

Coil-Rod-Coil 刚柔嵌段共聚物在选择性溶剂中的自组装*

陈增磊 何林李**

(温州大学物理与电子信息工程学院 温州 325035)

摘 要 采用耗散粒子动力学方法(dissipative particle dynamics, DPD)研究了 coil-rod-coil(CRC)三嵌段刚柔共聚物在选择性溶剂中的自组装. 在链选择性溶剂中,刚性棒长 L_r 与柔性链长 L_c 都影响着 CRC 溶液的自组装及相转变. 随 L_r 的增大,棒与溶剂的接触面变大界面能升高,为减小体系的自由能,棒嵌段趋向聚集以减少接触面与界面能. 随 L_c 的增大,链的自由伸展构象熵增大,影响着棒嵌段聚集集体结构的形成,使棒嵌段的分布更加分散. 在研究溶剂性质 a_{cs} 与棒长 L_r 对体系自组装影响的情况中,观察到两类有趣的相结构:球形相和胶束相. 随着参数 a_{cs} 从亲链变为中性再到亲棒,在球形相内部,不仅棒相区由球体内部移向球表面,而且棒相区与链相区的层次分布也发生了明显地变化. 同样, L_r 的改变也影响着球形相内部相区的分布,同时诱导了不同球形相间的构型转变. 胶束相包括分段胶束和螺旋胶束两种,形成于棒长较长的情况,胶束相中棒嵌段的排列呈现出明显的液晶相结构.

关键词 耗散粒子动力学, Coil-Rod-Coil, 选择性溶剂, 自组装, 界面能

刚柔嵌段共聚物(rod-coil block copolymer)是一类结构特殊的高分子嵌段共聚物,由刚性棒和柔性链两种化学性质极其不同的嵌段通过共价键连接而成,由于刚性棒嵌段的液晶相行为与柔性链的自由伸展构象熵之间的竞争,其自组装相结构与传统的全柔性嵌段共聚物(coil-coil block copolymer)有着极大的不同. 刚柔嵌段共聚物因其丰富的相结构及其在有机化学、光电子及纳米材料等方面的重要应用^[1-3],成为目前的一个研究热点.

近来,含有刚性棒嵌段的三嵌段共聚物正吸引着越来越多的研究者,如 coil-rod-coil(CRC)三嵌段共聚物. 就像传统的全柔性三嵌段共聚物有着比柔性两嵌段共聚物更加丰富的相结构一样, CRC 刚柔三嵌段共聚物也可以形成比 rod-coil 两嵌段共聚物更加丰富复杂的微相有序结构. Lee 和 Oh 等在实验上观察到了分层的液晶相、柱状、球状、六角柱状相、层状液晶相、球形胶束液晶相、六角穿孔层相以及六角柱状液晶相等丰富的相结构^[4,5]. Huang 及其合作者的实验结果显示, PEG₁₅₀₀-*b*-EMAP-*b*-PEG₁₅₀₀ CRC 三嵌段共聚物在浓溶液中可以形成沙漏状相结构^[6]. Chipser 的团

队在实验上合成了 4 种不同的 CRC 金属超分子两亲共聚物^[7],并且证实了改变中央刚性嵌段对自组装所形成的胶束尺寸的显著影响. Rubatat 等研究了 PBLG-*b*-PHF-*b*-PBLG CRC 三嵌段共聚物的自组装行为^[8],并观察到了有序的层状结构.

目前,采用模拟方法研究三嵌段共聚物自组装的工作主要集中在全柔性三嵌段共聚物,对于含刚性棒嵌段的三嵌段共聚物相行为的研究仍十分有限^[9-15]. AlSunaidi 运用 DPD 方法研究了 CRC 三嵌段共聚物的液晶有序性^[9,10]. 当系统的温度降低到有序-无序转变温度(T_{ODT})以下时,各向同性的无序相转变为手性近晶相. Chen 等运用三维格点自洽场方法研究了对称的 CRC 三嵌段共聚物本体的自组装^[11]. 通过改变刚性棒嵌段的体积分数,观察到了层状相、波浪层状相、G 相、穿孔层状相、柱状相以及类球状相等有序的相结构. 以上研究都是集中在 CRC 本体的自组装行为上. 最近, Li 等采用 Brownian molecular dynamics 方法研究了 CRC 三嵌段共聚物在选择性溶液中的自组装相行为^[12],通过改变棒与棒间的相互作用强度,观察到了液晶盘状相到扭曲弦状相再到小胶束聚集体的构型转变,同时证实了嵌段的长度与

* 2013-09-10 收稿,2013-11-11 修稿;国家自然科学基金(基金号 21104060)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: linlihe@wzu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13327

对称性等对自组装相行为的影响^[13]. Zhou 研究组采用 DPD 方法研究了 CRC 与纳米粒子在溶液中的自组装^[14],得到了非常有趣的类似于真实鸟笼的纳米笼状结构.

在本文中,采用 DPD 模拟方法对 CRC 刚柔三嵌段共聚物在溶液中的自组装行为作进一步探索,尤其观察溶剂性质 a_{cs} 和棒长 L_r 对 CRC 溶液体系自组装相行为的影响,通过分析相图,相构型及嵌段密度分布图,得出各种相结构形成和相转变的物理规律.

1 模型与模拟方法

比较于传统的 MD 计算模拟方法,DPD 更加适用于研究在较长时间尺度和较大空间范围内的复杂溶液环境中发生的物理体系相行为.在 DPD 方法中,一个分子团簇或者高分子链段可以用一个 DPD 粒子表示,DPD 粒子的运动规律服从牛顿运动方程,处于空间中位置 $\vec{r}_i$ 和 $\vec{r}_j$ 的 2 个 DPD 粒子 i 和 j ,通过 3 对力进行相互作用:保守力 $\vec{F}_{ij}^C$ 、耗散力 $\vec{F}_{ij}^D$ 和随机力 $\vec{F}_{ij}^R$.DPD 粒子在 3 种力的作用下按牛顿运动定律演化:

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{v}_i \quad (1)$$

$$m_0 \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \sum_{i \neq j} (\vec{F}_{ij}^C + \vec{F}_{ij}^D + \vec{F}_{ij}^R) \quad (2)$$

