

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

三成份塊狀共聚物在選擇性溶劑中微胞形態的探討

Multicompartment Micelles formed by Triblock

Copolymers in Selective Solvent



邱奕傑

YI-CHIEH CHIU

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

摘要

最近幾年多間隔微胞的發展受到許多學者的注意，由於微胞多個相互分離區塊，在藥物傳遞，基因治療方面等許多奈米科技的應用相當廣泛，在本論文中，我們運用耗散粒子動力學，探討 A_2 -star-(B-b-C)共聚物在選擇性溶劑的添加下其多間隔微胞的形成，在添加一對 A 有選擇性的溶劑、也就是喜歡 A 討厭 B 與 C，當共聚物在稀薄溶液中的情況下，我們發現了多樣性的多間隔微胞形態。在改變組成 f_A 時，會使得微胞的尺寸變小，且容易產生雙核的微胞，在藉由改變溶劑 B 與 C 的選擇性時，發現到較疏溶劑的鏈段會往內層移動，在進一步改變 f_B 與溶劑 B 與 C 的選擇性，我們得到足球狀、B-C-B 漢堡狀、(核-殼-日冕)(core-shell-corona)球狀微胞、多層狀、雙核等微胞形態。



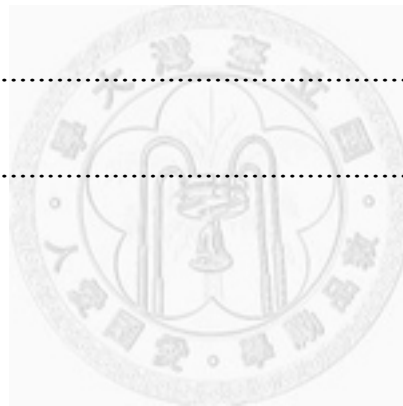
Abstract

In recent years, multicompartment micelles have attracted wide attention due to their potential applications in drug delivery. Gene therapy and many other applications of nanotechnology. In this study, we employ dissipative particle dynamics (DPD) to explore the formation of multicompartment micelles of A_2 -star-(B-*b*-C) copolymers when a selective solvent is added, which is selective for A-blocks. Most interestingly, we find the various multicompartment micellar morphologies, such as BC bicore micelles, B core/C bump soccer ball micelles, C core/B bump soccer ball micelles, B-C-B hamburger micelles, core shell corona spherical micelles, BC multi-layer micelles. These multicompartment micelles are strongly affected by varying the solvent selectivity, solvent amount, copolymer composition and copolymer chain length.



目錄

中文摘要	I
Abstract.....	II
目錄.....	III
圖例說明	IV
1.簡介.....	1
2.耗散粒子動力學模擬方法與參數設定	11
3.結果與討論	15
4.結論.....	21
參考文獻	23



圖例說明

- 圖一. 改變 OEGA-EHA-FA 線性三塊狀的連接順序所獲得的微胞型態3
- 圖二. 改變 OEF 線性三塊狀的連接順序所獲得的微胞型態。4
- 圖三 .改變 PS-PBd-P2VP 線性三塊狀於選擇性溶劑中所獲得的微胞型態。6
- 圖四 .改變 ABC 線性三塊狀於選擇性溶劑中所獲得的微胞型態。7
- 圖五. 改變 EOF 星狀共聚物各塊狀的組成所獲得的微胞型態。8
- 圖六. A_2 -star-(B-b-C) 共聚物鏈結構 10
- 圖七. 為固定 $N=33$ 、 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 之下，利用 $a_{BS}=a_{CS}$ 對 f_A 的變化所形成的相圖 26
- 圖八. A_2 -star-(B-b-C) 共聚物溶液在 $N=33$ 、 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 時，利用 (a) 當 $f_A=0.27$ ，隨著 $a_{BS}=a_{CS}$ 改變的微胞形態演變圖， (b) $f_A=0.52$ ，隨著 $a_{BS}=a_{CS}$ 改變所獲得的微胞型態演變圖，以及 (c) $f_A=0.75$ ，隨著 $a_{BS}=a_{CS}$ 改變所獲得的微胞型態演變圖。其中紅色代表 A 鏈段，綠色代表 B 鏈段，而藍色代表 C 鏈段。 27
- 圖九. 為固定 $f_A=0.27$ 、 $N=33$ 、和 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 之下，利用 a_{CS} 對 a_{BS} 的變化所形成的微胞形態演變圖。 28
- 圖十. A_2 -star-(B-b-C) 共聚物固定在 $f_A=0.27$ 、 $N=33$ 以及 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 時，利用 a_{BS} 對 a_{CS} 所做相圖。其中紅色代表 A 鏈段，綠色代表 B 鏈段，而藍色代表 C 鏈段。 29
- 圖十一. 固定 $f_A=0.52$ 、 $N=33$ 、和 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 之下，利用 a_{CS} 對 a_{BS} 的變化所形成的相圖。 30
- 圖十二. A_2 -star-(B-b-C) 共聚物固定在 $f_A=0.52$ 、 $N=33$ 以及 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 時，利用 a_{BS} 對 a_{CS} 所做相圖。其中紅色代表 A 鏈段，綠色代表 B 鏈段，而藍色代表 C 鏈段。 31
- 圖十三. 固定 $f_A=0.27$ 、 $N=33$ 、和 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 之下，利用 f_B 對 a_{CS} 的變化所形成的相圖。 32
- 圖十四. A_2 -star-(B-b-C) 共聚物固定在 $f_A=0.27$ 、 $N=33$ 、 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 、 $a_{BS}=50$

$a_{CS}=90$ 隨著 f_B 的改變。其中紅色代表 A 鏈段，綠色代表 B 鏈段，而藍色代表 C 鏈段。.....	33
圖十五.固定 $f_A=0.27$ 、 $N=33$ 、和 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 之下，利用 f_B 對 a_{BS} 的變化所形成的相圖。.....	34
圖十六. A_2 -star-(B-b-C)共聚物固定在 $f_A=0.27$ 、 $N=33$ 、 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 、 $a_{CS}=50$ 以及 $a_{BS}=90$ ，隨著 f_B 增加的改變。其中紅色代表 A 鏈段，綠色代表 B 鏈段，而藍色代表 C 鏈段。.....	35
圖十七.固定 $f_A=0.52$ 、 $N=33$ 、和 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 之下，利用 f_B 對 a_{CS} 的變化所形成的相圖。.....	36
圖十八. A_2 -star-(B-b-C)共聚物固定在 $f_A=0.52$ 、 $N=33$ 、 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 、 $a_{BS}=90$ 、 $a_{CS}=50$ ，隨著 f_B 增加的改變。其中紅色代表 A 鏈段，綠色代表 B 鏈段，而藍色代表 C 鏈段。.....	37
圖十九.固定 $f_A=0.52$ 、 $N=33$ 、和 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 之下，利用 f_B 對 a_{BS} 的變化所形成的相圖。.....	38
圖二十. A_2 -star-(B-b-C)共聚物固定在 $f_A=0.52$ 、 $N=33$ 、 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 、 $a_{CS}=50$ 時， $a_{BS}=90$ 隨著 f_B 增加的改變。其中紅色代表 A 鏈段，綠色代表 B 鏈段，而藍色代表 C 鏈段。.....	39

1. 簡介

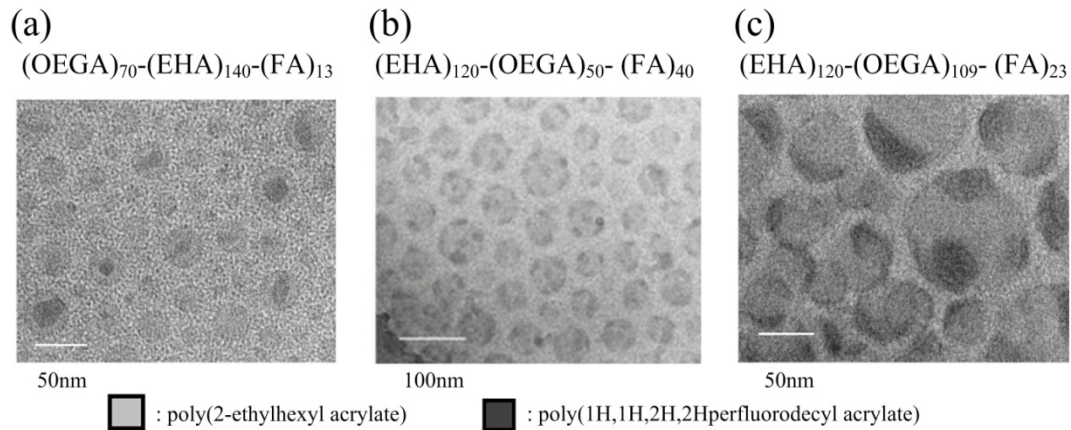
隨著合成技術的進步，具有兩種成份以上的共聚合物材料已經廣泛的被利用，其有序微結構主要控制於化學成分的特性、分子結構和塊狀的長度以及塊狀之間的作用力所決定，而選擇性溶劑的添加，需考慮共聚合物在溶劑的選擇性和溶劑添加量的變化，將更豐富了共聚合物材料的自組裝行為，若能產生多區塊分離的 multicompartment micelles 將，廣泛的應用於奈米生物科技的應用，如奈米蝕刻 (nanolithography)，^{1,2} 藥物傳遞機制 (drug delivery mechanisms)，³⁻⁶ 細胞培養 (cell culturing) 等，吸引了許多科學的興趣。

雙成份共聚合物在選擇性溶劑的添加下，當兩成份對溶劑的選擇性不同時，會形成雙親性塊狀共聚合物 (amphiphilic block copolymers)，在過去幾年的研究中發現到，疏溶劑的一端會互相聚集而被親溶劑的一端所包覆而形成微胞，而微胞的尺寸與結構則受到組成的影響，而隨著選擇性溶劑的不同，會有微胞反轉的現象，Eisenberg 的研究團隊利用 Polystyrene-*b*-poly(acrylic acid) (PS-PAA) 水溶液系統，¹² 利用 TEM 觀察改變 PS-PAA 在不同的組成條件下對微胞結構的影響，其中 PS 為疏水鏈段佔了組成的多量，當 PAA 的組成下降時，可觀察到微胞形態由球狀轉變成柱狀，而在 PAA 的組成更少時，同的分子結構如 ABA 三塊狀共聚合物，^{8,15} 或是 A-graft-B 梳狀共聚合物，¹⁶ 也能獲得類似的微胞形態變化。

雙成份共聚合物溶液系統中的微胞形態有發現到柱狀、球狀、囊泡狀等不同的微胞形態，但它們都僅能形成內層與外層兩個區塊，⁷⁻¹⁹ 這往往限制了線性雙塊狀共聚合物在溶液態的應用。因此，若在微胞中能產生更多的分層等不同微結構，²⁰ 像是可以一起運送彼此不相容的不同成分的藥物，於同一時間地點釋放，這是線性雙塊狀共聚合所無法作到的。若我們將系統增加到 ABC 三塊狀共聚合物，更加豐富共聚合物於溶劑中的自組裝行為，或許能促使具有多間格的微胞形態 (multicompartment micelles) 的產生。²³⁻³⁵ 例如 ABC 線性三成份共聚合物方面，Skrabania 的研究團隊利用親水性 (hydrophilic) 的 oligoethylene glycol

acrylate(OEGA)、親氟性(fluorophilic)的 poly(1H,1H,2H,2Hperfluorodecyl acrylate) (polyFA)與親脂性(lipophilic)的 poly-(butyl acrylate) (polyBuA) 與 poly(2-ethylhexyl acrylate) (poly-EHA)四種不同單體，聚合成不同塊狀組合以在不同連接順序的三塊狀共聚物，在水溶液中觀察其微胞形態，²²如圖一所示。其中各個塊狀與水溶液排斥力為親氟性的 polyFA 最大，親脂性的 polyBuA 與 poly-EHA 次之，而親水性的 OEGA 最小，三種性質的塊狀之間排斥力都很大。當三塊狀共聚物為(OEGA)₇₀-(BuA)₈₃-(FA)₁₃與(OEGA)₇₀-(EHA)₁₄₀-(FA)₁₃，此種親水性-親脂性-親氟性相連接的分子結構，都觀察到微胞形態形成 core-shell-corona 球狀微胞形態，其中親氟性的 polyFA 形成 core 處在微胞內層，被親脂性的 polyBuA 或 poly-EHA 所包覆，而親水性的 OEGA 形成 corona 處在微胞最外圍，所形成微胞只有尺寸上的差異。若是改變連接順序，形成了(EHA)₁₂₀-(OEGA)₅₀-(FA)₄₀與(EHA)₁₂₀-(OEGA)₁₀₉-(FA)₂₃此種親水性塊狀處在線性三塊狀共聚物的中間，親氟性與親脂性塊狀連接在兩側的分子形態，(EHA)₁₂₀-(OEGA)₅₀-(FA)₄₀系統中位於分子結構中間的親水塊狀很短，觀察到的微胞型態呈現親氟性 polyFA 在親脂性 poly-EHA 表面形成小盤狀(disk)的足球狀(soccer ball)微胞；而(EHA)₁₂₀-(OEGA)₁₀₉-(FA)₂₃則具有較長的親水性塊狀，微胞呈現 polyFA 在球狀 poly-EHA 外圍形成單一帽狀的形態，隨著時間增加微胞間會互相聚集轉變成足球狀(soccer ball)微胞。此種親脂性-親水性-親氟性相連的線性三塊狀共聚物，明顯的可以產生更多的間格的微胞形態。²⁶⁻²⁸

