

• 研究论文 •

环形对称两嵌段共聚物在薄膜中自组装行为的计算机模拟

李岚霆¹, 刘恩田¹, 韩媛媛^{1*}, 赵桂艳¹, 胡跃鑫¹, 韩向艳¹, 樊娟娟², 席曼³, 崔杰^{1*}

(1. 辽宁石油化工大学石油化工学院, 抚顺 113001; 2. 吉林农业大学信息技术学院, 长春 130118;

3. 嘉兴学院材料与纺织工程学院, 嘉兴 314001)

摘要:采用 Monte Carlo 模拟方法考察了 AB 环形对称两嵌段共聚物受限在薄膜中的自组装行为。模拟结果表明, AB 环形对称两嵌段共聚物在薄膜中自组装形成的层状结构的取向依赖于薄膜表面的选择性或膜厚。当薄膜表面无选择性或具有强选择性时, 体系中层状结构的取向分别为垂直和平行于薄膜表面; 当薄膜表面选择性较弱时, 随着膜厚的增加层状结构的取向会发生由垂直向平行于薄膜表面的转变。这些模拟结果与文献报道中线形体系十分一致。然而值得注意的是, 当薄膜表面的选择性适中时, 环形体系中形成了一种在线形体系中未被观察到的具有波浪形层状结构的新颖有序结构。通过对该结构相互作用焓密度与链构象的分析发现, 该结构是一种稳定态结构。此外, 通过对比相同参数下环形体系与线形体系的层状结构发现, 环形体系层状结构的特征尺寸明显小于线形体系。上述模拟结果表明相对于与其分子量相同的线形嵌段共聚物, 环形嵌段共聚物由于其特殊的几何结构能够形成新颖的或具有更小特征尺寸的微相分离结构, 而控制特征尺寸, 尤其是获得尽可能小的特征尺寸, 对于制备具有更小纳米结构和更高集成度的微电子器件具有重要意义。

关键词: 环形嵌段共聚物; 自组装; Monte Carlo 模拟; 薄膜

Computer Simulation of Self-assembly Behavior of Cyclic Symmetric Diblock Copolymers in Thin Film

LI Lan-ting¹, LIU En-tian¹, HAN Yuan-yuan^{1*}, ZHAO Gui-yan¹, HU Yue-xin¹, HAN Xiang-yan¹,
FAN Juan-juan², XI Man³, CUI Jie^{1*}

(1. School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China;

2. College of Information Technology, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China;

3. College of Materials and Textile Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China)

Abstract: The self-assembly behaviors of AB cyclic symmetric diblock copolymers confined in thin films were investigated by Monte Carlo simulation. The simulation results show that the orientation of the lamellar structure formed by AB cyclic symmetric diblock copolymers in the films depends on the selectivity of the film surface or the film thickness. When the film surface is neutral or has strong selectivity, the orientation of the lamellar is vertical or parallel to the film surface, respectively; When the film surface selectivity is weak, the orientation of the lamellar structure changes from vertical to parallel to the film surface with the increase of the film thickness. These simulation results are in good agreement with the linear systems reported in the literature. However, it is worth noting that when the selectivity of the film surface is moderate, a novel ordered structure with wavy-like structure, not observed in the linear system, is formed in the cyclic copolymer system. By analyzing the interac-

收稿: 2022-04-14; 修回: 2022-06-05

基金项目: 辽宁省“兴辽英才计划”项目(XLYC1907188), 辽宁石油化工大学引进人才科研启动基金(2019XJJL-014, 2019XJJL-015), 吉林省科技发展规划项目(20210101157JC), 浙江省自然科学基金项目(LQ19E030014)

* 通讯联系人: 韩媛媛(1982-), 女, 教授, 主要从事高分子材料复杂相行为的研究。E-mail: hanyuanyuan@lnpu.edu.cn; 崔杰(1977-), 男, 教授, 主要从事嵌段共聚物自组装行为的计算机模拟研究。E-mail: cuijie@lnpu.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.03.010

tion enthalpy density and the chain conformation of the structure, it is found that the structure is a stable structure. In addition, by comparing the lamellar structures of the cyclic system and the linear system under the same parameters, it is found that the characteristic size of the lamellar structure of the cyclic system is significantly smaller than that of the linear system. The simulation results above show that compared with linear block copolymers with the same molecular weight, cyclic block copolymers can form novel or smaller characteristic size microphase separation structures due to their special geometric structure. Controlling the characteristic size, especially obtaining the smaller characteristic size, is of great significance for the preparation of microelectronic devices with smaller nanostructures and higher integration.

Keywords: Cyclic diblock copolymer; Self-assembly; Monte Carlo simulation; Thin film

嵌段共聚物是由两种或两种以上化学性质不同的嵌段通过共价键相连而成的一种高分子聚合物。嵌段共聚物中不同嵌段之间由于热力学的不相容性会发生相分离。由于不同嵌段之间是由共价键相连,因此它们只能在微观尺度上发生微相分离,形成特征尺寸在 10~100 nm 左右的微相结构^[1]。在本体中,通过调节不同嵌段的体积比和嵌段间的不相容性,嵌段共聚物体系能够形成多种有序的微相结构,如层状、柱状、球状以及双连续结构等^[2]。通常情况下,嵌段共聚物在本体条件下的微相分离过程是自发的,受各种因素的影响,该自发过程形成的有序结构往往会存在缺陷,这些缺陷会导致纳米材料性能大幅下降,从而限制了嵌段共聚物在材料领域内的应用^[3]。为了克服结构缺陷,将嵌段共聚物置于受限环境是调控和优化聚合物微相结构的有效手段,近年来针对嵌段共聚物在不同受限环境中自组装行为的研究已成为当前的研究热点之一^[3,4]。

嵌段共聚物的受限自组装是指嵌段共聚物在与本体平衡周期相近的几何空间内,不同嵌段间发生微相分离从而形成有序组装体的过程。根据受限空间维度的不同,受限可分为一维、二维和三维受限。嵌段共聚物在薄膜中的自组装是典型的一维受限自组装。薄膜中嵌段共聚物的有序结构以及结构取向与聚合物材料在光子晶体、模板印刷等领域的应用密切相关^[5],有关嵌段共聚物在薄膜中的自组装行为已有大量的理论^[6~15]与实验研究^[16,17]。尹玉华等^[9]针对对称两嵌段共聚物在薄膜中的自组装行为进行了系统的模拟研究。他们的模拟结果指出薄膜选择性的强弱与膜厚和嵌段共聚物本体层状结构周期的匹配性是决定层状结构取向的两个关键因素。许婷等^[16]针对聚苯乙烯-*b*-聚甲基丙烯酸甲酯(PS-*b*-PMMA)在薄膜中自组装行为的实验研究则指出当薄膜的选择性

