

國立臺灣大學工學院高分子科學與工程學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Polymer Science and Engineering


College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

利用自洽平均場理論探討 A_mB_n 雜臂星狀共聚物在熔
融態下的微結構衍變

Phase Behavior of A_mB_n Miktoarm Star Copolymer Melts
by Self-Consistent Mean-Field Theory



廖泓翔

Hung-Hsiang Liao

指導教授：黃慶怡 博士

Advisor: Ching-I Huang, Ph.D.

中華民國 99 年 8 月

August, 2010

致謝

看著電腦螢幕上打字的光標來到這個段落，是一種很奇妙的感覺。在兩年的研究生活中，經歷了許多我從來沒有遇過的困難與挑戰，一直到最後論文的完成，其間心情的起伏，並不是三言兩語所能形容！能夠完成這篇論文，首先要感謝的是我的指導教授黃慶怡老師，老師對於邏輯思考的重視及訓練讓我收穫良多，也因為老師的指導與鼓勵，我才能從一開始的懵懂無知到現在可以說出一個小故事。我也要特別感謝口試委員童世煌老師與蘭宜康博士，給了我許多寶貴的意見與思考的方向，使這篇論文能夠更加的完善。

感謝阿公、阿嬤一直以來對我的支持與愛護，在你們眼中，我永遠是個長不大的孫子。感謝姑姑，雖然每次打電話給您都沒有好事但您還是願意接我電話。感謝老媽，總是陪著我去吃大餐，吃完才在嚷嚷著要減肥。感謝廖靖潔，尤其是你！不再是以前那個只會哭哭啼啼的小女孩了，真的，你很棒！我相信老爸也會這麼認為的。感謝有著革命情感的一中科研孩仔們，巨黑、矮子、劉搞、痞江、古仲、摩擦，大家聚在一起就是莫名的 high。感謝蕭二帥，找我打球、吃飯，雖然你先跑回台中納涼了。感謝八丁、子儀、小玫、仁仁哥、房子、小花、格格、珮吟、阿娟、劉小妞、BG、劉正偉還有成大化工 97 丙的大家，有你們在就有無止盡的笑點。感謝居仁 317 的小巖、Q 頭、欣蓓，話說我好像 302 的。當然，我也要感謝實驗室的大家，喻傑、笑哥、小黃姊、錦文、帆哥、浩哥、瓏哥、筑涵等學長姊的幫助，還有已經在國軍 online 的勛爺、一起口試的奕傑大哥、希望能在九月生日時口試的揚揚，以及宗樺、台莉、Sandy 等學弟妹，很高興能跟你們在同一間實驗室，有空常聚聚吧！最後，特別感謝雅婷，雖然這中間我們有幾度的爭吵，但感謝你現在還是陪著我。最後的最後，感謝在天上的老爸，我畢業了！

摘要

我們利用自洽平均場理論，探討 A_mB_n 雜臂星狀共聚物中兩端分支數目相同的 A_nB_n 對稱性星狀共聚物在熔融態下，其分支數目 n 如何影響微結構衍變。我們發現在 A_nB_n 對稱性星狀共聚物中穩定出現的微結構與線性雙塊狀共聚物相同，且微結構的衍變仍然由組成 f 所控制。隨著分支數目 n 上升，我們發現共聚物形成有序排列的臨界 $\chi_{AB}N_0$ 值仍然為 10.5，並不會隨之改變。而在微結構的衍變中，隨著分支數目 n 上升，各個微結構之間的 OOT 與 ODT 皆向外擴張，並且使圓柱穩定存在的區域增大。在層狀微結構穩定存在下，層狀的厚度會隨著分支數目 n 上升而變大，其中我們發現，A、B 聚集區域尺寸隨著 n 上升而變大；界面區域尺寸則會變小。在尺寸標度方面，我們發現，在較弱的聚集之下，層狀微結構的厚度會正比於 $\chi_{AB}^{0.3}$ 以及 $N_0^{0.79}$ ；而在較強的聚集下層狀微結構的厚度則會正比於 $\chi_{AB}^{0.27}$ 以及 $N_0^{0.71}$ ，最後我們在固定 χ_{AB} 以及 N_0 的情況下得到 A_nB_n 對稱性雜臂星狀共聚物所形成之層狀微結構的厚度會正比於 $n^{0.07}$ 。

Abstract

We employ the self-consistent mean-field (SCMF) theory to studying the phase behavior of A_nB_n miktoarm star copolymer melts with varying the number of arms (n). The structures of A_nB_n miktoarm star copolymer melts are similar to the AB linear diblock copolymer melts were observed, and the formation of morphology was also mainly dominated by the composition f . We found that the critical value of the ordered-disordered transition in A_nB_n miktoarm star copolymer melts keep in 10.5 with increasing n . Both of the ordered-ordered transitions and order-disorder transition are expanded outward, and the regime of cylinders are also enlarged. The thickness of lamellae was increased with increasing n in the regime of lamellae, the domain size of A, B rich regime was also increased with increasing n and the regime of interface was decreased. In scaling behavior of L , we firstly choose A_2B_2 four-armed miktoarm star copolymer melts, the $L \propto N_0^{0.79} \chi_{AB}^{0.3}$ and $L \propto N_0^{0.71} \chi_{AB}^{0.27}$ were found in the weak and strong segregation regime, respectively. Finally, in the A_nB_n symmetric miktoarm star copolymer melts, we found the relationship of period and the number of arms were summarized in $L \propto n^{0.07}$ when fixed the value of χ_{AB} and N_0 .

目 錄

致謝	I
摘要	II
Abstract	III
目錄	IV
圖目錄	V
一、簡介	1
二、研究方法	13
2.1 自洽平均場理論原理於 A_mB_n 雜臂星狀共聚合物	13
2.2 導空間求解 (Spectral method)	16
2.3 各聚集區域尺寸大小與各成分在 A 與 B 聚集區域中相對體積分率分析	20
三、結果與討論	27
3.1 A_2B_2 星狀共聚合物之 $\chi_{AB}N_0$ 與 A 鏈段組成 f 對於微結構衍變之影響	27
3.2 A_nB_n 星狀共聚合物中分支鏈段數目 n 對於微結構衍變之影響	29
3.3 A_nB_n 星狀共聚合物中 χ_{AB} 、 N_0 及分支數目 n 對於微結構尺寸與標度之影響	30
四、結論	46
五、參考文獻	47

圖目錄

圖 1.1	各種結構之共聚合物，其中實線與虛線表示不同之單體成分 (a) 雙塊狀共聚合物(linear diblock copolymers) (b) 交替共聚合物(alternating copolymers) (c) 接枝共聚合物(graft copolymers) (d) 環狀共聚合物(cyclic copolymers) (e) 雜臂星狀共聚合物(miktoarm star copolymers)。.....7
圖 1.2	A_mB_n 雜臂星狀共聚合物中所有可能出現的微結構 (a) 層狀 (b) 雙連續性三軸的微結構 gyroid (c) 六方堆積圓柱 (d) A15 堆積球狀 (e) 體心立方堆積球狀 (f) 面心立方堆積球狀。.....8
圖 1.3	Matsen 和 Bates 利用自洽平均場理論所得的 AB 雙塊狀共聚合物之理論相圖 [1]。.....9
圖 1.4	Olvera de la Cruz 和 Sanchez 針對 A_nB_n 雜臂星狀共聚合物中分支數目 n 對於有序—無序微結構轉變之影響所得到的理論相圖[9]。.....10
圖 1.5	Milner 利用強聚集理論探討 A_mB_n 星狀共聚合物之不對稱參數 ϵ 如何影響其相行為衍變之理論相圖 [10]。.....11
圖 1.6	Grason 和 Kamien 利用自洽平均場理論所得的 AB_n 雜臂星狀共聚合物之理論相圖 [13]。.....12
圖 2.1	高分子粗粒化(coarse-grained)處理之示意圖。我們將高分子鏈上真實原子與官能基的細節忽略不看，僅考慮其長鏈段特徵。.....21
圖 2.2	A_mB_n 雜臂星狀共聚合物分子結構示意圖。其由 m 條 A 鏈段與 n 條 B 鏈段接在同一連結點上所組成，其中紅色代表 A 成分，藍色代表 B 成分。...22
圖 2.3	A_mB_n 雜臂星狀共聚合中，當 $s_1 < s < s_2$ 時 $q_C(\bar{r}, s)$ 之示意圖與其在連結點之邊界條件。此時之 $q_C(\bar{r}, s)$ 代表的是 n 條 A 鏈段與 $(m-1)$ 條 B 鏈段分別由 $s = 0$ 及 $s = s_2$ 擴散至連結點 $s = s_1$ ，接著沿剩下的一條 B 鏈段擴散至空間中任一位置 \bar{r} 於 s 的機率。其中 $q_C(\bar{r}, s_1^-)$ 與 $q_C^+(\bar{r}, s_1^+)$ 分別表示當 s 由 A 鏈段

	端趨近 s_1 以及由 B 鏈段端趨近 s_1 時，函數的極限值。·····	23
圖 2.4	SCMFT 計算流程圖。·····	24
圖 2.5	A_2B_2 四臂星狀共聚物， $f=0.5$ ， $\chi_{AB}N_0=20$ ， $N_0=75$ ，排列成層狀微結構時整個系統能量隨著特徵長度 L 之變化。由圖可知，當 $L/b=15.3$ 時，系統能量為最低。·····	25
圖 2.6	(a) 層狀排列微結構之 x 軸、 y 軸、 z 軸方向以及特徵長度 L 定義圖。 (b) 各聚集區域及界面區域尺寸大小之定義圖。其中紅色代表 A 成分，藍色代表 B 成分。·····	26
圖 3.1	(a) A_2B_2 四臂星狀共聚物， $N_0=75$ ， $\chi_{AB}N_0$ 對 A 鏈段組成 f 之完整理論相圖 (b) A_2B_2 四臂星狀共聚物與 AB 線性雙塊狀共聚物理論相圖之比較。·····	34
圖 3.2	A_nB_n 雜臂星狀共聚物， $\chi_{AB}N_0=20.0$ 時，分支數目 n 對 A 鏈段體積分率 f 之理論相圖。·····	35
圖 3.3	A_nB_n 雜臂星狀共聚物， $N_0=75$ ，ODT 隨著分支數目 n 的變化圖。其中黑色為 $n=1$ ，紅色為 $n=2$ ，綠色為 $n=3$ ，藍色為 $n=5$ 。·····	36
圖 3.4	A_nB_n 雜臂星狀共聚物， $f=0.50$ 、 $\chi_{AB}N_0=20.0$ 、 $N_0=75$ 時，層狀微結構週期長度與分支數目 n 的關係圖。·····	37
圖 3.5	A_nB_n 雜臂星狀共聚物， $f=0.50$ 、 $\chi_{AB}N_0=20.0$ 、 $N_0=75$ 時，在 (a) A、B 聚集區域 (b) 界面區域的尺寸大小與分支數目 n 的關係圖。·····	38
圖 3.6	A_nB_n 雜臂星狀共聚物， $f=0.50$ 、 $\chi_{AB}N_0=20.0$ 、 $N_0=75$ 時 (a) A 成分 (b) B 成分，沿著層狀排列方向(即 x 軸方向)之體積分率分佈圖。·····	39
圖 3.7	A_nB_n 雜臂星狀共聚物， $f=0.50$ 、 $\chi_{AB}N_0=20.0$ 、 $N_0=75$ 時，各成分在 (a) A 聚集區域 (b) B 聚集區域 (c) 界面區域中相對體積分率與分支數目 n 的關係圖。其中紅色代表 A 成分，藍色代表 B 成分。·····	40
圖 3.8	A_2B_2 四臂星狀共聚物， N_0 等於 75， f 為 0.5， χ_{AB} 對於層狀厚度以及 A、	

	B 聚集區域、界面區域尺寸大小之影響。其中實線為層狀厚度，虛線為 A、B 聚集區域，點線為界面區域。……………	41
圖 3.9	A_2B_2 四臂星狀共聚物， χ_{AB} 等於 0.2， f 為 0.5， N_0 對於層狀厚度以及 A、B 聚集區域、界面區域尺寸大小之影響。其中實線為層狀厚度，虛線為 A、B 聚集區域，點線為界面區域。……………	42
圖 3.10	A_2B_2 四臂星狀共聚物， $f=0.50$ ，分別固定 $N_0=75$ 及 150，層狀尺寸大小與不相容參數 χ_{AB} 在全對數座標軸下的關係圖。……………	43
圖 3.11	A_2B_2 四臂星狀共聚物， $f=0.50$ ，分別固定 $\chi_{AB}=0.2$ 及 0.4，層狀尺寸大小與單一條 A 鏈段加 B 鏈段聚合度 N_0 在全對數座標軸下的關係圖。…	44
圖 3.12	A_nB_n 雜臂星狀共聚物， $f=0.50$ 、 $\chi_{AB}N_0=20.0$ 、 $N_0=75$ 時，層狀尺寸大小與分支數目 n 在全對數座標軸下的關係圖。……………	45



一、簡介

高分子材料在我們的日常生活中無所不在。為了創造出更多元的特性以及更廣泛的應用，科學家將多種不同的高分子材料混摻在一起(polymer blends) 或是將其以化學鍵結合形成共聚物(copolymers)。不同的性質的高分子大多互不相容，在分子混摻系統中，若各種高分子材料的性質不相同，則會形成分離的兩相，即是所謂的巨觀相分離(macrophase separation)；而在共聚物中，即使形成共聚物的成分彼此之間互不相容，但因為有著化學鍵結的存在，並不容易出現巨觀相分離，取而代之的則是微觀的相分離(microphase separation)，而共聚物也因此可以形成各種奈米級(1-100nm)的微結構。近年來，隨著合成技術的進步，許多具有更為複雜分子結構的共聚物已經成功的被合成出來，其中結構最簡單的即為塊狀共聚物(block copolymers)，除此之外，結構較為複雜的有交替共聚物(alternating copolymers)、接枝共聚物(graft copolymers)、環狀共聚物(cyclic copolymers)、雜臂星狀共聚物(miktoarm star copolymers)等，如圖 1.1 所示。這使得共聚物有了更多奇妙的形態變化，也使共聚物在應用上有更大的助益。因此，更深入探討複雜分子結構的共聚物的相行為是一個重要的課題。

在共聚物中，最簡單例子即為線性雙塊狀共聚物，Matsen 等人利用自洽平均場理論對其在熔融態下的微結構衍變作研究[1]。在微結構衍變的方面，其控制的主要因素之一為各成分間的不相容參數(Flory-Huggins parameter) χ_{ij} 與聚合度 N 之乘積 $\chi_{ij}N$ ，其中 i, j 分別表示不同的成分。當 $\chi_{ij}N$ 越大表示不同成分之間的不相容性越大，即是當 $\chi_{ij}N$ 大到某一程度後共聚物會由無序排列(disordered phase) 轉變為有序排列。而在有序排列的區域中，主導共聚物微結構衍變的因素則為共聚物的組成。在 AB 線性雙塊狀共聚物中，當 $\chi_{AB}N$ 值大於 10.495 時，共聚物會由無序排列轉變為有序排列。接著在有序排列的區域中，隨著組成的改變，會有一系列的微結構衍變：若 A、B 兩成分體積分率相當時，形成的微結構為層狀

排列(lamellae)，如圖 1.2(a)。隨著其中一個成分的減少，少量成分會被包覆在內部形成六方堆積的圓柱(hexagonally-packed cylinder)，如圖 1.2(c)。若持續減少少量成分的體積分率，當其無法繼續維持圓柱的表面積時，少量成分則會形成體心立方的球狀堆積(body-centered cubic, bcc)，如圖 1.2(e)。在 Matsen 等人提出的 $\chi_{AB}N$ 對 A 成分組成 f 的理論相圖中，如圖 1.3 所示，除了上述的微結構衍變以外，他們發現一雙連續性三軸的微結構(gyroid)，如圖 1.2(b)，會穩定存在於層狀排列跟六方堆積圓柱排列之間。另外，他們也在靠近無序排列處發現了有一非常狹窄的區域為面心立方堆積的球狀微胞(face-centered cubic, fcc)，如圖 1.2(f)。有學者提出，此處之面心立方堆積區域的形成是由於在接近無序排列時，球狀中的少量成份會被往外拉，看起來像是更緊密的堆積，然而在加入無序排列的球狀微胞(disordered micelle)比較後，發現無序排列的球狀微胞較面心立方堆積之球狀微胞來的穩定，因此，此處之面心立方堆積並非穩定存在[2,3]，而在實驗系統中亦沒有發現 FCC 穩定存在的區塊。另外，值得一提的是關於 gyroid 相態，Cochran 等人在 2006 年利用自洽平均場理論探討其在強聚集區域下的穩定性[4]，他們發現，在強聚集($\chi_{AB}N = 100$)下，gyroid 仍會穩定存在。在微結構尺寸標度(scaling)的方面，在 1976 年 Helfand 等人假設共聚合物的界面尺寸遠小於微結構尺寸，且在聚合度趨近於無限大時，微結構尺寸[5]

$$L \propto N^{0.64} \chi^{0.14} \quad (1.1)$$

而 Semenov 在 1985 年利用強聚集理論(strong segregation theory, SST)，假設其 χN 值趨近無限大，因此介面寬度趨近於零，而可以得到線性雙塊狀共聚合物微結構的尺寸[6]

$$L \propto N^{2/3} \chi^{1/6} \quad (1.2)$$

隔年，Ohta 等人利用平均場理論亦得到了相同的結果[7]。而在實驗上，Papadakis 等人利用 polystyrene-block-polybutadiene 在 $f=0.5$ ， $2 < \chi N < 100$ 的範圍裡探討微結