其中

$$\vec{F}_{ij}^C = a_{ij}\omega(r_{ij})\hat{r}_{ij} \quad (3)$$

$$\vec{F}_{ij}^D = -\gamma\omega^2(r_{ij})(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{v}_{ij})\hat{r}_{ij} \quad (4)$$

$$\vec{F}_{ij}^R = \sigma\omega(r_{ij})\theta_{ij}\hat{r}_{ij} \quad (5)$$

$$\omega(r) = \begin{cases} 1 - r/r_c & r_{ij} < r_c \\ 0 & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (6)$$

上式中的 $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$, $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}|$, $\hat{r}_{ij} = \vec{r}_{ij}/r_{ij}$, $\vec{v}_{ij} = \vec{v}_i - \vec{v}_j$, 其中(3)式的参数 a_{ij} 表示粒子 i 和 j 间的排斥强度.参数 γ 表示耗散力强度,参数 σ 为随机力的强度,并且两者满足关系式 $\sigma^2 = 2\gamma k_B T$, 其中的 k_B 是波尔兹曼常数.(5)式的 θ_{ij} 是满足高斯统计的随机变量,满足下列关系式 $\langle \theta_{ij}(t) \rangle = 0$ 和 $\langle \theta_{ij}(t)\theta_{kl}(t') \rangle = (\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk})\delta(t-t')$. 简单起见,在 DPD 方法中的物理量都采用无量纲的常数,即 $r_c = m = k_B T = 1$. 参考 Groot 等的研究工作^[16,17], (3) 式中的相互作用强度 a_{ij} 与 Flory-Huggins 参数 χ_{ij} 存在以下关系:

$$a_{ii}\rho = 75k_B T$$

$$a_{ij} \approx a_{ii} + 1.45\chi_{ij}(\rho = 5) \quad (7)$$

在本文模拟中,粒子数密度 $\rho = 5$, 则 $a_{RR} = a_{CC} = a_{SS} = 15$. 在链选择性溶剂环境下,我们将相互作用参数设置为 $a_{RC} = a_{RS} = 45$, $a_{CS} = 15$. 当观察溶剂性质 a_{CS} 对体系自组装的影响时, a_{CS} 作为变量,其变化范围是 20 ~ 95. 对于柔性的高分子链段,除了以上提到过的 3 种作用力之外,还有弹簧力 $\vec{f}_i^S$, 作用于分子链中相邻的 DPD 粒子间:

$$\vec{f}_i^S = \sum_j C\vec{r}_{ij}, (C = 4) \quad (8)$$

其中 C 为链中连续 2 个粒子间的弹簧常数. 同时,参考多数 DPD 研究工作对棒嵌段的处理^[9,10,18],棒嵌段是由排列于一条直线上的 DPD 粒子构成,本文中设定 DPD 粒子之间的距离为 0.3. 我们的模拟体系大小为 $V = 25 \times 25 \times 25$, 体系中总的粒子数为 78125, 同时引入了周期性边界条件(periodic boundary condition, PBC). 为确保体系达到稳定状态,所有相结构的计算步长均为 100 万步. 我们的 DPD 模拟计算程序是基于 LAMMPS 软件包.

2 结果与讨论

本文着重研究 CRC 在低浓度($f_p = 0.1$)下的自组装相行为,其中 f_p 表示高分子占整个系统粒子总数的比例. 在第一节,改变柔性链长 L_c 和刚性棒长 L_r ,通过分析 CRC 溶液的自组装相图,得出其相结构的转变规律. 在第二节,研究溶剂性质 a_{CS} 与棒长 L_r 对 CRC 溶液相行为的影响,观察到一系列有趣的相结构. 在实验上,改变溶液性质可以通过对不同性质的溶剂进行比例混合来实现^[19~21].

2.1 L_r 和 L_c 对 CRC 在亲链溶剂环境下自组装相行为的影响

图 1 是 CRC 在亲链溶剂环境下的相图与构型. 通过改变柔性高分子链长 L_c 和刚性棒的长度 L_r ,观察到 5 种有序的相结构:(a1 ~ a2) 胶束相, (b1 ~ b2) 囊泡相, (c1 ~ c2) 盘状与胶束的混合相, (d1 ~ d2) 液晶相, (e1 ~ e2) 棒束相. 图 1 中分散粒子和棒状分别对应 coil 和 rod 嵌段. (b2) 是囊泡相的截面,溶剂分布于整个相空间. L_c 一定时,随着 L_r 增大存在以下几种相结构的转变:(1) 胶束相→囊泡相→液晶相($L_c = 1$), (2) 胶束相→盘状与胶束的混合相→液晶相($L_c = 2$), (3) 胶束

相→棒束相($L_c = 4$),且在 $L_r \geq 10$ 时体系呈现高度有序的液晶相结构. 随着 L_r 的增大,棒嵌段在自组装过程中逐渐起主导作用,由于棒嵌段所独有的液晶取向性,趋于相互平行的液晶相排列,从

而形成高度有序的液晶相结构. 这与之前关于 rod-coil 两嵌段共聚物相行为的研究结果是一致的^[22].