较弱时,体系中会出现平行和垂直于薄膜表面的层状相共存的现象。这些理论与实验研究均表明薄膜表面的选择性、薄膜厚度等因素对嵌段共聚物在薄膜中的自组装微相结构以及结构取向具有非常重要的影响。

上述有关嵌段共聚物在受限条件下自组装行为的研究均集中在线形嵌段共聚物,而近年来由于合成技术的发展,一些具有特殊链构型的聚合物,如星形、环形、树枝状聚合物等被陆续合成出来。其中环形嵌段共聚物在近期引起了人们的广泛关注。无自由端的特殊拓扑结构使环形聚合物和与其组分相同的线形聚合物相比具有许多不同的物理性质,如较高的玻璃化转变温度和熔点、较低的本征粘度和流体学半径^[18],并且环形嵌段共聚物在溶液中形成的胶束具有较好的热稳定性^[19]。目前人们对环形嵌段共聚物在溶液中的自组装行为已开展了一系列研究^[19~23],然而针对环形嵌段共聚物在受限条件下自组装行为的研究还十分少见。因此,本文针对环形对称两嵌段共聚物在薄膜中的受限自组装行为开展了计算机模拟研究,考察了环形嵌段共聚物自组装形貌结构与薄膜表面的选择性、薄膜厚度等参数之间的依赖关系。

1 模型与方法

本文采用模拟退火和 Monte Carlo 方法对 AB 环形对称两嵌段共聚物受限在薄膜中的自组装行为进行研究。模拟的格子尺寸为 $L_x \times L_y \times L_z$ (L_x 、 L_y 和 L_z 分别为格子在 x 、 y 和 z 三个方向上的长、宽和高)。为了模拟薄膜受限条件,在模拟格子的 z 方向上放置了两块不可穿越的平行板,平行板的长和宽分别为 $L_x = L_y = L_{xy} = 50$,平行板的间距 L_z 为薄膜的厚度,设为 D , D 为变量。在模拟过程中,每条环形嵌段共聚物链均粗粒化

为 10 个 A 链单元和 10 个 B 链单元,表示为 $A_{10}B_{10}$,其中每个链单元占据模拟格子中的一个格点。嵌段共聚物在模拟格子中的浓度为 80%,未被嵌段共聚物占据的 20% 格点为空格。由于薄膜边界的限制,薄膜间的环形两嵌段共聚物在 z 方向上受限,在 x 和 y 方向上不受限,即在 x 和 y 方向上采用周期性边界条件。由于排除体积效应,每两个单体不能同时占据同一个格点。在模拟过程中利用键长涨落模型^[24,25]和部分蛇形算法^[26]来研究嵌段共聚物链构象的演化。此外模拟过程中,环形聚合物链构象的演化不会导致环形链之间发生交叉,因此体系中不会出现环形链互穿的现象。链构象的演化过程具体如下:首先随机选取 1 个链单元,然后从该链单元最近邻的 18 个配位中随机选取 1 个未被聚合物占据的空格进行交换运动。如果交换位置后聚合物链未发生键断裂(移动单元两侧的键长均不大于 $\sqrt{2}$),则该交换运动可以进行;如果该交换运动导致移动单元两侧的键均发生断裂(两侧键长均大于 $\sqrt{2}$),则该运动被禁止;如果交换只导致移动单元一侧的键发生断裂,则该链单元将会继续与下一个链单元进行交换直到新形成的键长符合键长涨落。该交换运动能否实现最后还需由 Metropolis 抽样方法^[27]做进一步判断,即根据链单元运动前后的能量差值 ΔE 进行判断,若 $\Delta E < 0$,则交换运动可以进行;反之,交换运动以概率 P 进行,概率 P 与 ΔE 分别为:

$$P = \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \quad (1)$$

$$\Delta E = \Delta N_{AB}\epsilon_{AB} + \Delta N_{AS}\epsilon_{AS} + \Delta N_{BS}\epsilon_{BS} \quad (2)$$

其中, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为体系的温度, ΔN_{AB} 、 ΔN_{AS} 、 ΔN_{BS} 分别为被选中的链单元移动前后 A 嵌段与 B 嵌段之间、A 嵌段与薄膜表面之间以及 B 嵌段与薄膜表面之间接触对数的变化量, ϵ_{AB} 、 ϵ_{AS} 和 ϵ_{BS} 分别为 A 嵌段与 B 嵌段之间的排斥作用、A 嵌段与薄膜表面之间以及 B 嵌段与薄膜表面之间的相互作用能,其值分别设置为: $\epsilon_{AB} = 1$ 、 $\epsilon_{AS} = 0$ 和 $\epsilon_{BS} \geq 0$ 。

本文采用了模拟退火方法,即在逐渐降温的过程中进行 Monte Carlo 模拟,使体系能量达到全局最优优化状态的方法^[28~30]。退火过程如下:设体系的温度 $T_j = fT_{j-1}$,其中 T_j 代表退火到第 j 步时的温度, f 为标度因子。系统的退火过程将一

直持续到温度达到某个预期值(T_F)为止。模拟中 $f = 0.99$, $T_1 = 10T_{\text{ref}}$ (T_{ref} 为参考温度),当退火步数为 $j = 400$ 时,温度达到预期值 $T_{400} = T_F$ 。此后,保持温度不变,再运行 200 个退火步数使体系中形成的结构更为稳定。在每一退火步数中,体系将运行 3000 Monte Carlo 步(MCS)。定义一个 MCS 为平均所有的格点进行一次尝试运动所需要的时间。

2 结果与讨论

本文模拟了 $A_{10}B_{10}$ 环形两嵌段共聚物受限在垂直于 z 轴放置的厚度为 D 的薄膜中的自组装行为。薄膜表面的选择性以及膜厚 D 为本文主要考察的两个参数。薄膜表面的选择性是通过改变薄膜表面与 $A_{10}B_{10}$ 环形两嵌段共聚物中 B 嵌段之间的相互作用 ϵ_{BS} 来实现。

2.1 环形两嵌段共聚物在中性薄膜中的自组装行为

在本节中,我们考察了在中性薄膜(即薄膜表面与 A、B 嵌段均无相互作用)中, $A_{10}B_{10}$ 环形两嵌段共聚物的自组装行为。在中性薄膜中,当膜厚 D 较小时(图 1a),环形两嵌段共聚物由于 A、B 嵌段间的不相容性而微相分离形成了 A(黄色区域)、B(蓝色区域)交替排列的层状结构。由于 z 轴方向为受限方向,因此 A、B 嵌段倾向于在非受限的 $x-y$ 平面交替排列以降低体系的自由能,即 A 或 B 嵌段形成的层均垂直于薄膜表面。当增大膜厚 D 时,虽然受限程度有所下降,体系中形成的层状结构仍然倾向于在非受限的 $x-y$ 平面交替排列(图 1b 和 1c),即层状结构的取向没有发生明显变化。