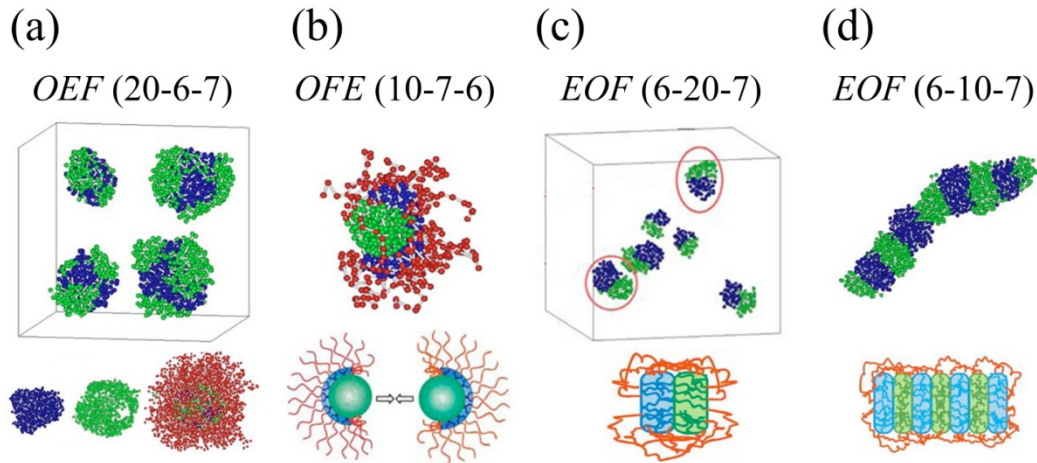
理論方面，Chou 的研究團隊利用耗散粒子動力學(DPD)探討線性三塊狀共聚物在選擇性溶劑添加下，藉由改變塊狀連接順序來觀察其對微胞型態的影響，³⁰他們所採用的單體種類與溶劑分別為 poly(ethylene oxide) (O)、polyethylene (E)、poly(perfluoropropylene oxide) (F)與水溶液(W)，OEF 三塊狀彼此處在強烈分離的情況下，當固定疏水端 E 與超疏水端 F 的聚合度大約相等，探討改變三塊狀的順序時，其微胞形態如何改變如圖二所示。在親水性-疏水性-超疏水性



Skrabania, K.; Berlepsch, Hans v.; Böttcher, C.; Laschewsky, A. *Macromolecules* **2010**, 43, 271.

圖一. 改變 OEGA-EHA-FA 線性三塊狀的連接順序所獲得的微胞型態。

(O-E-F)此種連接方式，與實驗結果相同，隨著親水性鏈段 O 的增加同樣觀察到 core-shell-corona 球狀微胞型態，而在親水性-超疏水性-疏水(O-F-E)此種連接順序的共聚合物時，當親水性鏈段 O 很短時，觀察到疏水性 E 塊狀形成內核，超疏水性 F 塊狀薄層無法完整的包覆，而親水性 O 塊狀分布在 F 薄層區域外圍形成 corona，若是提高共聚物的體積分率，未被完整包覆的 E 內核將會互相聚集形成漢堡狀微胞。而當親水性 O 塊狀較長時，則親水性鏈段狀會完整的包覆住疏水性 E 塊狀和超疏水性 F，使得 EF 在內層形成雙核的微胞型態(Bicore micelle)，而在疏水性-親水性-超疏水性(E-O-F)此種連接順序的共聚合物時，當親水性鏈段 O 很短時，會以折回(loop)的形式包覆兩端疏水性塊狀，以減少 EF 與水溶液的接觸，而在內側的 EF 疏水層，由於親水層 O 不完整的包覆，容易與周圍的 EF 疏水層互相聚集而形成蟲狀微胞(Segmented-worm micelle)，當中間親水性 O 鏈段很長，將會以折回(loop)的形式包覆兩端疏水性塊狀，而形成雙層的微胞結構(bilayer micelles)。



Chou, S.-H.; Tsao, H.-K.; Sheng, Y. J. *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 194903.

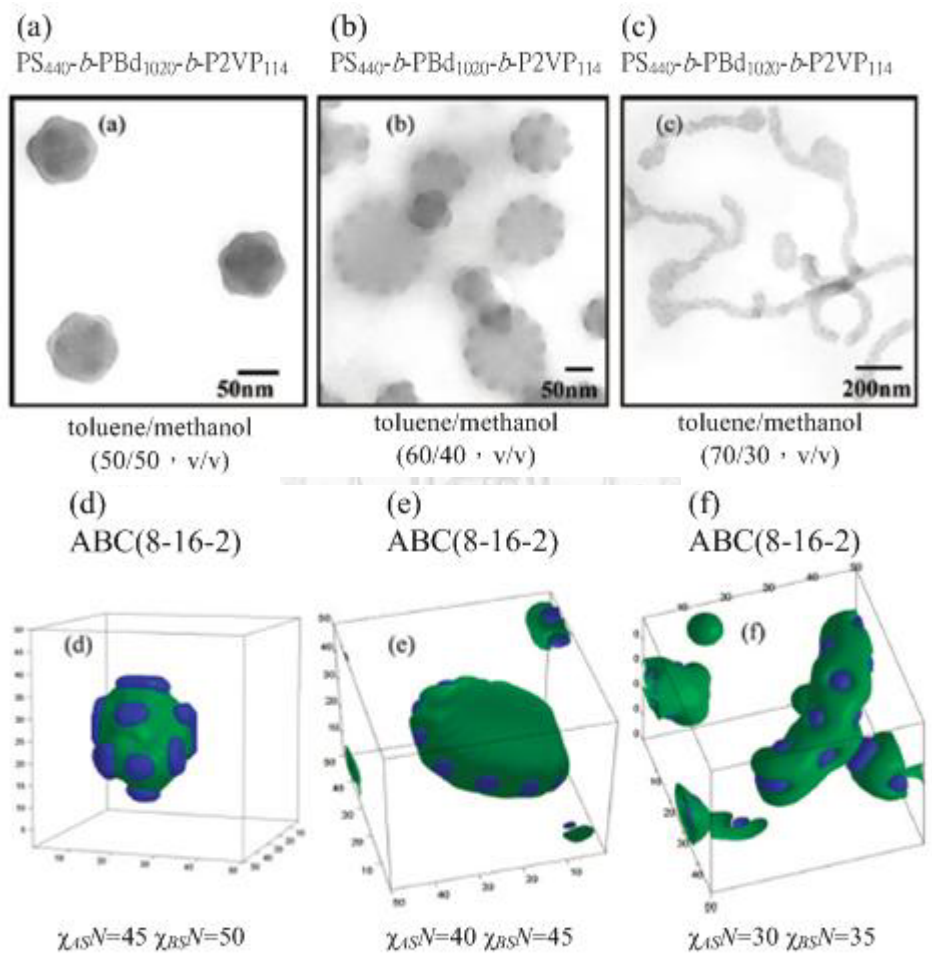
圖二. 改變 OEF 線性三塊狀的连接順序所獲得的微胞型態。

Ma 與其共同研究者利用自洽平均場 (SCFT) 和實驗探討線性 ABC 三塊狀共聚物在選擇性溶劑添加下，藉由改變塊狀连接順序來觀察其對微胞型態的影響，³¹ 其中 C 鏈段為親溶劑鏈段，而 AB 鏈段較為疏溶劑，改變 AB 鏈段與溶劑之間的不相容性，而 ABC 三鏈段之間處在強烈分離的情況下，中間鏈段的 B 鏈段為最長，其次為 A 鏈段，而親溶劑的 C 鏈段為最短，其微胞結構於選擇性溶劑添加如圖三所示。在 A 鏈段比 B 鏈段疏溶劑時，並同步增加 AB 鏈段的疏水程度，當疏水程度較小時，觀察到超疏水性的 A 鏈段會在最內層，疏水性的 B 鏈段會在外層形成柱狀微胞(cylindrical micelles)，而在疏水程度較高時，形成柱狀微胞形態的疏影響並不明顯，而在 A 鏈段與 B 鏈段疏溶劑程度相同時，並同步增加 AB 鏈段的疏水程度，親水性的 C 鏈段連接疏水性 B 鏈段，且 B 鏈段最長，由於 A 鏈段的疏水程度於 B 鏈段相同，使得 A 鏈段會在 B 鏈段形成的柱狀微胞(cylindrical micelles)表面形成小凸塊(bump)，在 B 鏈段比 A 鏈段疏溶劑時，親水性的 C 鏈段連接最長鏈的疏水性 B 鏈段，由於 A 鏈段較為親溶劑，會在 B 鏈段形成的柱狀微胞(cylindrical micelles)表面形成小凸塊，且隨著 AB 鏈段的疏水程度同步增加時，B 鏈段為了減少與溶劑接觸，所形成的柱狀微胞(cylinder)會轉變成圓盤狀微胞(disk)在轉變成球狀微胞(sphere)，而 A 鏈段會在 B 鏈段形成的微胞表面形成小凸塊(bump)，此種多間隔的微胞結構，在 B 鏈段比 A 鏈段疏溶劑時

最容易發現到。實驗方面是使用 Polystyrene-*b*-polybutadiene-*b*-poly(2-vinylpyridine)，其中 polybutadiene(PBd)為中間鏈段最疏溶劑，而兩側分別接上的 poly(2-vinylpyridine)(P2VP)，和 Polystyrene(PS)，所選擇的溶劑為 toluene 和 methanol，而 PS 與 PBd 可溶於 toluene 但不溶於 methanol，而 P2VP 可溶於 methanol 而不溶於 toluene，當三塊狀共聚物為 PS₄₄₀-*b*-PBd₁₀₂₀-*b*-P2VP₁₁₄，改變選擇性溶劑的混合比例，其中選擇性溶劑為 toluene 和 methanol 混合比例(50/50, v/v)，toluene 和 methanol 混合比例(60/40, v/v)，toluene 和 methanol 混合比例(70/30, v/v)，在混合比例(50/50, v/v)時，由 TEM 觀察可發現到球狀微胞，而表面會有一些小凸塊，球狀微胞平均為直徑為 81nm，而這些凸起的小塊平均尺寸為 24nm，而在混合比例(60/40, v/v)時觀察到圓盤狀的微胞，在輪盤的部份會有小尺寸的凸塊 (bump)，球狀微胞平均為直徑為 126nm，凸起的小塊平均尺寸為 23nm，而在混合比例(70/30, v/v)，可觀察到柱狀微胞，柱狀長度大於 500nm，表面也有發現到凸塊，與模擬方法有一樣的結果。

