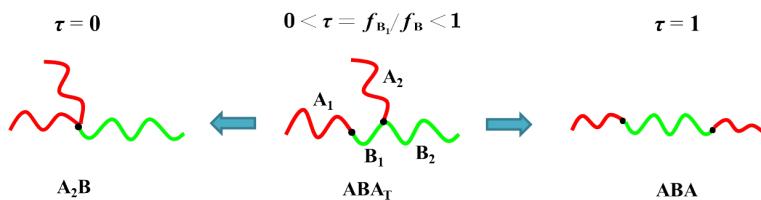


Figure 5. Schematic of ABA_T block copolymer

图 5. ABA_T 嵌段共聚物的示意图

相比较 A_mB 嵌段共聚物， ABA_T 型嵌段共聚物的自组装行为不仅受到体积分数 f_A 和受限尺寸 D 的影响，连接点位置 τ 也会影响其相行为。使用自洽场理论计算构建了不同 τ 值时体系的局部相图，如图 6 所示，其备选结构如图 2(a)所示。相图显示 PL 结构占据了较大的区域，并且 τ 值的改变引起穿孔层结构稳定相区明显的变化，主要表现在相界线的偏移上。整体上有几个明显的特点：首先是受限程度较弱($4.0 R_g \leq D \leq 4.6 R_g$)的情况下， $\tau = 0$ (见图 3， A_2B 嵌段共聚物相图)比 $0 < \tau \leq 1$ 更容易形成 PL 结构，意味着受限程度弱的情况下，PL 结构的形成主要是链拓扑结构的构象不对称导致的，这在之前的文章[9]中也能

得到解释。其次是当 $f_A = 0.3$ 时, $\tau = 0$ 、 $\tau = 0.25$ 和 $\tau = 1$ 能形成 PL 结构, 但是 $\tau = 0.5$ 和 $\tau = 0.75$ 的情况下却不能形成, 相图中的 PL 结构被竞争的 C_{\parallel} 结构所取代, 这说明 A_2 连接点位置影响了体系中 A 嵌段的分布, 从而导致自组装结构的构象熵和界面拉伸能之间的配比失衡, 最终使 PL 结构无法稳定存在。

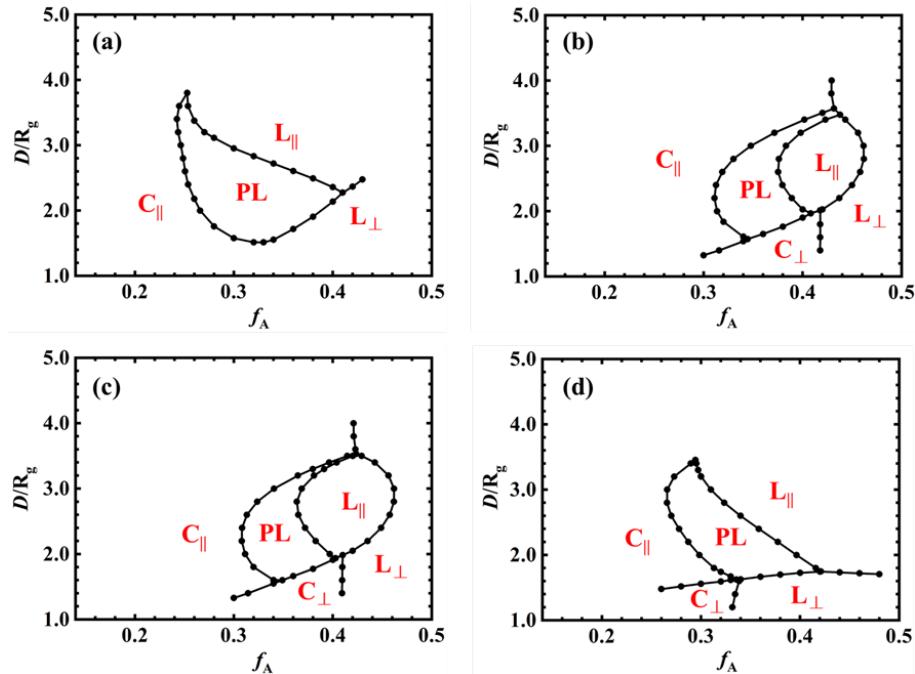


Figure 6. Phase diagrams of ABA_T -type block copolymers under film confinement, $\tau = 0.25$ (a), $\tau = 0.5$ (b), $\tau = 0.75$ (c), $\tau = 0.1$ (d)

