中国科学 (B 辑)
第 26 卷 第 6 期 SCIENCE IN CHINA (Series B) 1996 年 12 月

嵌段共聚物在动态剪切条件下层状相的宏观取向*

张红东① 杨玉良①② **
(①复旦大学高分子科学系,国家教育委员会聚合物分子工程开放实验室,上海 200433;
②中国科学院化学研究所, 北京 100080)

摘要 采用偶合映象格子(Coupled Map Lattices)方法对嵌段共聚物在周期切应变场作用下体系的相形态进行了数值模拟. 结果表明:当体系在相分离过程中同时施以振幅 $\Gamma=1.0$,约化频率 $\Omega=0.005$ 的周期切应变,体系将生成"垂直层状相";反之,在体系发生了较充分的相分离后(退火时间 $\tau>4\,000$)后再施以相同振幅和频率的切应变,体系形成"平行层状相". 对此现象作了初步讨论,并指出,样品的热历史对结果有着十分重要的影响,文献中的一些相互矛盾的结果很可能是样品的热历史的不同所致.

关键词 嵌段共聚物 微相分离 动态剪切 层状相 偶合映象格子

对称嵌段共聚物可发生微观相分离而形成层状微相结构[1]. 当不存在引起对称性破缺的外场时,层状相呈无序的褶皱态,因而没有宏观有序性. 有趣的是当两嵌段共聚物在外场(电场或磁场)作用下的微相分离会使层状相在宏观上得以取向. 近年来的实验表明,对于嵌段共聚物体系在温度低于相变温度时施加一个不同频率的周期剪切力场(应变振幅一般为30%～500%)可以出现如图 1 所示的两种宏观取向[2~7],即层的法向在速度梯度方向(称为"平行相")或层的法向在涡轴方向(称为"垂直相"). 一般来说,在低剪切频率时出现"平行相";而在较高频率时出现"垂直相". 奇怪的是,在另一些实验条件下总是观察到"垂直相"并似乎与剪切频率以及相分离温度无多大关系. 因此这个实验结果的矛盾现象正困扰着人们. 经仔细考察发现,那些实验与上述过程和结果有所不同:一是当体系由高温无序相至相分离温度的冷却过程中边冷却,边施加剪切力场[3];二是先将体系冷却至相分离温度,然后在退火的过程中施加剪切力场[7]. 本文拟采用偶合映象格子(Coupled Map Lattices)模型,或称为元胞动力学方法(Cell Dynamics Scheme)对该问题进行了数值模拟. 结果表明层状微相结构在施加剪切力场前的退火历史对剪切力场诱导层状相的宏观取向有重要的影响. 因此,文献中出现的一些相互矛盾的结果很可能是样品的热历史不同所致. 同时也指出,在此类实验的报道

1995-12-19 收稿,1996-05-15 收修改稿
* 国家重大关键基础研究项目基金、国家自然科学基金、国家教育委员会人才基金和上海市科技基金资助项目
** 联系人