構尺寸 L 與 N 之間的關係[8]。他們發現，當 $\chi N < 5$ ，也就是在無序排列時，

$$L \propto N^{0.49} \quad (1.3)$$

當 $5 < \chi N < 29$ ，也就是中間聚集區域時，

$$L \propto N^{0.83} \quad (1.4)$$

而當在較強聚集區域時，即 $\chi N > 29$ 時，

$$L \propto N^{0.61} \quad (1.5)$$

此與理論預測的結果頗為相近。

除了線性塊狀共聚物以外， $A_m B_n$ 雜臂星狀共聚物，亦是受到大家矚目的分子結構之一，其分子結構為 m 條 A 鏈段與 n 條 B 鏈段利用化學鍵結接在同一連結點上，如圖 1.1(e)所示。不論在理論[9-14]或是實驗方面[15-28]，都有學者針對其在熔融態下的相行為進行研究。理論方面，在 1986 年 Olvera de la Cruz 等人針對 $A_n B_n$ 對稱性雜臂星狀共聚物中無序排列轉變為有序排列時的 χN_0 臨界值 (critical value) 作探討[9]，其中 N_0 為單一條 A 鏈段加上單一條 B 鏈段的聚合度，而整條高分子鏈的有效聚合度為 $N = nN_0$ 。他們所得到之 spinnodal curve 如圖 1.4 所示，由圖中可以發現， $A_n B_n$ 星狀共聚物要形成有序微結構的 χN_0 臨界值為 10.5，並不隨著分支數目 n 變多而改變，這是因為當 n 個 AB 雙塊狀共聚物形成一個 $A_n B_n$ 對稱性雜臂星狀共聚物時，不論是對於無序排列或是有序排列都會產生一些熵(entropy)損失，而在 $f=0.5$ 時，二者的熵損失約略相同，使得其 χN_0 臨界值並不會隨著 n 而改變。1994 年 Milner 利用強聚集理論探討 $A_m B_n$ 星狀共聚物之不對稱參數 ε ：

$$\varepsilon = \left(\frac{n_A}{n_B} \right) \left(\frac{l_A}{l_B} \right)^2 \quad (1.6)$$

如何影響其相行為衍變[10-11]。其中 n_A 、 n_B 分別為 A 鏈段和 B 鏈段數的分支數目， $l_A (= V_A/R_A^2)$ 、 $l_B (= V_B/R_B^2)$ 分別為 A 單體和 B 單體的特徵長度，其中 V_A 、 V_B 分別為單條 A 鏈段與 B 鏈段的體積， R_A 、 R_B 則分別為單條 A 鏈段與 B 鏈段的環動半

徑(radius of gyration)。他們所得到之理論相圖如圖 1.5 所示。Milner 發現當固定共聚物組成之下，改變不對稱參數 ϵ ，會造成一系列的微結構衍變。例如在 A_mB 系統中固定 $f = 0.5$ ，當 A 分支數目 m 愈大，其不對稱參數 ϵ 愈大，微結構會從層狀 \rightarrow B 被包覆在內之雙連續性結構 \rightarrow B 被包覆在內之六方堆積圓柱 \rightarrow B 被包覆在內之球狀微胞，這是因為 A 的分支愈多，需要更多的空間伸展，所以傾向待在曲面之外，而將 B 成分包覆在內部。到了 2004 年，Grason 和 Kamien 利用自洽平均場理論計算得到熔融態 AB_n 雜臂星狀共聚物系統($n = 2 \sim 5$)的理論相圖[13]，如圖 1.6 所示。我們可以發現這四張相圖並不會對稱於 $f = 0.5$ ，這是由於在 AB_n 系統中，分支的 B 鏈段需要較大空間伸展，喜歡待在曲面之外，進而將直鏈段的 A 蜷曲起來，導致相圖往 f 值較大的方向偏移；但他們也發現隨著分支數目 n 愈大，相圖的偏移程度並不如 Milner 所預期，這表示分支的數目對於微結構衍變的影響有一極限存在；此外，由自洽平均場理論預測 AB_n 雜臂星狀共聚物系統中所出現的微結構形態大致上與線性雙塊狀共聚物類似，但是出現一種線性雙塊狀共聚物系統中所沒有發現的微結構，那就是 A15 排列堆積球狀微胞。A15 的單位晶格中共有八個有效微胞，晶格的八個角落與晶格中心各有一顆球之外，其餘六面的中線上還各有兩個半球，共有六顆，如圖 1.2(d)所示。另外，Grason 等人也發現，當 B 成分分支數目 n 愈大，A15 相態的區域愈大，意即愈穩定存在。

在雜臂星狀共聚物實驗系統中，一系列以 polyisoprene(PI)以及 polystyrene(PS) 兩種高分子所構成之只有一端分支的不對稱星狀共聚物被拿來廣泛的討論，其中包含了 PI_2 -PS[16]、 PI_3 -PS[18]、 PI_5 -PS[26]等。而 Pochan 等人在 1996 年探討了 PI_2 -PS 雜臂星狀共聚物的形態衍變並與 Milner 預測的結果作比較[16]。他們所得到的結果大致上與 Milner 所預測結果相同；然而針對球狀微胞，因為小角度 x 光散射圖譜的訊號過於微弱，他們並無法從中得知球狀微胞的排列形式。儘管在實驗方面，雜臂星狀共聚物系統中尚未發現 A15 排列；但在樹枝狀共聚物(dendrimer)[29-31]與雙親性(amphiphilic)分子[32-37]系統中卻可以發現 A15 排列

的存在。因此 A15 排列仍是我們所感興趣的話題。而在 A_nB_n 對稱型星狀共聚物的系統中，Beyer 等人於 PI_n-PS_n 對稱型星狀共聚物($n = 2, 8$)中發現分支數目 n 變大會使層狀微結構之厚度跟著變大。[20, 24]而 Tsitsilianis 利用熱示差掃描卡量計 (Differential scanning calorimetry, DSC)探討 A_nB_n 對稱性雜臂星狀共聚物之相行為[15]，他們在共聚物形成微相分離時發現，除了 A、B 聚集區域有明顯不同的兩個玻璃轉移溫度(glass transition temperature, T_g)以外，在這兩個 T_g 之間有第三個 T_g 出現，他們認為這是因為星狀共聚物的分子結構導致在連結點附近 A、B 無法完全分離，形成明顯的 A、B 混合之界面區域。Grayer 等人在 2000 年利用對稱性的 polystyrene(PS)與 poly(2-vinylpyridine)(P2VP)的六臂星狀共聚物(PS_6-P2VP_6)，研究其在熔融態下的微結構衍變，並與線性雙塊狀共聚物比較[25]。他們發現，在 A_nB_n 對稱性雜臂星狀共聚物中，即使二成分的分支數目相同，且二成分的特徵長度相當，但其所形成的微結構仍會與線性雙塊狀共聚物有些許不同，並非完全如 Milner 所預測。這也代表著對稱性雜臂星狀共聚物的分支數目對其形態有一定的影響。另外，他們也探討了總分支數目(functionality, f)對於層狀微結構厚度的影響，其中總分支數目 $f = 2n$ 。他們發現，在相同的體積分率下，對稱性雜臂星狀共聚物所形成之層狀厚度皆大於線性雙塊狀共聚物中層狀的厚度。而層狀厚度隨著亦會隨著總分支數目變多而變大，他們提出，層狀厚度與總分支數目、聚合度以及不相容參數的關係如下式：

$$L \propto f^{1/6} N^{2/3} \chi^{1/12} \quad (1.5)$$

由於雜臂星狀共聚物是將多條單一成分的高分子鏈同時連接在同一點上所形成之共聚物，而此連結點以及分支的鏈段會如何影響微結構形態是大家所感興趣的課題。截至目前為止，在理論方面的文獻，Grason 等人對 AB_n 雜臂星狀共聚物系統提出了完整之相圖，然而 Milner 對於 A_mB_n 系統作的研究僅限於強聚集的區域，並沒有一完整對於 χ_{AB} 的相圖，而我們亦很好奇，在兩端都有分支的 A_mB_n 系統中，A15 微結構是否會穩定的存在。因此，本篇論文利用自洽平均場理論，

其是一假設較少、能清楚描述高分子鏈的分子結構、且同時適用在強聚集、中聚集與弱聚集範圍的理論方法，首先針對 A_mB_n 系統中結構較為簡單的 A_nB_n 對稱性雜臂星狀共聚合物，選擇其中分支數目較少之 A_2B_2 對稱性四臂星狀共聚合物為主要研究對象，觀察其微結構的衍變，接著改變分支數目 n ，觀察 n 對微結構衍變的影響，並針對其中層狀微結構之尺寸作探討。



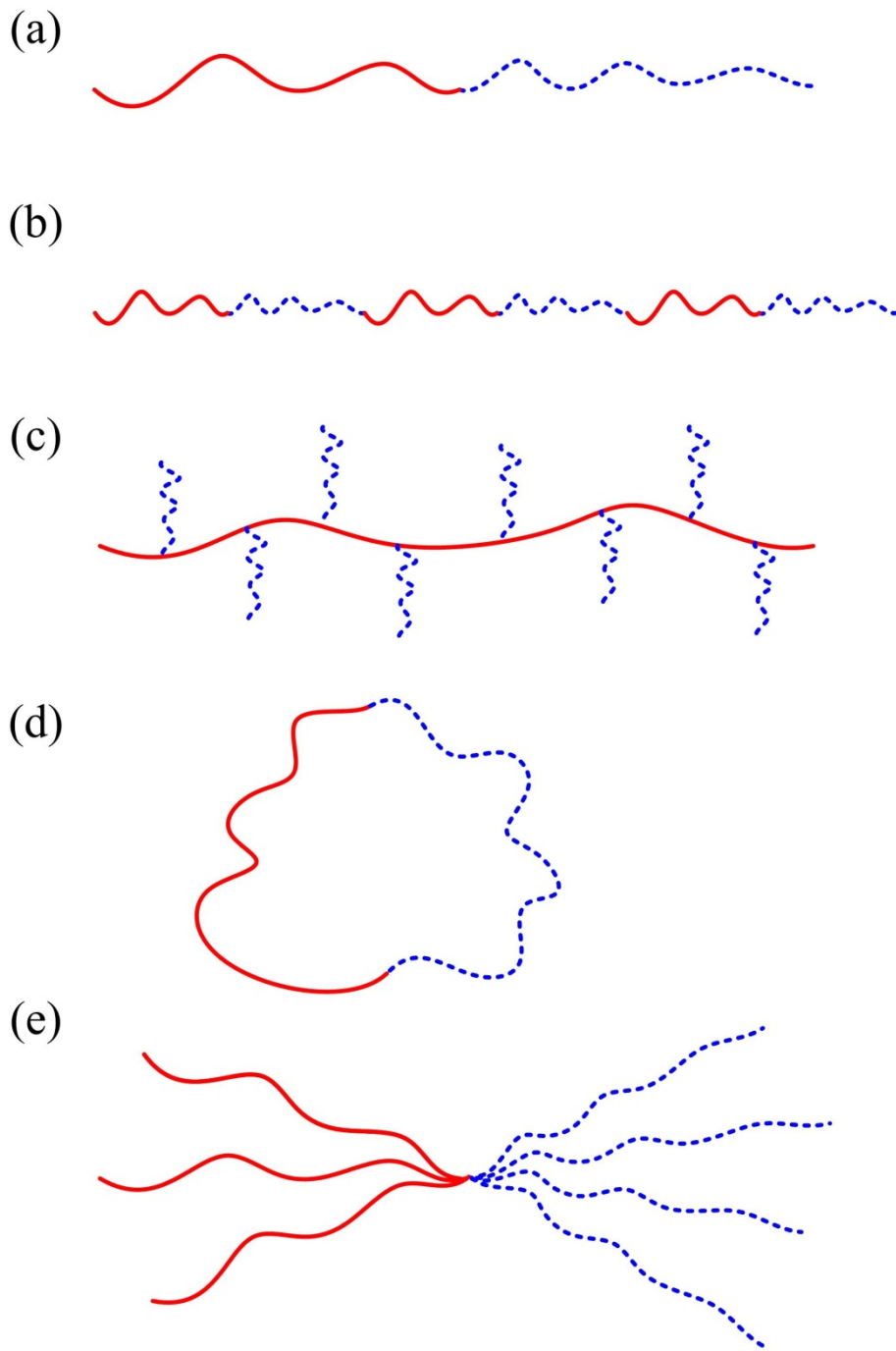


圖 1.1 各種結構之共聚合物，其中實線與虛線表示不同之單體成分 (a) 雙塊狀共聚合物(linear diblock copolymers) (b) 交替共聚合物(alternating copolymers) (c) 接枝共聚合物(graft copolymers) (d) 環狀共聚合物(cyclic copolymers) (e) 雜臂星狀共聚合物(miktoarm star copolymers)。

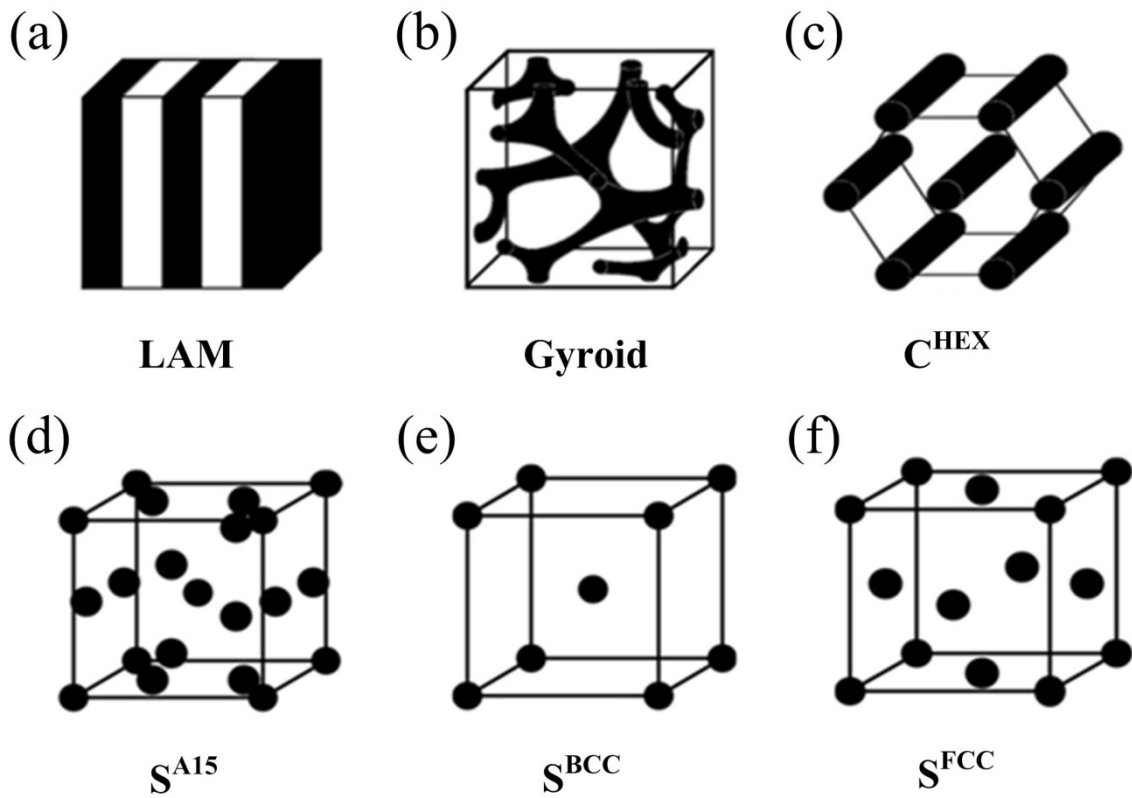


圖 1.2 $A_m B_n$ 雜臂星狀共聚合物中所有可能出現的微結構 (a) 層狀 (b) 雙連續性三軸的微結構 gyroid (c) 六方堆積圓柱 (d) A15 堆積球狀 (e) 體心立方堆積球狀 (f) 面心立方堆積球狀。

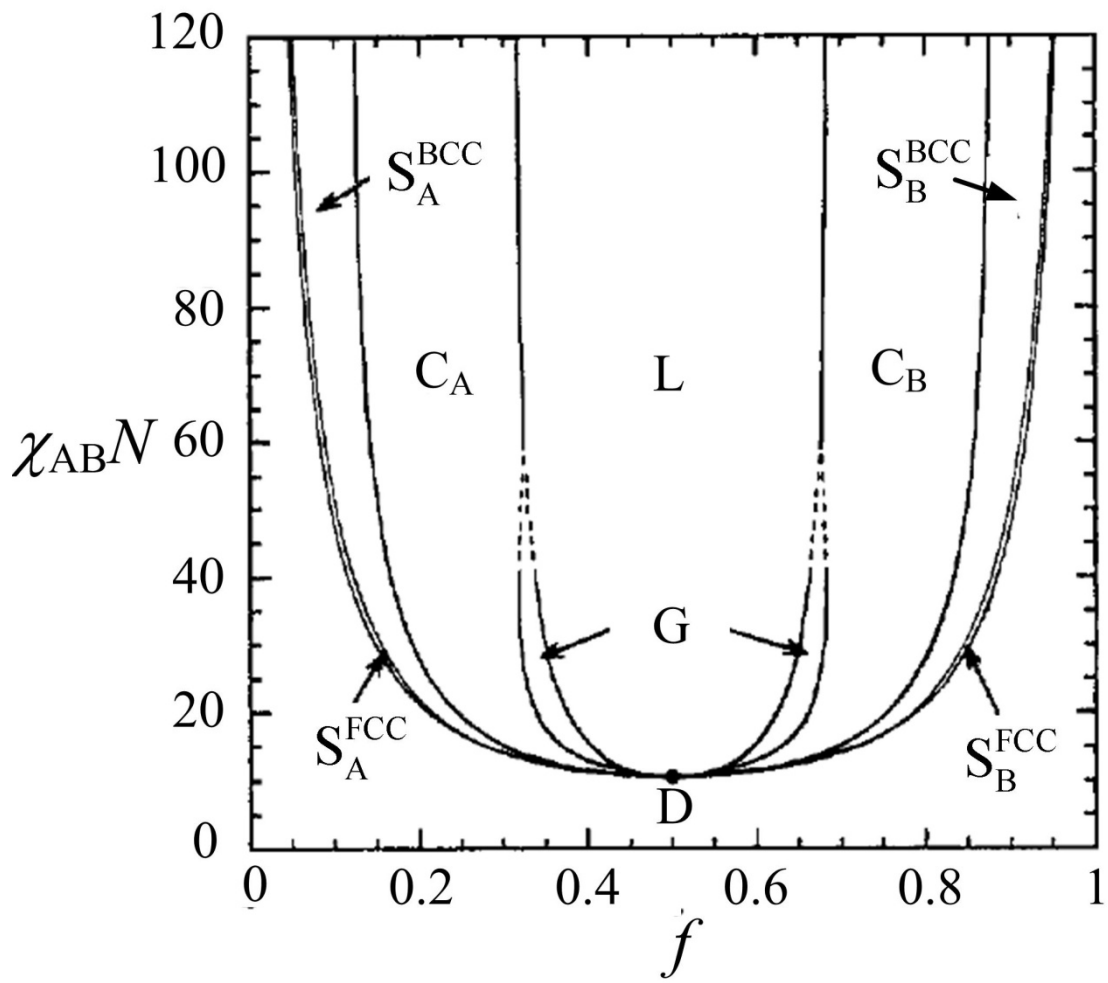


圖 1.3 Matsen 和 Bates 利用自洽平均場理論所得的 AB 雙塊狀共聚物之理論相圖 [1]。

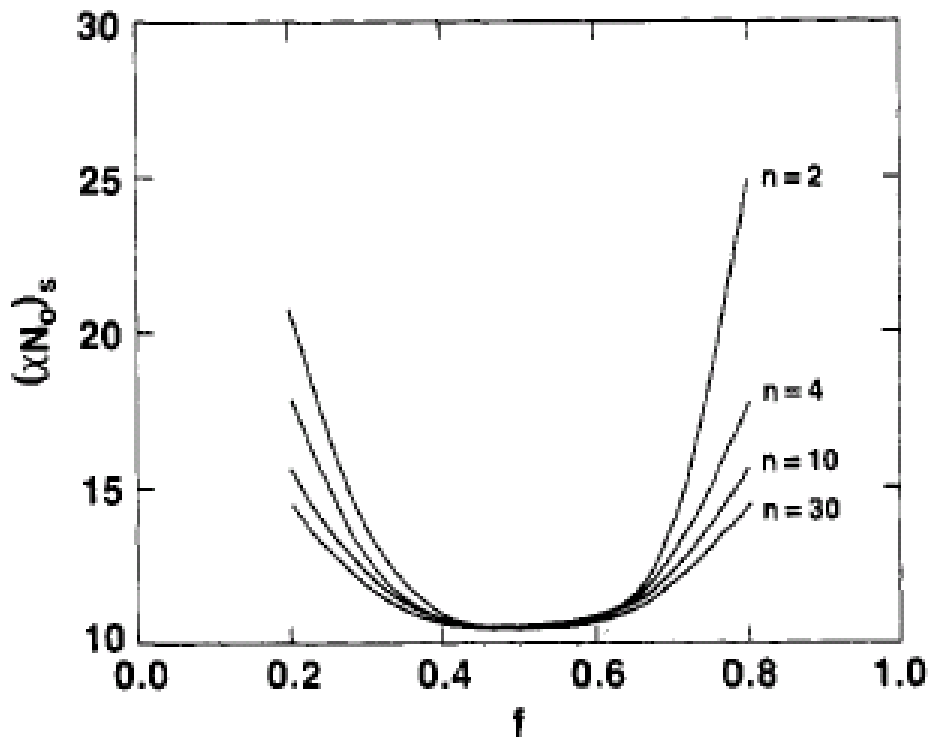


圖 1.4 Olvera de la Cruz 和 Sanchez 針對 A_nB_n 雜臂星狀共聚合物中分支數目 n 對於 spinodal curve 之影響[9]。