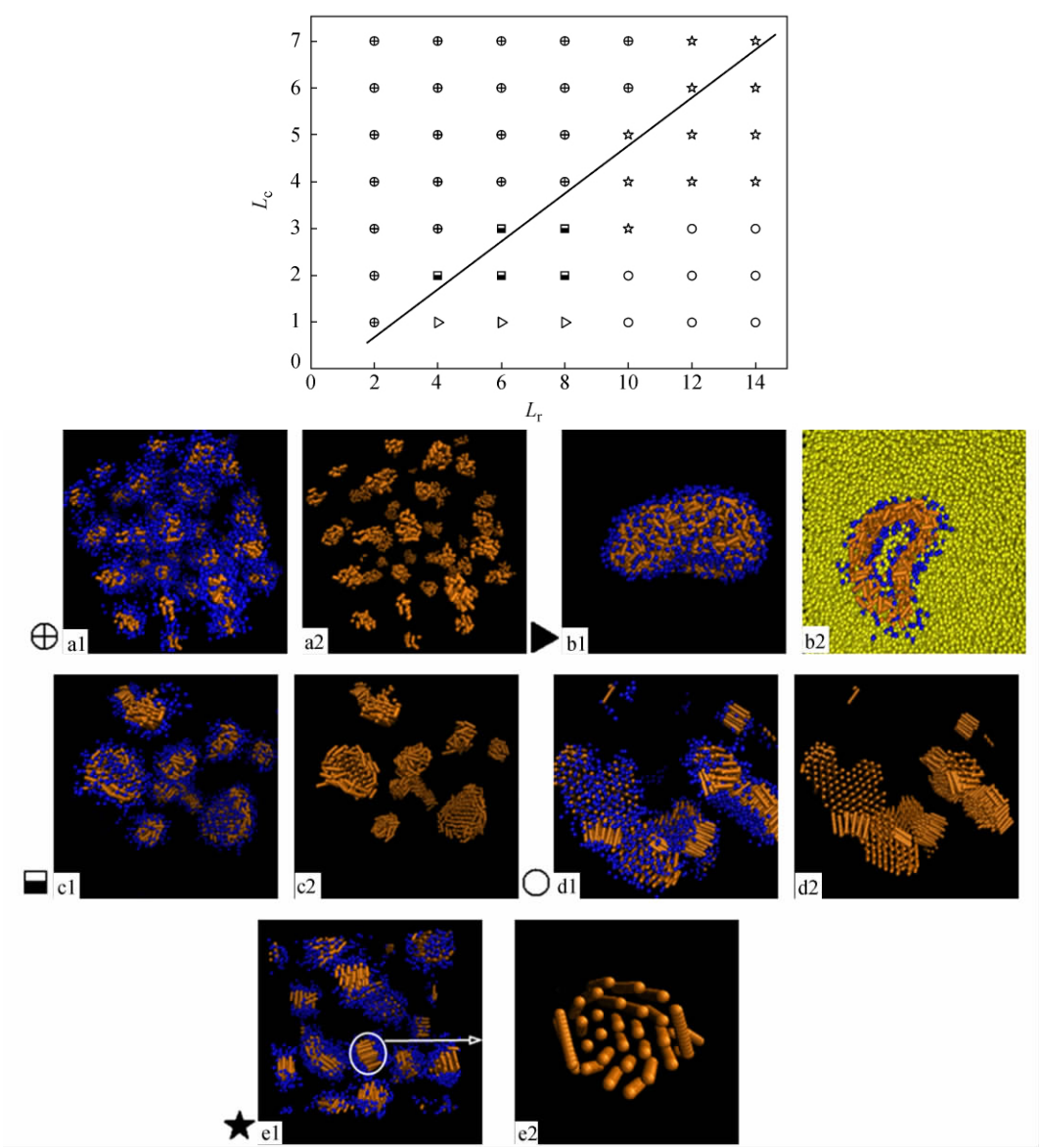


Fig. 1 Phase diagram of coil-rod-coil triblock copolymers in coil-selective solvent plotted in L_c versus L_r and the morphologies including micelle (⊕), vesicle (▶), disk and micelle mixed phase (◼) and liquid-crystalline phase (○), rod bundle phase (★)
(b2) is a slice illustration of vesicle, where the solvents distributed in the whole space.

从具体构型上看,当 L_r 一定时,随着 L_c 的增大,棒嵌段集聚体变得分散,集聚体个数增多而尺寸变小,结果呈现于图 2. 图 2(a) 中纵轴 N 代表相结构中棒嵌段集聚体的个数. 在 L_r 一定时,集聚体的个数 N 随着 L_c 的增大而增多. 当 L_c 一定时,集聚体个数 N 随着 L_r 的增大而减少. 图 2(b) 中纵轴 A 代表集聚体中包含刚性棒粒子数的平

均值,由体系中棒嵌段的粒子总数除以 N 得到 (当 $L_c = 1$ 时,体系集聚体数量极少, A 的数值波动较大,影响对趋势的判断,因此图中没有呈现),将 A 作为集聚体平均尺寸大小的度量. 从图 2(b) 中可以看到,在棒长 L_r 一定时, A 的值随着 L_c 的增大而减小;而 L_c 一定时,情况则相反. 可以综合得出: L_r 一定,随 L_c 的增大,集聚体个数增加

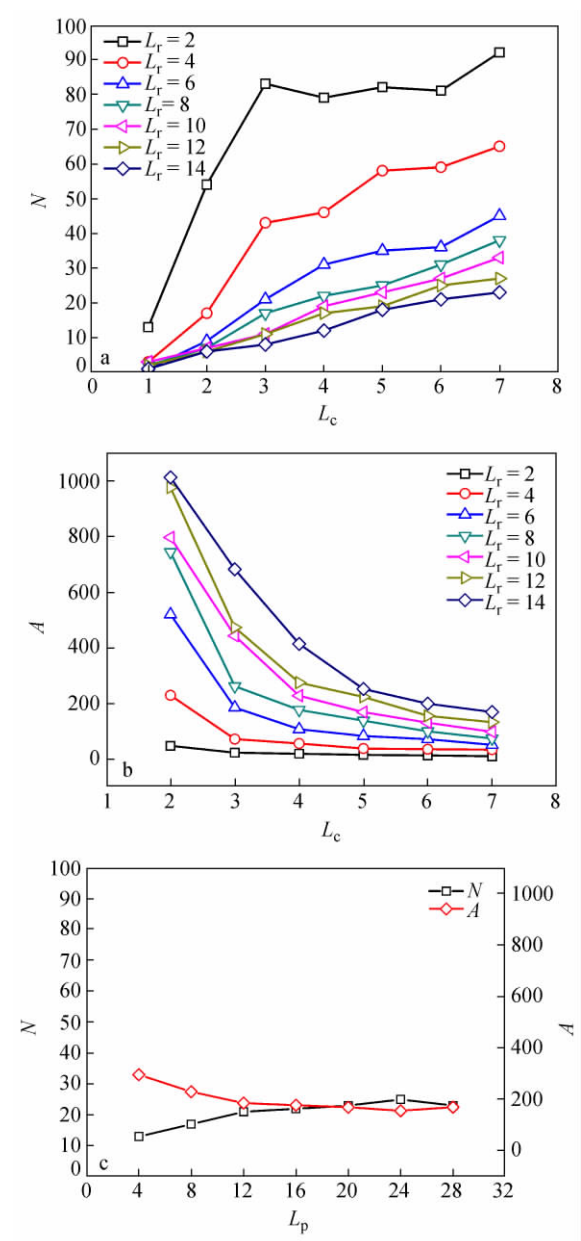


Fig. 2 Number of aggregates N and the average number A of rod DPD particles in aggregates as functions of the L_c and L_p