图 6. 薄膜受限下 ABA_T 型嵌段共聚物的相图, $\tau = 0.25$ (a), $\tau = 0.5$ (b), $\tau = 0.75$ (c), $\tau = 0.1$ (d)

通过相结构自由能的变化可以定量地理解薄膜受限下 ABA_T 型嵌段聚合物的连接点位置对体系有序 - 有序相转变序列(OOTs)的影响, 固定相图(见图 6)中体积分数 $f_A = 0.3$ 和受限尺寸 $D = 2.6 R_g$, 计算出如图 7(a)所示的随 τ 变化的自由能差曲线。自由能差曲线显示, 相对于平行柱状结构(C_{\parallel})的自由能, PL 结构的自由能并不是一直保持稳定, 具体表现为随着 τ 的增加, 自由能差曲线呈现出两极趋势, 即当 τ 较小($\tau \leq 0.32$)或较大($\tau \geq 0.83$)的时候 PL 结构的自由能偏低, PL 结构处于稳态; 而当 τ 值处于中间值($0.32 \leq \tau \leq 0.83$)时, PL 结构的自由能偏高, 导致 PL 结构是亚稳态, C_{\parallel} 结构变得稳定。穿孔层状结构和平行柱状结构之间的有序 - 有序相转变机理可以通过不同 τ 值下 PL 结构的界面能变化来理解。

自由能由界面能和熵能两部分组成, 受限条件下 PL 结构界面能的计算公式为:

$$\frac{U_{AB}}{nk_B T} = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \chi N \phi_A(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r}) \quad (11)$$

从图 7(b)中可以看出, τ 值在 0.5 附件时界面能最大, 说明此时 A 嵌段和 B 嵌段接触的比较多。这同时也与图 7(a)显示的自由能差曲线相对应, 正是较大的界面能使 PL 结构的自由能偏高从而导致其不稳定。

总而言之, 穿孔层状结构和平行柱状结构之间不寻常的有序 - 有序相转变, 归因于链拓扑结构的变化。Matsen [16]提出, 穿孔结构的曲率偏差较高导致其结构高度受挫, 因此穿孔层结构通常比平行柱状结构更不稳定, 只有当堆积受挫被其他的因素缓解时, PL 结构才能变得稳定, 例如在体系中添加少量的短链均聚物、增加嵌段的多分散性或者改变链结构的构象不对称性。因此本研究中 ABA_T 型共聚物中 PL

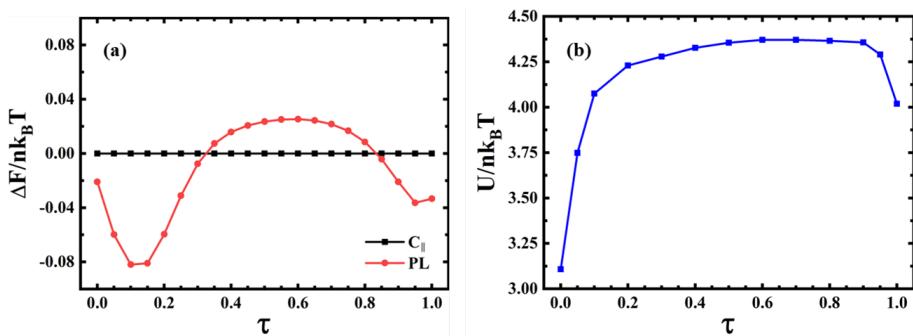


Figure 7. (a) Free energies of PL phase relative to that of the parallel cylinder and (b) interfacial energy of PL structures as the value of τ varies

图 7. 随着 τ 值的变化, PL 结构相对于平行柱状结构的自由能(a)和 PL 结构的界面能(b)

