

锚定非对称 ABA 三嵌段共聚物在选择性溶剂中 自组装行为的模拟退火研究*

徐纪华 蒋 润 尹玉华 王 铮 李宝会**

(南开大学物理科学学院 天津 300071)

摘 要 采用模拟退火方法研究了一端锚定在平面上的非对称 ABA 型三嵌段共聚物在选择性溶剂中的自组装形态. 针对溶剂对 A 单体为不良、对 B 单体为良溶剂的体系, 在不同 B 嵌段长度下, 研究了锚定 A 嵌段和末端 A 嵌段长度的非对称性对溶液中共聚物聚集形态的影响; 并构建了不同体系的相图. 研究表明锚定三嵌段共聚物可自组装形成半球状、蠕虫状、条状、连通条状和孔层状等单层 A 聚集体和半球状-球状、蠕虫状-球状、和条状-球状等双层 A 聚集体结构. 增加锚定 A 嵌段的长度有利于单层 A 聚集体形态的形成; 而增加末端 A 嵌段的长度或亲溶剂 B 嵌段的长度则有利于双层 A 聚集体形态的形成. 通过对单体与溶剂间接触数的统计分析, 对体系形态的转变进行了解释; 模拟结果与文献进行了比较.

关键词 非对称三嵌段共聚物, 模拟退火, 锚定三嵌段共聚物, 自组装

嵌段聚合物可自组装形成丰富的纳米尺度的结构^[1-6], 尤其在锚定或受限环境下, 大量新颖形态的出现为制造复杂结构的材料提供了一个可行的途径^[7-12].

锚定共聚物是指一端被固定或锚定在表面或界面的共聚物链. 由于锚定共聚物的一端受到锚定的限制, 其相行为与非锚定聚合物的相行为有极大的不同. 因此, 在稳定胶体^[13], 黏附、润滑、摩擦等界面性质^[14-17]及生物相容性^[18]等领域都具有广阔的应用前景, 成为研究的热点之一.

对锚定嵌段共聚物, 尤其是锚定两嵌段共聚物的研究, 近年来受到广泛的关注. 理论上, Zhulina^[19-22]等用自洽场方法和标度理论, 预测了包括“洋葱”、“哑铃”、“花”和“棋盘”等形态的存在. 实验上, Zhao^[23]等最先报道了 PS-B-PMMA 锚定两嵌段共聚物自组装形成的形态. 而通过计算机模拟^[24-26], 则进一步证实了锚定共聚物的形态受锚定密度, 嵌段长度以及各粒子间作用强度等因素的影响.

由于两嵌段共聚物与三嵌段共聚物在链结构上的差异, 在其对应的链构象上也表现出了明显的差异^[27, 28], 从而导致其物理特性的显著不

同^[29, 30]. 然而, 相对于锚定两嵌段共聚物的大量研究, 关于 ABA 型三嵌段锚定共聚物的研究报道很少. Boyes^[31, 32]等报道了 PMA-B-PS-B-PMA (ABA 型) 锚定三嵌段共聚物的实验研究. 在实验中, 当把锚定共聚物置于对中间嵌段为良溶剂, 对两端嵌段为不良溶剂的溶液中时, 锚定嵌段共聚物自组装形成了具有一定图案的纳米形态. 他们将这种形态归结为共聚物采取了折叠的链构象造成的. 即, 末端的 A 嵌段向下折叠到锚定 A 嵌段附近, 两者塌缩共同形成 A 聚集体, 并将中间亲水嵌段排斥到溶液表面. Huang^[33, 34]等则对 PMMA-B-PDAEMA-B-PMMA 锚定三嵌段共聚物进行了研究, 也得到了类似的结果. 以上实验研究为加深对锚定三嵌段共聚物自组装形态的理解提供了很大的帮助, 然而对锚定 ABA 型三嵌段共聚物体系的研究仍然是比较匮乏的. 因此对锚定三嵌段共聚物体系的自组装行为进行系统的研究是有必要的.

本文采用模拟退火方法对锚定非对称 ABA 三嵌段共聚物在选择性溶剂中的自组装形态进行了研究. 针对溶剂对 A 单体为不良溶剂, 对 B 单体为良溶剂的锚定共聚物溶液体系, 在不同的亲

* 2013-01-15 收稿, 2013-03-04 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20925414, 20990234, 20904026, 20904027, 20774052)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: baohui@nankai.edu.cn

溶剂 B 嵌段长度下,研究了锚定 A 嵌段和末端 A 嵌段长度的非对称性对其聚集体形态的影响. 模拟结果依据亲溶剂 B 嵌段长度的不同,分别归纳在 3 个相图中以展示共聚物链的非对称性对系统自组装形态的影响. 为了进一步了解锚定共聚物的自组装机制,我们对共聚物链的构象及单体与溶剂间接触数也进行了统计.

