

Diblock Copolymer 中層狀結構之 Shear Alignment 現象

中央大學物理系

陳培亮

e-mail: peilong@phy.ncu.edu.tw

前言

Diblock Copolymer 之層狀結構方向在剪流下之反應是一在學術與應用上均為極為重要之課題，本文簡介目前實驗觀察之現象以及理論上對此問題之分析。

自聚合 (self-assembly) 系統近年來是在物理，化學及材料科學上積極研究的領域。此類材料由於分子之間之特殊交互作用，在適當條件下會自動形成毫米 (micrometer) 尺寸以下之結構，省去了人為製造奈米 (nanometer) 結構在成本，精確度，製造時間上等等之限制。因此在現今科學與技術研究對於奈米結構系統重視之時代趨勢下，自聚合材料自然佔有一極為重要之地位。

現有比較普遍之自聚合材料主要有 block copolymer, surfactant system, 與液晶材料，本文將集中討論 block copolymer。Block copolymer 是指在一高分子系統中，其中每一個長鏈高分子不再是由單一重複之 monomer 所組成，而是由不同 monomer 組成之之鏈串接而成。如圖一顯示了一些不同 block copolymer 之可能。每一個不同粗細之線段可代表了數百以至於數十萬以上 monomer 之串鏈。由圖一最簡單之 block copolymer 為 AB

copolymer，僅僅是由兩種 monomer 所組成，一般稱之為 diblock copolymer。一些更複雜之組成也如圖所示，而且我們可以想像為無窮無盡。

Diblock copolymer 中自聚合現象通常是說當系統在高溫時，兩種不同 monomers (稱之為 A 與 B) 可互相混合而形成一均勻材料。熱力學上之解釋是此時系統之 entropy 克服了 A 與 B 分子間之排斥作用。當系統溫度降低時，entropy 之作用減少，A 與 B 之排斥使系統產生相分離，也就是說系統會產生由 A 與 B 組成之兩個不同之相 (phases)。但是這兩種相不能分據系統容器之兩邊 (此類系統通常是在液態)，雖然這樣可藉由減少兩相接觸面積而將排斥作用減至最低。由於 A 與 B 鏈是被化學鍵接在一起，只有微相分離 (microphase separation) 能形成。對於 diblock copolymer 來說，圖二顯示了三個例子。這三個例子說明了形成之 morphology 主要取決於 A 和 B 之相對長度。在 A 與 B 長度大約相等

時，兩相佔有類似之體積，因此微相分離會形成層狀(lamellar)結構。當長度有相當差異時，有一相會形成球狀。在實驗上還可獲得如 cylindrical 與 bicontinuous 等等結構。



圖一：幾種可能之 block copolymer

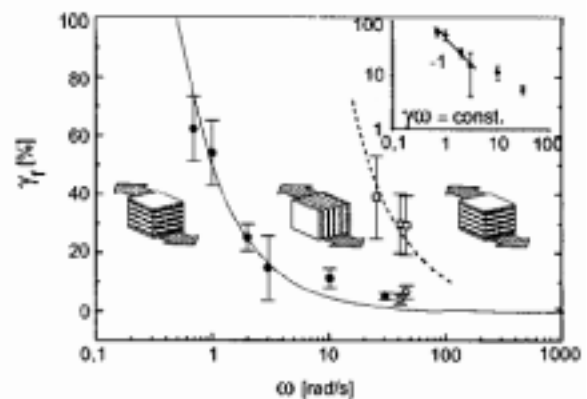
近來在 diblock copolymer 中層狀結構是在實驗與理論研究上的重點。重點之一是外加剪流(shear flow)對於層狀結構之影響。初期的研究主要是在剪流對相分離溫度之影響，探討剪流會提高或降低相分離溫度。一般理論上藉由討論剪流對熱擾動(thermal fluctuation)之影響，進而推論相分離溫度之變化。



圖二：層狀及球狀結構

剪流對層狀結構的另一個作用是改變層結構的方向。一般來說，當系統被冷卻至相分離溫度以下時，系統會形成許多區塊，每一區塊中會形成良好之層狀結構，但是各區塊之方向均不相同，但在實際應用上通常需要整個材料有一致的方向。剪流在此時是產生整體均相性材料的一個有效之方法。譬

如在圖三顯示一個 diblock copolymer 材料在往復剪流(oscillatory shear)下方向之變化。低頻之外加剪流會產生一個通稱為 parallel 方向之層結構，而當頻率增加時，結構之方向旋轉 90 度(通稱為 perpendicular 方向)。當頻率繼續增加時，材料又轉回至 parallel 方向。需要注意這只是在許多 diblock copolymer 材料中在某一特定溫度之一個例子。不同材料隨著在不同溫度下可以有不同之結果，甚至還可在材料中加入不同溶劑來產生更複雜之現象。