2.2 环形两嵌段共聚物在强选择性薄膜中的自组装行为

本节主要考察当薄膜表面对嵌段共聚物有强选择性(即薄膜表面与 A 嵌段无相互作用,而与 B 嵌段有强吸引相互作用($\epsilon_{BS} = -1$))时, $A_{10}B_{10}$ 环形两嵌段共聚物的自组装行为。如图 2(a)所示,当膜厚为 $D = 10$ 时,由于薄膜表面对 B 嵌段的强吸引作用, B 嵌段倾向于靠近薄膜表面分布,而 A 嵌段倾向于远离薄膜表面分布,即 A、B 嵌段沿着 z 轴方向形成了 B-A-B 排布的三层结构。增加膜厚至 $D = 13$ 时,体系中的层状结构无明显变化(图 2b)。继续增加膜厚至 $D = 15$ 时,虽然沿着 z 轴方

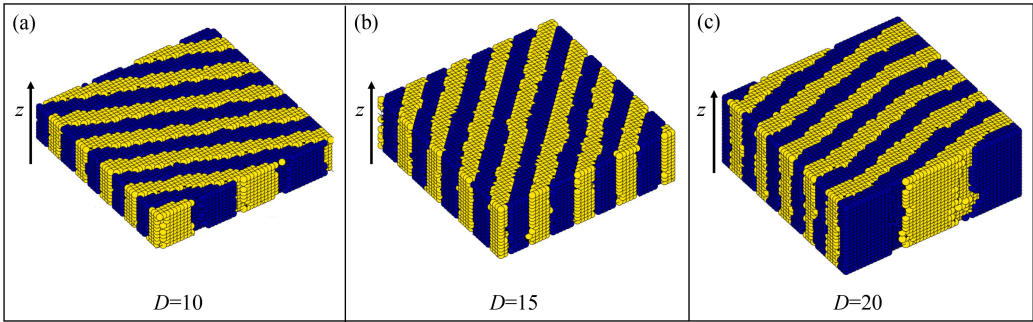


图1 $A_{10}B_{10}$ 环形两嵌段共聚物在中性薄膜中的自组装形貌结构随膜厚 D 的变化: (a) $D=10$, (b) $D=15$, (c) $D=20$ (黄色代表 A 嵌段, 蓝色代表 B 嵌段)

Figure 1 Variation of morphological structures formed by $A_{10}B_{10}$ cyclic diblock copolymers confined in thin films with the film thickness D : (a) $D=10$, (b) $D=15$, (c) $D=20$ (blocks A and B are represented by yellow and blue, respectively)

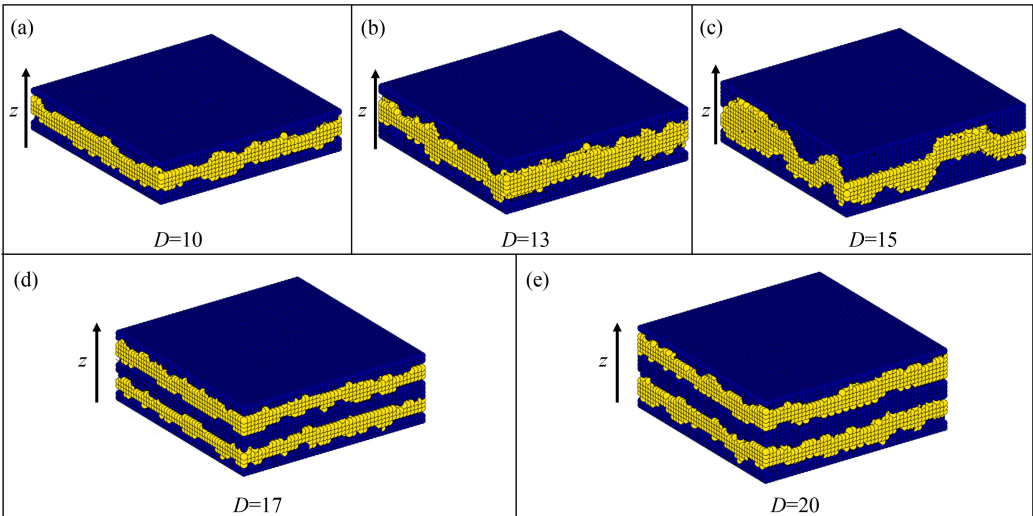


图2 $A_{10}B_{10}$ 环形两嵌段共聚物在薄膜中的自组装形貌结构随膜厚 D 的变化, 薄膜表面对 B 嵌段有强吸引作用, $\epsilon_{BS} = -1$ 。膜厚: (a) $D=10$, (b) $D=13$, (c) $D=15$, (d) $D=17$, (e) $D=20$

Figure 2 Variation of morphological structures formed by $A_{10}B_{10}$ cyclic diblock copolymers confined in thin films with the film thickness D . There are strong attractive interactions between blocks B and film surfaces, $\epsilon_{BS} = -1$. Film thickness: (a) $D=10$, (b) $D=13$, (c) $D=15$, (d) $D=17$, (e) $D=20$

向依旧是 B-A-B 排列的层状结构, 但 A 嵌段 (黄色区域) 形成的层状结构明显变得不规整。当膜厚增至 $D=17$ 时, 由于受限空间尺度的变大, 层状结构变成了 B-A-B-A-B 五层结构 (图 2d)。继续增大膜厚至 $D=20$, 体系中层状结构的数目以及取向均未发生改变 (图 2e)。

上述模拟结果表明, 当薄膜表面与 B 嵌段之间存在强吸引作用时, B 嵌段始终倾向于分布在靠近薄膜表面的一侧, 而 A 嵌段倾向于分布在远离薄膜表面的位置, 此时体系中形成了与在中性薄膜中的取向截然不同的层状结构。并且模拟结果表明, 该层状结构的周期与薄膜厚度有一定的

匹配性, 随着膜厚 D 的增加, 体系中会出现层状结构周期与膜厚 D 不匹配的现象, 即体系中呈现不规整的层状结构 (图 2c)。

2.3 环形两嵌段共聚物在弱选择性薄膜中的自组装行为

为了进一步给出薄膜表面的选择性对体系形貌结构的影响, 本节模拟了当薄膜表面对 B 嵌段有弱吸引作用 ($\epsilon_{BS} = -0.1$) 时, $A_{10}B_{10}$ 环形两嵌段共聚物的自组装行为。如图 3(a)~3(d) 所示, 当膜厚为 $D=10 \sim 25$ 时, 虽然薄膜表面对 B 嵌段有弱吸引作用, 体系中仍倾向于形成垂直于薄膜表面排列的 A、B 交替的层状结构。然而, 当膜厚