1 模型与方法

本文采用模拟退火方法^[35, 36],对锚定非对称 ABA 三嵌段共聚物的自组装形态进行研究. 对模型和方法的详细描述见参考文献^[24-26],现仅将与本文相关的模型简述如下.

研究对象由锚定三嵌段共聚物 A(N_1)B(N_2)A(N_3)和溶剂 S 组成,其中括号内参数代表嵌段的长度, N_1 代表锚定端 A 嵌段的长度. 因此每条共聚物链的总长度为 $N = N_1 + N_2 + N_3$. 在我们的研究中,采用正则系综和简单立方格子模型,格子的大小为 $V = L_x \times L_y \times L_z$. 在 $z = 0$ 和 $z = L_z$ 平面放置 2 块平行的硬板(W),硬板上的格点不可占据. 同时,锚定点处于 $z = 1$ 平面,沿 x 和 y 方向的间隔为 d ,锚定密度 $\sigma = 1/d^2$. 在 xy 方向上采用周期性边界条件. 由于自回避效应,每个单体仅占据一个格点. 相互作用只计及近邻间单体,键长可取 1, $\sqrt{2}$ 和 $\sqrt{3}$,近邻数为 26.

初始构象通过在每个锚定点上顺序产生沿 z 方向排列的三嵌段共聚物链构建. 链的运动只采用交换运动方式. 模拟的目标函数是系统的能量. 相同单体之间及溶剂分子之间作用设为 0,系统中有 3 对有效相互作用:即 A 单体和 B 单体, A 单体和溶剂 S, B 单体和溶剂 S 之间的相互作用. 相互作用能表示为 $E_{ij} = \varepsilon_{ij} k_B T_{\text{ref}}$. 这里 $i, j = \text{A, B, W 和 S}$, ε_{ij} 是约化相互作用能, k_B 是 Boltzmann 常数, T_{ref} 是参考温度. 在我们的模拟中,设定 $\varepsilon_{\text{AB}} > 0$, $\varepsilon_{\text{AS}} > 0$, 而 $\varepsilon_{\text{BS}} < 0$, 这样保证了溶剂对于 A 嵌段是不良溶剂,而对于 B 嵌段是良溶剂,同时保证了 A 嵌段和 B 嵌段之间的不相容性. 另外,为了避免 A, B 单体集中于锚定底板上,我们设定 $\varepsilon_{\text{AW}} = \varepsilon_{\text{BW}} > 0$, 即底板对 A, B 单体均排斥.

对于退火计划,我们设 $T_j = fT_{j-1}$. 其中, T_j 代表退火到第 j 步时的温度, f 是标度因子. 系统的退火过程将一直持续,直到目标函数或温度达到某个预期值(T_F)为止.

一次尝试移动是否被接受,还将取决于

Metropolis 规则. 即:如果能量的改变 ΔE 是负值,移动将被接受. 否则,它被接受的概率将取决于 P : $P = \exp(-\Delta E)/k_B T$, 其中, $\Delta E = \sum_{ii'} \Delta N_{ii'} E_{ii'}$ $= \sum_{ii'} \Delta N_{ii'} \varepsilon_{ii'} k_B T_{\text{ref}}$ 是移动前后的能量改变,而 ΔN 是移动前后单体或溶剂所占据的有效相互作用对格点数目之差.

在本文的模拟中,参数的设定规则如下:模拟格子的长度 $L_x = L_y = 60, L_z \gg N$; 锚定间距 $d = 3$, 因此锚定密度 $\sigma = 1/d^2 = 0.111$; 相互作用能 $\varepsilon_{\text{AB}} = 1.0, \varepsilon_{\text{AS}} = 1.0, \varepsilon_{\text{BS}} = -1.0, \varepsilon_{\text{AW}} = \varepsilon_{\text{BW}} = 1.0$. 标度因子 $f = 0.90$, 起始温度 $T_1 = 100T_{\text{ref}}$, 退火次数为 75 次,每一温度下进行 80000 个 Monte Carlo 步(MCS). 其中,一个 MCS 被定义为对所有的单体试图进行一次交换运动.

2 结果与讨论

2.1 当亲溶剂 B 嵌段长度 $N_2 = 4$ 时体系的自组装行为

图 1 所示为在 $N_2 = 4$ 时,改变锚定 A 嵌段(N_1)和末端 A 嵌段(N_3)的长度得到的相图. 由于溶剂对锚定 A 嵌段和末端 A 嵌段均为不良溶剂,为了减少 A 单体和溶剂 S 间的不利接触,所有的 A 嵌段全部塌缩到锚定共聚物的底部,在锚定底板上形成 A 聚集体. 并且 A 聚集体胶束的形态主要依赖于每条共聚物链中 A 单体的聚合度 N_A ($N_A = N_1 + N_3$). 当 N_A 较小时(对应于相图中左下角区域),A 聚集体将形成半球状胶束(a); 而进一步增加 N_A ,聚集体的形态依次发生半球(a)-蠕虫(b, h)-条(c, g)-连通条(d, f)-孔层(e)的转变.