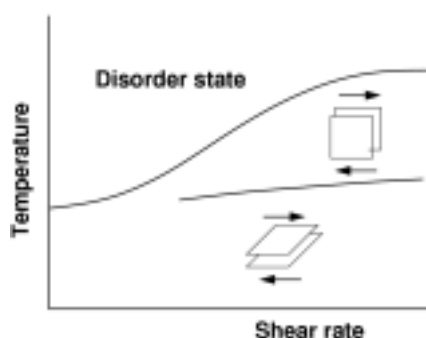
圖三：層狀結構方向隨著剪流作用之改變。水平軸是外加往復剪流之頻率，垂直軸為剪流之振幅。圖中箭頭為剪流之方向。由圖可見結構方向隨著剪流頻率增加而有一個 double-flip 的改變。(取自 Leist *et. al.*, Journal of Chemical Physics **110**, 8225, 1999.)

理論上要來解釋剪流對結構方向之影響，從穩定剪流(steady shear)情形開始是比較容易，因為相對往復剪流之頻率與振幅兩個參數，穩定剪流只有剪率(shear rate)一個參數。一個做法是考慮在相分離溫

度附近相參數之動態穩定解。大概過程是首先定義一個相參數 P ，定義為 A 與 B 的密度差，因此正的 P 代表 A 相，負的代表 B 相。然後用 70 年代已經發展之動態臨界現象之概念，寫下 P 之時間演化方程式，

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -(\mathbf{u} \cdot \nabla)P + \mu \frac{\delta H[P]}{\delta P} + T$$

其中 T 是隨機熱擾動項。此一方程式其實可看成是相分離自由能 (free energy) H 所驅動之 relaxation。而式中也包含了剪流 \mathbf{u} 之作用 (等號右邊第一項) 經過一番推導可計算出在穩定剪流中結構因子 (structural factor) $S(\mathbf{k}) = \langle P(\mathbf{k})P(-\mathbf{k}) \rangle$ 的穩定解 (steady state)。由於剪流之作用， $S(\mathbf{k})$ 在不同 \mathbf{k} 方向之大小會不同，進而推論出層狀結構在剪流下之方向。此一計算之結果可大致用圖四表示。在靠近相分離溫度區域，結構大部分會在 perpendicular 方向，然後在更低溫時會轉成 parallel 方向。這樣的預測的確和一些實驗在接近相分離溫度時觀察到之 perpendicular 方向吻合。



圖四：動態穩定解所給出之層狀結構方向之預測。

剪流的作用理論研究上最近的另一個探討方向

是考慮層結構之動力不穩定 (dynamical instability) 行為。也就是說不再考慮前述方程式由熱擾動項所造成之平衡穩定解，而是研究一個層狀解在剪流下的動力不穩定性。譬如說一個規則的層結構我們可考慮像圖五之微小彎曲擾動，這樣的彎曲或可看成層結構在開始轉換方向。這樣的行為確實已經在一些實驗上觀察到。動力不穩定分析上是在層結構之相參數加上一微小擾動項，

$$P(\mathbf{r}) = A_1 \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} (1 + A_2 \cos \mathbf{K} \cdot \mathbf{r})$$

第一項代表著均勻之層結構。第二項微小擾動，當向量 \mathbf{K} 與向量 \mathbf{k} 垂直時，即描述了如圖五之彎曲結構。在此，層結構具有其特殊偏好之波數 k (即波長 $= 2\pi/k$)，從物理機制上來說， k 是由 diblock copolymer 的鏈長度所決定。當此項之表示式代入前述之運動方程式 (但去掉隨機熱擾動項) 後，可得到微小擾動振幅 A_2 對時間一次微分之線性方程式，此方程式之分析即可得出 A_2 對時間是為 growth 或 decay，藉此預測層結構之穩定性。



圖五：層狀結構之微小彎曲擾動。

從幾何關係上來說，圖五之彎曲擾動會減少層與層之間之有效距離，因而增加 k 之數值。在無外加剪流時，彎曲擾動之 \mathbf{K} 向量有兩個等價之垂直方

向。當有外加剪流時，這等價性就被破壞了。詳細之理論計算發現，K 向量會偏好於 perpendicular 方向，因此預測了 perpendicular 方向之產生。

Diblock copolymer 之層結構在剪流下之反應在實驗與理論上都還是在學術研究上未定之課題，我們可以在可預見之將來期待有更新的進展。

參考資料

- [1] *Block copolymers – designer soft materials*, F. S. Bates and G. H. Fredrickson, *Physics Today*, February 1999.
- [2] *Double flip of orientation for a lamellar diblock*

copolymer under shear, H. Leist et. al., *Journal of Chemical Physics* **110**, 8225 (1999).

- [3] *Steady shear alignment of block copolymers near the isotropic-lamellar transition*, G. H. Fredrickson, *Journal of Rheology* **38**, 1045 (1994).
- [4] *Lamellae alignment by shear flow in a model of a diblock copolymer*, F. Drolet, P. Chen, and J. Vinals, *Macromolecules* **32**, 8603 (1999).