而平均尺寸减小; L_c 一定随 L_r 的增大,集聚体个数减少而平均尺寸增大.这是由于刚性棒嵌段和溶剂间的界面相互作用能与柔性链的自由伸展构象熵相互竞争的结果.在亲链的溶剂环境下,柔性链的构象熵趋向最大化,使CRC集聚体尽可能的分散于模拟系统中.受链长 L_c 增大的影响,链的自由伸展构象熵增大,使棒嵌段的分布趋于分散,棒嵌段的集聚体数量增多,尺寸变小.受 L_r 增大的影响,棒嵌段与溶剂间的接触面积增加,界面能升高.为了使整个体系的自由能最小化,棒嵌段趋向聚集,以减少与溶剂的接触面积,降低界面能,集

聚体数量减少而尺寸变大.再由于棒嵌段所特有的液晶取向性,其排列趋于相互平行的液晶相阵列.另外,我们还统计了总链长 L_p ($L_p = L_r + 2L_c$)对体系自组装行为的影响,如图1与图2(c)所示.图1中曲线所对应的总链长 L_p 是随棒长 L_r 线性增大的,而棒嵌段与链嵌段长度的比 $L_r:L_c$ 却始终固定为2:1.如图2(c)所示,统计发现,总链长 L_p 从4增大到28时,对应体系的 N 和 A 数值相对稳定,这说明总链长 L_p 对体系自组装行为的影响不大.因此,本文主要观察棒长与链长的变化对体系自组装的影响.

2.2 L_r 和 a_{CS} 对CRC溶液自组装相行为的影响

在本节中,我们固定柔性链长 $L_r = 4$,研究棒长 L_r 和溶剂性质 a_{CS} 对CRC稀溶液自组装相行为的影响,相图呈现于图3.观察到8种有序的相结构,可以划分为两类:第一类是球形相,包括 S_{agg} 、 S_{cage} 、 S_{ccr} 、 S_{rcr} 、 S_{L-core} 和 S_{mix} 6种相结构,第二类是胶束状相,包括 M_{seg} 和 M_{helix} 2种相结构.

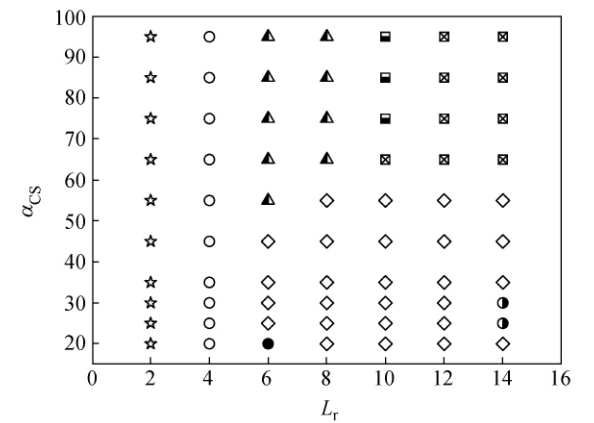


Fig. 3 Phase diagram of coil-rod-coil triblock copolymers plotted in a_{CS} versus L_r

Rod aggregates within spherical micelle (S_{agg} , ☆), rod cage-like within spherical micelle (S_{cage} , ○), coil shell concentric spherical micelle (S_{ccr} , ●), rod shell concentric spherical micelle (S_{rcr} , ▲), liquid-crystalline core within spherical micelle (S_{L-core} , ■), rod and coil mixed micelle (S_{mix} , ⊠), segmented smectic micelle (M_{seg} , ◇) and rod helix-like micelle (M_{helix} , ●).

2.2.1 球形相结构

图4是 S_{agg} 相的构型图和密度分布图.以 $a_{CS} = 25$ 为例,图4(a1)是粒子构型图,图中溶剂粒子已省去.为更好的观察其内部结构,改变刚性棒嵌段的呈现方式于图4(a2).可以观察到,在球体内部及靠近表面的位置分布有许多棒嵌段聚集的

相区. 密度分布图 4(a3) 显示, 棒嵌段相区集中分布于球体内部的两个同心层内, 对应图 4(a3) 中方形点曲线的 2 个峰值. 在峰值处, 链嵌段的密度大于棒嵌段, 说明在同心层相区中, 链嵌段分布是连续的, 而棒嵌段是分散的, 这与图 4(a1 ~ a2) 的构型观察结果一致. 对比图 4(a3) 与 4(b3) 发现,

随着溶剂性质从亲链 ($a_{CS} = 25$) 变为中性 ($a_{CS} = 45$), 棒嵌段相区的分布由 2 层变为 3 层, 而柔性链嵌段相区的分布由 3 层变为 2 层. 图 4(b3) 与 4(c3) 中密度分布基本一致, 溶剂性质 a_{CS} 从 45 变为 85, 并没有影响球体内各嵌段的分布, 表明 S_{agg} 相内部嵌段分布是稳定的.