图 2(a)所示为 $N_1 = 8, N_2 = 4, N_3 = 12$ 时,体系自组装形成的形态及相应的 A、B 单体沿 z 方向的密度分布曲线. 发现 A 单体的密度曲线为单峰曲线,并且其峰值出现在较小的 z 值处,这表明 A 单体在锚定底板附近沿 xy 平面形成单层分布的聚集体结构. 这与前面形态的描述是一致的. 而通过对 A 单体和 B 单体密度曲线的比较,能清楚的说明 B 单体总是形成“壳”结构,分布在 A 聚集体的周围,以减小 A/S 间的不利接触. 通过对共聚物链构象的观察,我们发现对单层 A 聚集体结构,所有的共聚物链均采取了折叠的构象,即末端 A 嵌段全部向下折叠到锚定 A 嵌段附近,并且与锚定 A 嵌段一起在底板上塌缩形成单层的 A

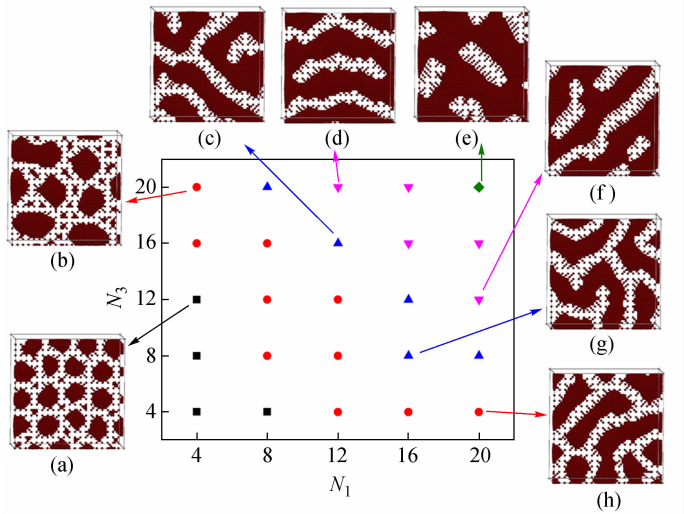


Fig. 1 Phase diagram for system with $N_2 = 4$ in the N_1 and N_3 space
Typical snapshots (Top view and only the A-monomers are shown as dark color for clarity) are shown. The closed squares represent semispherical pinned micelles (a); the closed circles, wormlike micelles (b and h); the closed up-triangles, stripe structures (c and g); the closed down-triangles, connected stripe structures (d and f); the closed diamonds, perforated layer (e).

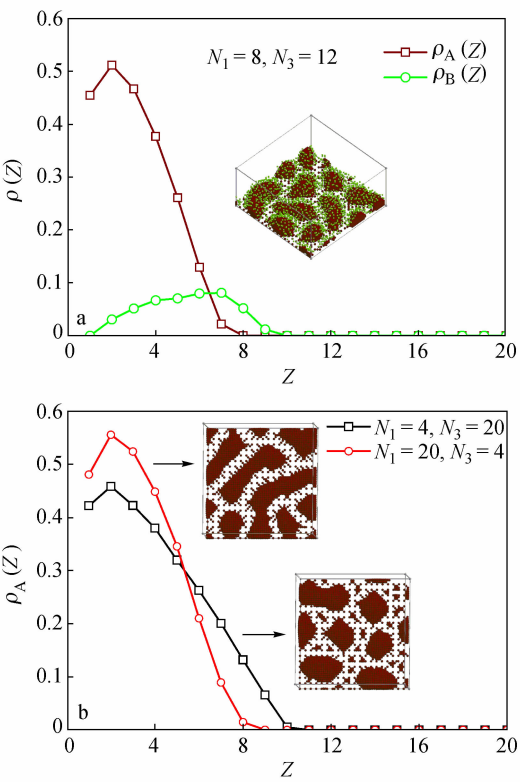


Fig. 2 Density profiles of monomers along the z -direction at $N_2 = 4$ (a) for both A and B-monomers and (b) only for A-monomers
The corresponding snapshots (top view) are provided in the inset. In this and following figures, the A-monomers are shown as dark color and the B-monomers are shown as light color.

聚集体结构. 这一结果与 Boyes 等对锚定 PMA-B-PS-B-PMA 体系的实验推断是一致的^[31].