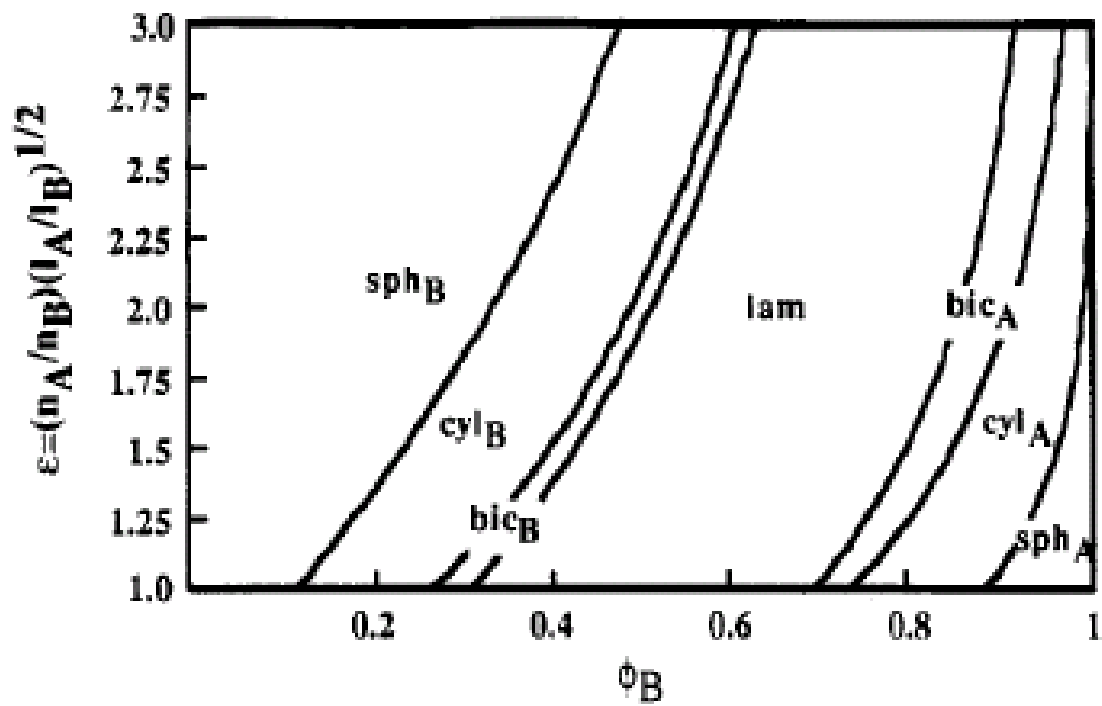


圖 1.5 Milner 利用強聚集理論探討 A_mB_n 星狀共聚合物之不對稱參數 ϵ 如何影響其相行為衍變之理論相圖[10]。

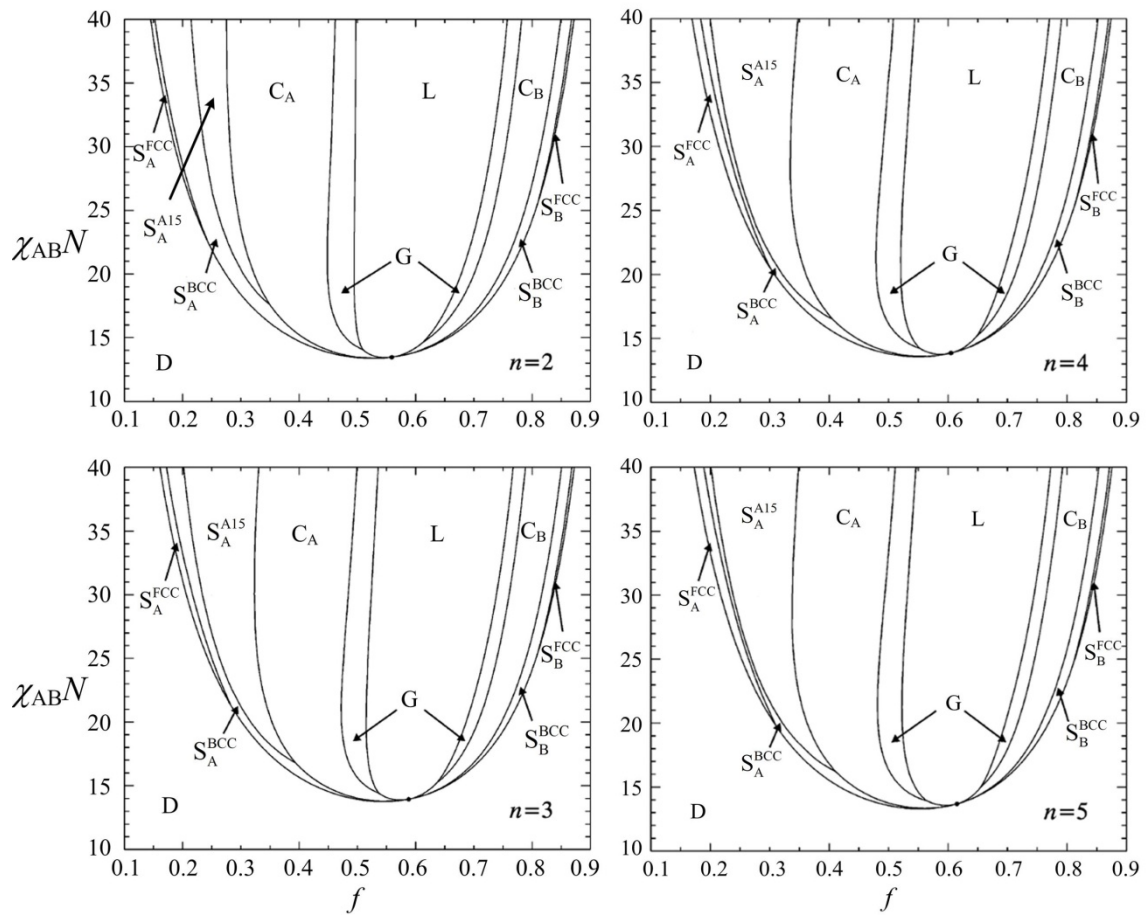


圖 1.6 Grason 和 Kamien 利用自洽平均場理論所得的 AB_n 雜臂星狀共聚合物之理論相圖[13]。

二、研究方法

自洽平均場理論(Self-Consistent Mean Field Theory)是一能清楚描述高分子鏈的分子結構、且同時適用在強聚集、中聚集與弱聚集範圍的理論方法。在自洽平均場理論當中，我們將高分子鏈進行粗粒化(coarse-grained)處理，如圖 2.1 所示。我們忽略實際高分子鏈上之原子與官能基的細節，保留了其長鏈段的特徵，且高分子鏈滿足自由連接模型(freely jointed model)，呈現高斯分佈(Gaussian distribution)，為一理想之高分子鏈。接下來我們將針對自洽平均場理論原理、電腦程式計算方法，以及一些分析方法，例如計算微結構尺寸、各成分在各聚集區域中之相對體積分率等作簡單的說明。

2.1 自洽平均場理論原理於 A_mB_n 雜臂星狀共聚合物

在自洽平均場理論中，我們考慮一 A_mB_n 星狀共聚合物。星狀共聚合物之有效聚合度為 N ，A 鏈段體積分率為 f 。星狀共聚合物是由 m 條 A 高分子鏈，和 n 條 B 高分子鏈所構成，如圖 2.2 所示。每一條 A、B 高分子鏈分別含有 fN/m 及 $(1-f)N/n$ 個單體，每個單體長度為 b 。A、B 之間的淨交互作用力以 Flory Huggins 不相容參數 χ_{AB} 表示。我們利用一變數 s 將高分子鏈參數化，每一條 A 高分子鏈皆由 $s = 0$ 開始，並結束於 A-B 之連結點 $s = s_1$ ，而每一條 B 高分子鏈則由 $s = s_1$ 開始，到其自由端 $s = s_2$ 結束。其中， $s_1 = f/m$ 及 $s_2 = f/m + (1-f)/n$ 。我們可以利用高分子鏈的機率分布函數 $q_C(\bar{r}, s)$ 與 $q_C^+(\bar{r}, s)$ 求得高分子在平衡狀態下的自由能。 $q_C(\bar{r}, s)$ 表示在一高分子鏈中， sN 個單體由 $s = 0$ 擴散至空間中任一位置 \bar{r} 的機率，其會滿足擴散方程式：

$$\frac{\partial q_C(\bar{r}, s)}{\partial s} = \begin{cases} \frac{Nb^2}{6} \nabla^2 q_C(\bar{r}, s) - \omega_A(\bar{r}) q_C(\bar{r}, s), & \text{if } 0 < s < s_1 \\ \frac{Nb^2}{6} \nabla^2 q_C(\bar{r}, s) - \omega_B(\bar{r}) q_C(\bar{r}, s), & \text{if } s_1 < s < s_2 \end{cases} \quad (2.1)$$

上式中的 $\omega_A(\bar{r})$ 、 $\omega_B(\bar{r})$ 分別代表 A 鏈段與 B 鏈段所受到外在環境的勢場。而 $q_C^+(\bar{r}, s)$ 的表示式與 $q_C(\bar{r}, s)$ 類似：

$$\frac{\partial q_C^+(\bar{r}, s)}{\partial s} = \begin{cases} -\frac{Nb^2}{6} \nabla^2 q_C^+(\bar{r}, s) + \omega_A(\bar{r}) q_C^+(\bar{r}, s), & \text{if } 0 < s < s_1 \\ -\frac{Nb^2}{6} \nabla^2 q_C^+(\bar{r}, s) + \omega_B(\bar{r}) q_C^+(\bar{r}, s), & \text{if } s_1 < s < s_2 \end{cases} \quad (2.2)$$

其代表的是與 $q_C(\bar{r}, s)$ 相反方向之擴散。更詳細的來說，當 $0 < s < s_1$ 時， $q_C(\bar{r}, s)$ 表示單一 A 鏈段由 $s = 0$ 開始擴散至空間中任一位置 \bar{r} 於 s 的機率，但是當 $s_1 < s < s_2$ 時， $q_C(\bar{r}, s)$ 則表示 n 條 A 鏈段與 $(m-1)$ 條 B 鏈段分別由 $s = 0$ 及 $s = s_2$ 擴散至連結點 $s = s_1$ ，接著沿剩下的一條 B 鏈段擴散至空間中任一位置 \bar{r} 於 s 的機率，如圖 2.3 所示。則 $q_C(\bar{r}, s)$ 與 $q_C^+(\bar{r}, s)$ 分別在端點和連結點的邊界條件可寫成：

$$\begin{cases} q_C(\bar{r}, 0) = 1 \\ q_C(\bar{r}, s_1^+) = [q_C(\bar{r}, s_1^-)]^n [q_C^+(\bar{r}, s_1^+)]^{m-1} \end{cases} \quad (2.3)$$

$$\begin{cases} q_C^+(\bar{r}, s_2) = 1 \\ q_C^+(\bar{r}, s_1^-) = [q_C(\bar{r}, s_1^-)]^{n-1} [q_C^+(\bar{r}, s_1^+)]^m \end{cases} \quad (2.4)$$

其中 $q_C(\bar{r}, s_1^-)$ 與 $q_C^+(\bar{r}, s_1^+)$ 分別表示當 s 由 A 鏈段端趨近 s_1 以及由 B 鏈段端趨近 s_1 時，函數的極限值。若我們將 $q_C(\bar{r}, s_2)$ 對空間中所有 \bar{r} 作積分，可得整條高分子鏈之配分函數(partition function)：

$$Q_C = \frac{1}{V} \int d^3\bar{r} \cdot q_C(\bar{r}, s = s_2) \quad (2.5)$$

我們可以由配分函數求得高分子鏈之自由能：

$$I = \frac{F}{k_B T} = -\ln Q_C + \frac{1}{V} \int d^3\bar{r} \left[\chi_{AB} N \phi_A(\bar{r}) \phi_B(\bar{r}) - \omega_A(\bar{r}) \phi_A(\bar{r}) - \omega_B(\bar{r}) \phi_B(\bar{r}) \right] \quad (2.6)$$

上式中， ϕ_A 與 ϕ_B 分別為 A 和 B 在整個系統中的體積分率。雖然我們已經有了描述系統自由能的方程式，但是式子中的積分仍然難以解出。因此我們利用數學上的鞍點近似(saddle point approximation)先求出被積分函數的極值，再將其取代該難解的積分。在物理概念上就是將高分子鏈段之間複雜的相互作用假設成一個平均勢場，此即為平均場近似(mean field approximation)。為了要找到 I 的極值，我們在限制條件 $\phi_A(\bar{r}) + \phi_B(\bar{r}) = 1$ 下，令其一次微分後的結果等於 0，會滿足

Euler-Lagrange 方程式：

$$\frac{\partial I'}{\partial y} - \frac{d}{dx} \frac{\partial I'}{\partial y_x} = 0 \quad (2.7)$$

上式中的 I' 表示為：

$$I' = I - \frac{1}{V} \int d^3\vec{r} \cdot \zeta p \quad (2.8)$$

I 為欲求其極值的函數、 p 函數即限制條件、 ζ 為拉格朗日乘數(Lagrange multiplier)。

我們令 $p = 1 - \phi_A(\vec{r}) - \phi_B(\vec{r})$ ，分別使 $y = \phi_A$ 、 ϕ_B 、 ω_A 、 ω_B ，可以得到當式(2.6)發

生極值時， ω_A 、 ω_B 、 ϕ_A 、 ϕ_B 分別等於：

$$\omega_A(\vec{r}) = \chi_{AB} N \phi_B(\vec{r}) + \xi(\vec{r}) \quad (2.9)$$

$$\omega_B(\vec{r}) = \chi_{AB} N \phi_A(\vec{r}) + \xi(\vec{r}) \quad (2.10)$$

$$\phi_A(\vec{r}) = -\frac{V}{Q_C} \frac{DQ_C}{D\omega_A} \quad (2.11)$$

$$\phi_B(\vec{r}) = -\frac{V}{Q_C} \frac{DQ_C}{D\omega_B} \quad (2.12)$$

其中：

$$\frac{DQ_C}{D\omega_A} = -\frac{m}{V} \int_0^{s_1} ds \cdot q_C(\vec{r}, s) q_C^+(\vec{r}, s) \quad (2.13)$$

$$\frac{DQ_C}{D\omega_B} = -\frac{n}{V} \int_{s_1}^{s_2} ds \cdot q_C(\vec{r}, s) q_C^+(\vec{r}, s) \quad (2.14)$$

將式(2.13)與式(2.14)分別代入式(2.11)與式(2.12)可得：

$$\phi_A(\vec{r}) = \frac{m}{Q_C} \int_0^{s_1} ds \cdot q_C(\vec{r}, s) q_C^+(\vec{r}, s) \quad (2.15)$$

$$\phi_B(\vec{r}) = \frac{n}{Q_C} \int_{s_1}^{s_2} ds \cdot q_C(\vec{r}, s) q_C^+(\vec{r}, s) \quad (2.16)$$

從式(2.9)、式(2.10)、式(2.15)、式(2.16)可以發現這四個式子是互相關聯的，若我們能求得 $q_C(\vec{r}, s)$ 與 $q_C^+(\vec{r}, s)$ ，代入式(2.15)、式(2.16)可求得體積分率 ϕ_A 與 ϕ_B ，再利用式(2.9)、式(2.10)可解出外在勢場 ω_A 、 ω_B ，但是外在勢場又會影響 $q_C(\vec{r}, s)$ 與

$q_C^+(\bar{r}, s)$ ，如式(2.1)與式(2.2)所示。因此計算上必須同時滿足式(2.9)、式(2.10)、式(2.15)、式(2.16)等四條方程式，這就是「自洽」(self-consistent) 的由來。而在解出 A 和 B 之體積分率與外在勢場後，即可利用式(2.6)即可得到系統能量。