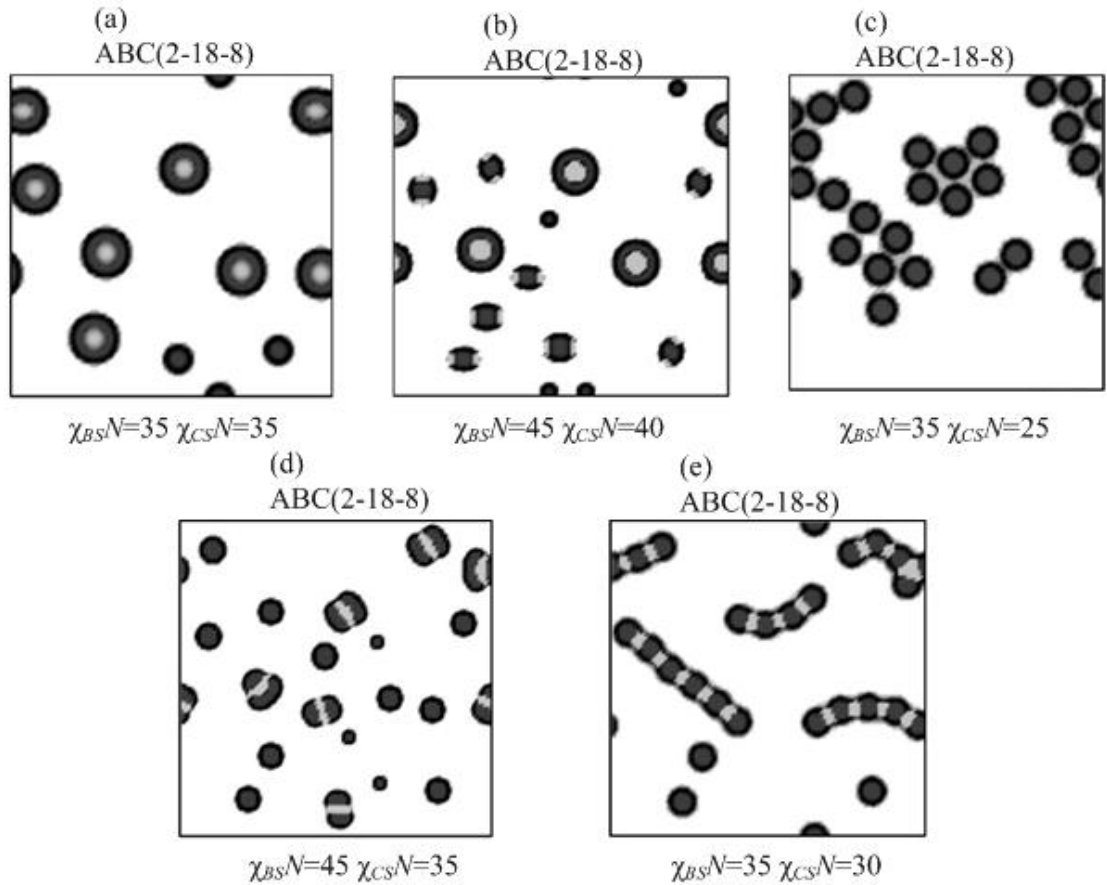
另外在 Ma 與其究者團隊同樣利用 SCFT 自洽平均場探討 ABC 線性三塊狀的於選擇性溶劑，³² 其中 A 鏈段為親溶劑鏈段，而 BC 鏈段較為疏溶劑，固定 ABC 鏈段的組成，其中 B 鏈段為最長鏈，而親水性的 A 鏈段為最短，探討改變 BC 鏈段與溶劑之間的不相容性，對微結構的影響，如圖四所示。我們發現到當 C 鏈段較 B 鏈段疏水時，可觀察到 core-shell-corona 球狀微胞形態，最疏水性的 C 鏈段形成 core 處在微胞內層，被疏水性的 B 鏈段所包覆，而親水性的 A 鏈段形成 corona 處在微胞最外圍，而當 B 鏈段較 C 鏈段疏水時，使得最疏水性的 B 鏈段會被拉往內層，而在 C 鏈段為疏水性時，C 鏈段亦會被拉向內層，由於親水性的 A 鏈段連接著疏水性的 B 鏈段，未被完整包覆的 C 鏈段將會互相聚集形成漢堡狀微胞(hamburger-like micelle)。而在 B 鏈段與 C 鏈段同時減少時，甚至可以發現到蟲狀微胞(segmented-wormlike micelle)，此時 C 鏈段若為親水性，則會形成 core-corona micelle with mix corona 球狀微胞，最疏水性的 B 鏈段在內層形

成 core，被疏水性的 B 鏈段所包覆，而親水性的 A 鏈段和 C 鏈段會混合形成 corona 處在微胞最外圍。隨著與 B 和 C 鏈段與溶劑的不相溶性的改變，發現到 B 鏈段與溶劑的不相溶性的改變主要影響了微胞的尺寸，因為分子結構的影響，B 鏈段在中間，鏈段的移動會被限制住，而 C 鏈段與溶劑的不相溶性的改變，由於 C 鏈段較為自由隨著與溶劑的不相溶性的改變會將 C 鏈段拉到內層或外層而影響了微胞結構。



Ma, Z.; Yu, H.; Jiang W.; *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113,3333

圖三 . 改變 PS-PBd-P2VP 線性三塊狀於選擇性溶劑中所獲得的微胞型態。



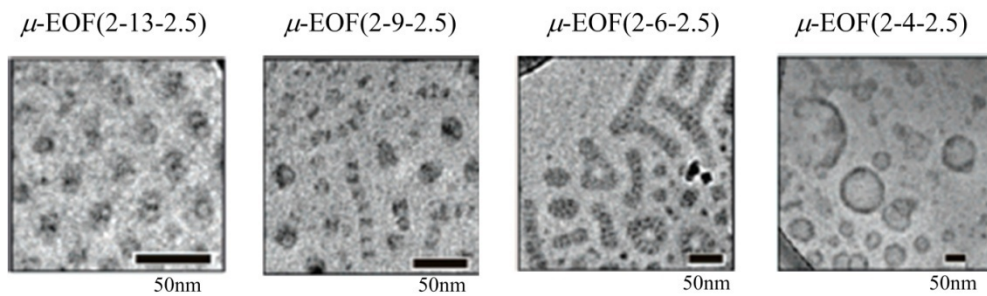
Ma, Z.; Yu, H.; Jiang W.; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2009**, *47*, 484

圖四 .改變 ABC 線性三塊狀於選擇性溶劑中所獲得的微胞型態。

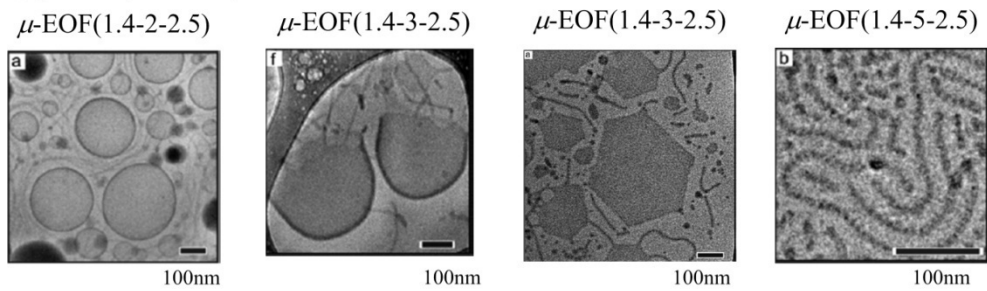
當三成份塊狀以複雜的分子結構形成共聚物時，預期能夠產生不一樣的多間隔微胞型態，像是在 ABC 星狀三成份共聚合物部份，³³ 親水性的 A 塊狀與疏水性的 BC 塊狀連接在同一個連接點，預期連接點將限制處在疏水區域外圍，使得疏水區域內 B 與 C 塊狀的分佈受到連接點的分佈所影響。在實驗方面，Lodge 與其共同研究者利用 poly(ethylene)-poly(ethyleneoxide)-poly(perfluoropropylene oxide) (μ -EOF) 星狀共聚物於稀薄水溶液系統，^{33,34} 觀察 EOF 星狀高分子隨著組成改變的微胞形態。而 EOF 兩兩之間的不相容性都很大。E 是疏水性、O 是親水性而 F 則是超疏水性，與溶劑的不相容性關係為 $\chi_{WF} > \chi_{WE} \gg \chi_{WO}$ 。首先在 μ -EOF(2-X-2.5) 系列中(數字代表分子量($\text{kg} \cdot 10^{-3} / \text{mol}$))，疏水端 E 與超疏水端 F 的聚合度差不多，藉由親水端 O 的聚合度增加可以觀察到 EF 形成雙層板狀(sheets)與囊泡(X=4) \rightarrow EF 分層帶狀(ribbons)與 Y 型(Y-junctions)微胞(X=6) \rightarrow EF 分層蟲狀微胞(segmented

worm-like micelles)(X=7,9)→EFE 漢堡狀微胞(hamburger micelles)(X=13,26)等一系列的形態演變，如圖五(a)所示；當 E 與 F 的聚合度不相等，首先在圖三(b) μ -EOF(1.4-Y-2.5)系統中，隨著 O 鏈段的增加同樣觀察到囊泡(Y=2)到 EF 分層蟲狀(Y=5)的改變，不過在這兩種型態中觀察到六角型的雙層板狀與半囊泡(segmented semivesicles)的出現，其中組成較小的 E 塊狀會形成柱狀在 F 區域內。當 E 與 F 塊狀的聚合度差異更大，在 μ -EOF(2-9-Z)系列中，增加 F 鏈段在共聚物鏈內的比例，微胞形態會由 Y 型微胞和 EF 分層蟲狀微胞(Z=3.5)轉為樹莓狀(raspberry-like)微胞與 F 互相連接的多間隔蟲狀微胞。(multicompartmentalized worm-like micelles)(Z=5)，如圖五(c)所示。

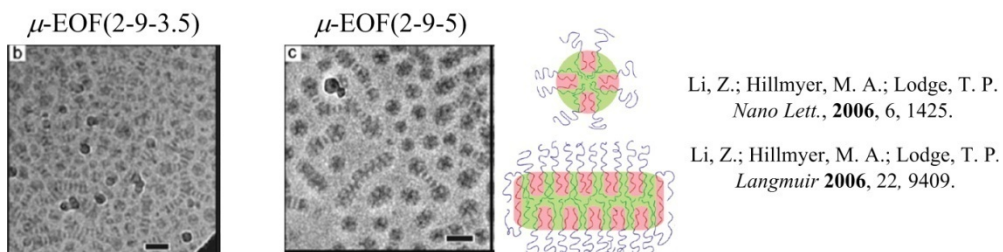
(a) μ -EOF(2-X-2.5) Series



(b) μ -EOF(1.4-Y-2.5) Series



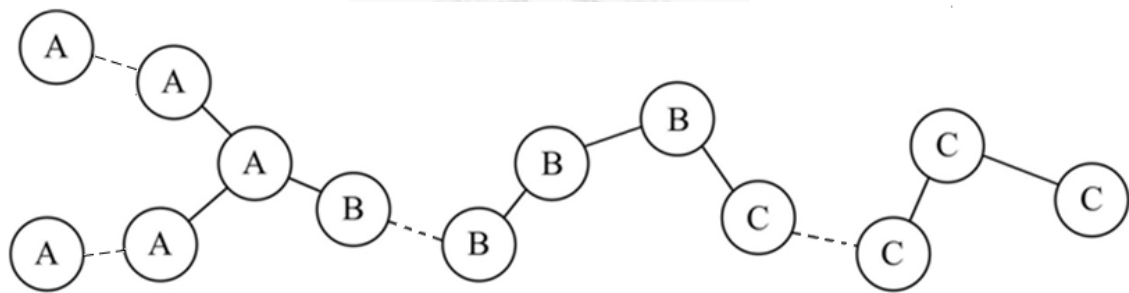
(c) μ -EOF(2-9-Z) Series



圖五. 改變 EOF 星狀共聚物各塊狀的組成所獲得的微胞型態。

理論方面，Chou³⁰ 等人利用耗散粒子動力學模擬方法，設計 ABC 星狀共聚物三塊狀與溶劑彼此間的作用力與 Lodge³⁵ 所採用的 EOF 星狀共聚物水溶液系統相同，藉由親水性鏈段組成的增加同樣的也觀察到 Y 型→分層蟲狀→漢堡狀一系列相同的微結構衍變。而微胞外圍親水性 A 塊狀的組成大小影響著大尺寸的微胞型態，隨著 A 組成的減少，微胞呈現球狀到柱狀再變成層狀與囊泡一系列相同的衍變。BC 之間的小尺寸微結構則是受到 B 與 C 的組成與作用力大小影響，當 B 與 C 的組成相等，觀察到 BC 漢堡狀、BC 分層蟲狀與 BC 分層薄板狀等，BC 分層的微胞型態。所以我們發現到在星狀三成份共聚物的連接點的效應亦能產生一系列有趣的微胞形態。