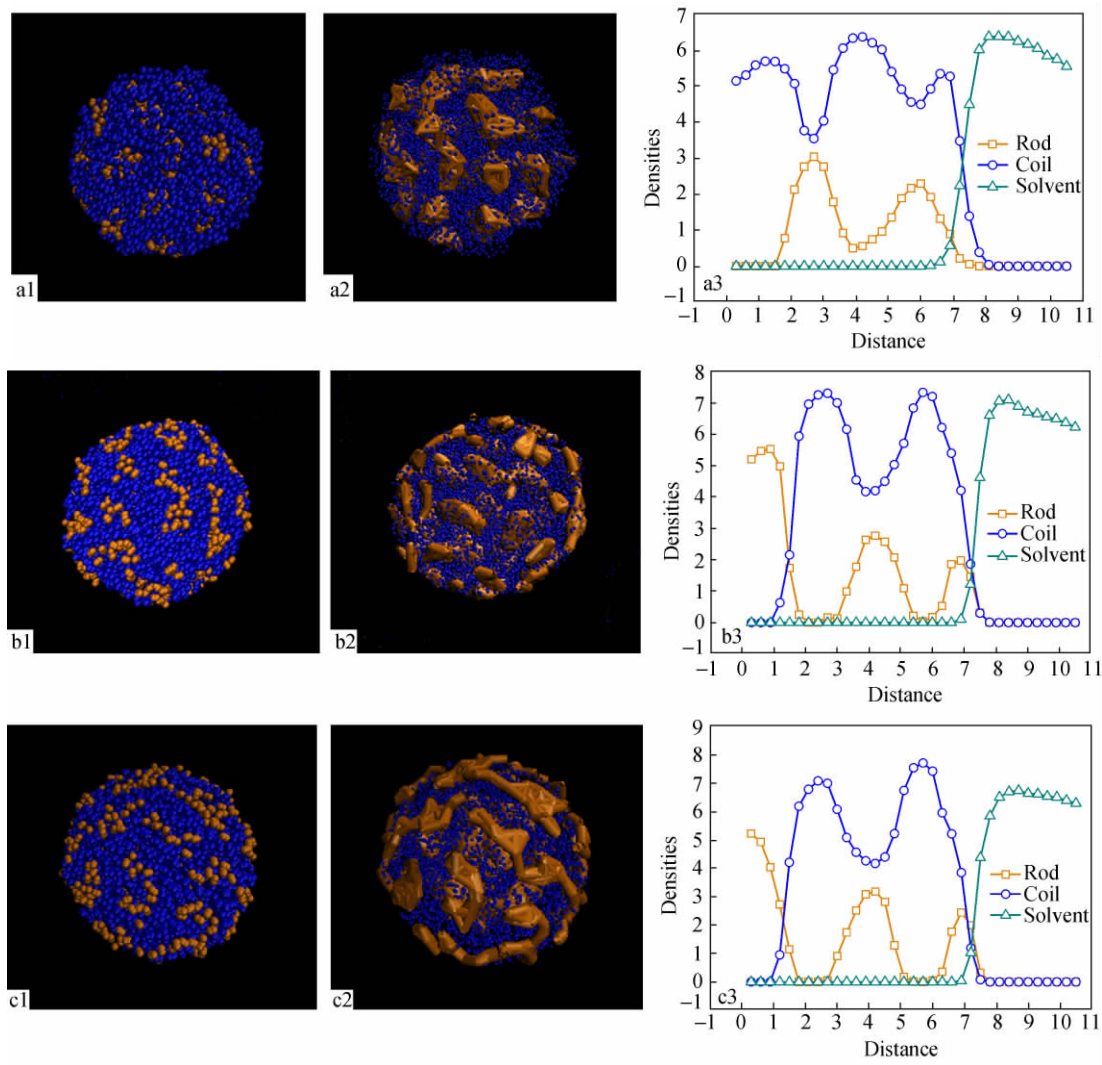


Fig. 4 Morphologies and density distribution of S_{agg} with $L_r = 2$ at $a_{CS} = 25$ (a1 ~ a3), at $a_{CS} = 45$ (b1 ~ b3) and at $a_{CS} = 85$ (c1 ~ c3)
The density distribution is relative to mass center of spherical micelle.

图 5 是 S_{cage} 相的构型图和密度分布图. 同样先以 $a_{CS} = 25$ 为例, 图 5(a2) 中棒嵌段相区呈现一种笼状结构^[23]. 密度分布图 5(a3) 显示, 棒嵌段相区集中分布在球内部的两个同心相层内. 在图 5(a3) 中方形点曲线峰值处, 存在柔性链嵌段的分布. 与 S_{agg} 相比, S_{cage} 相棒嵌段相区的密度大于链嵌段, 表明在同心层相区中棒嵌段成为多数, 棒嵌段的分布变得连续, 而链嵌段的分布变得分散. 对比图 5(a3) 与 5(b3) 可发现, 随着溶剂性质

从亲链 ($a_{CS} = 25$) 变为中性 ($a_{CS} = 45$), S_{cage} 相球体内的嵌段分布发生了明显地变化. 棒嵌段相区的分布一直是两层, 而柔性链嵌段的分布则由 3 层变为 2 层. 图 5(b3) 与 5(c3) 规律相似, 说明溶剂性质从中性 ($a_{CS} = 45$) 变为亲棒 ($a_{CS} = 85$) 时, S_{cage} 相结构及内部的嵌段分布是稳定的.

图 6(a1 ~ a3) 是 S_{crrc} 相的构型图和密度分布图 ($L_r = 6$), 图 6(a2) 是构型截面图, 球体内部分为 4 个相层, 由外向内分别是 coil-rod-coil-rod 嵌