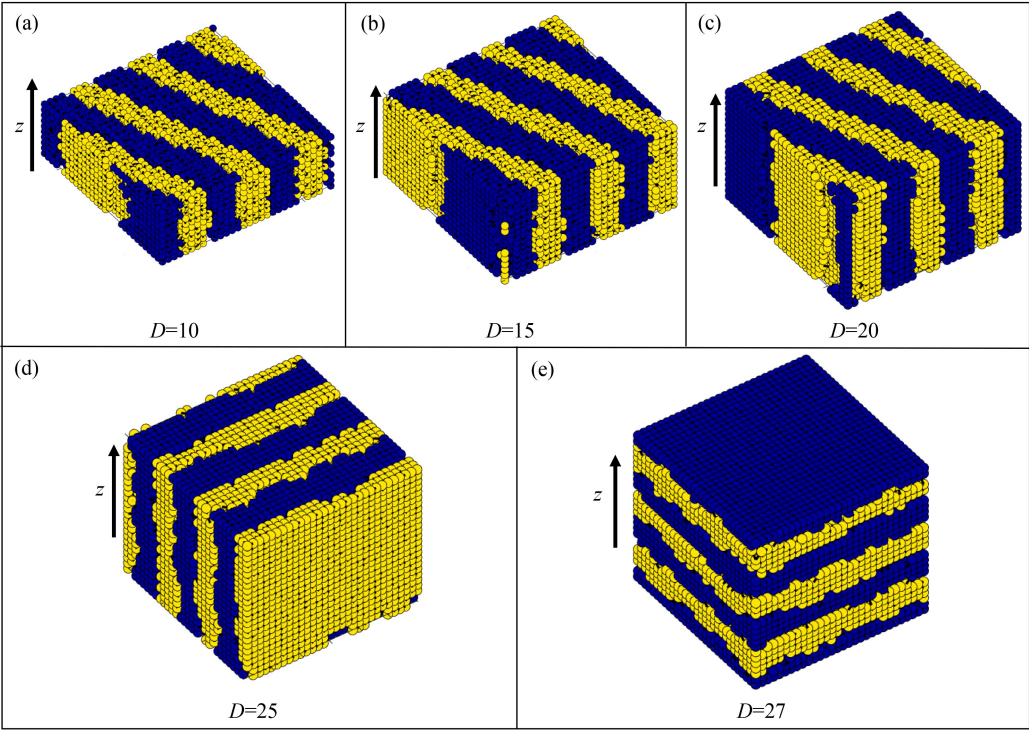


图 3 $A_{10}B_{10}$ 环形两嵌段共聚物在薄膜中的自组装形貌结构随着膜厚 D 的变化,薄膜表面对 B 嵌段有弱吸引作用, $\epsilon_{BS} = -0.1$ 。膜厚:(a) $D=10$, (b) $D=15$, (c) $D=20$, (d) $D=25$, (e) $D=27$

Figure 3 Variation of morphological structures formed by $A_{10}B_{10}$ cyclic diblock copolymers confined in thin films with the film thickness D . There are weak attractive interactions between blocks B and film surfaces, $\epsilon_{BS} = -0.1$. Film thickness: (a) $D=10$, (b) $D=15$, (c) $D=20$, (d) $D=25$, (e) $D=27$

增至 $D=27$ 时,体系中层状结构的取向发生了转变,即由垂直于薄膜表面排列转变为平行于薄膜表面排列,如图 3(e)所示。

为了进一步证明薄膜中嵌段共聚物层状结构的取向,我们统计了 8 个体系中 B 嵌段与薄膜表面的相互接触对数 (N_{BS}) 随薄膜厚度 D 变化的关系,如图 4 所示。从图中可以看出,当膜厚 $D \leq 25$ 时, N_{BS} 几乎不随 D 的变化而变化,并且 N_{BS} 的值相对较小。当膜厚增至 $D=27$ 时, N_{BS} 大幅上升,其值约为 $D \leq 25$ 时 N_{BS} 值的 2 倍。这一模拟结果表明当膜厚增至 $D=27$ 时,B 嵌段与薄膜表面的接触程度大幅增加,体系中发生了由垂直层向平行层的转变。这是因为在与膜表面平行的层中,膜表面仅接触 B 嵌段,然而在与膜表面垂直的层中,膜表面同时接触 A、B 两种嵌段,因此平行层中膜表面与 B 嵌段的接触对数 N_{BS} 应为垂直层中 N_{BS} 值的 2 倍。图 4 所示的模拟结果进一步证明了当膜表面对 B 嵌段有弱吸引作用时,随着膜厚的增加,体系中出现了由垂直层向平行层的形貌转变。

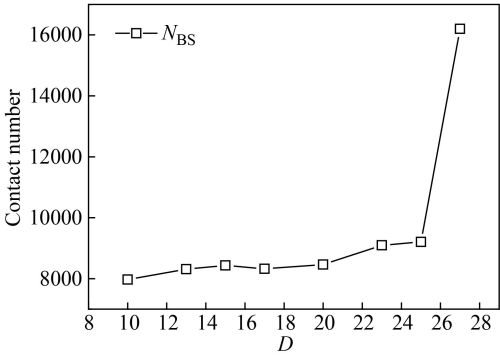


图 4 $A_{10}B_{10}$ 环形两嵌段共聚物中 B 嵌段与薄膜表面的相互接触对数 (N_{BS}) 随着膜厚 (D) 变化的曲线, $\epsilon_{BS} = -0.1$

Figure 4 The Variation of the contact number between blocks B and the film surfaces (N_{BS}) with the film thickness (D) in the case of $\epsilon_{BS} = -0.1$

图 3 和图 4 所示的模拟结果表明,与薄膜表面对 B 嵌段有强吸引作用的体系不同,当薄膜表面对 B 嵌段有弱吸引作用时,平行于薄膜表面不是体系中层状结构的唯一取向,在厚度不同的薄膜中仍然能够观察到大量的垂直于薄膜表面的层

状结构(图 3a~3d)。这一模拟结果与线形对称两嵌段共聚物受限在弱选择性薄膜中的自组装行为相似^[6,7,9]。尹玉华等^[9]在模拟线形对称两嵌段共聚物在薄膜中的自组装行为时曾指出,当薄膜表面的选择性较弱时,膜厚与嵌段共聚物本体平衡周期是否匹配是决定层状结构取向的关键因素,即当膜厚与嵌段共聚物本体平衡周期相匹配时,体系中倾向于形成平行层;当膜厚与嵌段共聚物本体平衡周期不匹配时,体系中倾向于形成垂直层,而这种现象是源于界面能和体系的构象熵之间的竞争。