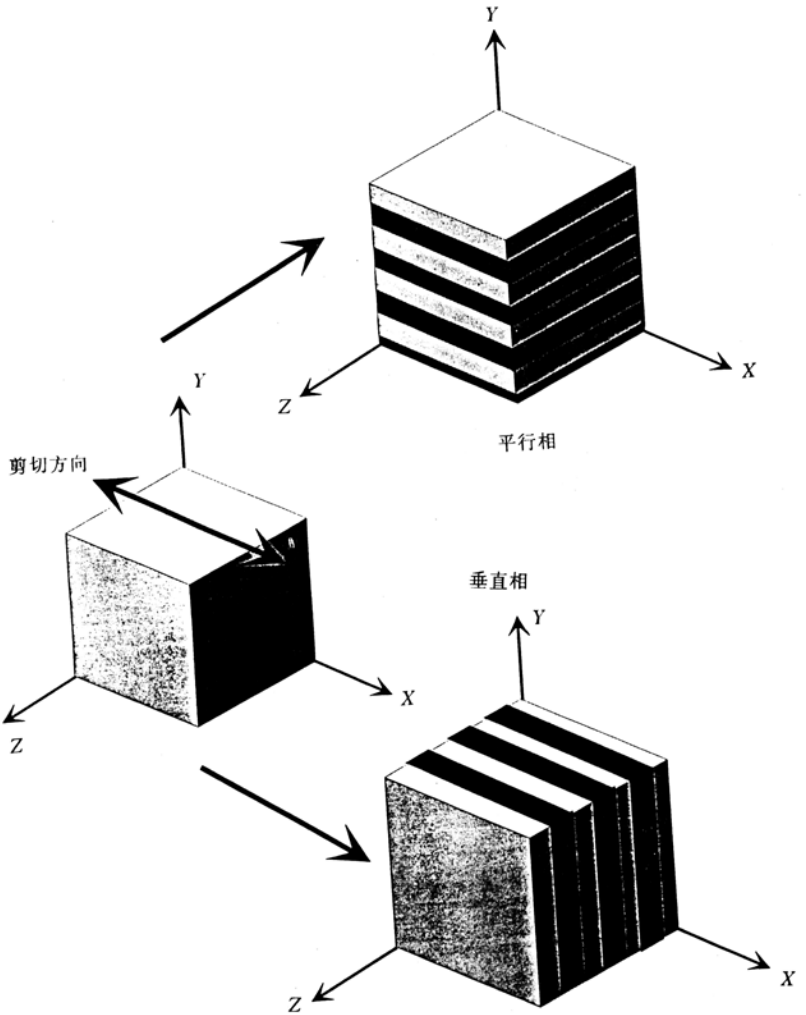


图 1 施加一剪切场后(方向如图中所示)嵌段共聚物在不同实验条件下得到不同宏观取向的形态示意图

中,必须详细注明样品的热历史.

1 理论与模拟

AB 两嵌段共聚物的微相结构可以由体系任一空间位置上的 A 或 B 链段的体积分数 $\varphi_A(r)$ 或 $\varphi_B(r)$ 来描述. 假定体系不可压缩,则有 $\varphi_A(r)+\varphi_B(r)=1$. 定义序参量

$$\Psi = \varphi_A(r) - \varphi_B(r), \tag{1}$$

假定 $\Psi(r,t)$ 的演化动力学可由时间相关的 Ginzburg-Landau(TDGL)方程来描述[8]. 在有宏观流场的情况下,TDGL 方程中还必须包含对流相[9],即

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} + \nabla(v\Psi) = M\nabla^2 \frac{\delta F[\Psi]}{\delta \Psi}, \tag{2}$$

这里 v 为流体的速度场,M 为链段活动性系数,$F[\Psi]$ 为嵌段共聚体系的自由能泛函[10],

$$F[\Psi] = \int \mathrm{d}r\left[W(\Psi) + \frac{1}{2}D(\nabla\Psi)^2\right] + \frac{\alpha}{2}\int \mathrm{d}r\mathrm{d}r' G(r-r')\cdot[\Psi(r)-\overline{\Psi}][\Psi(r')-\overline{\Psi}]. \quad (3)$$

这里 $G(r)$为方程$\nabla^2 G(r-r') = -\delta(r-r')$的解，它代表了体系中的长程相互作用；$\alpha \propto [Nbf(1-f)]^{-2}$，这里 $N = N_A + N_B$，$f = N_A/(N_A+N_B)$，b 为 Kuhn 统计链段长度；$W(\Psi)$为一具有两个极小值的函数；$D(\nabla\Psi)^2$ 为界面自由能，这里 $D \propto b^2$.

本文仅考虑简单周期剪切流动情况，设切变方向为 x 方向，速度梯度方向为 y，其速度场可记为

$$v(r) = \begin{pmatrix} \dot{\gamma}(t)y \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Gamma\omega\cos\omega t \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

这里 Γ 为切变振幅，ω 为周期剪切的频率. 因此，(2)式可记为(为了反映界面对扩散的影响，在反映短程相互作用的化学势梯度项前引入了浓度相关的扩散系数，$M = M_0(1-c\Psi^2)$，为简单起见 $c = 1$[11])

$$\frac{\partial\Psi}{\partial\tau} = -\Gamma\Omega\cos\Omega\tau\cdot y\frac{\partial\Psi}{\partial x} + \nabla\{(1-c\Psi^2)\times\nabla[-D\nabla^2\Psi + F(\Psi)]\} - \alpha(\Psi-\overline{\Psi}), \quad (5)$$

这里 $\Omega = \omega/M_0$，$t = M_0 t$ 为无量纲频率和时间. $F(\Psi) = \dfrac{\partial W}{\partial\Psi}$. 显然，当无外力场时，(5)式还原到一般的共聚物微相分离动力学方程[12]，特别是当 $\alpha = 0$ 时，方程即为一般的共混物相分离方程[13].