因此我們將線性 A-block-(B-block-C)的系統，在 A 鏈段接枝上一條相同成份的 A 鏈段，我們所建構 A₂-star-(B-b-C)共聚物結構如圖六所示，其中 N_I 為各成份的聚合度，所以總聚合物 N=N_A+ N_B+ N_C，各成份的組成， $f_I = \frac{N_I}{N}$ 運用耗散粒子動力學，探討藉由選擇性溶劑的添加，當系統處於稀薄溶液中，觀察其微胞形態如何隨著改變各成分之間作用力參數、組成等，來探討結構上的參數變因將對微胞型態造成何種影響，最後並將比較 A₂-star-(B-block-C)與 A-block-(B-block-C)的模擬結果有何異同之處，觀察連接點的效應對結構的影響。而耗散粒子動力學，其計算是使用粗粒化法(Coarse Grained Method)將數個高分子的單體視為一個粒子(bead)表示，而粒子之間是以軟作用力(soft interaction)互相作用，所以耗散粒子動力學能夠模擬的體系，其空間尺度與時間尺度都遠遠大於傳統的分體模擬方法所能描述的體系。因此，分散粒子動力學常被應用在奈米到微米的尺度上研究界面活性劑、高分子於溶液中的行為或是高分子共聚物熔融態的相分離(phase separation)，³⁸⁻⁴³ 為複雜流體的研究提供了強大的理論預測工具。



圖六、 A_2 -star-(B-b-C)共聚物鏈結構

2. 耗散粒子動力學模擬方法與參數設定

耗散粒子動力學是在1992年由Hoogerbrugge與Koelman所提出的模擬方法，

³⁶我們考慮一群粒子間的作用力，其運動衍變的過程符合牛頓運動定運：

$$\frac{\partial \vec{r}_i}{\partial t} = \vec{v}_i \quad (1)$$

$$m_i \frac{\partial \vec{v}_i}{\partial t} = \vec{f}_i \quad (2)$$

其中 \vec{r}_i 、 \vec{v}_i 及 \vec{f}_i 分別代表第 i 個粒子的位置向量、速度向量及合力向量。在我們的系統中，有四種不同的 DPD 粒子：溶劑粒子 S、親溶劑粒子 A 與疏溶劑粒子 B 與 C，所有粒子質量都是 m_i ，為了計算方便我們簡化計算令其為 1，所以粒子所受到的各種力的總合即是粒子的加速度。在耗散粒子動力學中，粒子所受的總

合力包含三種非鍵結作用力的影響：守恒力 (conservative force, \vec{F}_{ij}^C)，耗散力

(dissipative force, \vec{F}_{ij}^D) 和隨機力 (random force, \vec{F}_{ij}^R)，因此所受的總合力即為三者相

加：

$$\vec{f}_i = \sum_{i \neq j} (\vec{F}_{ij}^C + \vec{F}_{ij}^D + \vec{F}_{ij}^R) \quad (3)$$

對第 i 個粒子而言，其所受到的所有力都是屬於短距力 (short-range) 有一個固定截斷半徑 r_c (cut-off radius)，只計算在截斷半徑內粒子之間的作用力，通常我們將截斷半徑設定為 1，所以在系統中所有的長度皆相對於粒子半徑作測量。

守恒力 \vec{F}_{ij}^C 為沿著第 j 個與第 i 個粒子中心線上的排斥力，如下式表示：

$$\vec{F}_{ij}^C = \begin{cases} -a_{ij} \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_c}\right) \vec{n}_{ij} & r_{ij} < r_c \\ 0 & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (4)$$

其中 a_{ij} 是 i 和 j 粒子之間的作用力參數，此參數控制著粒子之間的喜好程度，

$\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$ ， $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}|$ ， $\vec{n}_{ij} = \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}}$ 則為單位向量。

耗散力 \vec{F}_{ij}^D 為一流體之間的拖曳力，以下式表示：

$$\vec{F}_{ij}^D = \begin{cases} -\gamma\omega^D(r_{ij})(\vec{n}_{ij} \cdot \vec{v}_{ij})\vec{n}_{ij} & r_{ij} < r_c \\ 0 & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (5)$$

其中 γ 為摩擦力係數，其值的大小與耗散力的大小成正比關係； ω^D 是一個與 r 相關的短距權重函數(r-dependent short-range weight function)，只計算在截斷半徑內粒子之間的作用力。而耗散力會減少互相作用的 i 、 j 粒子的相對動量。而隨機力 \vec{F}_{ij}^R 與熱擾動效應有關，其目的在於使系統產生能量擾動(fluctuation)以補充因耗散力而失去的能量，耗散力與隨機力作用在同一對粒子中心直線上，以維持線性動量與角動量守恒。隨機力是在每個粒子間成對產生且相互獨立，以下式表示：

$$\vec{F}_{ij}^R = \begin{cases} \sigma\omega^R(r_{ij})\theta_{ij}\vec{n}_{ij} & r_{ij} < r_c \\ 0 & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (6)$$

其中 σ 為與隨機力大小成正比的常數， ω^R 亦為一個與 r 相關的權重函數， $\theta_{ij}(t)$ 是一個高斯分佈隨機擾動的變數(randomly fluctuating variable with Gaussian statistics)。

耗散力和隨機力中的兩個未知數 γ 、 σ 和兩個未知權重函數 ω^D 、 ω^R ，1995年 Espanol 和 Warren⁴²證明出為了滿足擾動-耗散理論 (fluctuation-dissipation theorem)，且滿足 Gibbs ensemble 動態方程式的穩定解，只要其中一個被確認出來，另一個函數就會跟著被確定，兩未知函數關係如下：

$$\omega^D(r) = [\omega^R(r)]^2 \quad (7)$$

通常可進一步表示為：

$$\omega^D(r) = [\omega^R(r)]^2 = \begin{cases} (1 - \frac{r_{ij}}{r_c})^2 & r_{ij} < r_c \\ 0 & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (8)$$

而 γ 和 σ 存在一個與溫度相關的關係式，³⁶ 如下所表示：

$$\sigma^2 = 2\gamma k_B T \quad (9)$$

其中 T 為絕對溫度， k_B 為波茲曼常數，在我們的模擬中設定溫度 $k_B T$ 為 1 和 γ 為 4.5，因此由上式可以得到 $\sigma = 3.0$ 。

此外，高分子模擬系統中高分子鏈模型中許多連結在一起的粒子，這此粒子會額外受到簡諧彈簧力的作用，此作用力並不受到截斷半徑 r_c 的影響，存在於兩相連接的粒子之間。第 i 個粒子受到的簡諧彈簧力(spring force) \vec{f}_i^S 為：

$$\vec{f}_i^S = \sum_j C \vec{r}_{ij} \quad (10)$$

其中 C 為相連粒子之間的簡諧彈力常數，我們可以調整此參數來調控粒子連結鏈的軟硬程度：當 C 設定很大時，粒子間會很緊密的連結；當 C 很小時，粒子間則較柔軟可伸展。在我們的研究中，簡諧彈力常數 C 設定為 4。⁴⁰

由上述各種力的介紹我們可以得到每個粒子所受到的合力總合，在耗散粒子動力學模擬中我們使用修正過的 Velocity-Verlet 演算法，來計算牛頓運動方程式。於第 i 時刻所在的位置(r_i)、速度(v_i)和合力(f_i)大小以下式子表示：

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t) \cdot \Delta t + \frac{1}{2} \vec{f}_i(t) \cdot \Delta t^2 \quad (11)$$

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \lambda \vec{f}_i(t) \cdot \Delta t \quad (12)$$

$$\vec{f}_i(t + \Delta t) = \vec{f}_i[\vec{r}_i(t + \Delta t), \vec{v}_i(t + \Delta t)] \quad (13)$$

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t \cdot [\vec{f}_i(t) + \vec{f}_i(t + \Delta t)] \quad (14)$$

在此演算法中，首先利用現在時刻粒子的位置、速度(第一時間步驟的位置與初始速度是由系統隨機無序產生)，利用(3)式計算產生粒子所受合力，進一步利用

(11)式和(12)式求得下一時刻粒子的位置和估算速度，而所得到的新的位置和估算速度則利用(13)式來計算新的合力，再由(14)式修正估算速度計算出新速度，因此即可再使用新位置、新速度和新的力帶入方程式中進行下一輪的運算。在文獻³⁷中 Groot 和 Warren 提出當粒子密度 $\rho=3$ 和常數 $\sigma=3$ 時， $\lambda=0.65$ 可以得到較穩定的結果，在此溫度控制下足夠維持使時間步驟區間至 $\Delta t=0.06$ ，因此我們設定 $\lambda=0.65$ 和 $\Delta t=0.05$ 。而之後我們觀察隨時間衍變的形態直到系統達到穩定為止。當系統密度 ρ 設定為 3，粒子 i 與粒子 j 之間的作用力參數 a_{ij} 與

Flory-Huggins 作用力參數 χ_{ij} 有著以下的關係式：

$$a_{ij}(T) = a_{ii} + 3.497 \chi_{ij}(T) \quad (15)$$

a_{ii} 為粒子 i 受到相同粒子之間的作用力，在我們的系統中設定 ρ 為 3 而 $k_B T$ 為 1，經過換算得到當 Flory-Huggins 作用力參數 χ_{ij} 為 0，所對應的作用力參數 a_{ii} 為 25；當 a_{ij} 值的大小大於 25，則表示 i 粒子與 j 粒子不相容，隨著 a_{ij} 值的增加，其不相容性也會逐漸增加。為了探討當溶劑加入所形成的 BC 分離多間隔微胞的變化，我們選擇對 A 有選擇性的溶劑，並且固定 $a_{AS}=25$ ， a_{BS} 和 a_{CS} 都大於 a_{AS} 值，並且設定系統處在稀薄溶液，固定共聚物體積分率 $\phi=0.1$ 。耗散粒子動力學模擬方法是在一週期性的三度空間立方盒子(L^3)當中進行，為了不使模擬 Box 大小影響微胞型態，我們持續放大 Box 大小使其微胞不受 Box 大小影響，在本論文中的模擬條件下，在 $30 \times 30 \times 30$ 的 box 已足夠，因此我們將 Box size 固定在 $30 \times 30 \times 30$ ，我們假設每個 Grid 有三個粒子，包含 81000 個 DPD 粒子。空間中，一開始系統粒子的分布是隨機無序的(initially disordered configuration)，隨著每一時間步驟的增加，粒子會受到與其他粒子的作用力總合，產生新的位移，隨著模擬步數的增加，粒子會由局部聚集逐漸形成微觀相分離，我們為了確認微結構隨著時間衍變已經達成平衡，當系統形成有序的微結構，我們會繼續模擬十萬至二十萬的時間步驟(time steps)，確定結構達到穩定平衡。

3. 結果與討論

為了探討 A_2 -star-(B-block-C) 共聚物在溶液態中所形成的 BC 分離多間隔微胞形態，設定系統處在稀薄溶液中，固定共聚物體積分率 ϕ 為 0.1，聚合度 $N=33$ ，我們將三成份的排斥力均相同 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ ，A 成份視為親溶劑端，將 a_{AS} 固定為 25，而 a_{BS} 和 a_{CS} 則視為疏溶劑端，上述所固定的參數之外， A_2 -star-(B-block-C) 共聚物溶液中還有組成 f_A 、 f_B ，與作用力參數 a_{BS} 、 a_{CS} 等參數。

3.1 探討 B 和 C 對溶劑的作用力相同($a_{BS}=a_{CS}$)在不同組成情況下的微胞形態:

圖七為固定 $N=33$ 、 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 之下，利用 $a_{BS}=a_{CS}$ 對 f_A 的變化所形成的相圖，圖八為參數所對應的微胞形態圖。首先當 $a_{BS}=a_{CS}$ 在較小的情況下 ($a_{BS}=a_{CS}=30$)，因為 BC 之間的排斥力小於 BC 對溶劑的排斥力，使得 BC 鏈段會溶於溶劑中，隨著 f_A 的改變均無法形成有序的微胞結構，當 $f_A=0.27$ 時，隨著 $a_{BS}=a_{CS}$ 的增加則開始形成一些有趣的微胞結構，在 $a_{BS}=a_{CS}$ 為 50 的時候，形成 B-C-B 漢堡狀的微胞形態，其中 C 鏈段在最內層，被上下兩層的 B 鏈段所包覆，且因為大部份的 C 鏈段直接於溶劑接觸，容易合併形成較大的 B-C-B 漢堡狀微胞，而親水性的 A 鏈段極大部份分佈在 B 鏈段的外側，只有極少部份較伸展的 A 鏈段會分佈 C 鏈段，而隨著 f_A 增加到 0.52，也就是親水性的 A 鏈段較長，由於鏈的接點效應，A 鏈段無法伸展到較內層，使得 BC 鏈段無法完全包覆，大部份的微胞均可合併形成的 B-C-B 漢堡狀的微胞，BC 鏈段縮短，微胞數量變多，而尺寸變小，而一部份 BC 形成雙核微胞，是由於 A 鏈段分佈在 B 鏈段的外側和 C 鏈段的周圍，在 $a_{BS}=a_{CS}$ 不夠大時($a_{BS}=a_{CS}$)，無法全部都形成 B-C-B 漢堡狀微胞，而形成 BC 雙核微胞與 B-C-B 漢堡狀微胞共存，當 $a_{BS}=a_{CS}=90$ 時，所觀察到均為 B-C-B 漢堡狀微胞，這是因為 BC 之間的排斥力小於 BC 對溶劑的排斥力，而傾向合併形成較大的微胞。而在 f_A 非常大時($f_A=0.75$)，在 $a_{BS}=a_{CS}$ 為 50 的時候，形成的結構為 BC 雙核微胞與 B-C-B 漢堡狀微胞共存，此時的 A 鏈段會