此外,针对图 3 中典型的垂直层(图 3c)和平行层(图 3e),还分别统计了在两种层状结构(膜厚分别为 $D=20$ 和 27)形成过程中 A、B 嵌段间的接触对数(N_{AB})和 B 嵌段与薄膜表面的接触对数(N_{BS})随模拟时间(t)演化的曲线(图 5 和图 6)。如图 5 所示,模拟结果表明当膜厚为 $D=20$ 时, N_{AB} 随着模拟时间的增加快速降低,当模拟时间增至 $t=300$ 时, N_{AB} 的值下降至最低,随着模拟时间的进一步增加, N_{AB} 值保持不变。 N_{AB} 值的下降意味着 A、B 两嵌段在薄膜中发生微相分离,图 5 所示的模拟结果表明当 $t=300$ 时 A、B 嵌段之间的微相分离已完成,即体系中的层状结构已经形成。值得注意的是, B 嵌段与薄膜表面的接触对

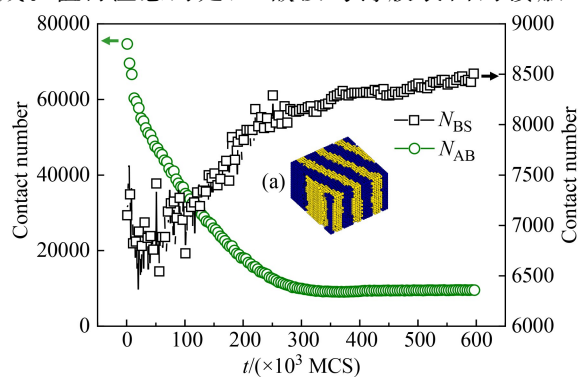


图 5 $A_{10}B_{10}$ 环形两嵌段共聚物中 A、B 两嵌段间的相互作用对数(N_{AB})以及 B 嵌段与薄膜表面之间的相互作用对数(N_{BS})随着模拟时间(t)变化的曲线。 $\epsilon_{BS} = -0.1, D = 20$ 。内插图(a)为相应参数下垂直层形貌结构

Figure 5 Variations of the contact number between blocks A and B (N_{AB}) and the contact number between blocks B and the film surfaces (N_{BS}) with simulation time (t) in the case of $\epsilon_{BS} = -0.1$ and $D = 20$. The inset (a) is the corresponding morphology of the lamellae vertical to the film surfaces.

数 N_{BS} 随着模拟时间的增加始终呈现缓慢上升的趋势,这说明直至体系中层状结构的形成,薄膜表面与 B 嵌段的接触对数仍未达到平衡。这一模拟结果表明,当 $D=20$ 时, A、B 两嵌段倾向于沿着非受限方向快速发生微相分离,从而形成垂直于薄膜表面交替排列的层状结构。

当膜厚 $D=27$ 时,如图 6 所示, N_{AB} 曲线的变化趋势与图 5 所示的 N_{AB} 曲线变化趋势十分相似,即 N_{AB} 随着模拟时间的增加快速降低,当 $t=300$ 时 N_{AB} 的值降至最低而后保持不变。然而, N_{BS} 曲线的变化趋势与图 5 所示截然不同。从图 6 中可以看出, N_{BS} 随着模拟时间的增加快速上升,当 $t=200$ 时, N_{BS} 的值达到最大而后保持不变。这一模拟结果表明,当 $t=200$ 时 B 嵌段由于薄膜表面的吸引作用在薄膜附近形成了层状结构,并且值得注意的是该层状结构形成的时间($t=200$)远早于嵌段共聚物中 A、B 嵌段微相分离结构形成的时间($t=300$)。换句话说,在膜厚 $D=27$ 的体系中, B 嵌段首先被吸引至薄膜表面迅速形成平行层,而后 A、B 嵌段交替的层状结构才逐步形成。

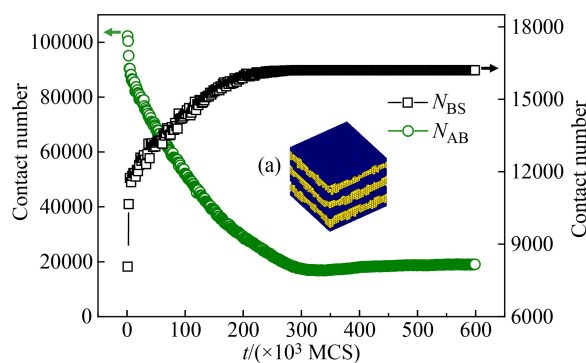


图 6 $A_{10}B_{10}$ 环形两嵌段共聚物中 A、B 两嵌段间的相互作用对数(N_{AB})以及 B 嵌段与薄膜表面之间的相互作用对数(N_{BS})随着模拟时间(t)变化的曲线。 $\epsilon_{BS} = -0.1, D = 27$ 。(a)相应参数下平行层形貌结构

Figure 6 Variations of the contact number between blocks A and B (N_{AB}), and the contact number between blocks B and the film surfaces (N_{BS}) with simulation time (t) in the case of $\epsilon_{BS} = -0.1$ and $D = 27$. The inset (a) is the corresponding morphology of the lamellae paralleling to the film surfaces.

2.4 环形两嵌段共聚物在中选择性薄膜中的自组装行为

在分别考察了薄膜表面对 B 嵌段具有强

($\epsilon_{BS} = -1.0$)和弱($\epsilon_{BS} = -0.1$)吸引相互作用的两个极端情况后,又进一步考察了当薄膜表面对 B 嵌段的吸引作用适中($\epsilon_{BS} = -0.3$)时,环形嵌段共聚物在厚度不同的薄膜中的自组装行为。如图 7 所示,当膜厚为 $D=10, 20, 27$ 时,模拟结果与嵌段共聚物在强吸引作用下的模拟结果(图 2)相似。由于薄膜表面对 B 嵌段的吸引作用,当膜厚

与层状结构的周期相匹配时,环形 AB 两嵌段共聚物能够在薄膜间形成平行于薄膜表面排列的层状结构。值得注意的是,与在强吸引作用下的模拟结果不同,当膜厚与层状结构的周期不匹配时,强度适中的吸引作用使体系中形成波浪形的层状结构(图 7b₁)以及垂直于薄膜表面的不规则层状结构(图 7d₁)。