(5)式的元胞动力学(Cell Dynamics, CD)算法形式由 Oono 和 Puri[13] 提出，并由 Ohta 等[9]首先应用于计算含有切变流动的嵌段共聚物. 元胞动力学有时亦被称为偶合映象格子(Coupled Map Lattices)[13]. 在 CD 算法中，Laplace 算子表示为

$$\nabla^2\Psi \rightarrow \ll\Psi\gg - \Psi \quad (6)$$

这里，$\ll\Psi\gg$表示对某一格点 r 的所有邻位进行平均，最后(5)式变换成

$$\Psi(r,\tau+1) = \Psi(r,\tau) - \Gamma\Omega\cos\Omega\tau\cdot y\frac{1}{2}[\Psi(x+1,y,\tau) - \Psi(x-1,y,\tau)] + \ll C(r,r';\mathrm{sgn}(I(r,t)-I(r',t)))[I(r,t)-I(r',t)]\gg - \alpha[\Psi(r,\tau)-\overline{\Psi}]. \quad (7)$$

这里

$$I(r,\tau) = F(\Psi(r,\tau)) - D[\ll\Psi(r,\tau)\gg - \Psi(r,\tau)],$$
$$C(r,r';\mathrm{sgn}) = [\overline{\Psi} + \mathrm{sgn}\cdot\Psi(r')][\overline{\Psi} - \mathrm{sgn}\cdot\Psi(r)]/\overline{\Psi}^2. \quad (8)$$

在 CD 算法中，$F(\Psi)$应选为[13] $F(\Psi) = -A\tanh\Psi + \Psi$. 在本文中取 $f = 0.5$，$\alpha = 0.01$，$D = 0.5$，A 与温度成反比，当 $A > 1.0$ 时，体系将发生微相分离. 本模拟在 $L_x L_y L_z = 32^3$ 的立方点阵中进行，在 y 和 z 方向附加通常的周期边界条件，而在 x(切变流动)方向取切变流动边界条件. 设定每个格点上的初始浓度为 $\overline{\Psi} + \delta\Psi$，$\delta\Psi$由在 ± 0.1间均匀分布的随机数确定. 然



$\tau = 10\,000$

图 2 无外加剪切流场的条件下(即 $\Omega = 0$)模拟嵌段共聚物退火 $\tau = 10\,000$ 后的形态结果
其中参数 $A = 1.3$

后,体系的演化由(9)式的迭代运算而获得. 为了保证结果的可信性,在每一组参数条件下至少独立运行 5 次,本文的结果在 5 次运行中均是一致的.

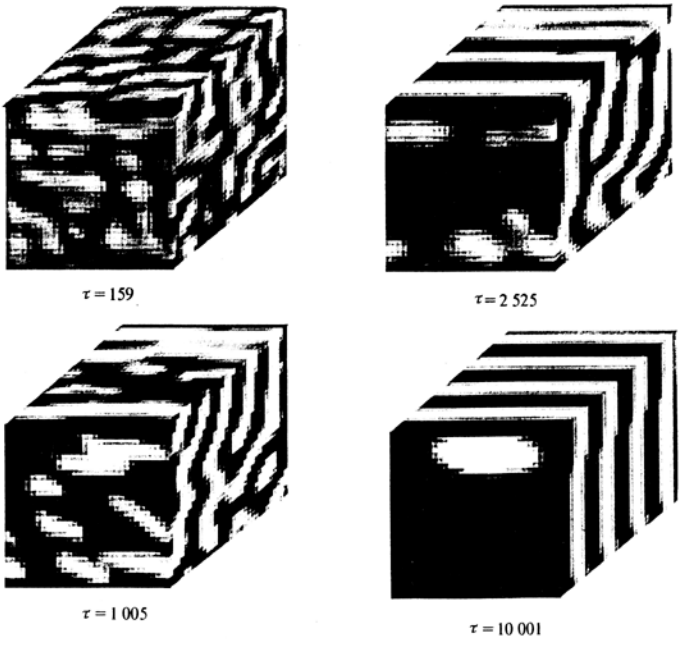
由于本文的主要目的在于考察层的取向问题,故本文暂不计算切变过程中的切变应力.

2 结果与讨论

首先,我们在无外加剪切流场的条件下(即 $\Omega = 0$)进行了模拟,在 $A = 1.3$, $\tau = 10\,000$,其结果见图 2. 由于无外力场存在,体系的形态表现为褶皱的层状相,这是在预料之中的.