分佈在 BC 鏈段的周圍，而在 $a_{BS}=a_{CS}$ 為 90 的時候，結構沒有太大的差異，主要是因為親水性 A 鏈段太長時，會將 BC 鏈段完全包覆住，而限制住微胞的合併。上述結果我們了解到，BC 之間的排斥力小於 BC 對溶劑的排斥力時，則 BC 鏈段容易溶於溶劑中，而無法形成有序的結構，在 A 鏈段太長時會限制住微胞的合併。所以接下來的系統，我們把 a_{BS} 與 a_{CS} 均設定在 50 以上，且不考慮在 $f_A=0.75$ 的情況。

3.2 探討 B 和 C 對溶劑的作用力不相同($a_{BS}\neq a_{CS}$)情況下的微胞形態:

圖九為固定 $f_A=0.27$ 、 $N=33$ 、和 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 之下，利用 a_{CS} 對 a_{BS} 的變化所形成的相圖。圖十為參數所對應的微胞形態圖。在同時增加 $a_{CS}=a_{BS}$ 時，會傾向形成 B-C-B 漢堡狀微胞，而當 $a_{CS}=a_{BS}$ 很大時($a_{CS}=a_{BS}=120$)，由於 BC 鏈段與溶劑的作用力 $>$ BC 鏈段之間作用力時，容易合併而形成較大的聚集，此聚集受到分子結構本身的影響，容易將 C 鏈段包覆在內層形成球狀微胞，形成類似 core-shell-corona micelles，但由於 BC 鏈段一樣長，無法將 C 鏈段完整的包覆滿，接著考慮了在 $a_{CS}>a_{BS}$ 與 $a_{BS}>a_{CS}$ 的情況，當 $a_{CS}>a_{BS}$ 時， $a_{BS}=50$ ， a_{CS} 在較大的情況下($a_{CS}=90$)和($a_{CS}=120$)，隨著 C 與溶劑的排斥力增加，會造成 C 鏈段想要往微胞內移動，使得大尺寸的微胞形態不再形成分層的漢堡狀，而是轉變成球狀微胞型態，而兩側 B 塊狀厚度會下降，趨向於將 C 包覆住，但由於 BC 鏈段為一樣長，B 鏈段無法完整的包覆 C 鏈段，外層的 B 鏈段的周圍會有破洞。而當 $a_{BS}=90$ 而 $a_{CS}=120$ 時，由於 BC 對溶劑的排斥力大於 BC 之間的排斥力，B-C-B 漢堡狀微胞會傾向於合併成更大微胞。當 $a_{BS}>a_{CS}$ 時， $a_{CS}=50$ 在 a_{BS} 較大的情況下($a_{BS}=90$)和($a_{BS}=120$)，則 B 鏈段會想要往微胞內部移動，但是因為共聚物分子結構的關係，B 鏈段與 A 鏈段相接，B 與溶劑的排斥力無法將 B 全部推進微胞內部，使得微胞結構維持在 B-C-B 漢堡狀微胞，兩側 B 塊狀所形成的微胞會變小，這是為了減少 B 鏈段與溶劑的接觸。當 $a_{CS}=90$ 而 $a_{BS}=120$ 時，由於 BC 對溶劑的排

斥力大於 BC 之間的排斥力，B-C-B 漢堡狀微胞會傾向於合併成更大的微胞。接著圖十一為 $f_A=0.52$ 、 $N=33$ 、和 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 之下，利用 a_{CS} 對 a_{BS} 的變化所形成的相圖，當 $a_{CS}>a_{BS}$ 時， $a_{BS}=50$ ， a_{CS} 在較大的情況下($a_{CS}=90$)和($a_{CS}=120$)，一部份 C 鏈段與溶劑的排斥力增加，會造成 C 鏈段想要往微胞內移動，使得大尺寸的微胞形態逐漸從漢堡狀轉變到球狀型態，會形成 C 鏈段在最內層，外層被 B 鏈段所包覆，但 B 鏈段無法完整的包覆 C 鏈段，外層的 B 鏈段的周圍會有破洞，而另一部份則維持在 B-C-B 漢堡狀微胞，當 $a_{BS}=90$ 而 $a_{CS}=120$ 時，大部份是形成 B-C-B 漢堡狀微胞，其中有一顆微胞為 C 在內層形成球狀而外層由 B 鏈段所環繞，這是因為 C 與溶劑的不相容性增加，會傾向往內層移動，而因為 A 鏈段較長而限制了微胞的合併，不會有較大的微胞產生。圖十二為利用 a_{CS} 對 a_{BS} 的變化所對應的微胞形態圖，當 $a_{BS}>a_{CS}$ ， $a_{CS}=50$ ， a_{BS} 在較大的情況下($a_{BS}=90$)和($a_{BS}=120$)，B 鏈段會想要往微胞內部移動，但是因為共聚物分子結構的關係，B 鏈段與 A 鏈段相接，B 與溶劑的排斥力無法將 B 全部推進微胞內部，使得一部份的形成 B-C-B 漢堡狀微胞，而另一部份由於親水性的 A 鏈段很長，會折回來包覆住 BC 鏈段，而形成 BC 雙核的微胞(Bicore micelle)，當 $a_{CS}=90$ 而 $a_{BS}=120$ 時，大部份是形成 B-C-B 漢堡狀微胞。其中有一顆微胞為 C 在內層形成球狀而外層由 B 鏈段所環繞，因為 A 鏈段較長而限制了微胞的合併，不會有較大的微胞產生。此系統與 Chou 的研究團隊很類似，當 $a_{CS}>a_{BS}$ 親水性 A 鏈段為長鏈段或短鏈時，會傾向將疏水性的 BC 鏈段包覆起來，而形成 core-shell corona 的，微胞，此結果與我們所模擬的結果一致，但在 $a_{BS}>a_{CS}$ ，親水性 A 鏈段為長鏈段，親水性 A 鏈段容易將 BC 包覆住形成 BC 雙核微胞，而我們模擬的結果，隨著 A 鏈段變長，微胞尺寸下降，但大尺寸大部份還是會形成 B-C-B 漢堡狀微胞，推測是因為 A 鏈段的連接點效應，使得 A 鏈段無法伸展到 B 鏈段的區塊，而容易合併成 B-C-B 漢堡狀微胞。只有少數會形成 BC 雙核微胞。

3.3 探討 B 和 C 對溶劑的作用力不相同($a_{BS} \neq a_{CS}$)且組成 B 和組成 C 不相同($f_B \neq f_C$)的情況下微胞形態:

圖十三為固定 $f_A=0.27$ 、 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 、 $a_{BS}=50$ ，建立 a_{CS} 對 f_B 所作的相圖，首先我們探討 $a_{CS} > a_{BS}$ ，我們可以發現到當溶劑較討厭 C 時，此時的形魚主要受到 f_B 的影響，如圖十四為固定 $a_{CS}=90$ 隨著組成 f_B 的改變的微胞形態演變圖，當 $f_B < f_C$ 時， $f_B=0.12$ 和 0.24 時，逐漸增加 a_{CS} ，由於疏水性的 C 鏈段很長，會在內層形成球狀微胞，表面則會有 B 鏈段所形成的小顆的微胞，形成類似足球狀微胞，而隨著 a_{CS} 的增加會有類似的結果。當 $f_B > f_C$ 時， $f_B=0.48$ 時，會先形成 B-C-B 漢堡狀微胞，當 B 鏈段較長時，容易與周圍形成 BC 多層微胞，但由於 B 鏈段所形成的層狀厚度較 C 鏈段所形成的層來的厚，B 鏈段容易形成合併，而將疏溶劑性的 C 鏈段包覆，使大尺寸微胞形態逐漸從漢堡狀轉變到球狀型態，會形成 C 鏈段在最內層，外層被 B 鏈段所包覆的 core-shell-corona 的球狀微胞，當 $f_B=0.6$ 時，會造成 C 鏈段想要往微胞內移動，形成 C 鏈段在最內層，外層被 B 鏈段所包覆，而形成 core-shell-corona 的球狀微胞。

圖十五為固定 $f_A=0.27$ 、 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 、 $a_{CS}=50$ 時，利用 a_{BS} 對 f_B 的變化所形成的相圖，我們可以觀察到形態也是由 f_B 所控制圖十六為固 $a_{BS}=90$ 隨著組成 f_B 的改變的微胞形態演變圖，時，隨著 a_{BS} 改變所獲得的微胞型態演變圖。當 $f_B < f_C$ 時， $f_B=0.12$ 時，由於親溶劑性的 C 鏈段很長，容易往內層移動形成球狀微胞，表面則會有 B 鏈段所形成的小顆的微胞，形成類似足球狀微胞，當 $f_B=0.24$ 時，由於 C 鏈段較長會在內層形成球狀微胞，而 B 鏈段會在球狀表面形成片狀的聚集，以減少 B 鏈段與溶劑接觸，當 $f_B=f_C$ 時，C 鏈段會在內層，B 在外層的 B-C-B 漢堡狀微胞(B-C-B Hamburger micelles)，而當 $f_B > f_C$ 時， $f_B=0.48$ 時，會先形成 B-C-B 漢堡狀微胞，而在外層的 B 鏈段較長時無法被 A 鏈段所完全包覆，而使得一部份 B 鏈段會直接與溶劑接觸，因此容易與周圍的 B 鏈段形成更大聚集，而會形成 BC 多層的微胞(Multi-layer micelles)，而 B 層的厚度約為 C 層的兩倍，因為 B

對溶劑的排斥力增加，為了減少 B 鏈段與溶劑的接觸，BC 多層微胞不會形成合併，而當 a_{BS} 更大時($a_{BS}=120$)，由動態演變觀察到，微胞會先形成 B-C-B 漢堡狀微胞，逐漸與周圍的 B 鏈段合併，而形成 BC 多層的微胞，而當 $f_B=0.6$ 時，此時的 B 鏈段很長，會在內層形成球狀微胞，C 鏈段會在 B 鏈段的表面形成聚集，形成類似足球狀的微胞(B-core/C bumps Soccer ball micelle)。

接下來我們增加 A 的組成 $f_A=0.52$ ，探討 $a_{BS} \neq a_{CS}$ 以及 $f_B \neq f_C$ 的影響，首先圖十七為固定 $f_A=0.52$ 、 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 、 $a_{BS}=50$ ，利用 a_{CS} 對 f_B 的變化所形成的相圖。圖十八為固定 $f_A=0.52$ 、 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 、 $a_{BS}=50$ 、 $a_{CS}=90$ ，分別在組成 $f_B=0.12$ 、 0.24 、 0.36 時的微胞演變圖，當 $f_B=0.12$ 時，會形成類似足球狀的微胞，而疏溶劑性的 C 鏈段較長，會在內層形成球狀微胞，而 B 鏈段會在球狀微胞的表面形成小顆微胞，形成類似足球狀的微胞(C-core/B bumps Soccer ball micelle)，當 $f_B=f_C$ 時， $a_{CS} > a_{BS}$ ，會造成 C 鏈段想要往微胞內移動，使得大尺寸的微胞形態逐漸從漢堡狀轉變到球狀型態，而 B 鏈段會逐漸包覆在球狀微胞的表面， $f_B > f_C$ 時， $f_B=0.36$ ，疏溶劑的 C 鏈段形成內層，而 B 鏈段會把 C 鏈段包覆住。圖十九為固定 $f_A=0.52$ 、 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 、 $a_{CS}=50$ 利用 a_{BS} 對 f_B 的變化所形成的相圖。圖二十為固定 $f_A=0.52$ 、 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 、 $a_{CS}=50$ 、 $a_{BS}=90$ ，分別在組成 $f_B=0.12$ 、 0.24 、 0.36 時的微胞演變圖。當 $f_B < f_C$ 時， $f_B=0.12$ ，疏溶劑性的 C 鏈段較長，會在內層形成球狀微胞，而 B 鏈段會在球狀微胞的表面形成小顆微胞，形成類似足球狀的微胞(C-core/B bumps Soccer ball micelle)。當 $f_B=f_C$ 時，B 鏈段會想要往微胞內部移動，但是因為共聚物分子結構的關係，B 鏈段與 A 鏈段相接，B 與溶劑的排斥力無法將 B 全部推進微胞內部，使得一部份的微胞結構維持在 B-C-B 漢堡狀微胞，當 $f_B > f_C$ 時， $f_B=0.36$ ，疏溶劑的 B 鏈段形成內層形成球狀微胞，而 C 鏈段會在 B 鏈段的表面形成微胞，而長鏈段的 A 限制了 B 鏈段的合併，不會有多層狀微胞的產生。我們將這些結果與先前的 ABC 線性於選擇性溶劑中實驗與模擬的比較，我們發現到當 f_A 較大，且 C 較疏溶劑時，微胞較不容易合併，結構主要受到 BC 之間