虽然聚集体的形态主要依赖于单链中 A 单体的聚合度 N_A ,但是共聚物链的非对称性对聚集体的形态也是有影响的. 图 2(b)为在固定的 $N_A = 24$, N_1 分别为 4 和 20 时, A 单体的形态和密度分布曲线. 通过形态图我们发现, 锚定 A 嵌段长度较小 ($N_1 = 4$) 时, 蠕虫胶束的形态较短胖, 并且各胶束间的间距较大; 而在锚定 A 嵌段长度较大 ($N_1 = 20$) 时, 蠕虫胶束较细长, 间距较小. 比较两种情况下 A 单体的密度曲线, 我们发现锚定 A 嵌段较短 ($N_1 = 4$) 时, 曲线的峰值较小, 但其跨度较大.

2.2 当亲溶剂 B 嵌段长度 $N_2 = 12$ 时体系的自组装行为

图 3 所示为在 $N_2 = 12$ 时, 改变锚定 A 嵌段 (N_1) 和末端 A 嵌段 (N_3) 的长度所得到的相图. 根据 A 聚集体沿 z 方向的分布不同, 可以将相图分为用实心符号表示的单层 A 聚集体区域和用空心符号表示的双层 A 聚集体区域. 所谓双层 A 聚集体结构是指所有的锚定 A 嵌段和部分末端 A 嵌段一起, 在锚定共聚物的底部塌缩形成 A 聚集体; 而另一部分末端 A 嵌段则和相邻的末端 A 嵌段一起, 塌缩形成 A 聚集体, 分布于锚定共聚物的顶部. 并且两层 A 聚集体之间被亲水的 B 嵌段及溶剂分子占据. 在图 3 中, 我们发现单层 A 聚

集体结构仅出现在锚定 A 嵌段长度较大,并且末端 A 嵌段长度较小的区域,并且随着 $N_A = N_1 + N_3$ 的增加,形态会发生半球—蠕虫—条的转变. 而双层 A 聚集体结构则分布于锚定 A 嵌段长度较小,或者末端 A 嵌段长度较大的区域. 由于模

拟中共聚物链长度的限制,顶层 A 聚集体的形态始终为球,而底层 A 聚集体形态的转变与单层 A 聚集体形态的变化规律类似:随着 N_A 的增加,发生半球到蠕虫,再到条的转变.

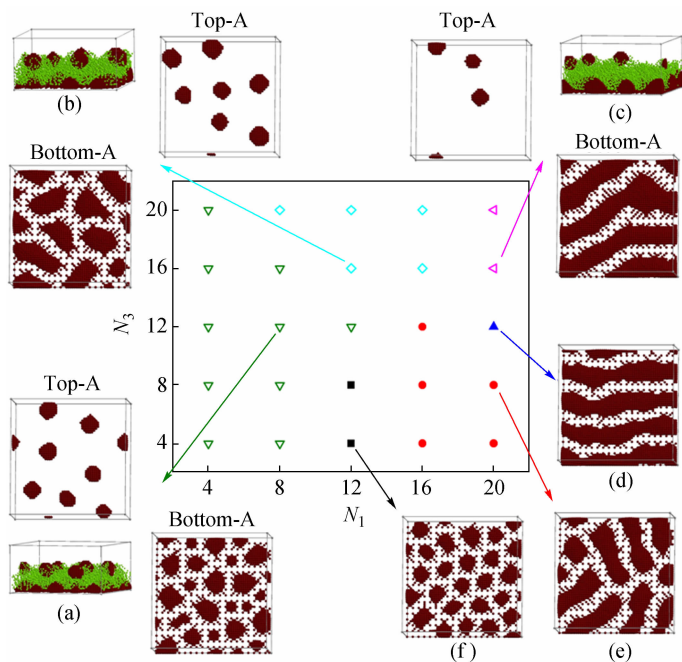


Fig. 3 Phase diagram for system with $N_2 = 12$ in the N_1 and N_3 space, with closed symbols representing micelles with only one A-rich layer, and open symbols representing micelles with two A-rich layers. The closed squares represent semispherical pinned micelles (f), the closed circles, wormlike micelles (e); the closed up-triangles, stripe structures (d), the closed down-triangles, semispheres-spheres (a), the open diamonds, wormlike micelles-spheres (b) and the open left-triangles, stripes-spheres (c). The corresponding snapshots are also provided, where for micelles with one A-rich layer, only top views with A-monomers are shown. For micelles with two A-rich layers, the top views for both the top and bottom A-rich layers, and the side view for both A- and B-monomers are shown, and the micelle are named by a combination of the micelle names in the bottom A-rich layer and those in the top A-rich layer, separated by a “-” between them.