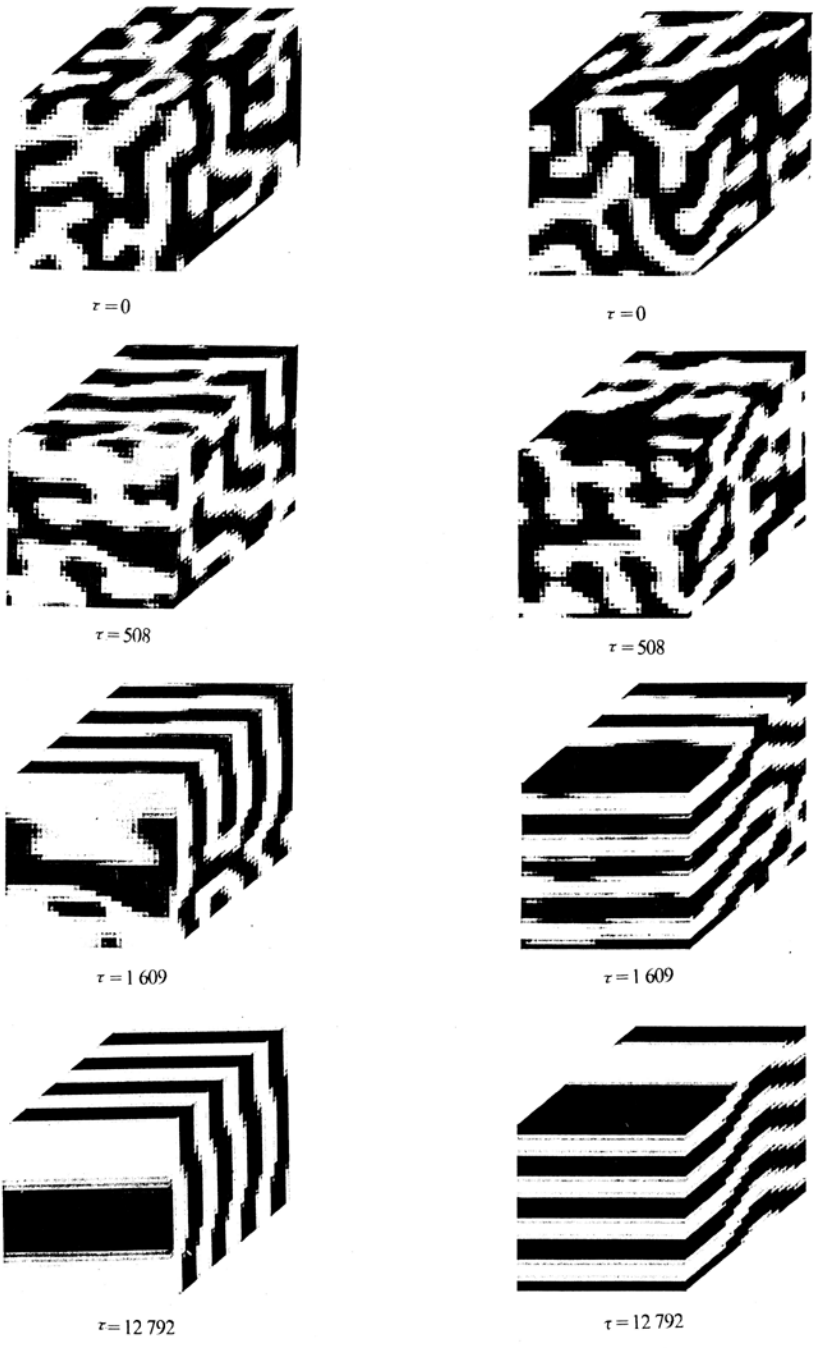
图 3 给出了 $A = 1.3$,随机初态条件下,并施加 $\Omega = 0.005$, $\Gamma = 1.0$ 的周期切应变时体系边分相边剪切的相结构演化图. 由图可见,在周期性切应变场中发生的嵌段共聚物的微相分离,在 $\tau \sim 1\,000$ 时已有了十分明显的形成"垂直层状相"的倾向,在 $\tau = 10\,000$ 时其层的取向相当完善. 这个结果与文献[3]的实验结果是一致的.