2.2 導空間求解 (Spectral method)

為了解出 $q_C(\bar{r}, s)$ 與 $q_C^+(\bar{r}, s)$ ，我們可以將任意的空間函數 $g(\bar{r})$ 表示為：

$$g(\bar{r}) = \sum_{j=0}^{\infty} g_j f_j(\bar{r}) \quad (2.17)$$

其中 $f_j(\bar{r})$ 為各種微結構的基底函數(basis functions)， g_j 為對應於 $f_j(\bar{r})$ 待解的係數。基底函數 $f_j(\bar{r})$ 除了具備了正交(orthonormal)的性質之外，也具備了下記の性質：

$$\nabla^2 f_j(\bar{r}) = -\frac{\lambda_j}{L^2} f_j(\bar{r}) \quad (2.18)$$

L 為各個微結構的週期長度。所有的基底函數皆由 $f_1(\bar{r})=1$ 開始，而 λ_j 為一遞增的整數數列。因此，我們可以將常見具有對稱性之微結構用數學函數描述[38]。若以層狀結構為例子，其基底函數可寫成 $f_j(\bar{r})=2^{1/2}\cos(2\pi(j-1)x/L)$ ， $j \geq 2$ ，其中 x 軸與層平面垂直。有了基底函數的概念後，我們將 $q_C(\bar{r}, s)$ 、 $q_C^+(\bar{r}, s)$ 以基底函數展開：

$$q_C(\bar{r}, s) = \sum_i q_{C,i}(s) f_i(\bar{r}) \quad (2.19)$$

$$q_C^+(\bar{r}, s) = \sum_i q_{C,i}^+(s) f_i(\bar{r}) \quad (2.20)$$

其中 $q_{C,i}$ 、 $q_{C,i}^+$ 分別為 $q_C(\bar{r}, s)$ 、 $q_C^+(\bar{r}, s)$ 透過基底函數展開之後對應的第 i 項係數。

接著將上二式代入式(2.1)與式(2.2)可得：

$$\frac{dq_{C,i}(s)}{ds} = \begin{cases} \sum_j A_{ij} q_{C,j}(s), & \text{if } 0 < s < s_1 \\ \sum_j B_{ij} q_{C,j}(s), & \text{if } s_1 < s < s_2 \end{cases} \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (2.21)$$

$$\frac{dq_{C,i}^+(s)}{ds} = \begin{cases} -\sum_j A_{ij} q_{C,j}^+(s), & \text{if } 0 < s < s_1 \\ -\sum_j B_{ij} q_{C,j}^+(s), & \text{if } s_1 < s < s_2 \end{cases} \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (2.22)$$

其中 A_{ij} 、 B_{ij} 皆為 $i \times j$ 之二維矩陣，表示式寫成：

$$\begin{aligned} A_{ij} &= \frac{-Nb^2\lambda_i}{6L^2} \delta_{ij} - \sum_k \omega_{A,k} \Gamma_{ijk} \\ B_{ij} &= \frac{-Nb^2\lambda_i}{6L^2} \delta_{ij} - \sum_k \omega_{B,k} \Gamma_{ijk} \end{aligned} \quad (2.23)$$

其中 $\Gamma_{ijk} = V^{-1} \int f_i(\bar{r}) f_j(\bar{r}) f_k(\bar{r}) d\bar{r}$ ，為 $i \times j \times k$ 之三維矩陣；而 $\omega_{A,k}$ 、 $\omega_{B,k}$ 則是外在勢場 ω_A 、 ω_B 透過基底函數展開之後對應的第 k 項係數。式(2.21)、(2.22)之邊界條件分別為 $q_{C,i}(s=0) = \delta_{i1}$ 、 $q_{C,i}^+(s=s_2) = \delta_{i1}$ 。另外， $q_{C,i}(s)$ 和 $q_{C,i}^+(s)$ 在連結點 ($s=s_1$) 的邊界條件，可寫成：

$$\begin{aligned} q_{C,i}(s_1^+) &= V^{-1} \int d^3\bar{r} \cdot [q_C(\bar{r}, s_1^-)]^m [q_C^+(\bar{r}, s_1^+)]^{n-1} \cdot f_i(\bar{r}) \\ q_{C,i}^+(s_1^-) &= V^{-1} \int d^3\bar{r} \cdot [q_C(\bar{r}, s_1^-)]^{m-1} [q_C^+(\bar{r}, s_1^+)]^n \cdot f_i(\bar{r}) \end{aligned} \quad (2.24)$$

為了計算上方便，我們重新定義一個新函數 $\psi_i^{(a,b)}(s_1)$ 如下所示：

$$\psi_i^{(a,b)}(s_1) = V^{-1} \int d^3\bar{r} \cdot [q_C(\bar{r}, s_1^-)]^a [q_C^+(\bar{r}, s_1^+)]^b \cdot f_i(\bar{r}) \quad (2.25)$$

根據上式， $q_{C,i}(s_1^+) = \psi_i^{(m,n-1)}(s_1)$ 且 $q_{C,i}^+(s_1^-) = \psi_i^{(m-1,n)}(s_1)$ 。接著，我們利用式(2.19)

及其正交性質： $f_i(\bar{r}) f_j(\bar{r}) = V^{-1} \sum_k \Gamma_{ijk} f_k(\bar{r})$ ，可推導出：

$$\psi_i^{(a,0)}(s_1) = \sum_{j,k} \Gamma_{ijk} q_{C,j}(s_1^-) \psi_k^{(a-1,0)}(s_1) \quad (2.26)$$

其中 $q_{C,j}(s_1^-)$ 為單條 A 高分子鏈在非常接近 s_1 時的 $q_{C,j}(s)$ 值。當 $a=1$ 時， $\psi_i^{(a,0)}(s_1)$

即為 $q_j(s_1^-)$ ，可用式(2.21)之微分方程式解得。當 $\psi_i^{(1,0)}(s_1)$ 算出來之後，代入式(2.26)

可得到 $\psi_i^{(2,0)}(s_1)$ ，以此類推利進行疊代，最終可算出 $\psi_i^{(n,0)}(s_1)$ 。而 $\psi_i^{(a,b)}(s_1)$ 可表

示為：

$$\psi_i^{(a,b)}(s_1) = \sum_{j,k} \Gamma_{ijk} q_{C,j}^+(s_1^+) \psi_k^{(a,b-1)}(s_1) \quad (2.27)$$

其中 $q_{C,j}^+(s_1^+)$ 為單條 B 高分子鏈在非常接近 s_1 時的 $q_{C,j}^+(s)$ 值，可用式(2.22)之微分

方程式解得。接著利用已知的 $q_{C,j}^+(s_1^+)$ 和 $\psi_i^{(n,0)}(s_1)$ 代入式(2.27)可以得到 $\psi_i^{(n,1)}(s_1)$ ，以此類推進行疊代，最終可算出 $\psi_i^{(n,m-1)}(s_1)$ ，這就是我們欲求之邊界條件 $q_{C,i}(s_1^+)$ 。同理， $q_{C,i}^+(s_1^-) = \psi_i^{(m-1,n)}(s_1)$ 可利用相同方法計算出來。解出在 $s = s_1$ 的邊界條件之後，並利用分離變數法即可解得 $q_{C,i}(s)$ 與 $q_{C,i}^+(s)$ ：

$$q_{C,i}(s) = \begin{cases} \sum_j \exp[A_{ij}(s-0)] \cdot \delta_{j1} & , \text{if } 0 < s < s_1 \\ \sum_j \exp[B_{ij}(s-s_1)] \cdot q_{C,i}(s_1^+) & , \text{if } s_1 < s < s_2 \end{cases} \quad (2.28)$$

$$q_{C,i}^+(s) = \begin{cases} \sum_j \exp[A_{ij}(s_1-s)] \cdot q_{C,i}^+(s_1^-) & , \text{if } 0 < s < s_1 \\ \sum_j \exp[B_{ij}(s_2-s)] \cdot \delta_{j1} & , \text{if } s_1 < s < s_2 \end{cases} \quad (2.29)$$

而外在勢場 $\omega_A(\bar{r})$ 、 $\omega_B(\bar{r})$ 與各成分濃度分布函數 $\phi_A(\bar{r})$ 、 $\phi_B(\bar{r})$ 也可仿照式

(2.17)以基底函數展開：

$$\omega_A(\bar{r}) = \sum_i \omega_{A,i} \cdot f_i(\bar{r}) \quad (2.30)$$

$$\omega_B(\bar{r}) = \sum_i \omega_{B,i} \cdot f_i(\bar{r}) \quad (2.31)$$

$$\phi_A(\bar{r}) = \sum_i \phi_{A,i} \cdot f_i(\bar{r}) \quad (2.32)$$

$$\phi_B(\bar{r}) = \sum_i \phi_{B,i} \cdot f_i(\bar{r}) \quad (2.33)$$

其中 $\omega_{A,i}$ 、 $\omega_{B,i}$ 、 $\phi_{A,i}$ 、 $\phi_{B,i}$ 分別為 $\omega_A(\bar{r})$ 、 $\omega_B(\bar{r})$ 、 $\phi_A(\bar{r})$ 、 $\phi_B(\bar{r})$ 透過基底函數展開之後對應之第 i 項係數。將以上四式代入式(2.9)、式(2.10)、式(2.15)、式(2.16)之後，可將其改寫為：

$$\omega_{A,i} = \chi_{AB} N \phi_{B,i} + \xi_i \quad (2.34)$$

$$\omega_{B,i} = \chi_{AB} N \phi_{A,i} + \xi_i \quad (2.35)$$

$$\phi_{A,i} = \frac{m}{Q_C} \sum_{j,k} \Gamma_{ijk} \int_0^{s_1} q_{C,j}(s) q_{C,k}^+(s) ds \quad (2.36)$$

$$\phi_{B,i} = \frac{n}{Q_C} \sum_{j,k} \Gamma_{ijk} \int_{s_1}^{s_2} q_{C,j}(s) q_{C,k}^+(s) ds \quad (2.37)$$

將式(2.19)代入整條鏈之配分函數：

$$Q_C = \frac{1}{V} \int d^3\vec{r} \cdot q_C(\vec{r}, s = s_2) \quad (2.38)$$

可得到 $Q_C = q_{C,1}(s_2)$ 。

則高分子添加溶劑系統的系統自由能描述可以下式表示之：

$$\frac{F}{k_B T} = -\ln[q_{C,1}(s_2)] + \sum_i (\chi_{AB} N \phi_{A,i} \phi_{B,i} - \omega_{A,i} \phi_{A,i} - \omega_{B,i} \phi_{B,i}) \quad (2.39)$$

當在無序態(disordered phase)之中，各成分的體積分率和外在勢場皆為定值，

也就是 $\phi_I(\vec{r}) = \phi_{I,1}$ ， $\omega_I(\vec{r}) = \omega_{I,1}$ ，其中 $I = A, B$ 。高分子之配分函數則表為 $Q_C =$

$q_{C,1}(s_2) = \exp[-f\omega_{A,1} - (1-f)\omega_{B,1}]$ ，代入式(2.39)可得到無序狀態下每條星狀共聚

物的自由能 $F_{disordered}$ ：

$$\frac{F_{disordered}}{k_B T} = f(1-f)\chi_{AB} N \quad (2.40)$$

完整的電腦計算流程，如圖 2.4 所示。

對於每一個微結構，不同的週期長度會有不同的系統能量，因此我們必須改變週期長度以找到最小的系統能量。舉例來說，在 A_2B_2 四臂星狀共聚物中，當 $f = 0.5$ ， $\chi_{AB}N_0 = 20$ ， $N_0 = 75$ ，排列成層狀微結構時整個系統能量隨著特徵長度 L 之變化如圖 2.5 所示，我們可以發現，當 $L/b = 15.3$ 時，系統能量為最低。接著比較所有可能出現的微結構之系統能量，能量最小者即為該條件下最穩定存在的微結構。Masten 曾在 AB 線性雙塊狀共聚物熔融態系統中發現，在層狀排列與六方堆積圓柱排列之間有一塊小區域穩定存在之雙連續性三軸微結構(gyroid)。為了減少電腦計算的負荷，在本論文中我們並無將 gyroid 列入計算，但仍然相信其會在層狀排列與六方堆積圓柱排列之間穩定存在。而在各個微結構中，基底函數項數的多寡亦會影響系統能量，因此我們必須選擇適當的項數來做計算。在本篇論文所使用的參數範圍 $\chi_{AB}N_0 \leq 40$ 、分支數目 $n = 1 \sim 5$ 中，層狀所使用的基底函數

在 30 項時，其能量已達平衡；另外，六方堆積圓柱使用 80 項；A15 球狀排列使用 121 項；而在體心立方堆積及面心立方堆積球狀排列中則分別使用 99 及 90 項。

2.3 各聚集區域尺寸大小與各成分在 A 與 B 聚集區域中相對體積分率分析

在本論文中，我們針對層狀微結構進行分析。首先，我們必須將微結構在三度空間座標當中定義其位置。圖2.6(a)為層狀微結構在x軸、y軸、z軸三個方向之示意圖，其中L為微結構之週期長度，也就是層狀排列的厚度。我們沿著層狀排列的方向，即沿著x軸方向畫出各成分之體積分率分佈圖，如圖2.6(b)所示，其中紅色表示A鏈段體積分率、藍色表示B鏈段體積分率。我們利用此圖來說明如何定義各聚集區域的尺寸大小：其中B成分聚集的尺寸大小 L_B (即為B層厚度)為通過 ϕ_B 曲線反曲點之兩切線與 ϕ_B 曲線最大值切線之兩交點間距離；而界面尺寸大小 w 為通過 ϕ_A 與 ϕ_B 曲線反曲點之切線與其最大值切線之兩交點間距離之兩倍；至於A成分聚集的尺寸大小 L_A (即為A層厚度)則為 $L-L_B-w$ 。

我們已定義出 A 聚集區域、B 聚集區域以及界面的範圍，為了探討 A、B 二成分分別在其中所佔的體積分率，我們先定義 $\phi_1^{(A)}$ 、 $\phi_1^{(B)}$ 與 $\phi_1^{(w)}$ 分別為 I 成分在 A 聚集區域、B 聚集區域以及界面中所佔有的體積分率，可表示為：

$$\begin{aligned}\phi_1^{(A)} &= \frac{1}{L} \int_{L_A} \phi_1(\bar{r}) d\bar{r} \\ \phi_1^{(B)} &= \frac{1}{L} \int_{L_B} \phi_1(\bar{r}) d\bar{r} \\ \phi_1^{(w)} &= \frac{1}{L} \int_w \phi_1(\bar{r}) d\bar{r}\end{aligned} \quad I = A、B \quad (2.41)$$

由於 $\phi_1^{(A)} + \phi_1^{(B)} + \phi_1^{(w)}$ 必等於 I 成分的平均體積分率 $\bar{\phi}_1$ ，因此我們定義相對體積分率 $\tilde{\phi}_1^{(A)}$ 與 $\tilde{\phi}_1^{(B)}$ 如下：

$$\begin{aligned}\tilde{\phi}_1^{(A)} &= \frac{\phi_1^{(A)}}{\phi_1^{(A)} + \phi_1^{(B)} + \phi_1^{(w)}} = \frac{\phi_1^{(A)}}{\bar{\phi}_1} \\ \tilde{\phi}_1^{(B)} &= \frac{\phi_1^{(B)}}{\phi_1^{(A)} + \phi_1^{(B)} + \phi_1^{(w)}} = \frac{\phi_1^{(B)}}{\bar{\phi}_1}\end{aligned} \quad I = A、B \quad (2.42)$$

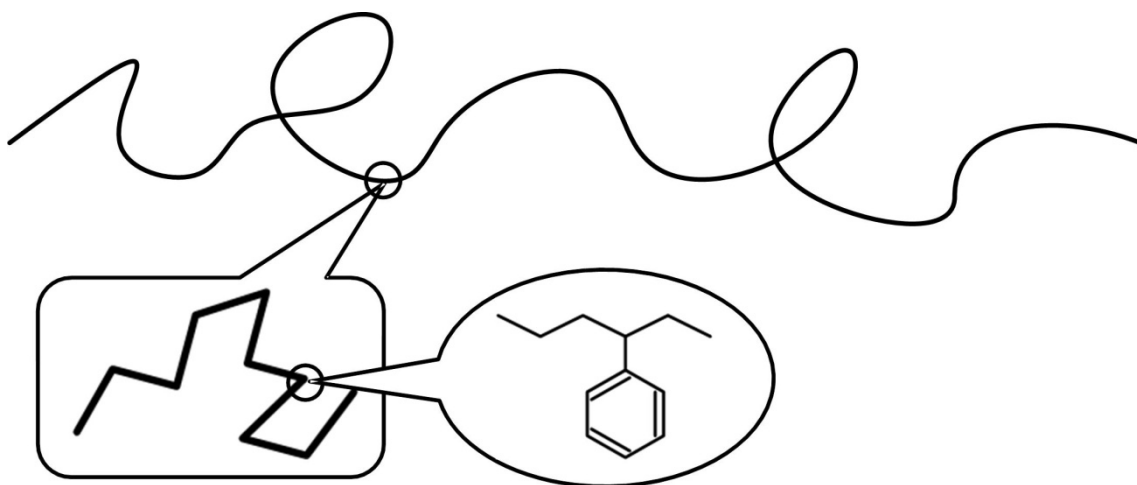


圖 2.1 高分子粗粒化(coarse-grained)處理之示意圖。我們將高分子鏈上真實原子與官能基的細節忽略不看，僅考慮其長鏈段特徵。

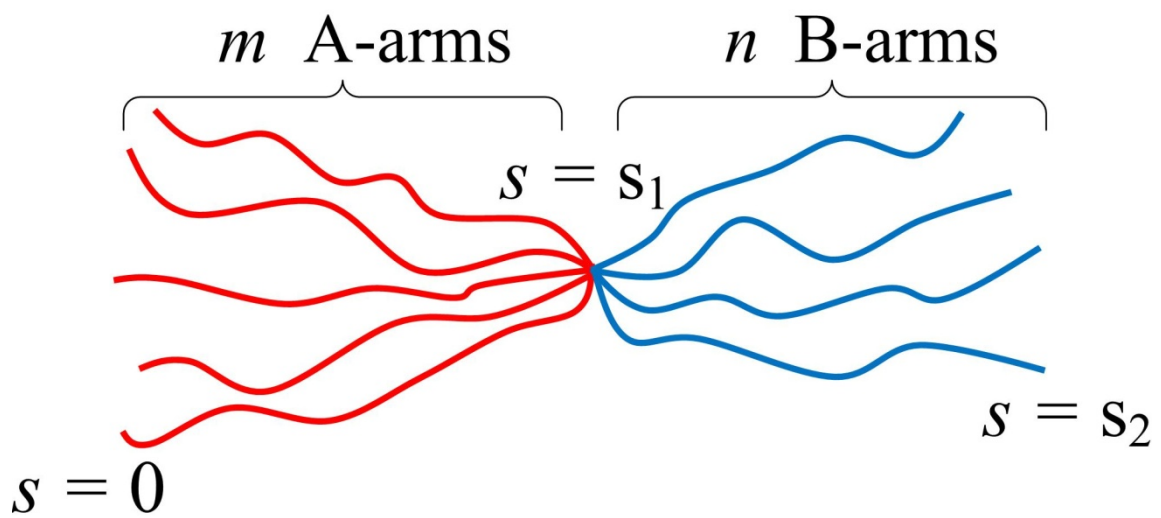


圖 2.2 $A_m B_n$ 雜臂星狀共聚合物分子結構示意圖。其由 m 條 A 鏈段與 n 條 B 鏈段接在同一連結點上所組成，其中紅色代表 A 成分，藍色代表 B 成分。