通过对 $N_2 = 4$ 和 $N_2 = 12$ 时相图(图 1 和图 3)的比较,发现两者最大的区别在于当增加 B 嵌段的长度时,双层 A 聚集体形态的出现. 另一方面,对于单层 A 聚集体结构,类似形态的存在范围发生了偏移. 以蠕虫形态为例,在 $N_2 = 4$ 时,其存在的范围 $N_A \leq 24$;而增加 B 嵌段长度到 12 时,其存在的范围增加到 $N_A \leq 28$.

图 4(a)所示为 $N_1 = 8, N_2 = 12, N_3 = 16$ 时,体系自组装形成的双层 A 聚集体形态及相应的 A、B 单体沿 z 方向的密度分布图. 发现双层 A 聚集体的 $\rho_A(z)$ 曲线为双峰结构,一峰值出现在较小的 z 值处,对应于双层 A 聚集体结构中的底层 A 聚集体;另一峰值出现在较大 z 值处,对应于顶

层 A 聚集体. 并且两峰之间存在 $\rho_A(z) = 0$ 的区域,表明双层 A 聚集体形态沿 z 方向是分立的. 而 B 单体的密度曲线为单峰结构,其峰值处于 $\rho_A(z)$ 的两峰之间,表明 B 单体处于双层 A 聚集体之间. 这与形态的描述是一致的.

我们进一步考察了双层 A 聚集体结构中共聚物链的构象,发现除了单层 A 聚集体结构中采用的折叠构象外(如图 4(b)中左链所示),一部分共聚物还采取了伸展的链构象(如图 4(b)中右链所示).

为了研究共聚物链的非对称性对链构象的影响,我们统计了锚定 A 嵌段和末端 A 嵌段的长度对折叠链比率的影响,如图 5 所示. 其中,折叠链

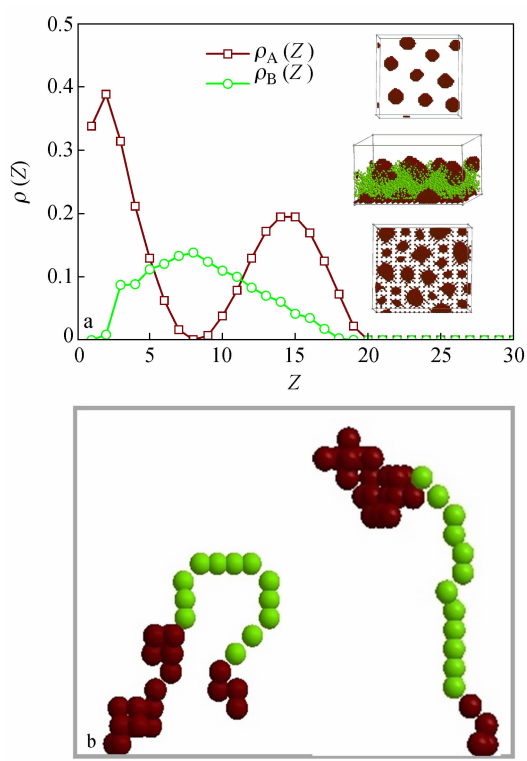


Fig. 4 The density profiles of monomers along the z-direction at $N_1 = 8, N_2 = 12$ and $N_3 = 16$ (a) and the typical conformations of the anchored ABA triblock copolymers in morphologies with two A-rich layers (b) The corresponding snapshots are provided in the inset (a), top: top A-layer, top view; middle: both A and B-monomers, side view; bottom: bottom A-layer, top view.