图 4(a)和 4(b)分别给出体系先在没有切变力场时演化(退火)至 $\tau = 3\,500$ 和 5 000,然后施加 $\Gamma = 1.0$, $\Omega = 0.005$ 周期切应变时的体系演化图. 由图可见,图 4(a)的结果与图 3 相同. 然而,图 4(b)与图 4(a)的情况完全相反,初始无规褶皱的层状相在剪切力场作用下逐步转化



$\tau = 159$ $\tau = 2\,525$ $\tau = 1\,005$ $\tau = 10\,001$

图 3 随机初态条件下,并施加 $\Omega = 0.005$, $\Gamma = 1.0$ 的周期切应变时体系边分相边剪切的相结构演化图
参数 $A = 1.3$,演化的时间由图中标出



(a)　　(b)

图 4　体系先在没有切变力场时演化(退火)至(a)$\tau=3\,500$ 和(b)$\tau=5\,000$，然后施加 $\Gamma=1.0$，$\Omega=0.005$ 周期切应变时的体系演化图

参数 A 均为 1.3，演化的时间由图中标出

成“平行层状相”. 显然,这个结果预示着在此动态剪切相分离的过程中,层的最终取向与体系的“热历史”有着十分重要的依赖关系. 这个结果也提醒人们,在报道这类实验结果时必须详细交待样品的热历史. 同时也预示着文献中所出现的一些貌似矛盾的结果很可能是由于样品热历史的差别所导致. 经较为细致的研究发现其存在一个临界的退火时间, τ_c($\sim$4 000),当退火时间 $\tau < \tau_c$ 时,体系在上述周期切应变条件下总是出现“垂直相”.

事实上,体系总要出现与时间无关的稳态相结构,(6)式中右边的含时项必须为零,因应变速率项为时间周期性的,故必须使 $\partial\Psi/\partial x = 0$(即,浓度沿 x 方向没有涨落,即沿 x 方向均匀)方可满足要求. 这意味着在周期切应变场存在的条件下只有可能出现图 1 中所示的“平行相”和“垂直相”两种形态. 显然,若体系中层的法向与切变方向平行,则 $\partial\Psi/\partial x \neq 0$,那么该状态不是一个稳定态,故在一般的实验条件下从未观察到该相结构. 然而,这并未告知出现“平行相”和“垂直相”的选律. 由(6)式对此问题作全面的分析是困难的,下面作一些定性的推测.

显然,在退火时间较短时,体系的相结构尚未得到充分地发展,此时,相界面上的浓度梯度不如体系在充分退火后那么陡峭. 这种情况相当于淬冷温度较浅时的状况. 在这种条件下施以恒定切应变的情况已由 Onuki 和 Kawasaki[14]作了详细的讨论,并认为此时相分离的结构将保持在 xy 平面内均匀即所谓的垂直相. 尽管 Onuki 和 Kawasaki 的分析是针对定态剪切流动和共混高聚物($\alpha = 0$)进行的,我们相信其结果对本文的情况也是适用的. 尽管我们的淬冷深度($A = 1.3$)是相当深的,但因退火时间较短时界面浓度轮廓较为模糊. 此时的相结构状态与浅淬冷的弱分凝(Weak Segregation)状态相似,故其属于 Onuki 和 Kawasaki 的理论范畴.

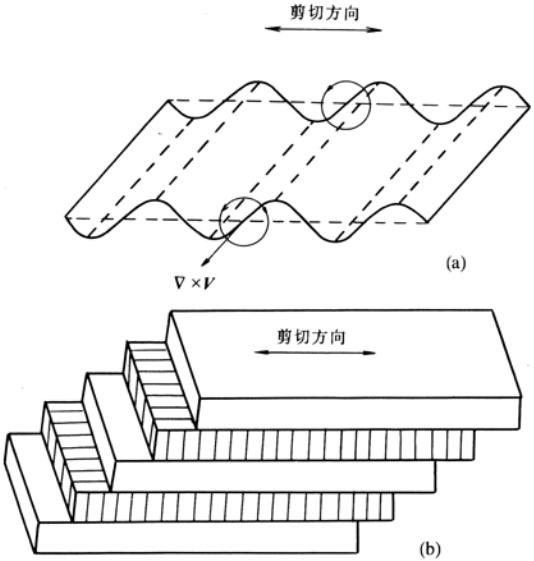


图 5 体系在相界面(a)较弥散时较容易引起涡轴流相界面(b)陡峭有利于切应变时层间的相对滑动的示意图

与之相反,当在 $A = 1.3$ 时充分退火后,相结构已充分地发展,此时的相界面相的浓度轮廓相当陡峭,相当于深淬冷的强分凝(Strong Segregation)状态. 其对应于 Frederickson 理论[15]中的“平行层状相”区. 因此其出现“平行相”. 同样,尽管 Frederickson 理论处理的是定态剪切流动,我们认为其定性的结论对本文的情况也是适用的.