長度影響，由於分子結構的效應，當 B 鏈段較短時，長鏈段的 C 會在內層形成球狀微胞，而 B 鏈段會在表面形成小顆的微胞，形成足球狀微胞，而在 B 鏈段較長時則會形成 core-shell-corona 的球狀微胞，而當親水性的 A 鏈段很長時，會將 BC 鏈段包覆而形成雙核微胞，而當 f_A 較大，B 較疏溶劑時，BC 鏈段一樣長時，會形成 B-C-B 漢堡狀微胞，B 鏈段較短時，長鏈段的 C 會在內層形成球狀微胞，而 B 鏈段會在表面形成小顆的微胞，形成足球狀微胞在 B 鏈段較長時，B 會往內層移動，而將 C 鏈段推向外層這些結果在先前的實驗與模擬的結果是一致的。而當 f_A 較小時，當 C 較疏溶劑時，結構受到 BC 之間長度影響，由於分子結構的效應，當 B 鏈段較短時，長鏈段的 C 會在內層形成球狀微胞，而 B 鏈段會在表面形成小顆的微胞，形成足球狀微胞，BC 鏈段等長時，容易看到 B-C-B 漢堡狀微胞，而在 B 鏈段較長時則會形成 core-shell-corona 的球狀微胞。而當 B 鏈段較疏溶劑時，當 B 鏈段較短時，長鏈段的 C 會在內層形成球狀微胞，而 B 鏈段會在表面形成小顆的微胞，當 B 鏈段較長時，B-C-B 漢堡狀微胞會與周圍的 B 鏈段形成更多層的微胞。當 B 鏈段較長，這 B-C-B 漢堡狀微胞會傾向去形成多層的微胞，但由於層的厚度差異太大當 B 對溶劑不夠大時，B 鏈段會彼此合併，而將 C 鏈段包覆在內層。而 B 鏈段在外層形成 Core-shell-corona micelle。

4. 結論

我們運用耗散粒子動力學探討 A_2 -star-(B-b-C) 共聚合物在選擇性溶劑的添加下，其多間隔微胞的形成。一般而言，當共聚合物添加了許多對 A 有選擇性的溶劑，也就是喜歡 A 討厭 B 與 C，為了降低溶劑對 B 與 C 鏈段的接觸面積，它們會互相聚集形成微胞。藉由改變參數，例如組成 f_A 、溶劑對 B 與 C 的作用力 a_{BS} 與 a_{CS} ，我們可以觀察到許多有趣的微胞結構產生，例如：BC 雙核微胞、B-C-B 漢堡狀微胞、core-shell-corona 微胞、B core/C bumps 足球狀微胞、C core/B bumps 足球狀微胞、Multi-layer 微胞等。

首先當溶劑對 B 與 C 的不相容性相同時 ($a_{BS} = a_{CS}$)，如果 B 與 C 的作用力參數不大，在各種組成 f_A 之下都觀察到 BCB 漢堡狀微胞，只不過微胞大小會隨著組成 f_A 的增加變得越來越小。當溶劑對 B 與 C 塊狀的不相容程度相當，微胞型態隨著 f_A 的增加都是形成 B-C-B 漢堡狀，主要是因為 A 鏈段為親水性，會將疏溶劑的 B 與 C 塊狀包覆住，而限制住微胞的演變。

除此之外，改變溶劑對 B 與 C 的選擇性。例如我們選擇了溶劑對 C 的討厭程度大於對 B 的討厭程度，也就是 $a_{CS} > a_{BS}$ ，此時，C 鏈段為了避免接觸溶劑 S，會往微胞內部移動，使得 B 鏈段會在微胞表面形成包覆，但由於 BC 鏈段一樣長，B 塊狀無法完整包覆 C 塊狀，相反的，當 $a_{BS} > a_{CS}$ ，雖然 B 會想要避開與溶劑的接觸，然而受限於與 A 連接的分子結構限制，無法將 B 鏈段推到內層，使得共聚合物主要還是形成了 B-C-B 漢堡狀微胞。

而在組成 f_B 與組成 f_C 的不相等時，在溶劑對 C 的討厭程度大於對 B 的討厭程度時，在組成 f_B 小於組成 f_C 時，由於 B 鏈段很長會在內層形成球狀微胞，而 C 鏈段會在表面形成微胞聚集，形成類似足球狀微胞，而當組成 f_B 大於組成 f_C 時，C 鏈段為了避免接觸溶劑 S，會往微胞內部移動，而 B 鏈段會在微胞表面形成包覆，由動態演變可以發現到 BC 鏈段會先形成 BC 多層狀的微胞，但因為溶劑對 C 的討厭程度大於對 B 的討厭，B 鏈段會傾向於合併而將 C 鏈段包覆在內

層，形成 core-shell-corona 的球狀微胞。但在 a_{CS} 很大時 BC 鏈段不會形成多層微胞，B 鏈段會直接包覆在 C 鏈段周圍，但無法完整的包覆。當 B 鏈段很長時，則會形成 core-shell-corona 的球狀微胞。

而在組成 f_B 與組成 f_C 的不相等時，在溶劑對 B 的討厭程度大於對 C 的討厭程度時，在組成 f_B 小於組成 f_C ，由於 C 鏈段很長會在內層形成球狀微胞，而 B 鏈段會在表面形成足球狀微胞。而當組成 f_B 大於組成 f_C 時，BC 鏈段會先形成 BC 多層狀的微胞，因為溶劑對 B 的討厭程度大於對 C 的討厭程度時，使得 B 鏈段為了減少與溶劑接觸，所以不會有 B 鏈段合併的形象發生，當 f_B 非常大，B 鏈段會往內層形成球狀微胞，而將 C 鏈段會在球狀表面形成足球狀微胞。

而在 f_A 較大時，當溶劑對 C 的討厭程度大於對 B 的討厭程度，在組成 f_B 小於組成 f_C 時，則疏溶劑性的 C 塊狀會在內層形成球狀，表面會有 B 塊狀形成微胞，形成足球狀微胞，而在組成 f_B 大於組成 f_C 時，則 B 鏈段會傾向於包覆住 C 鏈段，而形成 C 在內層，而 B 塊狀會包覆住 C 塊狀形成圓輪的微胞結構，由於親水性的 A 鏈段較長，不會有合併的現象產生。而在溶劑對 B 的討厭程度大於對 C 的討厭程度時，在組成 f_B 小於組成 f_C ，結構受到組成的控制會有 C 塊狀會在內層形成球狀，表面會有 B 塊狀形成微胞，為足球狀微胞。而當組成 f_B 大於組成 f_C 時，B 會在內層形成球狀微胞，而將 C 鏈段推到兩側，由於 A 鏈段很長，兩側的 C 鏈段不容易產生合併。

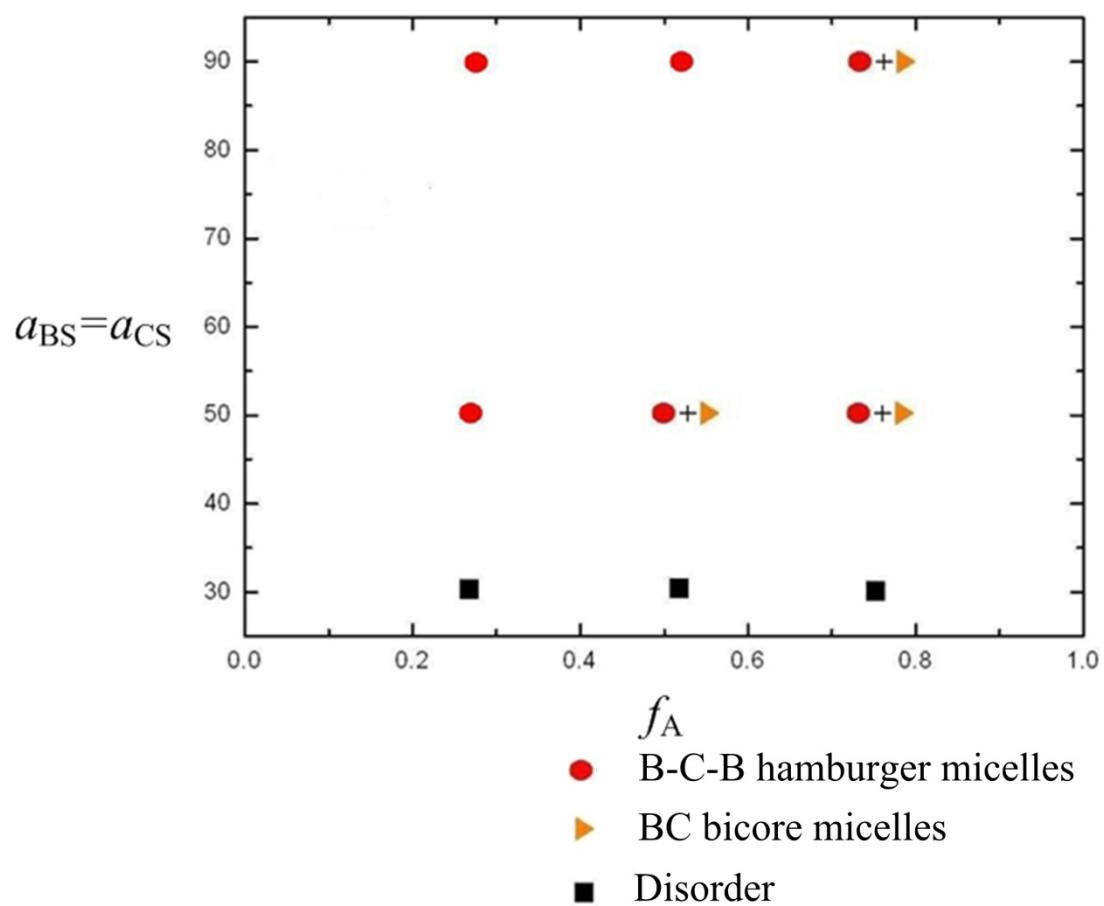
參考文獻

- (1) Park, M.; Harrison, C.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Adamson, D. H. *Science* **1997**, *276*, 1401.
- (2) Krishnamoorthy, S.; Hinderling, C.; Heinzlmann, H. *MaterialsToday* **2006**, *9*, 40.
- (3) Savic, R.; Luo, L.; Eisenberg, A.; Maysinger, D. *Science* **2003**, *300*, 615.
- (4) Lodge, T. P.; Li, Z.; Rasmussen, A.; Hillmyer, M. A. *J. AM. CHEM. SOC.* **2005**, *127*, 17608.
- (5) Schacher, F.; Betthausen, E.; Walther, A.; Schmalz, H.; Pergushov, D. V.; Müller, A. *H. E. ACS-Nano* **2009**, *3*, 2095.
- (6) Discher, D. E.; Eisenberg, A. *Science* **2002**, *297*, 967.
- (7) Gohy, J. F. *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *190*, 65.
- (8) Riess, G. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1107.
- (9) Jain, S.; Bates, F. S. *Science* **2003**, *300*, 460.
- (10) Wilhelm, M.; Zhao, C.-L.; Wang, Y.; Xu, R.; Winnik, M. A. *Macromolecules* **1991**, *24*, 1033.
- (11) Gohy, J. F.; Varshney, S. K.; Jérôme, R. *Macromolecules* **2001**, *34*, 3361.
- (12) Zhang, L.; Eisenberg, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3168.
- (13) Gao, Z.; Varshney, S. K.; Wong, S.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1994**, *27*, 7923.
- (14) Huang, H.; Chung, B.; Jung, J.; Park, H.-W.; Chang, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 4594.
- (15) Kong, W.; Li, B.; Jin, Q.; Ding, D. *Langmuir* **2010**, *26*, 4226.
- (16) Cai, C.; Lin, J.; Chen, T.; Tian, X. *Langmuir* **2010**, *26*, 2791.
- (17) Hamley, I. W. *The Physics of Block Copolymers*(Oxford Univ. Press, New York, **1998**).
- (18) Riess, G. *Prog. Polymer Sci.* **2003**, *28*, 1107.