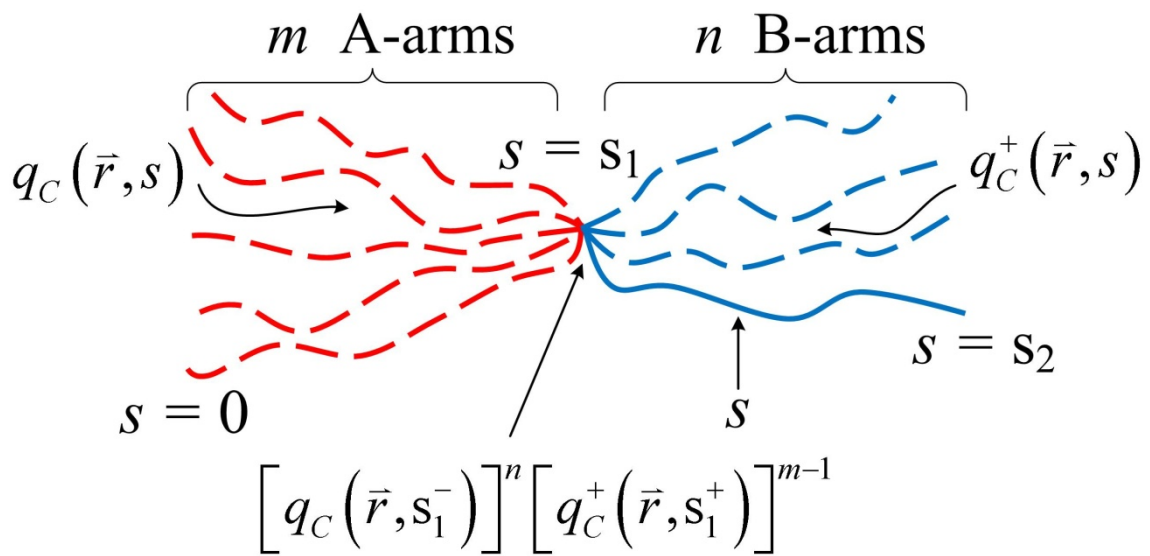


圖 2.3 $A_m B_n$ 雜臂星狀共聚合中，當 $s_1 < s < s_2$ 時 $q_C(\bar{r}, s)$ 之示意圖與其在連結點之邊界條件。此時之 $q_C(\bar{r}, s)$ 代表的是 n 條 A 鏈段與 $(m-1)$ 條 B 鏈段分別由 $s=0$ 及 $s=s_2$ 擴散至連結點 $s=s_1$ ，接著沿剩下的一條 B 鏈段擴散至空間中任一位置 \bar{r} 於 s 的機率。其中 $q_C(\bar{r}, s_1^-)$ 與 $q_C^+(\bar{r}, s_1^+)$ 分別表示當 s 由 A 鏈段端趨近 s_1 以及由 B 鏈段端趨近 s_1 時，函數的極限值。

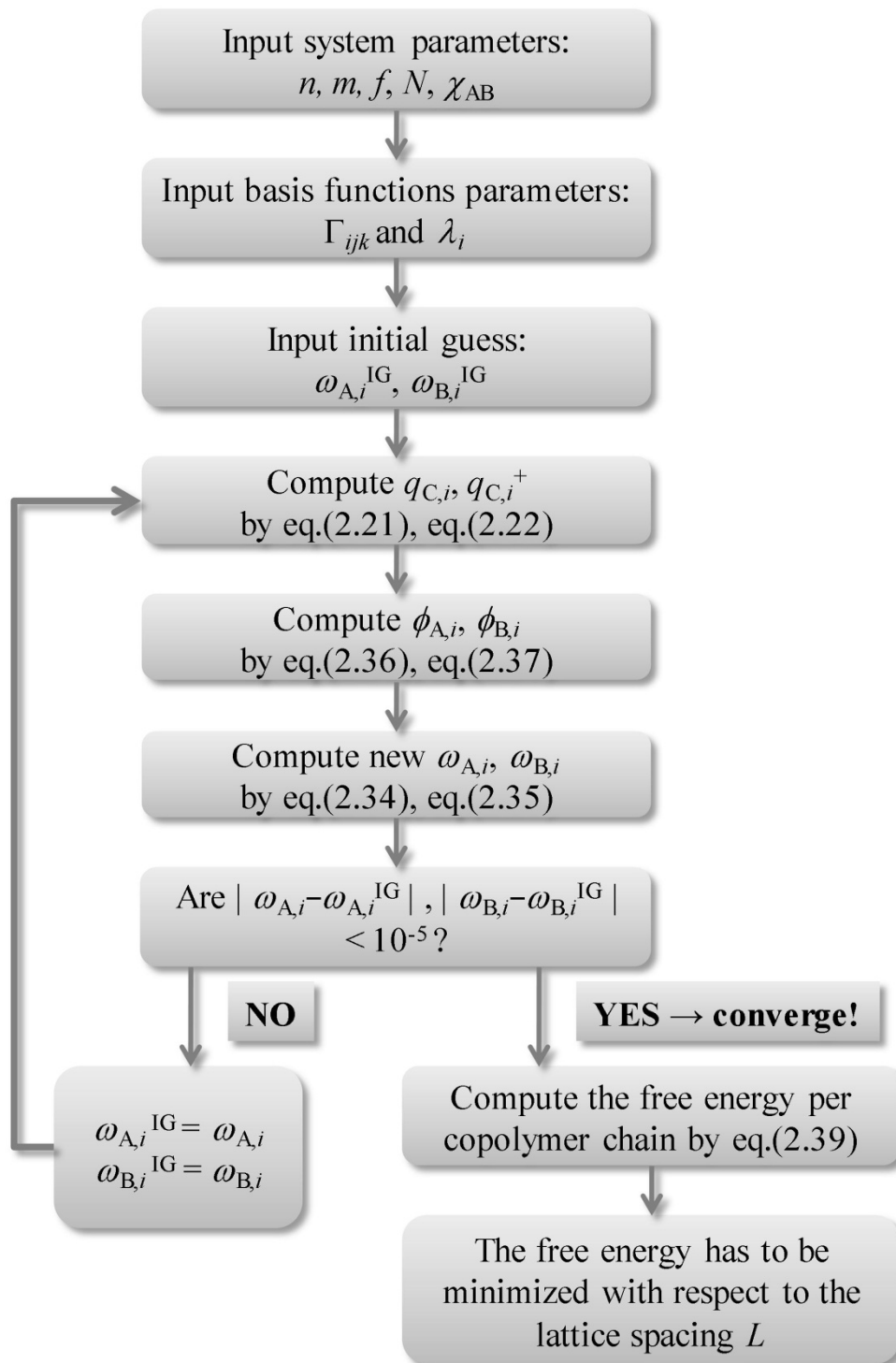


圖 2.4 SCMF 計算流程圖。

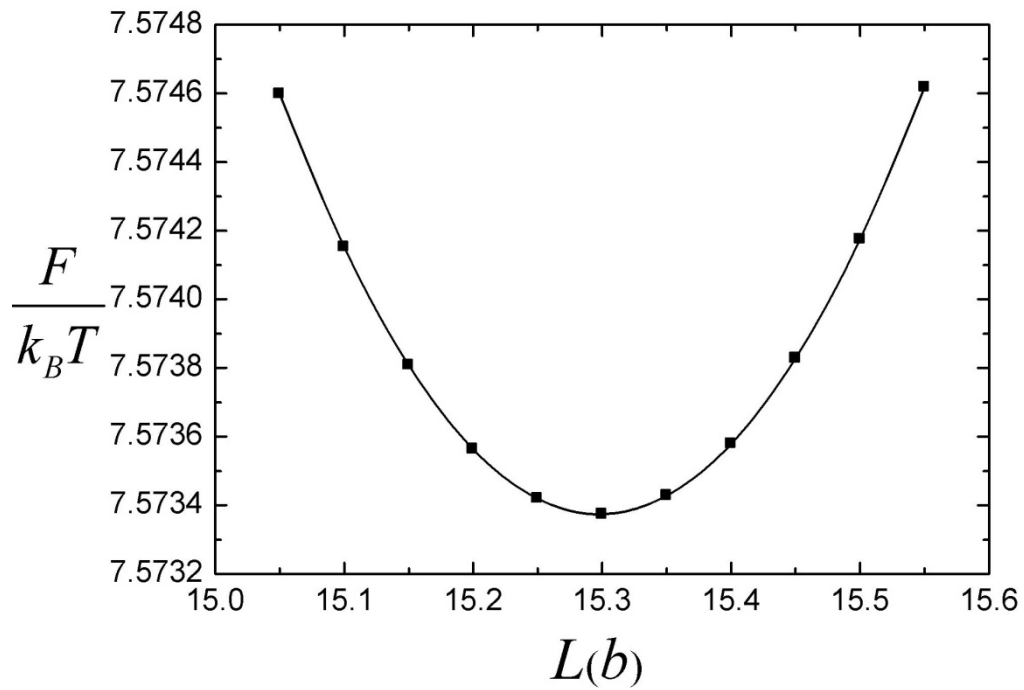
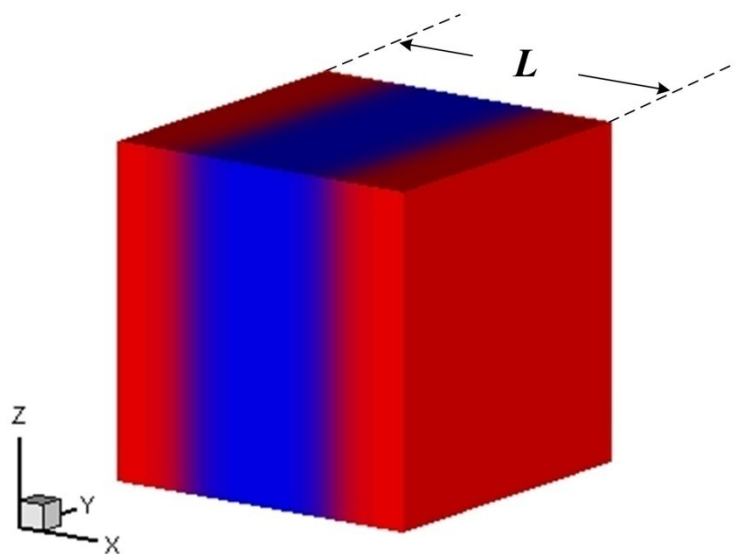


圖 2.5 A_2B_2 四臂星狀共聚合物， $f=0.5$ ， $\chi_{AB}N_0=20$ ， $N_0=75$ ，排列成層狀微結構時整個系統能量隨著特徵長度 L 之變化。由圖可知，當 $L/b=15.3$ 時，系統能量為最低。

(a)



(b)

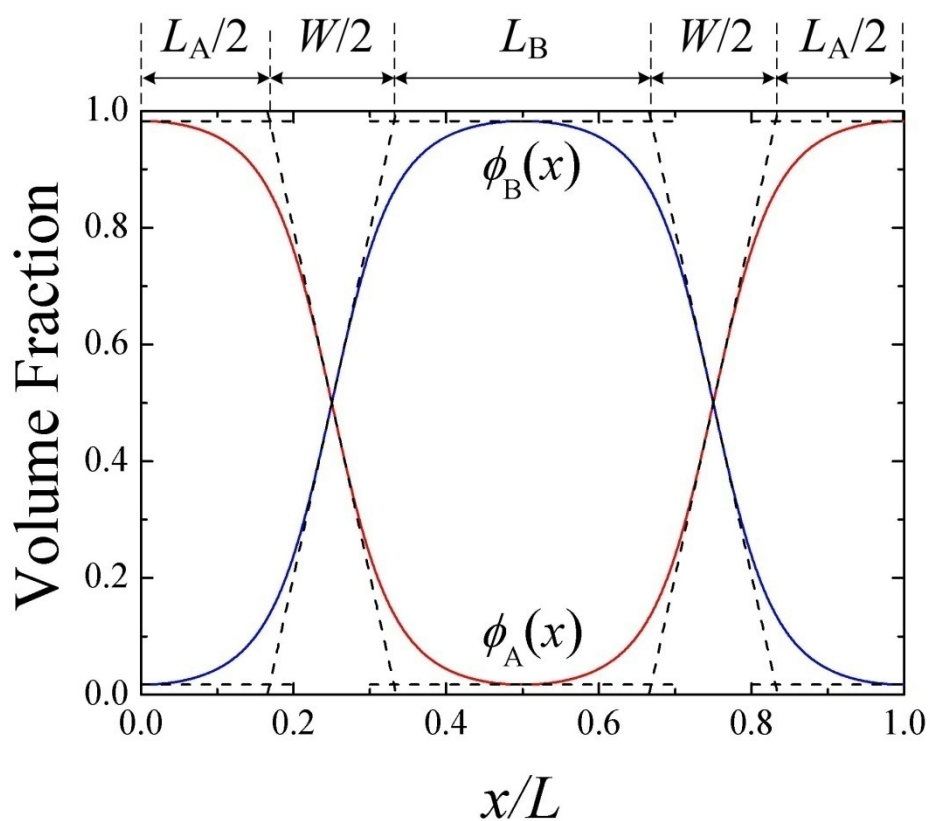


圖 2.6 (a) 層狀排列微結構之 x 軸、 y 軸、 z 軸方向以及特徵長度 L 定義圖。

(b) 各聚集區域及界面區域尺寸大小之定義圖。其中紅色代表 A 成分，藍色代表 B 成分。

三、結果與討論

在本論文中，為了探討 A_nB_n 雜臂星狀共聚合物在熔融態下的微結構衍變，我們先選擇較為簡單的 A_nB_n 對稱性星狀共聚合物，觀察共聚合物之 $\chi_{AB}N_0$ 值與 A 鏈段組成 f 對於共聚合物在熔融態下微結構衍變的影響。接著我們在一固定的 $\chi_{AB}N_0$ 下探討分支數目 n 對於微結構衍變之影響。並以層狀結構為例，討論分支數目 n 如何影響微結構尺寸。

3.1 A_2B_2 星狀共聚合物之 $\chi_{AB}N_0$ 與 A 鏈段組成 f 對於微結構衍變之影響

我們首先選定 A_nB_n 對稱性星狀共聚合物中結構較簡單的 A_2B_2 四臂星狀共聚合物，令其單一條 A 鏈段加上單一條 B 鏈段的聚合度 N_0 等於 75，總聚合度 N 則等於 150，其 $\chi_{AB}N_0$ 對 A 鏈段組成 f 所得到之理論相圖如圖 3.1(a) 所示。我們由圖中可以發現，在 A_2B_2 四臂星狀共聚合物中所形成的微結構與 AB 線性雙塊狀聚合物中所發現的完全相同。當 $\chi_{AB}N_0$ 值大於 10.5 時，共聚合物會由無序排列轉變為有序排列。而在有序區域中，微結構的衍變則是由共聚合物的組成 f 所決定。舉例來說，在有序排列的區域中，我們固定一個 $\chi_{AB}N_0$ 值，當 A、B 二成分組成相當，即 $f = 0.5$ 的時候，其穩定出現的微結構為層狀排列(L)，隨著其中一個成分的減少，即其中一個成分為少量成分(minority)，另一個成分為多量成分(majority)時，少量成分會由層狀漸漸蜷曲起來形成六方堆積的圓柱(C)。當組成差異更大時，少量成分會進一步蜷曲形成球狀微胞，其堆積形式為體心立方堆積球狀微胞(S^{BCC})。若繼續加大二成分組成的差異，當少量成分太少以至於無法維持球狀微結構因而出現了無序排列(D)。另外，於 $\chi_{AB}N_0$ 值較大的情況下，我們在有序—無序微結構轉變(ordered-disordered transition, ODT)附近會發現一非常窄的面心立方堆積球狀微胞(S^{FCC})之穩定區域。如同在第一章裡我們所提過在線性雙塊狀共聚合物中一樣，若加入無序排列之球狀微胞作比較，則其能量會比面心立方堆積球狀微胞來得低，

因此穩定存在的微結構是無序排列的球狀微胞。值得注意的是，在 A_2B_2 星狀共聚物中，我們並沒有發現在 AB_n 星狀共聚物中所出現的 A15 球狀堆積，對於 A15 球狀堆積，Grason 等人提出在 AB_n 星狀共聚物中，在外圍分支 B 鏈段為了保持整個空間的密度固定，會伸展到晶格的邊界，但這樣會使得鏈段 stretching energy 上升，此時 A、B 界面的則會由原本平滑的界面轉變成扭曲的多角形，這是造成 A15 穩定存在的原因[12-13]；而我們以六方堆積圓柱為例子，分析在兩邊都有分支的系統下，隨著分支數目的上升對於介面扭曲的影響。我們發現，當分支數目上升，連結點附近的擁擠程度會變大，使得原本在界面區域的 A、B 鏈段產生排斥，而往各自的聚集區域伸展，對於在外圍的成分來說，則有更長的鏈段可以伸展至晶格的邊界以保持整個空間的密度固定，此舉會使得界面的扭曲程度下降，並且因為在內部的鏈段亦有分支，不喜歡被包在內部，造成 A15 排列不會穩定出現。