结构的稳定机制也是通过减少堆积受挫来稳定的。

由于堆积受挫与每个嵌段的分布密切相关,绘制出如图 8 所示的 PL 结构密度分布截面图。为了更好的理解连接点位置对 PL 结构稳定性的影响,固定 A 嵌段体积分数为 $f_A = 0.3$ 和受限尺寸 $D = 2.6 R_g$, 在该参数下选取 $\tau = 0.25$ 和 $\tau = 0.75$ 这两种情况统计 A 嵌段的密度分布。因为 $\tau = 0.25$ 和 0.75 时, PL 结构分别处于稳定相和亚稳相,更具对比性, $\tau = 0.25$ 和 $\tau = 0.75$ 时 A_1 嵌段和 A_2 嵌段都出现了局域相分离,即 A_1 的连接点富集于离孔比较远的位置,而 A_2 的则富集于离孔比较近的位置。不同的是, $\tau = 0.75$ 时 A_1 和 A_2 连接点在 PL 结构中的分布更加模糊(见图 8(c)-(d)),也就是说是 $\tau = 0.75$ 时 A 嵌段与 B 嵌段接触界面更多,导致体系的界面能更高,使得 PL 结构不能稳定存在,这与图 7(b)所示的界面能变化结果一致。

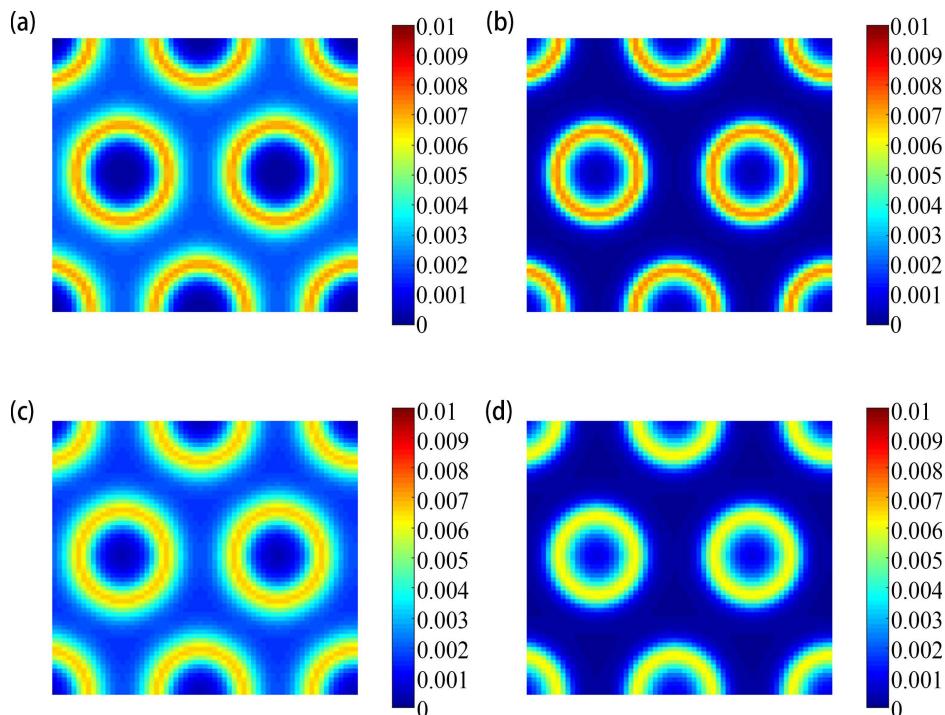


Figure 8. Distribution of the tethering point of the A-block in the PL structure in the $Z = 0.5 * D$ plane, where (a) and (b) are the distribution of A_1 and A_2 connection points at $\tau = 0.25$, where (c) and (d) are the distribution of A_1 and A_2 connection points at $\tau = 0.75$, respectively

图 8. PL 结构中 A 嵌段的连接点在 $Z = 0.5 * D$ 平面上的分布图, (a), (b) $\tau = 0.25$ 时 A_1 、 A_2 连接点的分布和(c), (d) $\tau = 0.75$ 时 A_1 、 A_2 连接点的分布