- (19) Halperin, A.; Tirrell, M.; Lodge, T. P. *Adv. Polym. Sci.* **1991**, *100*, 31.
- (20) Laschewsky, A. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8*, 274.
- (21) Li, Z.; Kesselman, E.; Yalmon, Y.; Hillmyer, M.; Lodge, T. P. *Science* **2004**, *306*, 98.
- (22) Skrabania, K.; Berlepsch, Hans v.; Böttcher, C.; Laschewsky, A. *Macromolecules* **2010**, *43*, 271.
- (23) Skrabania, K.; Berlepsch, Hans v.; Böttcher, C.; Laschewsky, A. *Langmuir* **2009**, *25*, 7594.
- (24) Zhou, Z.; Li, Z.; Ren, Y.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10182.
- (25) Gohy, J.-F.; Willet, N.; Varshney, S.; Zhang, J.-X.; Jérôme, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3214.
- (26) Weberskirch, R.; Preuschen, J.; Spiess, H. W.; Nuyken, O. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 995.
- (27) Shunmugam, R.; Smith, C. E.; Tew, G. N. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 2601.
- (28) Schacher, F.; Walther, A.; Ruppel, M.; Drechsler, M.; Müller, A. H. E. *Macromolecules*. **2009**, *42*, 3540.
- (29) Zhao, Y.; Liu, Y. T.; Lu, Z. Y.; Sun, C. C. *Polymer* **2008**, *49*, 4899.
- (30) Chou, S.-H.; Tsao, H.-K.; Sheng, Y. J. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194903.
- (31) Ma, Z.; Yu, H.; Jiang W.; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2009**, *47*, 484
- (32) Ma, Z.; Yu, H.; Jiang W.; *J. Phys. Chem, B* **2009**, *113*, 3333
- (33) Li, Z.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P. *Nano Lett.*, **2006**, *6*, 1425.
- (34) Li, Z.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P. *Langmuir* **2006**, *22*, 9409.
- (35) Lodge, T. P.; Rasdal, A.; Li, Z.; Hillmyer, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17608.
- (36) Hoogerbrugge, P. J.; Koelman, J. M. V. A. *Europhys. Lett.* **1992**, *19*, 155.

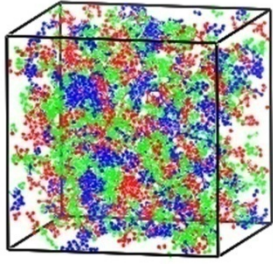
- (37) Groot, R. D.; Warren, P. B. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 4423.
- (38) Groot, R. D.; Madden, T. J. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 8713.
- (39) Ryjkina, E.; Kuhn, H.; Rehage, H.; Muller, F.; Peggau, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 983.
- (40) Yamamoto, S.; Maruyama, Y.; Hyodo, S. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 5842.
- (41) Rekvig, L.; Kranenburg, M.; Vreede, J.; Hafskjold, B.; Smit, B. *Langmuir* **2003**, *19*, 8195.
- (42) Espanol, P.; Warren, P. *Europhys. Lett.* **1995**, *30*, 191
- (43) Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids* (Oxford: Clarendon, **1987**).



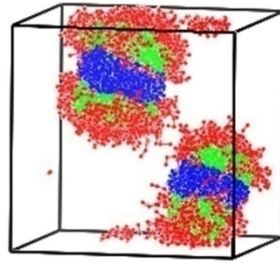


圖七、為固定 $N=33$ 、 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 之下，利用 $a_{BS}=a_{CS}$ 對 f_A 的變化所形成的相圖。