為了進一步了解共聚物之分子結構對於其微結構所造成的影響，我們將 A_2B_2 四臂星狀共聚物與 AB 線性雙塊狀共聚物之相圖放在一起作比較，如圖 3.1(b)所示。我們從相圖中可以看到， A_2B_2 四臂星狀共聚物與 AB 線性雙塊狀共聚物之臨界 $\chi_{AB}N_0$ 值皆為 10.5，並沒有隨著分支數目變多而改變。這個現象與 Olvera de la Cruz 等人所預測的相同。接著我們發現，在 $\chi_{AB}N_0$ 較小時， A_2B_2 四臂星狀共聚物的相圖中不論是各個微結構之間的 OOT 或是 ODT，與 AB 線性雙塊狀共聚物比較，皆有往外擴張的趨勢，使得共聚物形成有序排列的區域變大。其中在 ODT 的部分，是因為在雜臂星狀共聚物中有較多的分支連接在連結點上，除了造成連結點附近過分的擁擠外，因為此時鏈段無法自由移動，亦會使得高分子鏈的熵(entropy)下降，則高分子形成有序排列的區域變大；而 OOT 的部分則是因為在 A_2B_2 四臂星狀共聚物的系統中，即使是被包覆在內部的少量成分亦有分支存在，然而分支的鏈段並不喜歡被包覆在裡面，所以少量成分的鏈段會想往外部伸展，造成了 OOT 項外偏移。而在 $\chi_{AB}N_0$ 較大時，我們觀察到，各界線的偏移逐漸減小，其中層狀排列與圓柱排列之 OOT 尤其明顯，這是因為在較高 $\chi_{AB}N_0$ 下，

A、B 界面更加狹窄，使共聚合物中焓(enthalpy)的效應較 entropy 來得大，此時共聚合物組成對於微結構的影響更勝分子結構，所以 A_2B_2 四臂星狀共聚合物中各微結構轉變的界線會與線性雙塊狀共聚合物更加得靠近。而我們更細部的來看各個界線的偏移程度，首先我們發現圓柱、BCC 間的 OOT 與 BCC、無序排列間的 ODT，二者則有較為明顯的偏移，我們推測這是因為隨著兩成分體積分率差異逐漸變大，具有分支的 A、B 鏈段亦逐漸的由長度相當變成一方較長一方較短，因為較短的鏈段會比較長的鏈段來的靠近連結點，因此在連結點的短鏈段端需要額外的活動空間，更加阻礙了界面的往短鏈段的方向彎曲，因此而造成了此二界線有較為明顯的偏移。另外，我們也發現由於界線偏移程度的不同，使得在 A_2B_2 四臂星狀共聚合物中，圓柱穩定存在的區域明顯的比 AB 線性雙塊狀共聚合物中來的大，此亦為前述有序區域變大的主要因素。這也引發了我們的好奇心：隨著分支數目的增加，微結構的衍變會有甚麼影響，而圓柱穩定存在的區域會是否愈來愈大。於是在接下來的章節，我們將繼續討論分支鏈段數目 n 對於星狀共聚合物之有序—有序微結構轉變(ordered-ordered transition, OOT)以及其 ODT 之影響。

3.2 A_nB_n 星狀共聚合物中分支鏈段數目 n 對於微結構衍變之影響

我們在固定 $\chi_{AB}N_0$ 值等於 20、 N_0 等於 75 的情況下，改變分支數目 n 探討其對微結構衍變的影響，我們所得到分支數目 n 對 A 鏈段體積分率 f 的相圖如圖 3.2 所示。由圖中我們可以看到，當分支數目 n 上升時，各個微結構之間的 OOT 與 ODT 皆往 A 鏈段體積分率 f 較小處偏移。其中當 n 等於 2 以上時，層狀、圓柱間的 OOT 幾乎不再偏移，而圓柱、BCC 間的 OOT 與 ODT 則隨著 n 愈大持續的偏移，但也可以看出其偏移的程度隨著 n 變大，有變小的趨勢。因為各個界線偏移程度的不同，我們亦可由圖中發現，隨著分支數目 n 由 1 增加到 5，圓柱穩定存在的區域也會跟著變大。但隨著圓柱、BCC 間 OOT 偏移程度漸小，我們推測分支數目 n 對於圓柱穩定存在區域的大小影響有限。而因為我們觀察到，隨著分支數目 n 的增加，

星狀共聚物的微結構衍變大致上仍與線性狀塊狀共聚物相同，只是其微結構轉變的界線會往少量成分處偏移，所以接下來我們將眼光注重在 ODT 上，觀察分支數目對 ODT 的影響。圖 3.3 為在分支數目 n 分別等於 1、2、3 以及 5 之下，其 ODT 的變化。我們可以明顯的看到，隨著分支數目 n 變大，ODT 會愈往外偏移，這亦與 Olvera de la Cruz 等人所預測的結果相同。但不同的是，我們發現 ODT 的偏移的程度會隨著分支數目變多而逐漸縮小，這更加深的使我們認為分支數目對於微結構衍變的影響是有限的。

3.3 A_nB_n 星狀共聚物中 χ_{AB} 、 N_0 及分支數目 n 對於微結構尺寸與標度之影響

在微結構尺寸的部分，我們以層狀微結構為例子，分別探討 χ_{AB} 、 N_0 及分支數目 n 對於層狀微結構的週期長度(即為層狀厚度)之影響。我們首先探討分支數目 n 對於層狀微結構尺寸的影響，我們固定 $\chi_{AB}N_0$ 值等於 20、 N_0 等於 75，並且為了確保穩定存在的微結構為層狀排列，我們固定 A 鏈段體積分率 f 為 0.5。隨著分支數目 n 改變，層狀厚度變化的結果如圖 3.4 所示。由圖中可以發現，隨著分支數目 n 變大，層狀厚度會愈來愈厚。為了更了解分支數目對於層狀微結構厚度影響的細節，我們沿著層狀排列方向(即 x 軸方向) 分別畫出了 A、B 兩成分的體積分率分佈圖，並且利用體積分率分佈圖定義出 A、B 兩成分聚集區域以及界面區域的尺寸。圖 3.5 顯示各成分聚集區域以及界面區域尺寸隨著不同分支數目 n 的變化，我們可以從圖 3.7 看出，隨著分支數目 n 變大，A、B 兩成分聚集區域的尺寸隨著變大；至於界面的尺寸卻是剛好相反，一般認為，隨著分支數目的上升，因為有許多分支接在同一個連結點上，會使界面膨脹造成界面尺寸變大，但我們發現，隨著分支數目 n 變大，界面的尺寸反而會變小。為了進一步探討界面尺寸變小的原因，我們將 A、B 兩成分各別在不同分支數目下的體積分率分佈圖放在一起比較，如圖 3.6 所示。由體積分率分佈圖可以看出，不論是 A 成分或是 B 成分，其體積分率分佈皆隨著分支數目 n 變大而愈來愈陡峭，這代表隨著分支數目 n 變大，A、B 兩成

分各自聚集的程度也跟著變大；也就是說，隨著分支數目變大，在連結點處的分支太多，導致連結點附近過分的擁擠，鏈段與鏈段之間產生排斥，讓原本待在界面的 A 鏈段與 B 鏈段，被拉至 A、B 兩成分各自的聚集區域，使得 A、B 各自聚集區域尺寸變大，而界面尺寸下降。我們也可以由 A、B 兩成分在各自聚集區域與界面中的相對體積分率來說明，隨著分支數目變大 A、B 鏈段在各聚集區域中的分佈情形。圖 3.7 為 A、B 兩成分在各個聚集區域中的相對體積分率隨著分支數目 n 的變化圖。我們可以由圖中發現，不論是 A 鏈段或者是 B 鏈段，在其各自的聚集區域中之相對體積分率，換言之，也就是 A 鏈段在 A 聚集區域中的相對體積分率、B 鏈段在 B 聚集區域中的相對體積分率，皆隨著分支數目 n 的上升而上升；而兩成分在界面中的相對體積分率則是隨著分支數目 n 的上升而下降。這說明了隨著分支數目 n 增加，本來在界面中的 A、B 鏈段會分別往其各自的聚集區域集中，增大 A、B 聚集區域的尺寸，卻減小了界面的尺寸。

接著我們要討論的是 χ_{AB} 對於層狀微結構尺寸的影響，我們選定 A_2B_2 四臂星狀共聚合物，固定 N_0 等於 75，一樣固定 A 鏈段體積分率 f 為 0.5，觀察 χ_{AB} 對於層狀微結構厚度以及其中 A、B 聚集區域、界面區域尺寸大小之影響，如圖 3.8 所示。我們發現，隨著 χ_{AB} 上升整體層狀厚度會增加，而其中 A、B 聚集區域尺寸會上升，界面聚集區域尺寸則會下降，我們認為這是因為，隨著 χ_{AB} 的上升，A、B 間的不相容性愈大，在連結點的 A、B 鏈段因為無法完全分離，所以會想要遠離彼此而往外部伸展，使得界面的尺寸下降，但各自聚集區域的尺寸卻因此而上升。

而在 N_0 對於層狀微結構尺寸影響的探討中，我們一樣選定 A_2B_2 四臂星狀共聚合物，固定 χ_{AB} 等於 0.2、 f 等於 0.5，其 N_0 對於層狀微結構厚度以及其中 A、B 聚集區域、界面區域尺寸大小之影響如圖 3.9 所示，我們可以發現隨著 N_0 變大，除了層狀厚度必然會增加以外，其中 A、B 聚集區域尺寸會變大，界面尺寸會變小，這與前述 χ_{AB} 上升所造成的影響相同，這是因為在共聚合物的系統中，聚集程度是由 χ_{AB} 與 N_0 乘積決定，當我們固定 χ_{AB} 而增加 N_0 時，共聚合物的聚集強度程會上

升，將原本待在界面的 A、B 鏈段拉至各自聚集區域，造成 A、B 聚集區域尺寸變大，而界面尺寸下降。

在尺寸的標度方面，我們除了針對 A_2B_2 星狀共聚物作出層狀厚度對於 χ_{AB} 以及 N_0 進行標度以外，我們也改變不同分支數目 n 並將其對層狀厚度的影響作出標度。在 A_2B_2 星狀共聚物中，我們固定 A 鏈段體積分率 f 為 0.5，選定 N_0 為 75 以及 150，得到其層狀厚度對於不相容參數 χ_{AB} 的次方關係分別為 0.3 以及 0.27，如圖 3.10 所示。接著我們一樣固定 A 鏈段體積分率 f 為 0.5，選擇 χ_{AB} 等於 0.2 以及 0.4，得到其層狀厚度對於 N_0 的次方關係分別等於 0.79 及 0.71，如圖 3.11。我們可以將層狀厚度對於 χ_{AB} 、 N_0 標度的結果整理如下式：

$$L \propto \chi_{AB}^{\alpha} N_0^{\beta} \quad (3.1)$$

在較弱的聚集 ($\chi_{AB} = 0.2$ 、 $N_0 = 75$) 下：

$$\alpha \approx 0.3, \beta \approx 0.79 \quad (3.2)$$

而在較強的聚集 ($\chi_{AB} = 0.4$ 、 $N_0 = 150$) 下：

$$\alpha \approx 0.27, \beta \approx 0.71 \quad (3.3)$$

我們從文獻中可以知道，在 A_6B_6 星狀共聚物中所得到的次方關係與 AB 線性雙塊狀共聚物中相差不遠；但我們在 A_2B_2 星狀共聚物中所得到的次方關係與這兩者相較之下都要來的大，我們認為這與界面尺寸所佔的比例以及聚集強度有關。因為在文獻中皆是假設在強聚集的情況之下，即是界面寬度趨近於零，而在我們的系統中，界面的尺寸佔了整個層狀尺寸中不小的比例，因此我們所得到的次方數會較文獻中來得大。但我們也發現隨著聚集強度的增加， χ_{AB} 與 N_0 的次方數皆會下降，在實驗中亦有看到相同的結果，Papadakis 等人在線性雙塊狀共聚物[8]中發現，在 $\chi N < 29$ 時，層狀厚度會與 $N^{0.83}$ 成正比，而在 $\chi N > 29$ 時則會與 $N^{0.61}$ 成正比。因此我們相信，若是在更高的 $\chi_{AB} N_0$ 下，我們所得到的次方數會更接近文獻中的值。

最後，我們在固定 $\chi_{AB}N_0$ 等於 20、 N_0 等於 75 的情況下，改變分支數目 n ，得到其與層狀微結構厚度的次方關係，如圖 3.12 所示。我們發現

$$L \propto n^{0.07} \quad (3.4)$$

這顯示了與改變 χ_{AB} 及 N_0 比較起來，改變分支數目 n 對於層狀厚度的影響較不明顯。



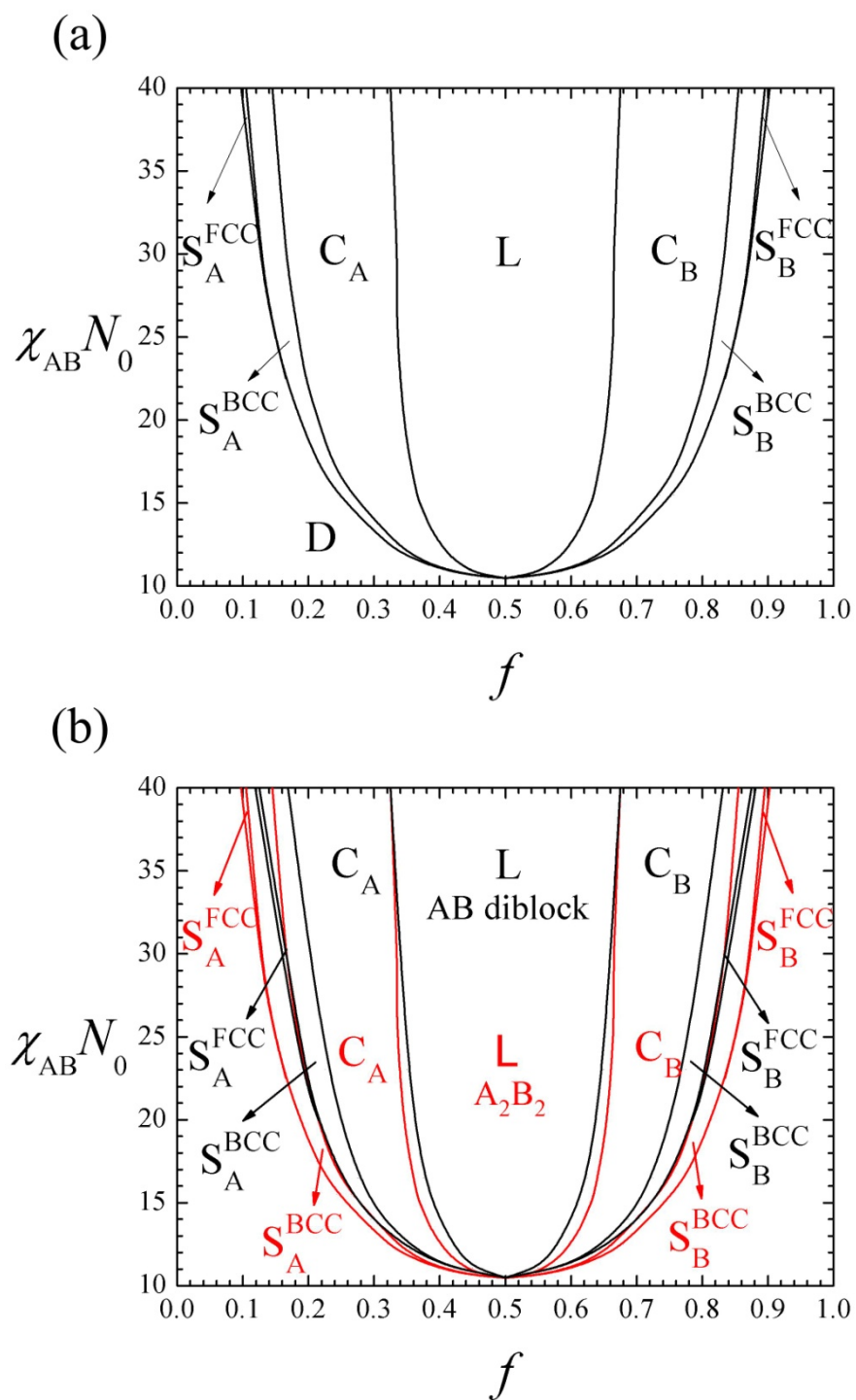


圖 3.1 (a) A_2B_2 四臂星狀共聚合物， $N_0 = 75$ ， $\chi_{AB}N_0$ 對 A 鏈段組成 f 之完整理論相圖 (b) A_2B_2 四臂星狀共聚合物與 AB 線性雙塊狀共聚物理論相圖之比較。