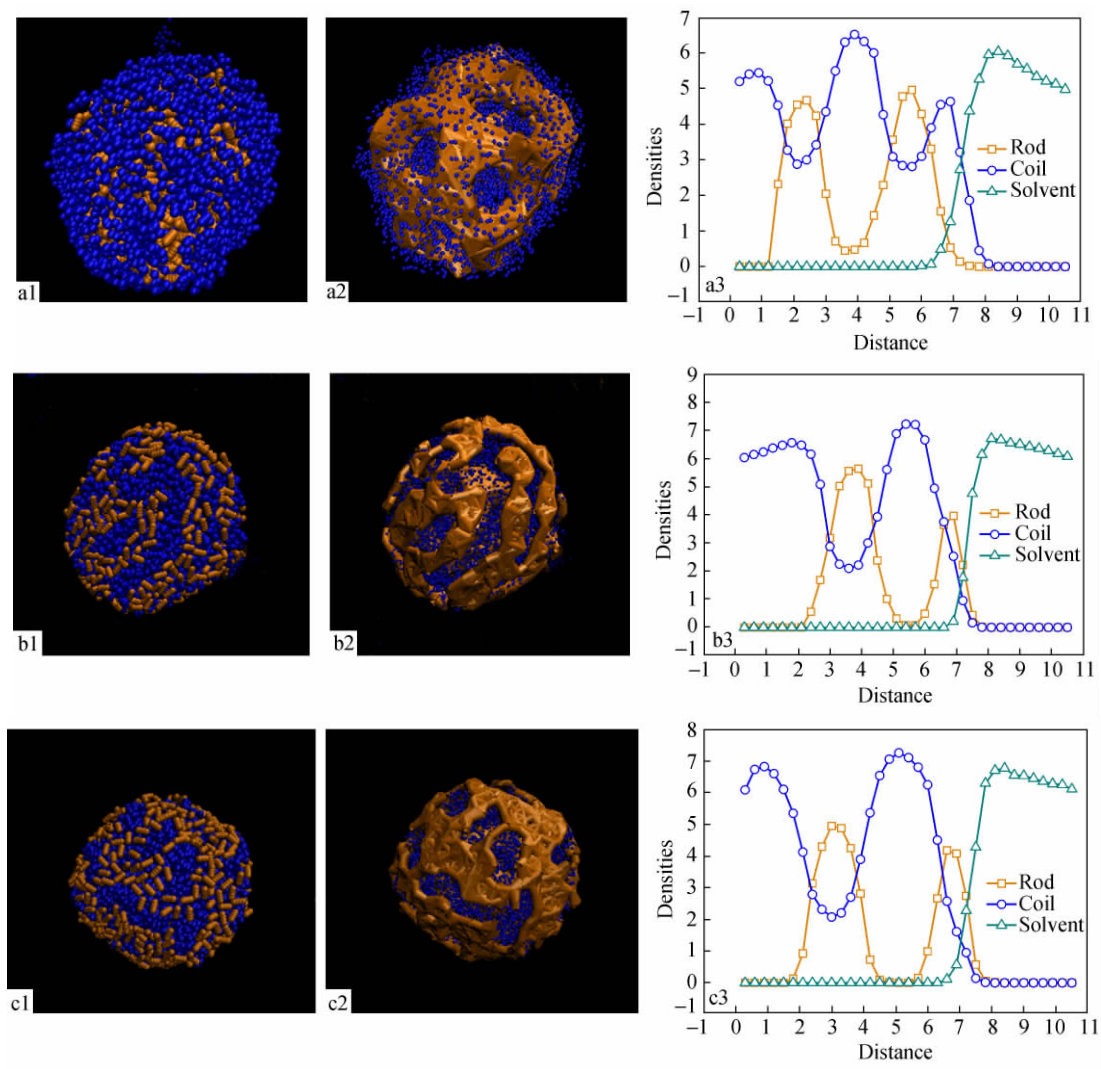


Fig. 5 Morphologies and density distribution of S_{cage} with $L_r = 4$: at $a_{CS} = 25$ (a1 ~ a3), at $a_{CS} = 45$ (b1 ~ b3) and at $a_{CS} = 85$ (c1 ~ c3)

段相层. 从密度分布图 6(a3)可以看出,棒与链嵌段间隔地形成了独立的相层. 图 6(b1 ~ b3)是 S_{recr} 相的构型图与密度分布图($L_r = 6$),内部相结构与 S_{crer} 一致,2 种嵌段相层分布的次序相反. 比较图 6(a3)与 6(b3)可发现,随着溶剂性质从亲链($a_{CS} = 25$)变为中性($a_{CS} = 45$),诱导 S_{crer} 相内 2 种嵌段的相区分布发生反转,棒嵌段分布的相层由球体内部移向表面, S_{crer} 相转变为 S_{recr} 相. 图 6(c1 ~ c3)是 S_{L-core} 相的构型图与密度分布图($L_r = 10$),表面为棒嵌段构成的球壳,内部的棒嵌段排列呈现出高度有序的液晶相阵列. 其密度分布如图 6(c3)所示. 图 6(d1 ~ d3)是混合球相 S_{mix} 相的构型图与密度分布图($L_r = 14$). 球体表面为棒嵌段构建的球壳,而球体内部共同分布着棒与链嵌段,而且其中棒嵌段的局部排列呈现较明显的液

晶相.

从图 3 中可以看出,当溶剂参数 a_{CS} 一定时(如 $a_{CS} = 85$),棒长 L_r 的增大同样也诱导了不同相结构之间的转变 $S_{agg} \rightarrow S_{cage} \rightarrow S_{recr} \rightarrow S_{L-core} \rightarrow S_{mix}$. 从图 4(c3),图 5 的(c3),图 6 的(b3, c3, d3)可以发现,随着 L_r 的增大,不仅诱导了上述构型转变,还影响了球形相内部结构及各嵌段相区的分布.

2.2.2 胶束状相结构

图 7 是 M_{seg} 和 M_{helix} 相构型图. M_{seg} 相集中分布在图 3 中棒长 $L_r \geq 8$ 且相互作用参数 $a_{CS} \leq 55$ 的区域. 从图 7(a1 ~ a3)中可以观察到 M_{seg} 相是分段的,刚性棒嵌段与柔性链嵌段相间排列,棒层呈现出高度有序的液晶相阵列,分段内部结构呈现于图 7(a3). 在 Chen 等关于刚柔嵌段共聚物自组装相行