图 9 为体积分数、受限尺寸以及连接点位置对穿孔层状结构孔径的影响。当固定受限尺寸 $D = 2.4R_g$, $\tau = 0.25$ 和 $\tau = 0.75$ 时 f_A - d 关系见图 9(a), 随着体积分数 f_A 的增加, PL 结构的孔径 d 统一呈减小趋势, 并且 $\tau = 0.25$ 和 $\tau = 0.75$ 时两条曲线的曲率大致相同, 说明固定受限尺寸 D 、改变 A 嵌段体积分数 f_A 的情况下, 连接点位置 τ 对穿孔层状结构的孔径影响比较小, 不过在相同的 f_A 时, $\tau = 0.25$ 的情况下穿孔结构的孔径较小。特征规律可总结为: 在受限尺寸 D 和连接点位置 τ 相同的情况下, PL 结构的孔径会随着 A 嵌段的体积分数增大而减小, 最终随着 A 的增加孔径变为 0, 即 PL 结构变成 L_{\parallel} 结构, 并且在受限尺寸 D 和体积分数 f_A 相同的情况下, PL 结构的孔径也会随着连接点位置 τ 的增大而减小。随后固定 $f_A = 0.32$, 得到图 9(b) 所示的 D - d 关系图。随着受限尺寸 D 的增加, PL 结构的孔径统一呈减小趋势。并且在 f_A 相同的情况下, $\tau = 0.25$ 时孔径减小的趋势远大于 $\tau = 0.75$, 意味着固定体积分数时, τ 值较小时受限尺寸 D 对穿孔层状结构的孔径影响较大。

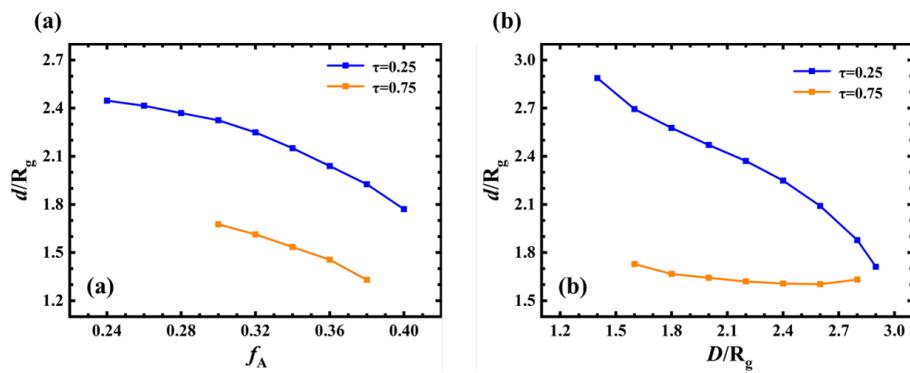


Figure 9. Effect of different tethering point of ABA_T-type polymers on the pore sized of PL structures,(a)Variation curve of d with f_A for fixed $D = 2.4R_g$.(b)Variation curve of d with D for fixed $f_A = 0.32$

图 9. ABA_T型嵌段共聚物连接点 τ 对 PL 结构孔径的影响, (a) 固定受限尺寸 $D = 2.4 R_g$ 时, 孔径随体积分数的变化曲线, (b) 固定体积分数 $f_A = 0.32$ 时, 孔径随受限尺寸的变化曲线

4. 结论

本文使用自洽场理论研究了薄膜受限下 AB 型嵌段共聚物的自组装行为, 探究了薄膜受限下, 嵌段共聚物分子链拓扑结构对穿孔层状结构稳定性的影响。结果表明与体相相比, 薄膜受限下 A_mB 体系形成的穿孔层相区域更大, 并且由于嵌段共聚物链结构的构象不对称性以及薄膜的限制作用, 随着 m 值增大, PL 结构的相界线朝着体积分数 f_A 和受限尺寸 D 减小的方向偏移, 且稳定相区间沿 f_A 方向增加, 只是当 $m > 2$ 时, 相区增加的不是很明显。然后通过固定臂数 $m = 2$, 改变其中一条 A 嵌段在 B 嵌段上的连接位置(τ), 设计 ABA_T型嵌段共聚物体系。发现当 $\tau = 0.25$ 和 1.0 时, PL 结构在相图中均占据了较大的相区。在参数 $f_A = 0.3$ 和 $D = 2.6 R_g$ 时, $0.32 \leq \tau \leq 0.83$ 处, PL 结构被 C_{||}取代, 其原因在于连接点位于 B 嵌段的中间值($\tau \rightarrow 0.5$), 位于 B 嵌段中间的 A 嵌段自由度减少, 不利于其从 B 组分中分离出来, 形成 PL 结构时 A 嵌段堆积受挫严重, 导致界面能偏高; 而形成更高曲率的柱状结构时, 这种受挫能得到缓解。本文为实验上制备具有特殊应用的穿孔层状结构提供了理论指导, 并为其它特殊结构的探索提供了一种新的思路。