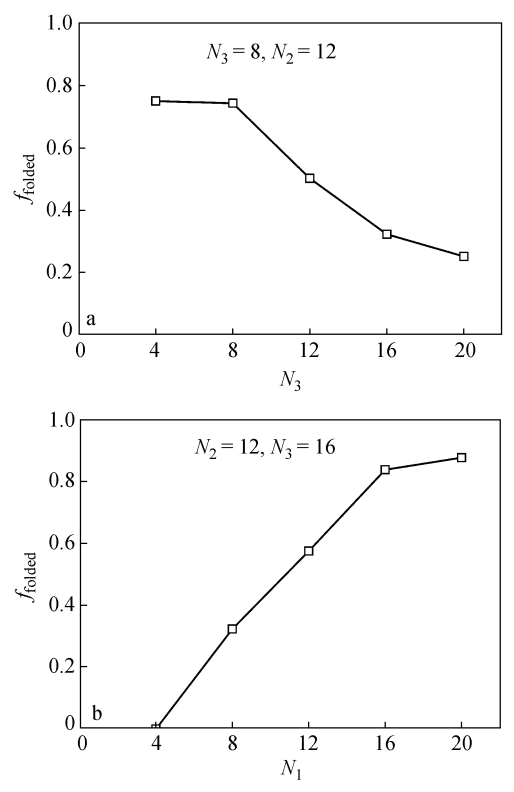


Fig. 5 The fraction of folded chain as function of (a) N_3 and (b) N_1

的比率(f_{folded})定义为体系中折叠链的数目占总链数的比率. 在图 5(a)中,发现在固定的锚定 A 嵌段长度 $N_1 = 8$ 时,增加末端 A 嵌段的长度(N_3),共聚物链的折叠率会下降. 也就是说增加末端 A 嵌段的长度时,体系趋向于形成双层 A 聚集体结构. 而在图 5(b)中,当固定末端 A 嵌段长度 $N_3 = 16$,逐渐增加锚定 A 嵌段的长度(N_1)时,共聚物链的折叠率增加,表明更多的共聚物链采取了折叠的构象. 这意味着通过增加锚定 A 嵌段的长度,体系会发生从双层 A 聚集体结构到单层 A 聚集体结构的转变. 这与图 3 中的结果是一致的,比如在 $N_3 \leq 12$ 时,通过增加 N_1 ,体系发生了双层 A 聚集体结构到单层 A 聚集体结构的转变.

2.3 当亲溶剂 B 嵌段长度 $N_2 = 20$ 时体系的自组装行为

当进一步增加亲溶剂 B 嵌段长度 $N_2 = 20$ 时,体系的相图如图 6 所示. 发现所有的形态均为双层 A 聚集体结构. 这表明在 B 嵌段的长度较大

时,体系趋向于形成双层 A 聚集体结构. 通过考察 A 聚集体形态的变化,发现顶层 A 聚集体的形态主要依赖于末端 A 嵌段的长度(N_3):当 N_3 较大时,形成几何尺寸较大,但数量较少的球;而当 N_3 较小时,形成几何尺寸较小,数量较多的球. 而底层 A 聚集体的形态则主要依赖于锚定 A 嵌段的长度(N_1),其变化规律类似顶层 A 聚集体的变化规律,这里不再赘述.

体系最终的形态是多种作用竞争的结果. 由于溶剂对 A 单体是不良溶剂,而对于 B 单体是良溶剂,所以对于疏水 A 单体而言,体系趋向于采取折叠的链构象以形成塌缩的 A 聚集体,这样能较大程度的减少 A 与溶剂间的不利接触;但是对于亲水 B 单体,共聚物链倾向于采取伸展的链构象,以最大程度的增加 B 与溶剂间的有利接触. 体系的最终形态,无论是单层 A 聚集体结构还是双层 A 聚集体结构,主要是以上因素竞争的结果.

我们计算了在固定的 A 嵌段长度 $N_1 = N_3 = 12$ 下,随 N_2 的增加,A 单体和 B 单体与溶剂的平均接触数的变化情况,如图 7 所示. 发现在 N_2 较小时,A 与溶剂间的不利接触(n_{AS})较少,这对体

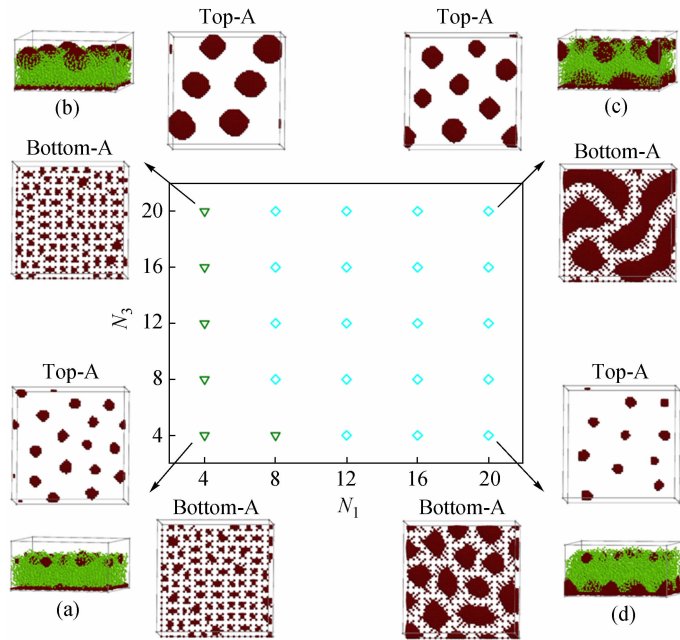


Fig. 6 Phase diagram for system with $N_2 = 20$ in the N_1 and N_3 space

The naming rules for the micelles are the same as those in Figure 3. The open down-triangles represent semispheres-spheres (a and b); the open diamonds, wormlike micelles-spheres (c and d). The corresponding snapshots with top views for both the top and bottom A-rich layers, and with the side view for both A- and B-monomers are shown in the inset.