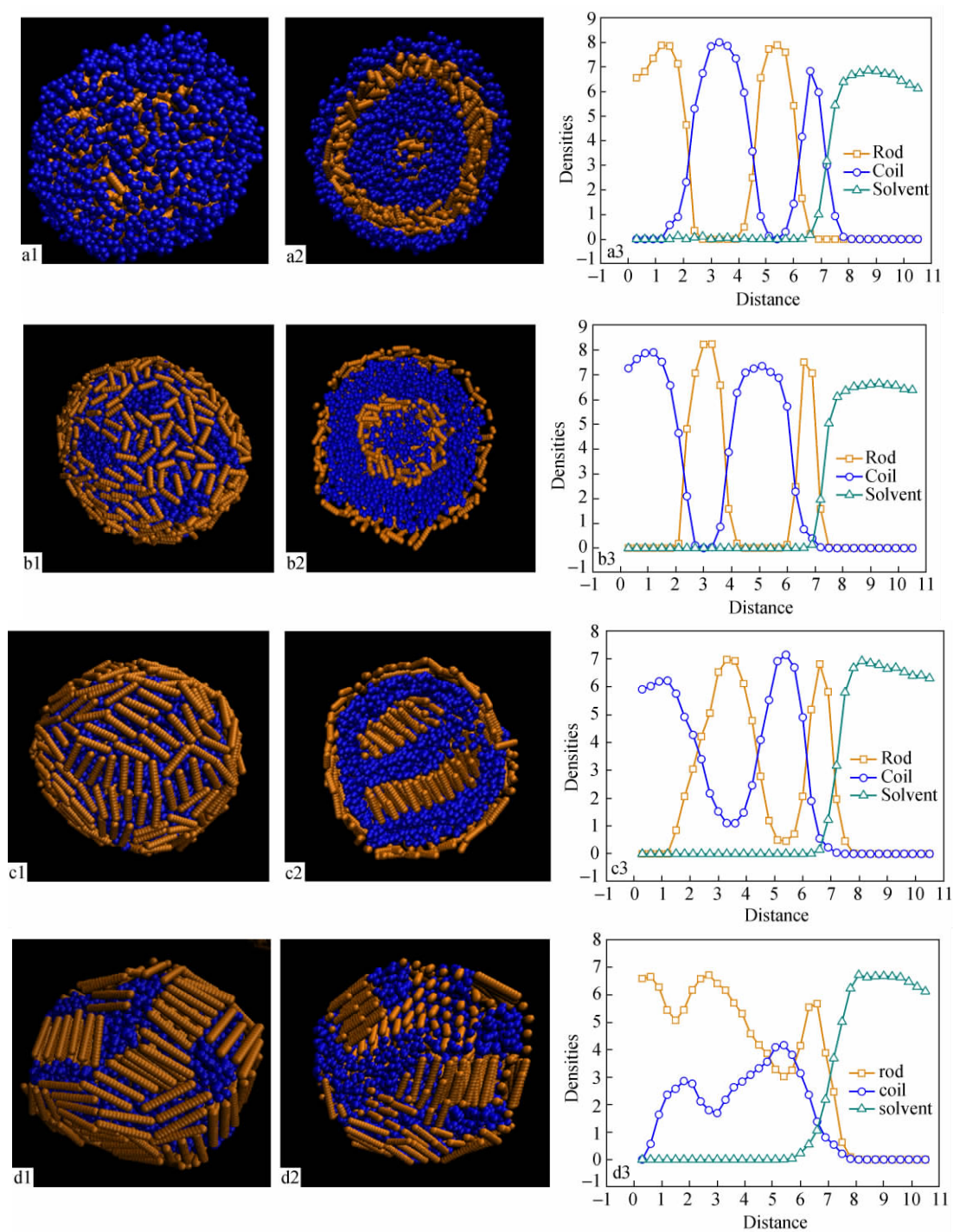


Fig. 6 Morphologies and density distribution of four phases; (a1 ~ a3) S_{crrc} at $a_{CS} = 20$, S_{rcc} at (b1 ~ b3) $a_{CS} = 85$, (c1 ~ c3) S_{L-core} at $a_{CS} = 85$, and (d1 ~ d3) S_{mix} at $a_{CS} = 85$

为的研究中存在类似结果^[23]. 此时棒嵌段较长, 在聚集过程中形成液晶层状结构, 隔断了柔性链嵌段的分布, 形成分段胶束. 图 7(b1 ~ b3) 是 M_{helix} 相的构型图, M_{helix} 相中的棒嵌段的排列呈现类螺旋结构. 在分段胶束相中, 随着 L_r 增大到 14, 链嵌段在分子中比例降低. 链的聚集层变薄扭曲, 最后形成棒嵌段相区连续的螺旋形结构. 相似的结构也出现

在 Huang 等对全柔性嵌段共聚物的研究成果中^[24]. 从图 7(b3) 可以看到, 棒的排布呈现出液晶相阵列, 并具有明显的手性特征^[12].

从图 3 中可以看到, 在棒嵌段较短区域 ($L_r \leq 4$), 形成的是两种球形相结构 (S_{agg} 和 S_{cage}), 受溶剂性质 a_{CS} 从亲链变为中性再变到亲棒的影响, 2 种球形相结构内部的棒嵌段相区由球体内部移

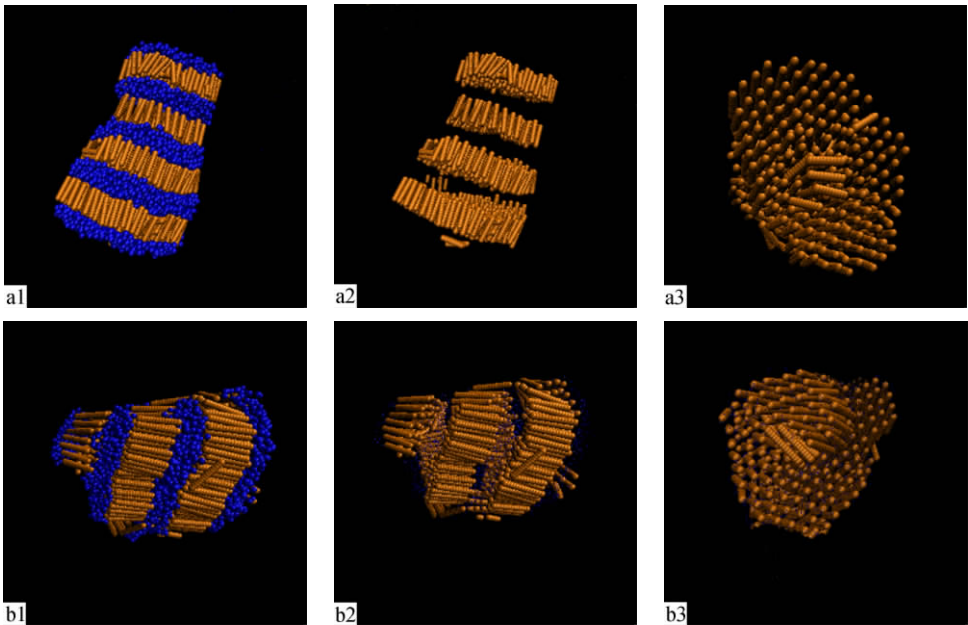


Fig. 7 Morphologies of segmented smectic micelle M_{seg} (a1 ~ a3) and rod helix-like micelle M_{helix} (b1 ~ b3)

向球表面,这一变化可以从体系嵌段密度分布图中定性地体现出来.在棒嵌段较长区域($L_r \geq 6$),溶剂性质 a_{CS} 从亲链变为中性再变到亲棒诱导了 $M_{seg} \rightarrow$ 球形相 (S_{rerc} 、 S_{L-core} 和 S_{mix}) 的构型转变.随 a_{CS} 的增大,不溶的柔性链趋向聚集,CRC 中柔性链与棒之间有 2 个连接点,在聚集过程中柔性链对棒嵌段的分布与排列产生较大的影响,最终诱导体系聚集形成球形相结构.

同样,棒长 L_r 的改变影响着稀溶液体系的自组装相行为.在溶剂性质 $a_{CS} \leq 55$ 的区域, L_r 的增大诱导了体系从 $S_{agg} \rightarrow S_{cage} \rightarrow M_{seg}$ 的构型转变. $L_r \leq 4$ 时,体系在柔性链嵌段主导下的自组装形成球形结构.随 L_r 的增大,棒嵌段比例升高,棒的液晶取向性更加显著,主导体系形成各向异性的液晶分段胶束 (M_{seg}) 相结构;在溶剂性质 $a_{CS} \geq 65$ 的区域,棒长 L_r 的改变不仅影响了球形相内部的相区分布,而且诱导了不同球形相之间 ($S_{agg} \rightarrow S_{cage} \rightarrow S_{rerc} \rightarrow S_{L-core} \rightarrow S_{mix}$) 的构型转变.