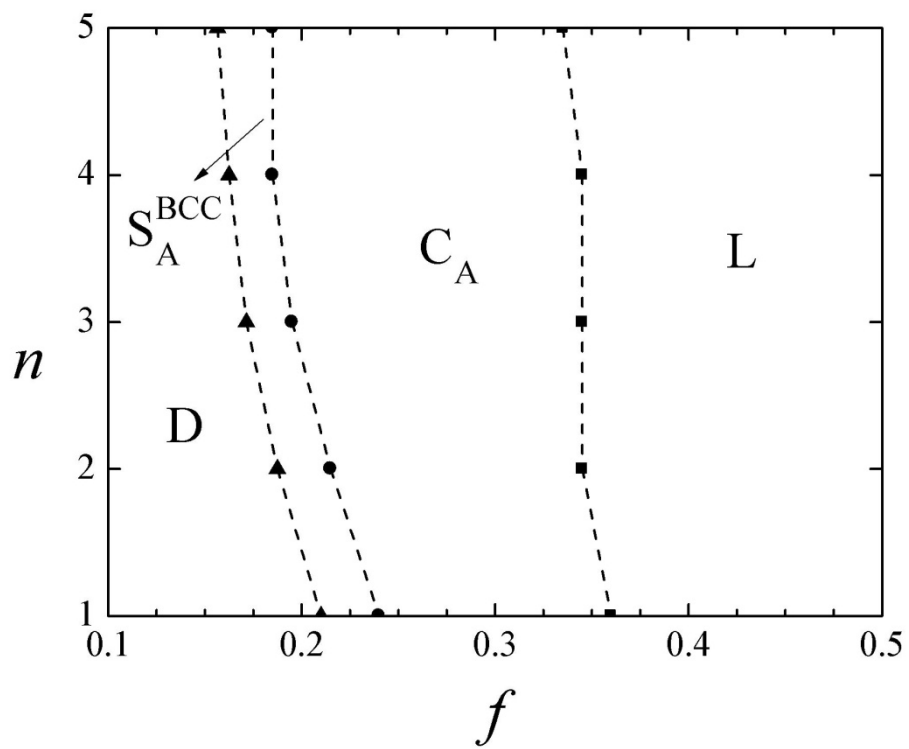


圖 3.2 A_nB_n 雜臂星狀共聚合物， $\chi_{AB}N_0=20.0$ 時，分支數目 n 對 A 鏈段體積分率 f 之理論相圖。

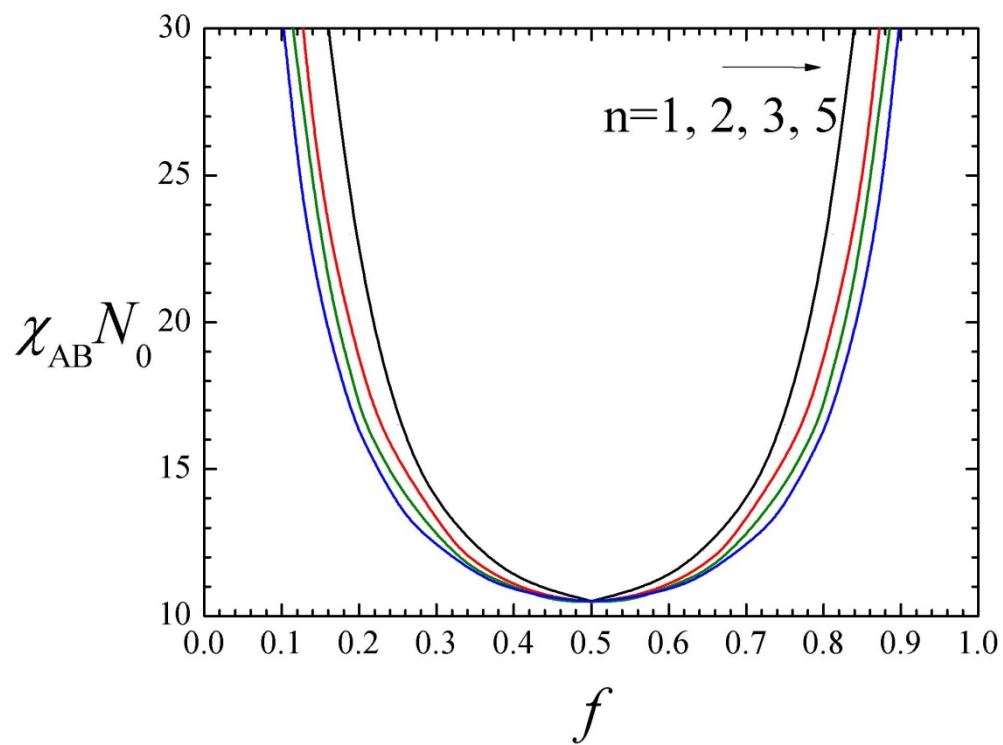


圖 3.3 A_nB_n 雜臂星狀共聚合物， $N_0 = 75$ ，ODT 隨著分支數目 n 的變化圖。其中黑色為 $n=1$ ，紅色為 $n=2$ ，綠色為 $n=3$ ，藍色為 $n=5$ 。

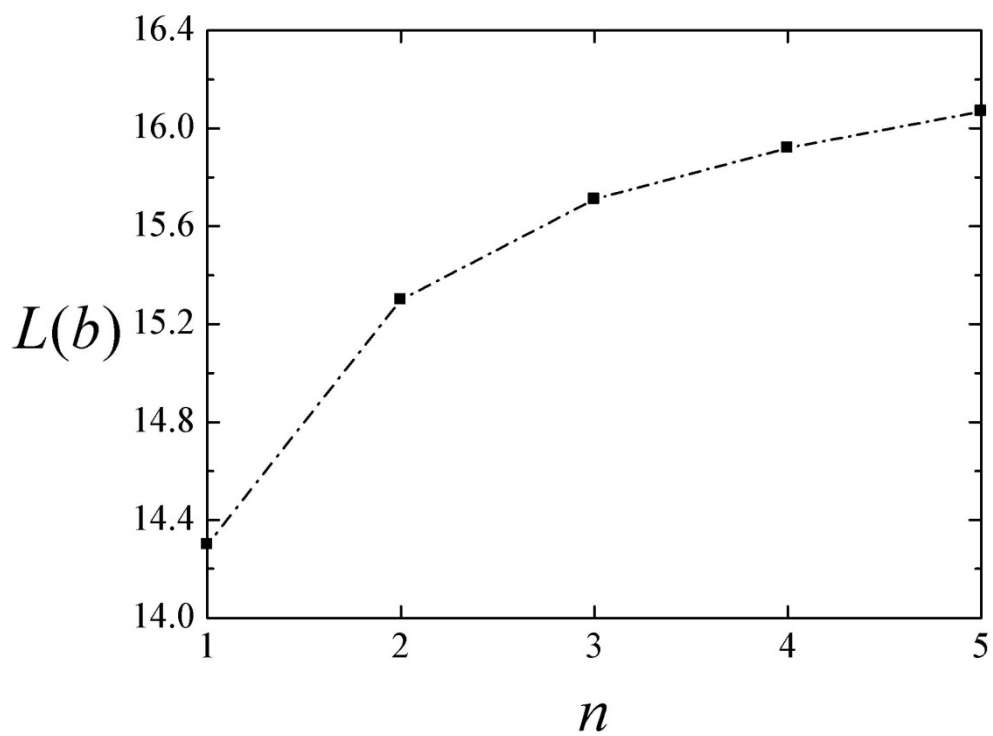


圖 3.4 A_nB_n 雜臂星狀共聚合物， $f = 0.50$ 、 $\chi_{AB}N_0 = 20.0$ 、 $N_0 = 75$ 時，層狀微結構週期長度與分支數目 n 的關係圖。

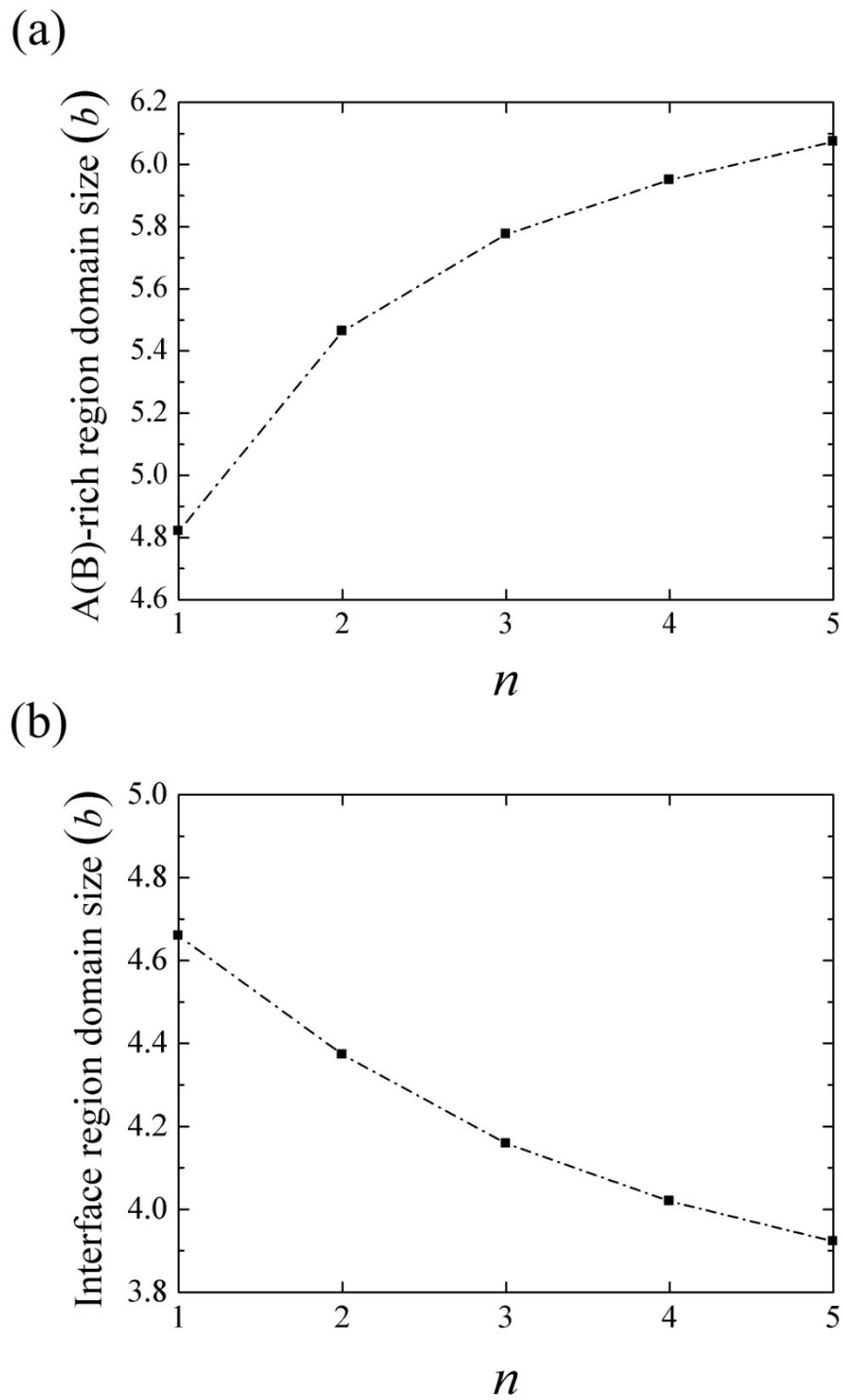


圖 3.5 A_nB_n 雜臂星狀共聚合物， $f = 0.50$ 、 $\chi_{AB}N_0 = 20.0$ 、 $N_0 = 75$ 時，在 (a) A、B 聚集區域 (b) 界面區域的尺寸大小與分支數目 n 的關係圖。

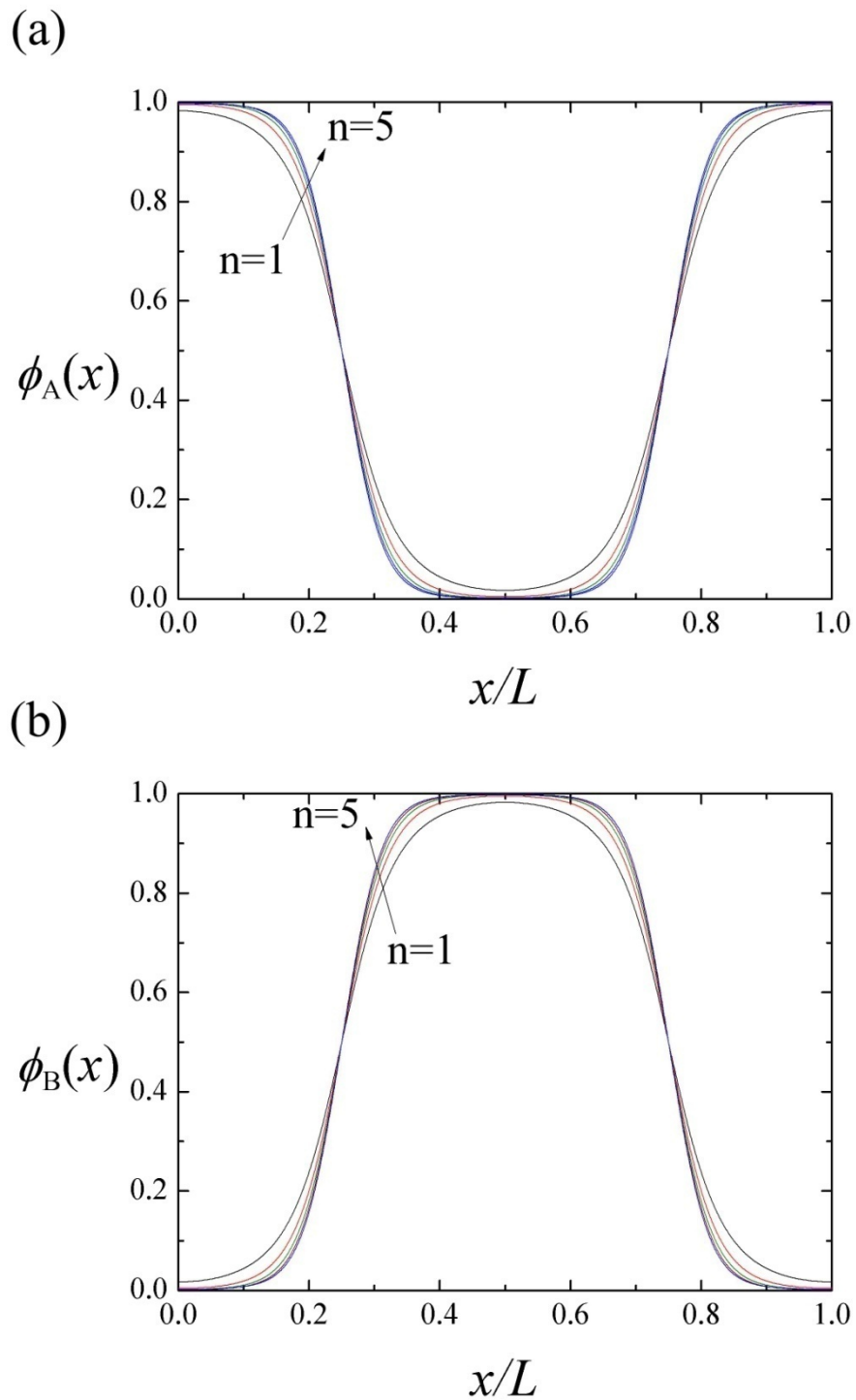


圖 3.6 A_nB_n 雜臂星狀共聚合物， $f = 0.50$ 、 $\chi_{AB}N_0 = 20.0$ 、 $N_0 = 75$ 時 (a) A成分 (b) B成分，沿著層狀排列方向(即 x 軸方向)之體積分率分佈圖。

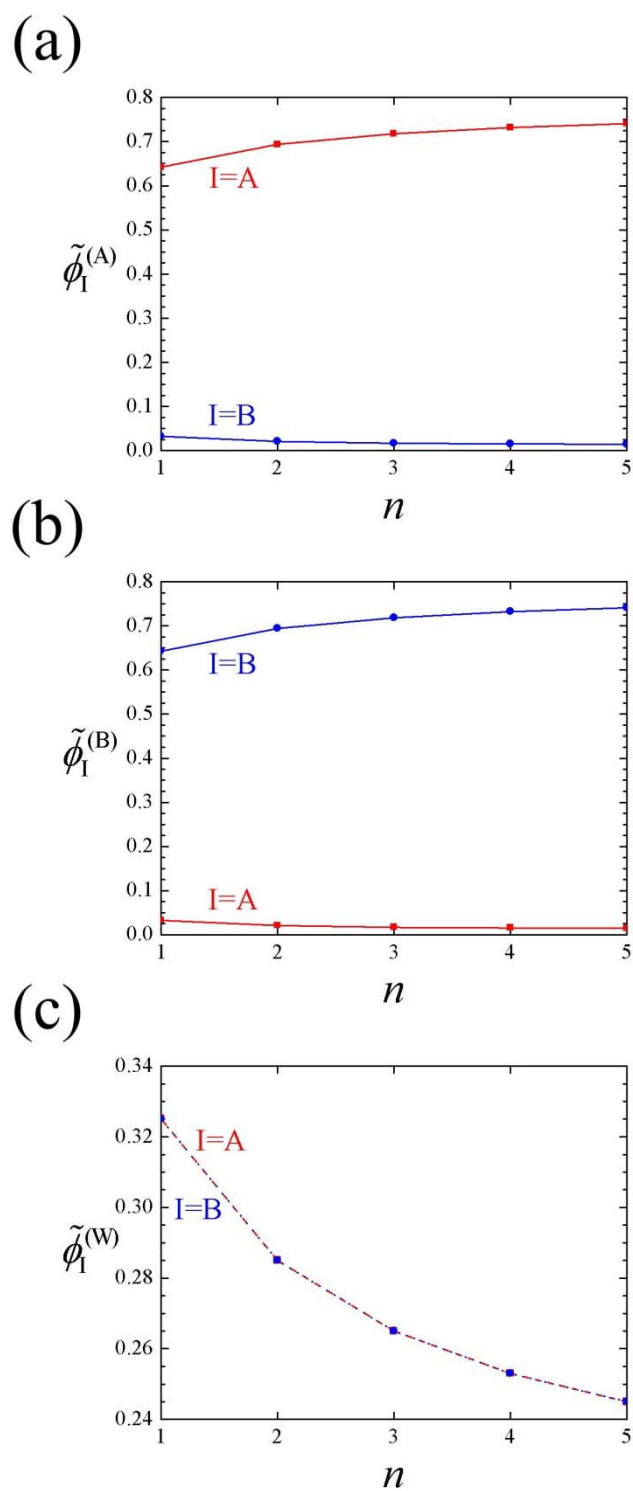


圖 3.7 A_nB_n 雜臂星狀共聚物， $f = 0.50$ 、 $\chi_{AB}N_0 = 20.0$ 、 $N_0 = 75$ 時，各成分在 (a) A 聚集區域 (b) B 聚集區域 (c) 界面區域中相對體積分率與分支數目 n 的關係圖。其中紅色代表 A 成分，藍色代表 B 成分。