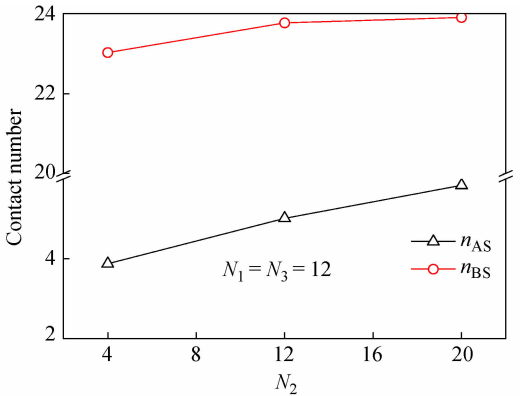


Fig. 7 N_2 dependence of the average contact number for A-monomer-solvent (n_{AS}) and B-monomer-solvent (n_{BS})

系的能量优化是有利的;但是 B 与溶剂间的有利接触(n_{BS})同样较少,而这对于能量的优化是不利的.这说明由于亲水 B 嵌段较短, B 与溶剂间的相互作用能占体系总能量的权重较低,导致体系采取了牺牲部分 B 与溶剂间的有利接触,来换取较小的 A/S 间的不利接触的优化策略,即所有的共聚物均采取折叠的链构象,在锚定基板底部形成塌缩的单层 A 聚集体.而随着亲水 B 嵌段长度的增加,我们发现 n_{BS} 与 n_{AS} 值均有所增加.而 n_{BS} 值更是接近了其理论上的最大值 24(由于链的连

接性,导致其 26 个近邻位中总有至少两个近邻位被 A 或 B 单体占据).这是由于随着 B 嵌段长度的增加,B 与溶剂间的相互作用能对体系能量的影响越来越重要,为了增加 B 与溶剂间的有利接触,一部分共聚物采用了伸展的链构象,从而导致形态发生了从单层 A 聚集体结构到双层 A 聚集体结构的变化.

3 结论

本文利用模拟退火方法模拟了锚定非对称 ABA 型三嵌段共聚物在选择性溶剂中的自组装形态.研究了在不同的亲溶剂 B 嵌段的长度下,锚定 A 嵌段和末端 A 嵌段长度的非对称性对溶液中锚定共聚物聚集体形态的影响,并对锚定共聚物链的构象以及单体与溶剂间的接触数进行了统计.研究表明,当 B 嵌段较短时,锚定三嵌段共聚物可自组装形成半球状、蠕虫状、条状、连通条状和孔层状等单层 A 聚集体;当 B 嵌段较长时,锚定三嵌段共聚物可自组装形成半球状-球状、蠕虫状-球状、和条状-球状等双层 A 聚集体结构.增加末端 A 嵌段的长度或亲溶剂 B 嵌段的长度有利于双层 A 聚集体结构的形成;而增加锚定 A 嵌段的长度则有利于单层 A 聚集体结构的形成.通