基金项目

感谢国家自然科学基金青年基金项目(No: 21704091), 浙江理工大学科研业务费专项资金(No: 2021Q047)的资助。

参考文献

- [1] Takagi, W., Suzuki, J., Aoyama, Y., *et al.* (2019) Bicontinuous Double-Diamond Structures Formed in Ternary Blends of AB Diblock Copolymers with Block Chains of Different Lengths. *Macromolecules*, **52**, 6633-6640. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b00724>
- [2] Lequieu, J., Quah, T., Delaney, K.T., *et al.* (2020) Complete Photonic Band Gaps with Nonfrustrated ABC Bottlebrush Block Polymers. *ACS Macro Letters*, **9**, 1074-1080. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.0c00380>
- [3] Howard, M.P., Lequieu, J., Delaney, K.T., *et al.* (2020) Connecting Solute Diffusion to Morphology in Triblock Copolymer Membranes. *Macromolecules*, **53**, 2336-2343. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c00104>
- [4] Lee, A., Elam, J.W. and Darling, S.B. (2016) Membrane Materials for Water Purification: Design, Development, and Application. *Environmental Science-Water Research & Technology*, **2**, 17-42. <https://doi.org/10.1039/C5EW00159E>
- [5] Cha, S.K., Lee, G.Y., Mun, J.H., *et al.* (2017) Self-Assembly of Complex Multi-Metal Nanostructures from Perforated Lamellar Block Copolymer Thin Films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 15727-15732. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b03319>
- [6] Jiang, W.B., Qiang, Y.C., Li, W.H., *et al.* (2018) Effects of Chain Topology on the Self-Assembly of AB-Type Block Copolymers. *Macromolecules*, **51**, 1529-1538. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b02389>
- [7] Bates, M.W., Barbon, S.M., Levi, A.E., *et al.* (2020) Synthesis and Self-Assembly of AB_n Miktoarm Star Polymers. *ACS Macro Letters*, **9**, 396-403. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.0c00061>
- [8] Dong, Q.S. and Li, W.H. (2021) Effect of Molecular Asymmetry on the Formation of Asymmetric Nanostructures in ABC-Type Block Copolymers. *Macromolecules*, **54**, 203-213. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c02442>
- [9] Matsen, M.W. (2012) Effect of Architecture on the Phase Behavior of AB-Type Block Copolymer Melts. *Macromolecules*, **45**, 2161-2165. <https://doi.org/10.1021/ma202782s>
- [10] 张连斌, 王珂, 朱锦涛. 中国嵌段共聚物受限自组装的研究进展[J]. 高分子学报, 2017, 1(8): 1261-1276.
- [11] Shi, A.C. and Li, B.H. (2013) Self-Assembly of Diblock Copolymers under Confinement. *Soft Matter*, **9**, 1398-1413. <https://doi.org/10.1039/C2SM27031E>
- [12] 郭坤琨, 吴凯, 韩文驰. 两嵌段共聚物在扁长形受限空间的相行为研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2020, 47(6): 109-115.
- [13] Li, W.H., Liu, M.J., Qiu, F., *et al.* (2013) Phase Diagram of Diblock Copolymers Confined in Thin Films. *Journal of Physical Chemistry B*, **117**, 5280-5288. <https://doi.org/10.1021/jp309546q>
- [14] 容婧婧, 朱有亮, 孙昭艳. 表面图案诱导两嵌段共聚物形成穿孔层状结构的模拟[J]. 高等学校化学学报, 2018, 39(12): 2805-2810.
- [15] Liu, M.J., Li, W.H., Qiu, F., *et al.* (2012) Theoretical Study of Phase Behavior of Frustrated ABC Linear Triblock Copolymers. *Macromolecules*, **45**, 9522-9530. <https://doi.org/10.1021/ma302060m>
- [16] Matsen, M.W. (2007) Polydispersity-Induced MacrophaseSeparation in Diblock Copolymer Melts. *Physical Review Letters*, **99**, Article ID: 148304. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.148304>