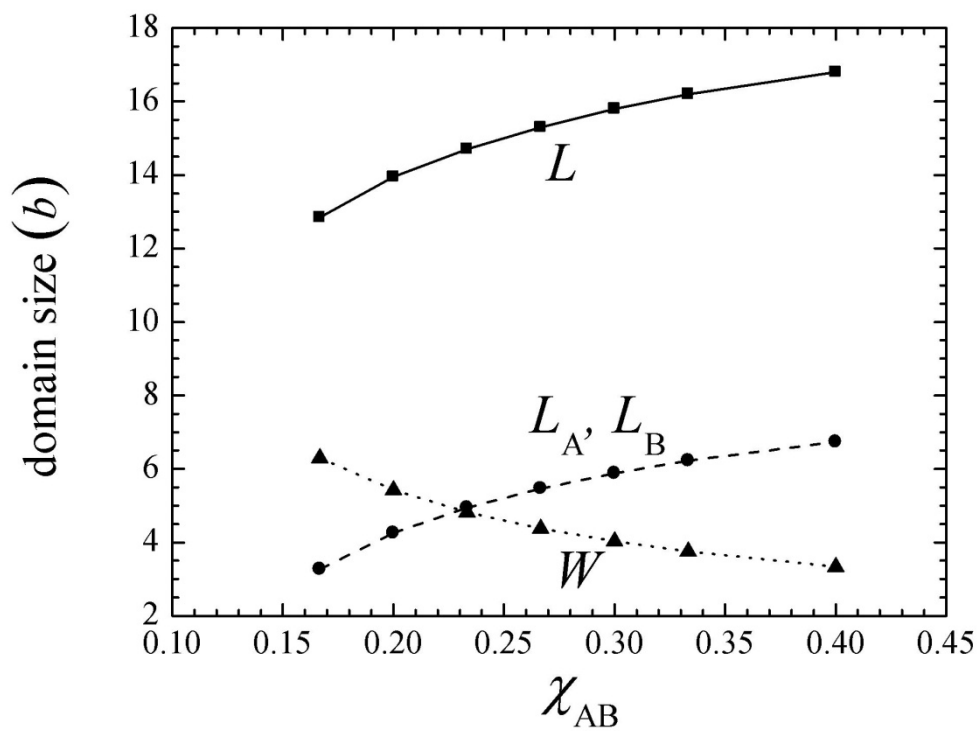


圖 3.8 A_2B_2 四臂星狀共聚合物， N_0 等於 75， f 為 0.5， χ_{AB} 對於層狀厚度以及 A、B 聚集區域、界面區域尺寸大小之影響。其中實線為層狀厚度，虛線為 A、B 聚集區域，點線為界面區域。

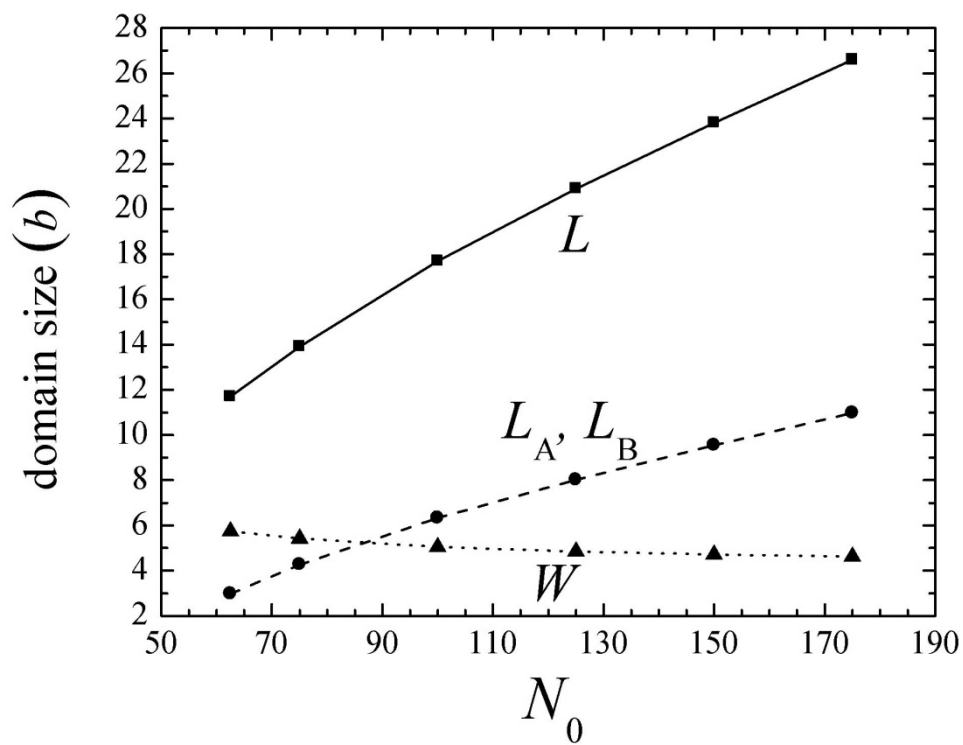


圖 3.9 A_2B_2 四臂星狀共聚合物， χ_{AB} 等於 0.2， f 為 0.5， N_0 對於層狀厚度以及 A、B 聚集區域、界面區域尺寸大小之影響。其中實線為層狀厚度，虛線為 A、B 聚集區域，點線為界面區域。

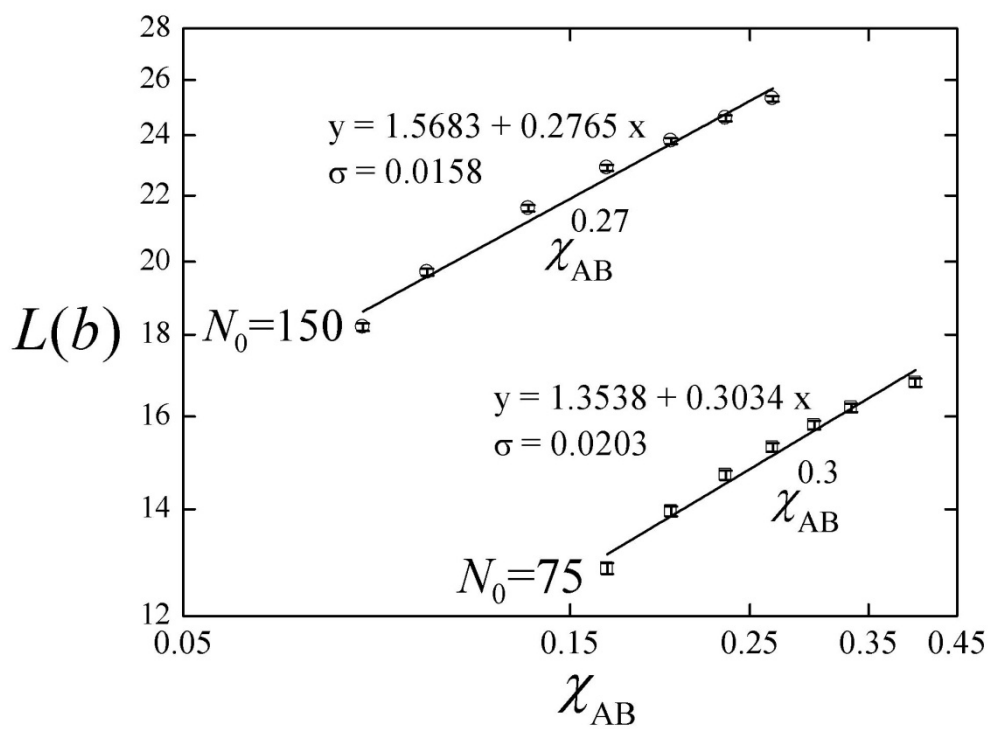


圖 3.10 A_2B_2 四臂星狀共聚合物， $f=0.50$ ，分別固定 $N_0=75$ 及 150 ，層狀尺寸大小與不相容參數 χ_{AB} 在全對數座標軸下的關係圖。

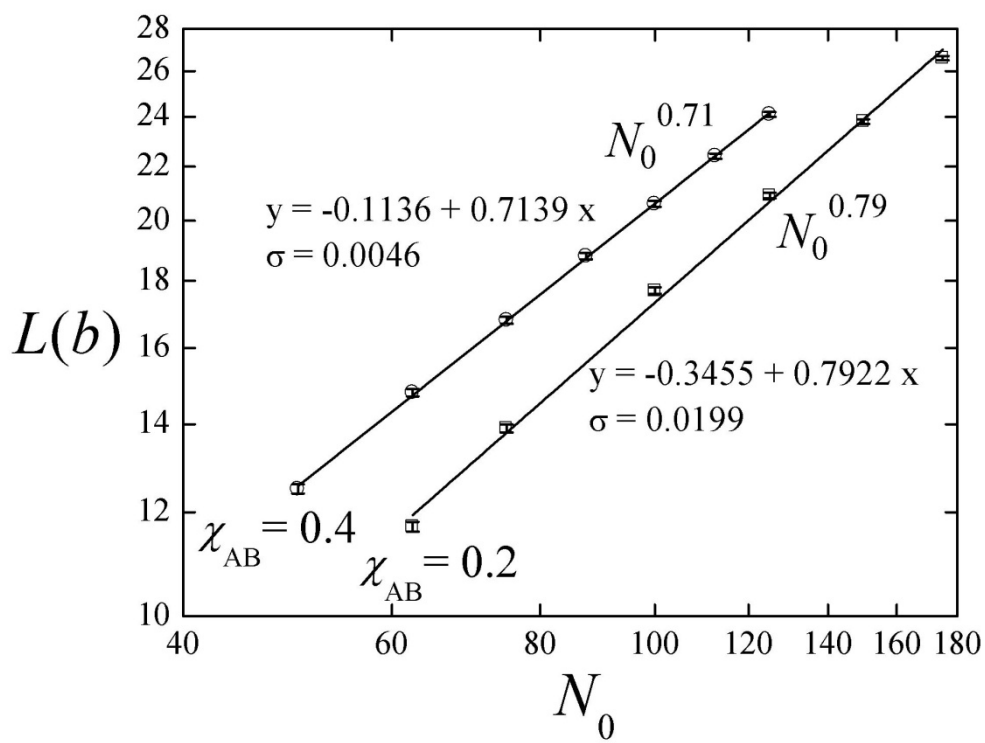


圖 3.11 A_2B_2 四臂星狀共聚合物， $f=0.50$ ，分別固定 $\chi_{AB}=0.2$ 及 0.4 ，層狀尺寸大小與單一條 A 鏈段加 B 鏈段聚合度 N_0 在全對數座標軸下的關係圖。

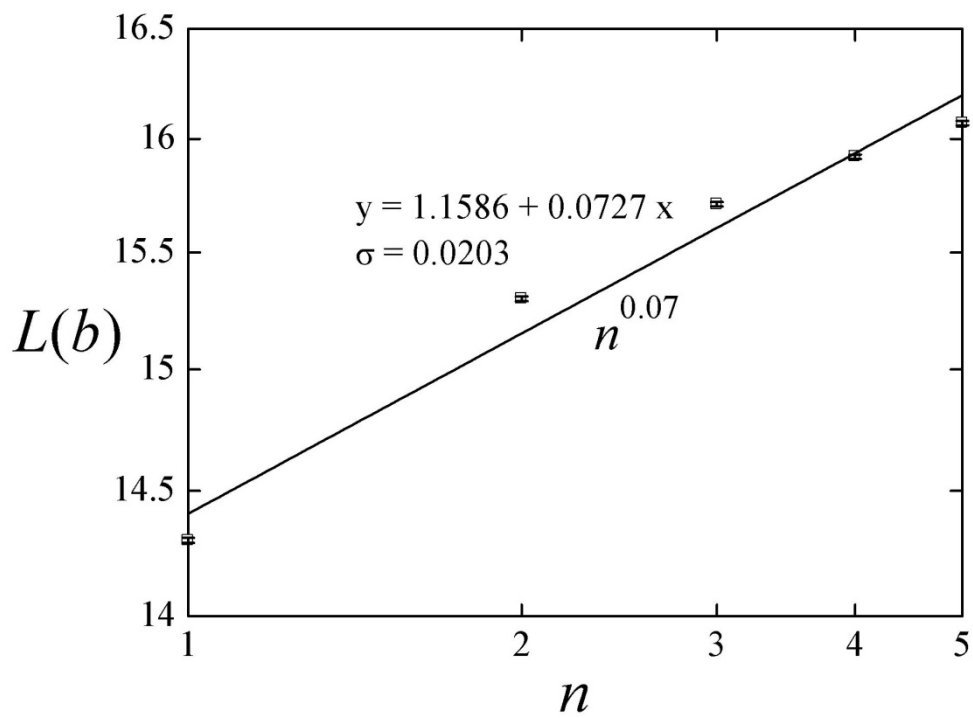


圖 3.12 A_nB_n 雜臂星狀共聚合物， $f=0.50$ 、 $\chi_{AB}N_0=20.0$ 、 $N_0=75$ 時，層狀尺寸大小與分支數目 n 在全對數座標軸下的關係圖。

四、結論

我們利用自洽平均場理論，探討 A_nB_n 對稱性雜臂星狀共聚合物在熔融態下，其微結構衍變、尺寸、體積分率分佈如何受到分支數目 n 改變的影響。並且得到層狀微結構厚度對於 A、B 間不相容參數 χ_{AB} 、單一條 A 鏈段加上 B 鏈段聚合度 N_0 以及分支數目 n 等參數的次方關係。

在 A_2B_2 四臂星狀共聚合物中，我們發現其所穩定出現的微結構與線性雙塊狀共聚合物中所發現的相同，微結構衍變亦是由組成 f 所控制。隨著分支數目 n 的上升，連結點上分支數目變多，會阻礙界面的彎曲，因此不論是各個微結構之間的 OOT 或是 ODT，皆有往外擴張的趨勢，其中以圓柱、球狀堆積間的 OOT 與球狀、無序排列間的 ODT 尤其明顯，而圓柱穩定存在區域則會因此而增大；但共聚合物形成有序排列的臨界 $\chi_{AB}N_0$ 值則不隨著分支數目 n 變大而改變，為一固定的值。在層狀微結構穩定存在的區域中，隨著分支數目 n 的變大，層狀厚度會隨之增加；而因為分支數目變多，在連結點上過份擁擠，使鏈段間產生排斥，原本在界面的 A、B 鏈段被往外拉至其各自的聚集區域，造成 A、B 聚集區域尺寸會增大，界面的尺寸則會因此下降。在尺寸標度方面，我們先選定 A_2B_2 四臂星狀共聚合物，在較弱的聚集下得到其層狀厚度會正比於 $\chi_{AB}^{0.3}$ 以及 $N_0^{0.79}$ ；而在較強的聚集下層狀厚度則會正比於 $\chi_{AB}^{0.27}$ 以及 $N_0^{0.71}$ ，其次方關係皆比線性雙塊狀共聚合物中要來的大。最後我們在固定 χ_{AB} 以及 N_0 的情況下得到 A_nB_n 對稱性雜臂星狀共聚合物所形成之層狀厚度會正比於 $n^{0.07}$ ，這顯示分支數目的多寡對於層狀厚度的影響要比 χ_{AB} 以及 N_0 來的小。

五、参考文献

- [1] Matsen, M. W.; Bates, F. S. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1091.
- [2] Dormidontova, E. E.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **2001**, *34*, 9143.
- [3] Wang, J.; Wang, Z. G.; Yang, Y. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1979.
- [4] Cochran, E. W.; Garcia-Cervera, C. J.; Fredrickson, G. H. *Macromolecules* **2006**, *39*, 2449.
- [5] Helfand, E.; Wasserman, Z. R. *Macromolecules* **1976**, *9*, 879.
- [6] Semenov, A. N. *Sov. Phys. JETP* **1985**, *61*, 733.
- [7] Ohta, T.; Kawasaki, K. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2621.
- [8] Papadakis, C. M.; Almdal, K.; Mortensen, K.; Posselt, D. *Europhys. Lett.* **1996**, *36*, 289.
- [9] Olvera de la Cruz, M.; Sanchez, I. C. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2501.
- [10] Milner, S. T. *Macromolecules* **1994**, *27*, 2333.
- [11] Olmsted, P. D.; Milner, S. T. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4011.
- [12] Grason, G. M.; DiDonna, B. A.; Kamien, R. D. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 058304.
- [13] Grason, G. M.; Kamien, R. D. *Macromolecules* **2004**, *37*, 7371.
- [14] Grason, G. M. *Physics Reports* **2006**, *433*, 1.
- [15] Tsitsilianis, C. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2977.
- [16] Pochan, D. J.; Gido, S. P.; Pispas, S.; Mays, J. W.; Ryan, A. J.; Fairclough, J. P. A.; Hamley, I. W.; Terrill, N. J. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5091.
- [17] Floudas, G.; Pispas, S.; Hadjichristidis, N.; Pakula, T.; Erukhimovich, I. *Macromolecules* **1996**, *29*, 4142.
- [18] Tselikas, Y.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; Liang, K. S.; Mohanty, K.; Lohse, D. *J. J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 2456.

- [19] Lee, C.; Gido, S. P.; Pitsikalis, M.; Mays, J. W.; Tan, N. B.; Trevino, S. F.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3732.
- [20] Beyer, F. L.; Gido, S. P. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2373.
- [21] Turner, C. M.; Sheller, N. B.; Foster, M. D.; Lee, B.; Corona-Galvan, S.; Quirk, R. P. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4372.
- [22] Hadjichristidis, N. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 857.
- [23] Buzza, D. M. A.; Hamley, I. W.; Frea, H. A.; Moniruzzaman, M.; Allgaier, J. B.; Young, R. N.; Olmsted, P. D.; McLeish, T. C. B. *Macromolecules* **1999**, *32*, 7483.
- [24] Beyer, F. L.; Gido, S. P.; Uhrig, D.; Mays, J. W.; Tan, N. B.; Trevino, S. F. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1999**, *37*, 3392.
- [25] Grayer, V.; Dormidontova, E. E.; Hadziioannou, G. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6330.
- [26] Yang, L.; Hong, S.; Gido, S. P.; Velis, G.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **2001**, *34*, 9069.
- [27] Mavroudis, A.; Avgeropoulos, A.; Hadjichristidis, N.; Thomas, E. L.; Lohse, D. J. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1976.
- [28] Hammond, M. R.; Li, C.; Tsitsilianis, C.; Mezzenga, R. *Soft Matter* **2009**, *5*, 2371
- [29] Balagurusamy, V. S. K.; Ungar, G.; Percec, V.; Johansson, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1539.
- [30] Hudson, S. D.; Jung, H. T.; Percec, V.; Cho, W. D.; Johansson, G.; Ungar, G.; Balagurusamy, V. S. K. *Science* **1997**, *278*, 449.
- [31] Percec, V.; Rudick, J. G.; Peterca, M.; Yurchenko, M. E.; Smidrkal, J.; Heiney, P. A. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3355.
- [32] Vargas, R.; Mariani, P.; Gulik, A.; Luzzati, V. *J. Mol. Biol.* **1992**, *225*, 137.
- [33] Luzzati, V.; Vargas, R.; Mariani, P.; Gulik, A.; Delacroix, H. *J. Mol. Biol.* **1993**,

229, 540.

- [34] Clerc, M. *J. Phys. II* **1996**, 6, 961.
- [35] Imai, M.; Yoshida, I.; Iwaki, T.; Nakaya, K. *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 044906.
- [36] Svensson, A.; Norrman, J.; Piculell, L. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 10332.
- [37] Sakamoto, S.; Shimojima, A.; Miyasaka, K.; Ruan, J.; Terasaki, O.; Kuroda, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9634.
- [38] Henry, N. F. M.; Lonsdale, K. ,Eds. *International Tables for X-ray Crystallography* (Kynoch, Birmingham, **1969**).