过对单体-溶剂间接触数的统计分析,发现锚定三 之间相互竞争的结果.
嵌段共聚物自组装形态的转变是体系中不同能量

REFERENCES

1 Matsen M W, Bates F S. *Macromolecules*,1996,29:1091 ~ 1098
2 Han Zhengwei(韩政伟),Sun Pingchuan(孙平川),Li Baohui(李宝会),Jin Qinhua(金庆华),Ding Datong(丁大同). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报),2006,(4):593 ~ 596
3 Pochan D J,Chen Z,Cui H,Hales K,Qi K,Wooley K L. *Science*,2004,306:94 ~ 97
4 Discher D E,Eisenberg A. *Science*,2002,297:967 ~ 973
5 Deng W,Brület A,Albouy P A,Keller P,Wang X,Li M. *Chinese J Polym Sci*,2012,30:258 ~ 268
6 Wu Zhiqiang(吴志强),Li Baohui(李宝会),Jin Qinhua(金庆华),Ding Datong(丁大同),Shi An-Chang(史安昌). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报),2007,(11):1035 ~ 1039
7 Wang H,Keum J K,Hiltner A,Baer E,Freeman B,Rozanski A,Galeski A. *Science*,2009,323:757 ~ 760
8 Chen Peng(陈鹏),Liang Haojun(梁好均). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报),2009,(4):298 ~ 308
9 Chai A,Lin X. *Chinese J Polym Sci*,2011,29(6):684 ~ 691
10 Xu Hui(许汇),Li Jianfeng(李剑锋),Zhang Hongdong(张红东),Yang Yuliang(杨玉良). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报),2011,(5):548 ~ 553
11 Qiu W,Li S, Ji Y,Zhang L. *Chinese J Polym Sci*,2013,31(1):122 ~ 138
12 Yang Rongqiao(杨荣巧),Ding Datong(丁大同),Li Baohui(李宝会). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报),2011,(11):1355 ~ 1360
13 Pincus P. *Macromolecules*,1991,24:2912 ~ 2919
14 Mansky P,Liu Y,Huang E,Russell T P,Hawker C. *Science*,1997,275:1458 ~ 1460
15 Leger L,Raphael E,Hervert H. *Adv Polym Sci*,1999,138:185 ~ 225
16 Ruths M,Johannsmann D,Rühe J,Knoll W. *Macromolecules*,2000,33:3860 ~ 3870
17 Zhang Yanxia(张燕霞),Yu Qian(于谦),Wu Zhaoqiang(武照强),Zhou Feng(周峰),Li Xin(李鑫),Chen Hong(陈红). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报),2011,(6):622 ~ 627
18 Milner S T. *Science*,1991,251:905 ~ 914
19 Zhulina E B,Singh C,Balazs A C. *Macromolecules*,1996,29:6338 ~ 6348
20 Singh C,Balazs A C. *Macromolecules*,1996,29:8904 ~ 8911
21 Zhulina E B,Singh C,Balazs A C. *Macromolecules*,1996,29:8254 ~ 8259
22 Zhulina E B,Balazs A C. *Macromolecules*,1996,29:2667 ~ 2673
23 Zhao B,Brittain W J,Zhou W,Cheng S Z D. *J Am Chem Soc*,2000,122:2407 ~ 2408
24 Yin Y,Sun P,Li B,Chen T,Jin Q,Ding D,Shi A-C. *Macromolecules*,2007,40:5161 ~ 5170
25 Yin Y,Jiang R,Li B,Jin Q,Ding D,Shi A-C. *J. Chem. Phys.*,2008,129:154903
26 Jiang R,Li B,Wang Z,Yin Y. *Macromolecules*,2012,45:4920 ~ 4931
27 Matsen M W. *J Chem Phys*,1995,102:3884 ~ 3887
28 Matsen M W,Schick M. *Macromolecules*,1994,27:187 ~ 192
29 Matsen M W,Thompson R B. *J Chem Phys*,1999,111:7139 ~ 7146
30 Gehlsen M D,Almdal K,Bates F S. *Macromolecules*,1992,25:939 ~ 943
31 Boyes S G,Brittain W J,Weng X,Cheng S Z D. *Macromolecules*,2002,35:4960 ~ 4967
32 Boyes S G,Granville A M,Baum M,Akgun B,Mirous B K,Brittain W J. *Surf Sci*,2004,570:1 ~ 12
33 Kim J B,Huang W,Bruening M L,Baker G L. *Macromolecules*,2002,35:5410 ~ 5416
34 Huang W,Kim J B,Bruening M L,Baker G L. *Nanotechnology*,2003,14:1075 ~ 1080
35 Kirkpatrick S,Gelatt C D Jr,Vecchi M P. *Science*,1983,220:671 ~ 680
36 Kirkpatrick S. *J Stat Phys*,1984,34:975 ~ 986

SIMULATED ANNEALING STUDY OF THE SELF-ASSEMBLY OF END-ANCHORED ASYMMETRIC ABA TRIBLOCK COPOLYMERS IN SELECTIVE SOLVENTS

Ji-hua Xu, Run Jiang, Yu-hua Yin, Zheng Wang, Bao-hui Li

(*School of Physics, Nankai University, Tianjin 300071*)

Abstract Self-assembly of linear, asymmetric ABA triblock copolymers is investigated using a simulated annealing method, in which the copolymers are anchored regularly onto a planar surface through one end of the A-blocks with an equal “space” and immersed in a selective solvent that is good for the middle B-blocks but poor for the tethered and outer A-blocks. For systems with different lengths of the middle B-blocks, the influence of the asymmetry of the copolymer chains on the morphologies of the end-anchored triblock copolymers is studied, and phase diagrams for different systems are constructed. Snapshots, polymer density profiles, fraction of the “folded chains” and typical chain conformations are used to provide detailed information about the system. The simulation results show that the copolymers can self-assemble to form a variety of morphologies, such as structures with one A-rich layer including semispherical pinned micelles, wormlike micelles, stripe structures, connected stripe structures and perforated layered structures, and structures with two A-rich layers including semispheres-spheres, wormlike micelles-spheres and stripes-spheres. It is found that morphological transitions from structures with one A-rich layer to structures with two A-rich layers can be induced by increasing the length of the outer A-blocks or/and the length of the B-blocks as well as by decreasing the length of the anchored A-blocks. These morphological transitions are illustrated based on an analysis of the average contact number between different species in the system. Our simulation results were compared with the available experimental studies.

Keywords Asymmetric triblock copolymers, Simulated annealing, Anchored triblock copolymers, Self-assembly