3 结论

本文采用耗散粒子动力学模拟方法研究了

CRC 刚柔三嵌段共聚物在选择性溶剂中的自组装行为.首先构建了棒长 L_r 和链长 L_c 的构型相图.在链选择性溶剂中,刚性棒嵌段和溶剂间的界面相互作用能与柔性链的自由伸展构象熵相互竞争,产生了 5 种有序的相结构.随着棒长 L_r 的增大,棒与溶剂间的接触面积增大,界面能增大.为减小整个系统的自由能,棒嵌段趋向聚集,集聚体个数减少而平均尺寸增大;随着链长 L_c 的增大,链的自由伸展构象熵增大,影响了棒嵌段的集聚结构,使集聚体个数增加而平均尺寸减小,集聚体越来越分散.第二部分研究了棒长 L_r 和溶剂性质 a_{CS} 对 CRC 稀溶液体系自组装相行为的影响.观察到两类有趣的相结构:球形相和胶束相.随着溶剂性质 a_{CS} 从亲链变为中性再变到亲棒,不仅使两球形相结构 (S_{agg} 和 S_{cage}) 内部的棒嵌段相区由球体内部移向球表面,而且诱导了胶束相 $M_{seg} \rightarrow$ 球形相 (S_{rerc} 、 S_{L-core} 和 S_{mix}) 的构型转变.棒长 L_r 同样影响着溶液体系的自组装相结构.随着 L_r 的增大,棒的液晶取向性更明显,将诱导体系从球形相到各向异性相结构的转变.

REFERENCES

- 1 Hong D, Lee E, Jeong H, Lee J, Zin W, Nguyen T D, Glotzer S C, Lee M. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 48(9): 1664 ~ 1668
- 2 Chen J Z, Zhang C X, Sun Z Y, Zheng Y S, An L J. *J Phys Chem*, 2006, 124: 104907
- 3 Halperin A. *Macromolecules*, 1990, 23(10): 2724 ~ 2731
- 4 Lee M, Lee D W, Cho B K. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 13258 ~ 13259
- 5 Oh N K, Zin W C, Im J H, Lee M. *Polymer*, 2006, 47: 5275 ~ 5286
- 6 Huang L, Hu J, Lang L, Chen X, Wei Y, Jing X. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 1559 ~ 1566
- 7 Chiper M, Winter A, Hoogenboom R, Egbe D A M, Wouters D, Hoeppener S, Fustin C A, Gohy J F, Schubert U S. *Macromolecules*, 2008, 41: 8823 ~ 8831
- 8 Rubatat L, Kong X, Jenekhe S. *Macromolecules*, 2008, 41: 1846 ~ 1852
- 9 AlSunaidi A, den Otter W K, Clarke J H R. *Philos Trans R Soc London Ser A*, 2004, 362: 1773 ~ 1781
- 10 AlSunaidi A, den Otter W K, Clarke J H R. *J Chem Phys*, 2009, 130: 124910
- 11 Chen J Z, Zhang C X, Sun Z Y, An L J, Tong Z. *J Chem Phys*, 2007, 127: 024105
- 12 Li Y, Lin S, He X, Lin J, Jiang T. *J Chem Phys*, 2011, 135: 014102
- 13 He P, Li X, Deng M, Chen T, Liang H. *Soft Matter*, 2010, 6: 1539 ~ 1546
- 14 Zhou Y, Long X P, Zeng Q X, Zhang C Y. *Macromol Rapid Commun*, 2013, 34: 883 ~ 886
- 15 Xia Y D, Chen J Z, Shi T F, An L J. *Chinese J Polym Sci*, 2013, 31(9): 1242 ~ 1249
- 16 Groot R D, Warren P B. *J Chem Phys*, 1997, 107(11): 4423 ~ 4435
- 17 Groot R D, Rabone K L. *Biophys J*, 2001, 81(2): 725 ~ 736
- 18 Hore M J A, Laradji M. *J Chem Phys*, 2008, 128: 054901
- 19 Lin C H, Tung Y C, Ruokolainen J, Mezzenga R, Chen W C. *Macromolecules*, 2008, 41: 8759 ~ 8769
- 20 Shen H, Eisenberg A. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 9473 ~ 9487
- 21 Luo L, Eisenberg A. *Langmuir*, 2001, 17: 6804 ~ 6811
- 22 He L, Zhang L, Ye Y, Liang H. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 7189 ~ 7200
- 23 Chen H, Ruckenstein E. *Soft Matter*, 2012, 8: 1327 ~ 1333
- 24 Huang C I, Liao C H, Lodge T P. *Soft Matter*, 2011, 7: 5638 ~ 5647

Self-assembly Behavior of Coil-Rod-Coil Triblock Copolymers in Selective Solvents

Zeng-lei Chen, Lin-li He *

(College of Physics and Electronic Information, Wenzhou University, Wenzhou 325035)

Abstract Dissipative particle dynamics are used to investigate the self-assembly behavior of coil-rod-coil (CRC) triblock copolymers in selective solvents. In coil-selective solvent case, the morphological transitions of CRC solutions are induced by varying the rod length L_r and the coil length L_c . The increase of rod length makes the contact area between rods and solvents larger, and the interface energy enhanced. To reduce the contact area and interface energy, rod blocks tend toward aggregation. With increasing coil length, the coil stretching conformational entropy is increased, which results in the distribution of rod block aggregates more scattered. Two kinds of interesting phase structures (spherical phase and micellar phase) are observed by varying the solvent preference (a_{cs}) and rod length L_r . With the solvent preference a_{cs} varied from coil-selective to neutral and then to rod-selective, the rod-rich-domains in spherical micelle move from the interior to the surface and the number of rod-rich-domain layers is changed. Also, the rod length influences the internal structure of the spherical phase and induces the phase transition between the different spherical phases. The micellar phase includes segmented smectic micelle and rod helices-like micelle, where the rod blocks are arranged in the liquid crystal structure due to the anisotropy of the long rods.

Keywords Dissipative particle dynamics, Coil-rod-coil, Selective solvent, Self-assembly, Interface energy

* Corresponding author: Lin-li He, E-mail: linlihe@wzu.edu.cn