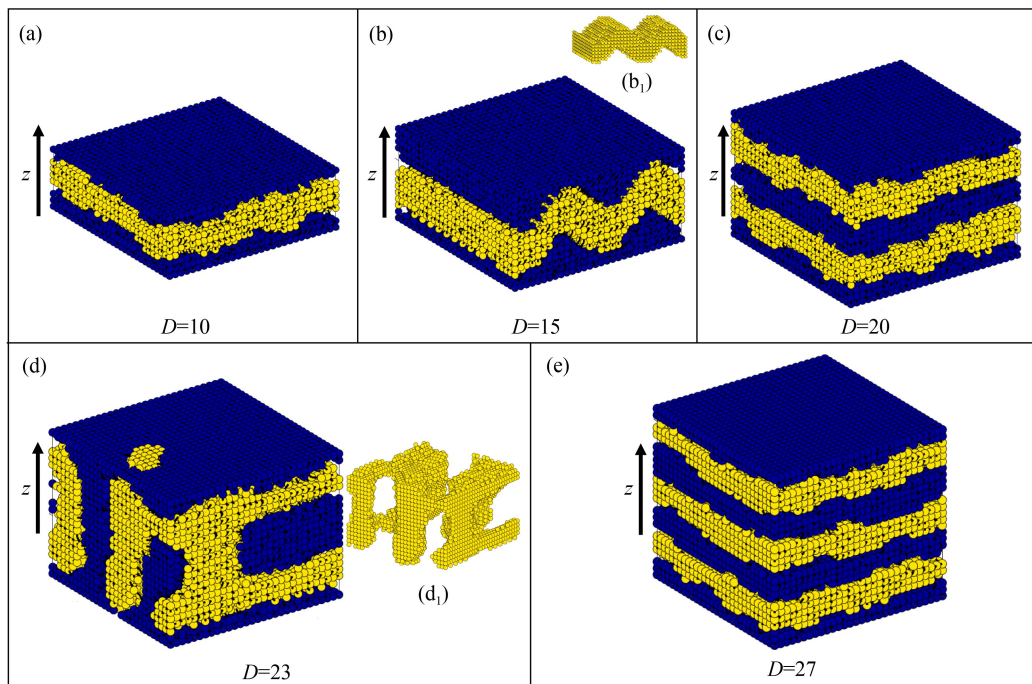


图 7 $A_{10}B_{10}$ 环形两嵌段共聚物在薄膜中的自组装形貌结构随着膜厚 D 的变化,薄膜表面对 B 嵌段有吸引作用, $\epsilon_{BS} = -0.3$ 。(b₁)和(d₁)分别为(b)和(d)中 A 嵌段的形貌结构图。膜厚:(a) $D=10$, (b) $D=15$, (c) $D=20$, (d) $D=23$, (e) $D=27$

Figure 7 Variation of morphological structures formed by $A_{10}B_{10}$ cyclic diblock copolymers confined in thin films with the film thickness D . There are attractive interactions between blocks B and film surfaces, $\epsilon_{BS} = -0.3$. (b₁) and (d₁) are the morphological structures of A blocks in (b) and (d). Film thickness: (a) $D=10$, (b) $D=15$, (c) $D=20$, (d) $D=23$, (e) $D=27$

值得注意的是,图 7(b)所示的波浪形层状结构在线形嵌段共聚物薄膜受限体系中鲜有出现,为了证明该结构的形成不是偶然现象以及判断该结构是否为稳定态结构,分别从改变体系的初始态和微调薄膜非受限方向上的格子尺寸(L_{xy})两个方面对该参数条件下($D=15, \epsilon_{BS} = -0.3$)的自组装结构进行测试。在测试了 10 个不同的初始态和改变 5 个非受限方向上的格子尺寸($L_{xy} + \Delta$, $\Delta=1\sim 5$)后发现,除了 $\Delta=3$ 的体系中形成了垂直于薄膜表面的层状结构以外,其他体系中均形成了波浪形层状结构。这一模拟结果表明,无论是改变体系的初始态或是微调体系非受限方向上的格子尺寸,波浪形层状结构始终是该参数条件下

大概率出现的有序结构。为了进一步验证波浪形结构是稳定态结构还是亚稳态结构,比较了上述测试中所得到的波浪形层状结构与垂直层状结构的相互作用焓密度(图 8a)和均方末端距(图 8b)。相互作用焓和链的构象熵是自组装体系中自由能的主要组成部分,相互作用焓高,自由能高;构象熵高,自由能低。Rubinstein 和 Colby 曾指出高分子链的构象熵会随着高分子链末端距的减小而增加^[31]。这意味着均方末端距小的体系中链的构象熵高,自由能低。从图 8 所示的模拟结果中可以看出,相对于垂直层体系,波浪形体系中的相互作用焓密度低且均方末端距小,从而我们可以推断波浪形体系的自由能低于垂直层体系的自由能。

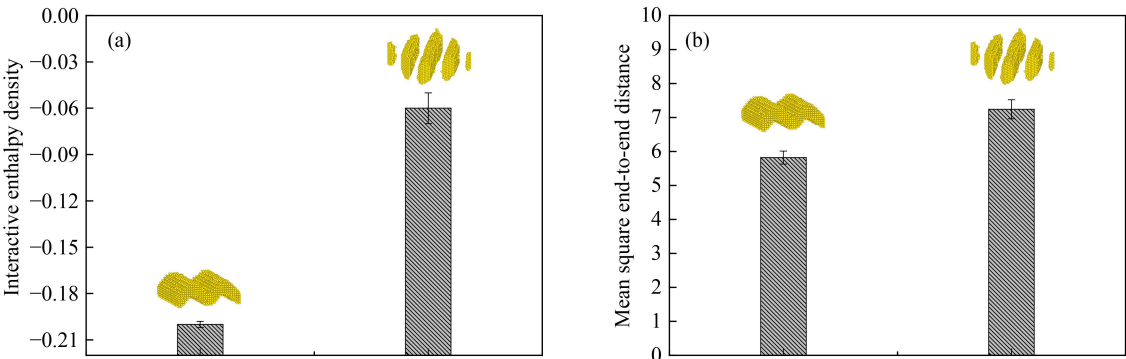


图 8 当 $D = 15, \epsilon_{BS} = -0.3$ 时, $A_{10}B_{10}$ 环形两嵌段共聚物中 B 组分自组装形貌结构为波浪形以及垂直层的体系的相互作用焓密度(a)和 B 嵌段的均方末端距(b)

Figure 8 When $D = 15, \epsilon_{BS} = -0.3$, the interaction enthalpy density (a) and the mean square end to end distance of blocks B (b) of the $A_{10}B_{10}$ cyclic copolymer systems in which the self-assembly morphologies of component B are wavy and vertical lamellas, respectively