其次,当相界面较弥散时较容易引起涡流,由于涡轴垂直与 xy 平面故此时体系取“垂直层状相”更为有利. 反之,当相界面很陡峭时,不易引起涡流,此时取“平行层状相”更为稳定并有利于切应变时层间的相对滑动(图 5). 因此,我们认为相的界面结构(即相界面浓度轮廓为弥散还是陡峭)对剪切诱导层状相的宏观取向有十分重要的作用. 当然,以上讨论主要尚属推测,需要进一步的理论证明.

值得一提的是,最新的实验已证实了剪切条件下热历史对嵌段共聚物层状相宏观取向的

影响．与我们的模拟结果完全一致[1)]．

3　结论

本文采用偶合映象格点方法对嵌段共聚物在周期剪切流动场下体系的相形态进行了数值模拟．结果表明：(1)当体系的相结构尚未充分熟化(即退火时间短)时，体系的相界面较为弥散并在剪切流动下易引起涡流，故此时"垂直层状相"是稳定的；(2)当体系充分相分离后，界面浓度轮廓相当陡峭，不易起涡流，剪切所引起的主要是层之间的相对滑移，故"平行层状相"才是稳定的．

以上结果与实验观察结果[3,7]相符合，并表明文献中一个看似矛盾却可能是样品的热历史不同所致．

参　考　文　献

1　Helfand E, Wasserman Z R. Microdomain structure and the interface in block copolymers. In: Goodman I eds. Development in Block Copolymers, Vol Ⅰ London: Applied Science Publishers, 1982. 99～125

2　Koppi K A, Tirrell M, Bates F S *et al*. Lamellae orientation in dynamically sheared diblock copolymer. J Phys Ⅱ (France), 1992, 2(11): 1 947～1 959

3　Koppi K A, Tirrell M, Bates F S. Shear induced isotropic to lamellar transition. Phy Rev Lett, 1993, 70(10): 1 449～1 452

4　Zhang Y, Wiesner U, Spiess H W. Frequency dependence of orientation in dynamically sheared diblock copolymers. Macromolecules, 1995, 28(3): 778～781

5　Winey K l, Patel S S, Larson R G. Interdependence of shear deformations and block copolymer morphology. Macromolecules, 1993, 26(10): 2 542～2 549

6　Kannan R M, Kornfield J A. Evolution of microstructure and viscoelasticity during shear flow alignment of a lamellar diblock copolymer. Macromolecules, 1994, 27(5): 1 177～1 186

7　Winter H H, Scott D B, Gronski W *et al*. Ordering by flow near the disorder-order transition of triblock copolymer styrene-isoprene-styrene. Macromolecules, 1993, 26(26): 7 236～7 244

8　Gunton J D, San Miguel M, Saint P S. The dynamics of first order phase transition. In: Domb C, Lebowitz J L eds. Phase Transition and Critical Phenomena, Vol 8. London: Academic Press, 1983. 269～466

9　Ohta T, Enomoto Y, Harden J L *et al*. Anomalous rheological behavior of ordered phase of block copolymers. Macromolecules, 1993, 26(18): 4 928～4 934

10　Ohta T, Kawasaki K. Comment on the free energy functional of block coploymer melts in the strong segregation limit. Macromolecules, 1990, 23(8): 2 413～2 414

11　Ohta T, Nozaki H, Doi M. Computer simulation of domain growth under steady shear flow, J Chem Phys, 1990, 93(4): 2 664～2 675

12　Bahiana M, Oono Y. Cell dynamics system approach to block copolymers. Phys Rev A, 1990, 41(12): 6 763～6 771

13　Oono Y, Puri S. Study of phase separation dynamics by use of cell dynamical system I. modeling. Phys Rev A, 1988, 38 (1): 434～453

14　Onuki A, Kawasaki K. Nonequlibrium steady state of critical fluids under shear flow: a renormalization group approach. Ann of Phys, 1979, 121(1, 2): 456～528

15　Fredrickson G H. Steady shear alignment of block copolymers near the isotropic-lamellar transition. J Rheol, 1994, 38(4): 1 045～1 067

1)Zhang Y, Wiesner, U, Yang Y *et al*. Annealing effcts on orientation in dynamically sheared diblock copolymers. Macromolecules (accepted)