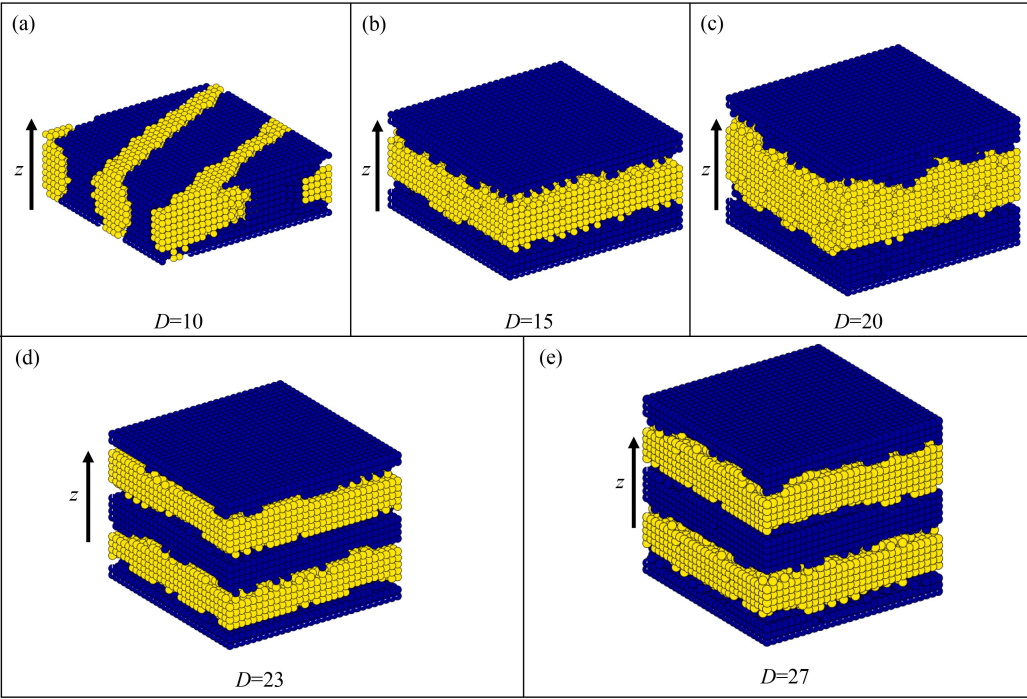


图 9 $A_{10}B_{10}$ 线形两嵌段共聚物在薄膜中的自组装形貌结构随着膜厚 D 的变化, 薄膜表面对 B 嵌段有吸引作用, $\epsilon_{BS} = -0.3$ 。膜厚: (a) $D=10$, (b) $D=15$, (c) $D=20$, (d) $D=23$, (e) $D=27$

Figure 9 Variation of morphological structures formed by $A_{10}B_{10}$ linear diblock copolymers confined in thin films with the film thickness D . There are attractive interactions between blocks B and film surfaces, $\epsilon_{BS} = -0.3$. Film thickness: (a) $D=10$, (b) $D=15$, (c) $D=20$, (d) $D=23$, (e) $D=27$

综合上述模拟结果, 我们认为图 7(b) 中所示的波浪形层状结构为稳定态结构。

为了进一步证实该波浪形层状结构是环形嵌段共聚物体系所特有的结构, 我们在参数不变 ($\epsilon_{BS} = -0.3$) 的情况下模拟了 $A_{10}B_{10}$ 线形对称两嵌段共聚物在不同厚度薄膜中的自组装行为。如图 9 所示, 模拟结果表明线形嵌段共聚物除了在

膜厚较薄的体系中形成垂直层结构(图 9a)以外, 在其他所有不同膜厚的体系中均形成了平行层结构。在我们所考察的参数范围内并未观察到环形体系中形成的波浪形层状结构。因此可以推断, 在所考察的参数范围内, 波浪形结构是环形体系特有的结构。此外, 通过对比图 7 与图 9 还可以发现, 在薄膜厚度相同的情况下, 环形体系形成的

平行层的层数明显多于线形体系的层数(如图 7e 和图 9e 所示)。换句话说,环形体系层状结构的特征尺寸明显小于线形体系层状结构的特征尺寸。这意味着,相对于与其分子量相同的线形嵌段共聚物,环形嵌段共聚物由于其特殊的几何结构能够形成具有更小特征尺寸的微相分离结构,而控制特征尺寸,尤其是获得尽可能小的特征尺寸,对于具有更小纳米结构和更高集成度的微电子器件的制备具有重要意义^[32,33]。

3 结论

本文采用 Monte Carlo 模拟方法对 $A_{10}B_{10}$ 环形对称两嵌段共聚物在具有不同选择性和厚度的薄膜中的自组装行为进行模拟研究。模拟结果表明 AB 环形对称两嵌段共聚物能够在薄膜中自组装形成 A、B 组分交替排列的层状结构,该层状结构在薄膜中的取向依赖薄膜表面的选择性或膜厚。当薄膜表面无选择性时,环形两嵌段共聚物形成的层状结构垂直于薄膜表面;当薄膜表面具有强选择性时,体系中的层状结构转变为平行于薄膜表面。在上述两种薄膜中,层状结构的取向不依赖于膜厚。当薄膜表面具有较弱的选择性时,模拟结果表明随着膜厚的增加,体系中的层状结构会由垂直于薄膜表面转变为平行于薄膜表面,膜厚与层状结构周期的匹配性是决定层状结构取向的关键因素。针对弱选择性薄膜体系中典型的平行层和垂直层形成动力学过程的分析发现,平行层中薄膜表面层状结构的形成远快于 A、B 嵌段之间微相分离层状结构的形成。值得注意的是,当薄膜表面的选择性适中时,环形体系中形成了一种具有波浪形层状结构的新颖有序结构。通过对该结构相互作用熵密度与链构象的分析发现,该结构具有较低的自由能,是一种稳定态结构。通过对比相同参数条件下 $A_{10}B_{10}$ 线形对称两嵌段共聚物体系的自组装行为发现,该波浪形结构是环形体系中特有的自组装形貌结构。此外,通过对比环形与线形体系中平行层的特征尺寸还发现,环形嵌段共聚物层状结构的特征尺寸明显小于线形嵌段共聚物体系的特征尺寸。上述模拟结果能够使人们对环形嵌段共聚物在薄膜中的受限自组装行为有更进一步的了解。

参考文献:

- [1] Bates, C. M.; Bates, F. S. 50th Anniversary perspective: block polymers—pure potential. *Macromolecules*, **2017**, 50(1), 3-22.
- [2] 江明, 艾森伯格, 刘国军, 张希. 大分子自组装. 北京: 科学出版社, **2006**.
- [3] 陈鹏, 梁好均. 本体柱状的线形嵌段共聚物在受限状态下的自组装结构. *高分子学报*, **2009**, (4), 298-308.
- [4] 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. *高分子学报*, **2017**, (8), 1261-1276.
- [5] Huang, C. H.; Zhu, Y. Y.; Man, X. K. Block copolymer thin films. *Phys. Rep.*, **2021**, 932, 1-36.
- [6] Geisinger, T.; Müller, M.; Binder, K. Symmetric diblock copolymers in thin films. I. Phase stability in self-consistent field calculations and Monte Carlo simulations. *J. Chem. Phys.*, **1999**, 111(11), 5241-5250.
- [7] Geisinger, T.; Müller, M.; Binder, K. Symmetric diblock copolymers in thin films. II. Comparison of profiles between self-consistent field calculations and Monte Carlo simulations. *J. Chem. Phys.*, **1999**, 111(11), 5251-5258.
- [8] 杨颖梓, 邱枫, 张红东, 杨玉良. 受限薄膜中不对称两嵌段共聚高分子的微相形态. *化学学报*, **2004**, 62(17), 1601-1606.
- [9] Yin, Y. H.; Sun, P. C.; Chen, T. H.; Li, B. H.; Jin, Q. H.; Ding, D. T.; Shi, A. C. Simulated annealing study of diblock copolymer thin films confined between two homogeneous surfaces. *ChemPhysChem*, **2004**, 5(4), 540-548.
- [10] Yin, Y. H.; Sun, P. C.; Jiang, R.; Li, B. H.; Chen, T. H.; Jin, Q. H.; Ding, D. T.; Shi, A. C. Simulated annealing study of asymmetric diblock copolymer thin films. *J. Chem. Phys.*, **2006**, 124(18), 184708.
- [11] Han, W. C.; Tang, P.; Li, X.; Qiu, F.; Zhang, H. D.; Yang, Y. L. Self-assembly of star ABC triblock copolymer thin films: self-consistent field theory. *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112(44), 13738-13748.
- [12] Tan, H. G.; Song, Q. G.; Niu, X. H.; Wang, Z. Y.; Gao, W. F.; Yan, D. D. Sphere-forming diblock copolymers in slit confinement: a dynamic density functional theory study. *J. Chem. Phys.*, **2009**, 130(21), 214901.
- [13] Meng, D.; Wang, Q. Complex morphologies in thin films of symmetric diblock copolymers as sta-

- ble and unstable phases. *Soft Matter*, **2010**, 6 (23), 5891-5906.
- [14] 郝金龙, 汪湛, 王铮, 尹玉华, 蒋润, 李宝会. 非对称双嵌段共聚物薄膜在平板受限和溶剂蒸发下自组装行为的分子模拟研究. *高分子学报*, **2017**, (11), 1841-1850.
- [15] Deng, H. L.; Li, W. H.; Qiu, F.; Shi, A. C. Self-assembled morphologies of linear and miktoarm star triblock copolymer monolayers. *J. Phys. Chem. B*, **2017**, 121(17), 4642-4649.
- [16] Xu, T.; Hawker, C. J.; Russell, T. P. Interfacial interaction dependence of microdomain orientation in diblock copolymer thin films. *Macromolecules*, **2005**, 38(7), 2802-2805.
- [17] Tsarkova, L.; Knoll, A.; Krausch, G.; Magerle, R. Substrate-induced phase transitions in thin films of cylinder-forming diblock copolymer melts. *Macromolecules*, **2006**, 39(10), 3608-3615.
- [18] Bielawski, C. W.; Benitez, D.; Grubbs, R. H. An "endless" route to cyclic polymers. *Science*, **2002**, 297, 2041-2044.
- [19] Honda, S.; Yamamoto, T.; Tezuka, Y. Tuneable enhancement of the salt and thermal stability of polymeric micelles by cyclized amphiphiles. *Nat. Commun.*, **2013**, 4, 1574.
- [20] Baba, E.; Yatsunami, T.; Tezuka, Y.; Yamamoto, T. Formation and properties of vesicles from cyclic amphiphilic PS-PEO block copolymers. *Langmuir*, **2016**, 32(40), 10344-10349.
- [21] Honda, S.; Yamamoto, T.; Tezuka, Y. Topology-directed control on thermal stability: micelles formed from linear and cyclized amphiphilic block copolymers. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132 (30), 10251-10253.
- [22] Song, Y. B.; Xie, T.; Jiang, R.; Wang, Z.; Yin, Y. H.; Li, B. H.; Shi, A. C. Effect of chain architecture on self-assembled aggregates from cyclic AB diblock and linear ABA triblock copolymers in solution. *Langmuir*, **2018**, 34(13), 4013-4023.
- [23] Song, Y. B.; Jiang, R.; Wang, Z.; Wang, L.; Yin, Y. H.; Li, B. H.; Shi, A. C. Topological effect on the structure of self-assembled aggregates from amphiphilic macromolecules in solution. *Macromol. Theory Simul.*, **2016**, 25(6), 559-570.
- [24] Larson, R. G. Monte Carlo lattice simulation of amphiphilic systems in two and three dimensions. *J. Chem. Phys.*, **1988**, 89(3), 1642-1650.
- [25] Larson, R. G. Self-assembly of surfactant liquid crystalline phases by Monte Carlo simulation. *J. Chem. Phys.*, **1989**, 91(4), 2479-2488.
- [26] Ji, S. C.; Ding, J. D. Spontaneous formation of vesicles from mixed amphiphiles with dispersed molecular weight: Monte Carlo simulation. *Langmuir*, **2006**, 22(2), 553-559.
- [27] Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21(6), 1087-1092.
- [28] Kirkpatrick, S.; Gelatt, C. D. Jr, Vecchi, M. P. Optimization by simulated annealing. *Science*, **1983**, 220(4598), 671-680.
- [29] Grest, G. S.; Soukoulis, C. M.; Levin, K. Cooling-rate dependence for the spin-glass ground-state energy: implications for optimization by simulated annealing. *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, 56(11), 1148-1151.
- [30] Chakrabarti, A.; Toral, R. Approach to the ground state in disordered magnetic systems: simulated annealing study. *Phys. Rev. B Condens. Matter*, **1989**, 39(1), 542-545.
- [31] Rubinstein, M.; Colby, R. H. Polymer physics. Oxford: Oxford University Press, **2003**.
- [32] Poelma, J. E.; Ono, K.; Miyajima, D.; Aida, T.; Satoh, K.; Hawker, C. J. Cyclic block copolymers for controlling feature sizes in block copolymer lithography. *ACS Nano*, **2012**, 6(12), 10845-10854.
- [33] 耿悦, 高寒飞, 吴雨辰, 江雷. 高分子功能材料图案化制备及其在光电领域的应用. *高分子学报*, **2020**, 51(5), 421-433.