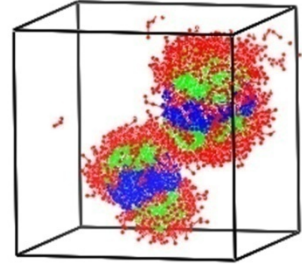
(a) $a_{BS}=a_{CS}=30$



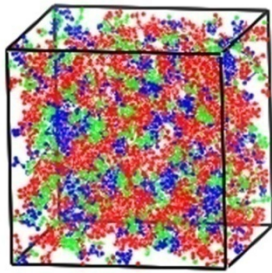
$a_{BS}=a_{CS}=50$



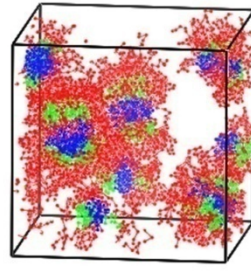
$a_{BS}=a_{CS}=90$



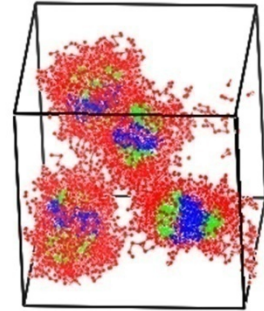
(b) $a_{BS}=a_{CS}=30$



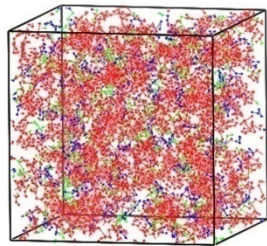
$a_{BS}=a_{CS}=50$



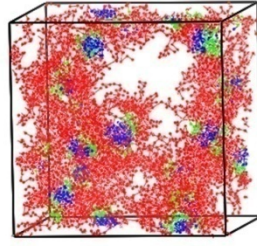
$a_{BS}=a_{CS}=90$



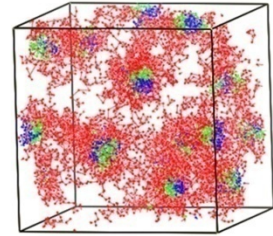
(c) $a_{BS}=a_{CS}=30$



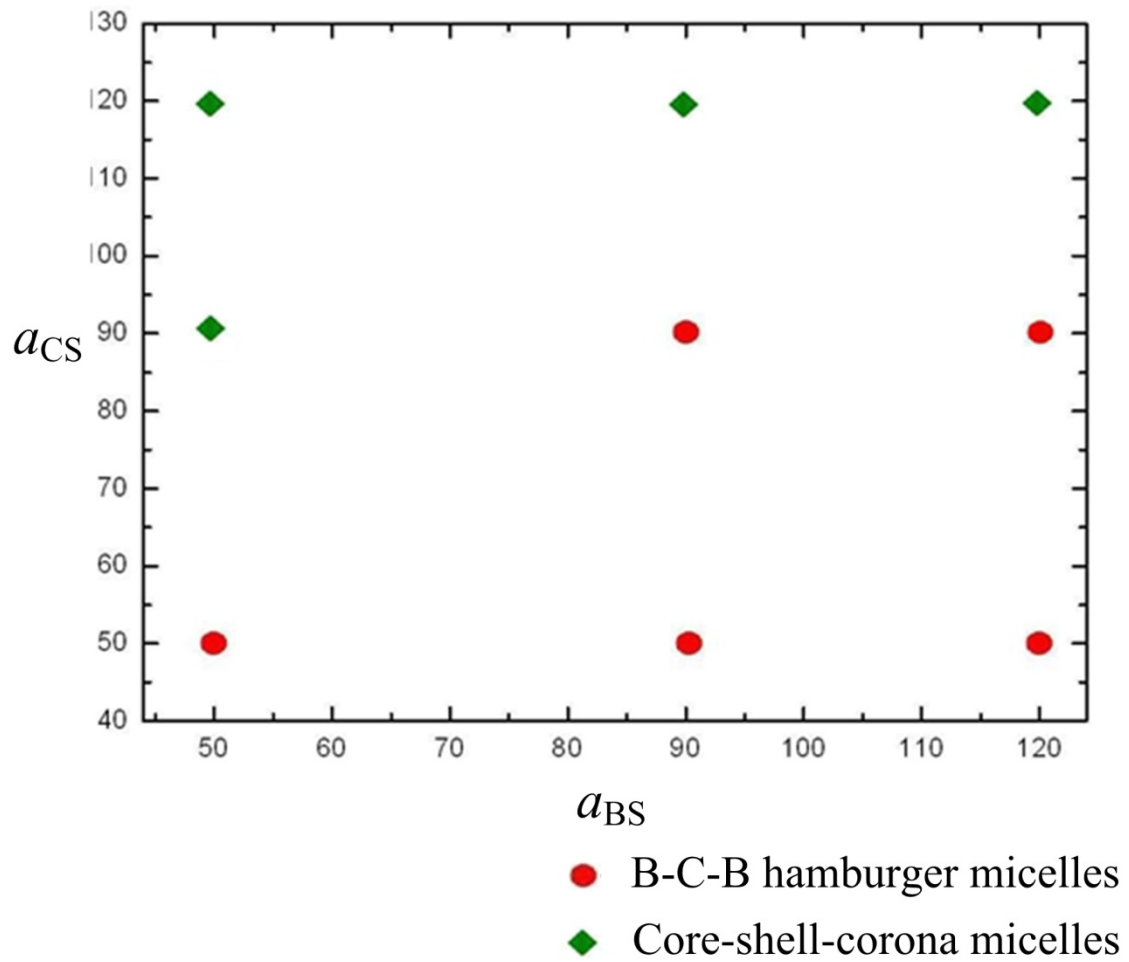
$a_{BS}=a_{CS}=50$



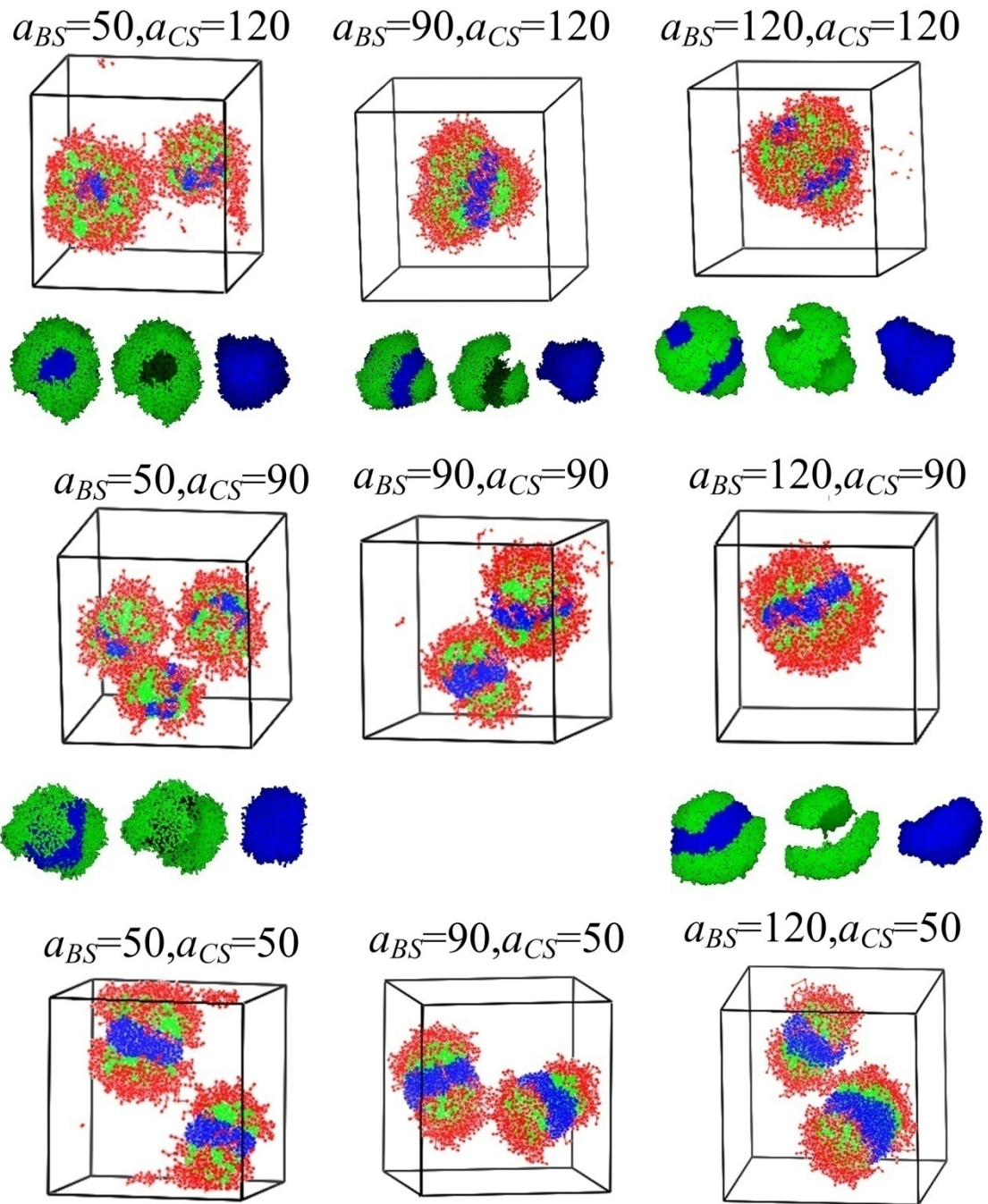
$a_{BS}=a_{CS}=90$



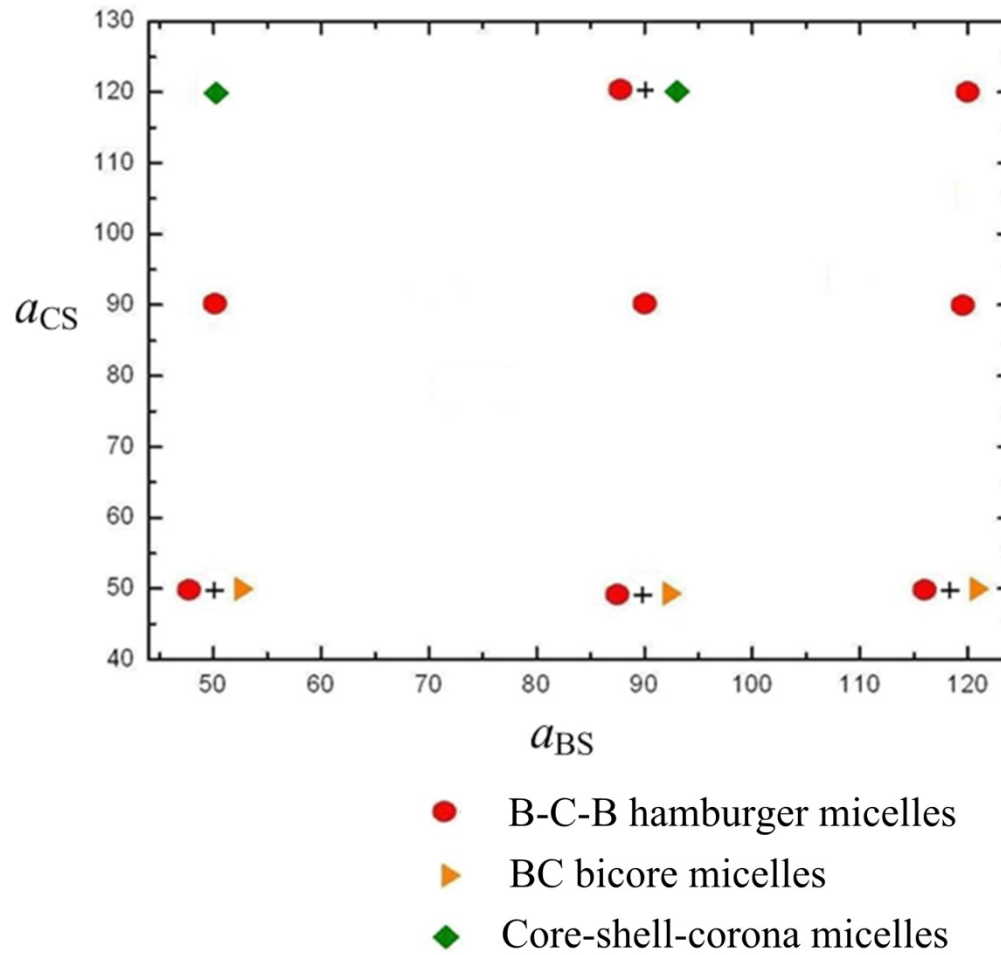
圖八、 A_2 -star-(B-b-C) 共聚物溶液在 $N=33$ 、 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 時，利用 (a) 當 $f_A=0.27$ ，隨著 $a_{BS}=a_{CS}$ 改變的微胞形態演變圖，(b) $f_A=0.52$ ，隨著 $a_{BS}=a_{CS}$ 改變所獲得的微胞型態演變圖，以及 (c) $f_A=0.75$ ，隨著 $a_{BS}=a_{CS}$ 改變所獲得的微胞型態演變圖。其中紅色代表 A 鏈段，綠色代表 B 鏈段，而藍色代表 C 鏈段。



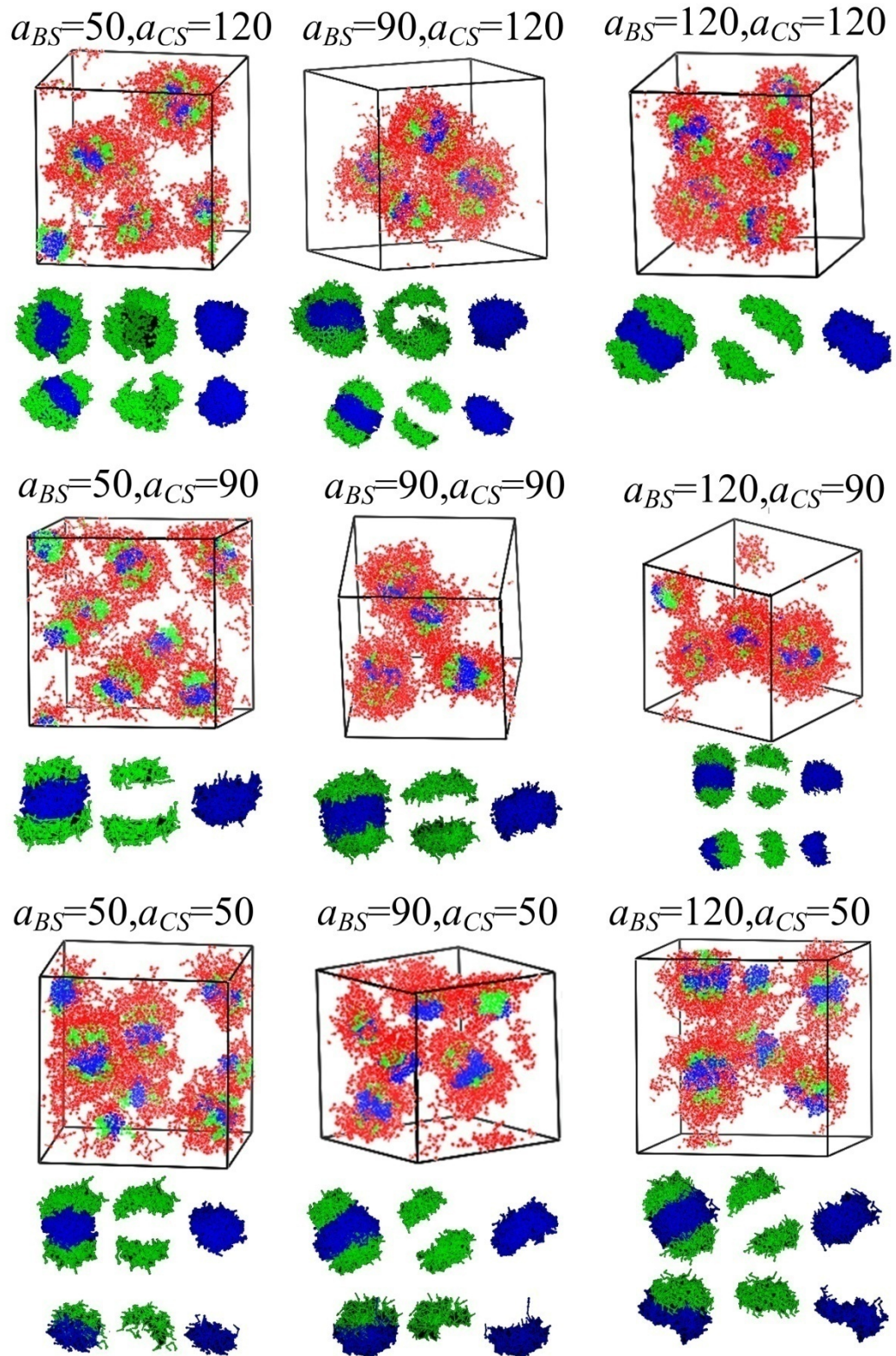
圖九、為固定 $f_A=0.27$ 、 $N=33$ 、和 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 之下，利用 a_{CS} 對 a_{BS} 的變化所形成的相圖。



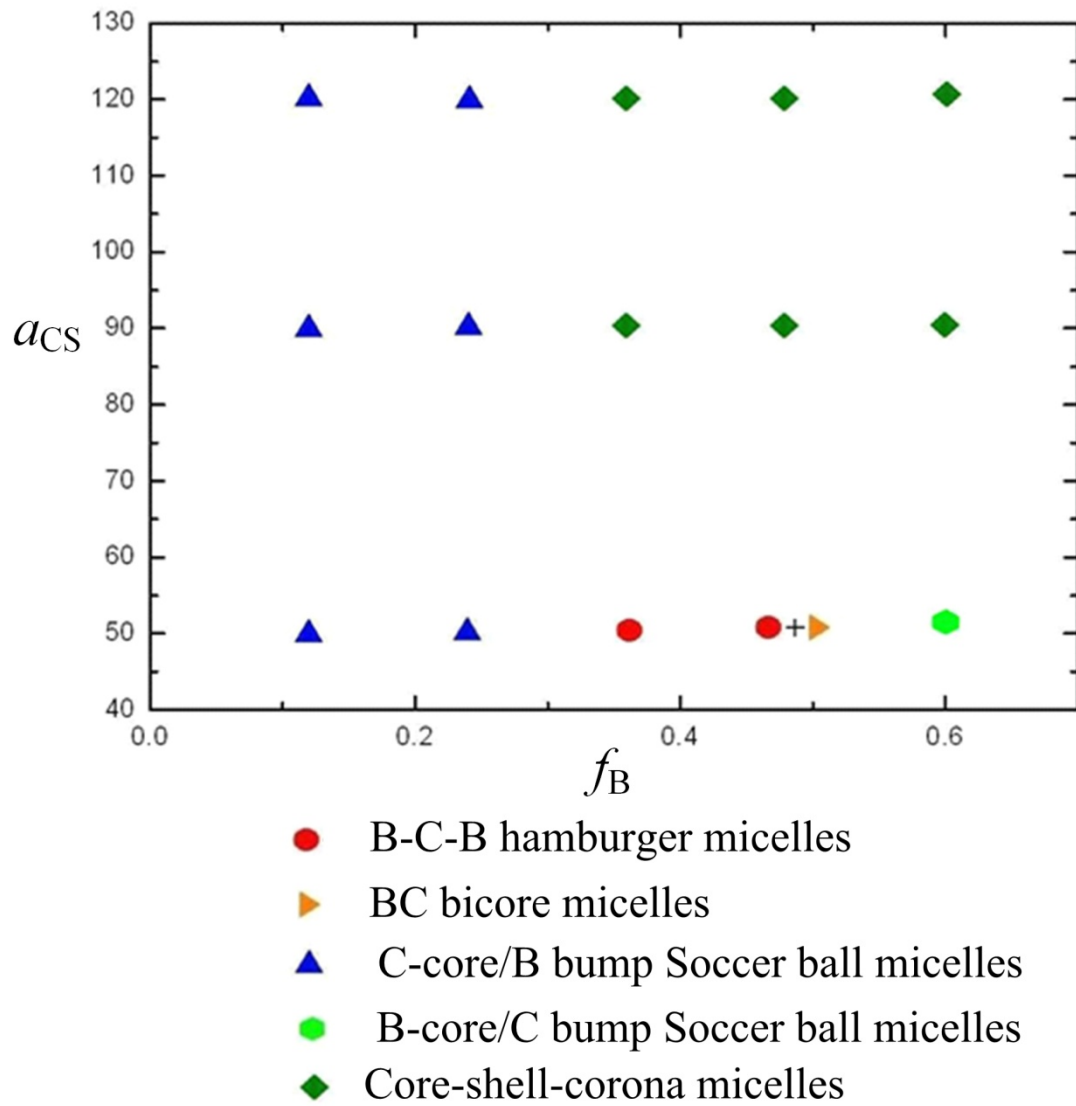
圖十、 A_2 -star-(B-b-C)共聚物固定在 $f_A=0.27$ 、 $N=33$ 以及 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 時，利用 a_{BS} 對 a_{CS} 所做相圖。其中紅色代表 A 鏈段，綠色代表 B 鏈段，而藍色代表 C 鏈段。



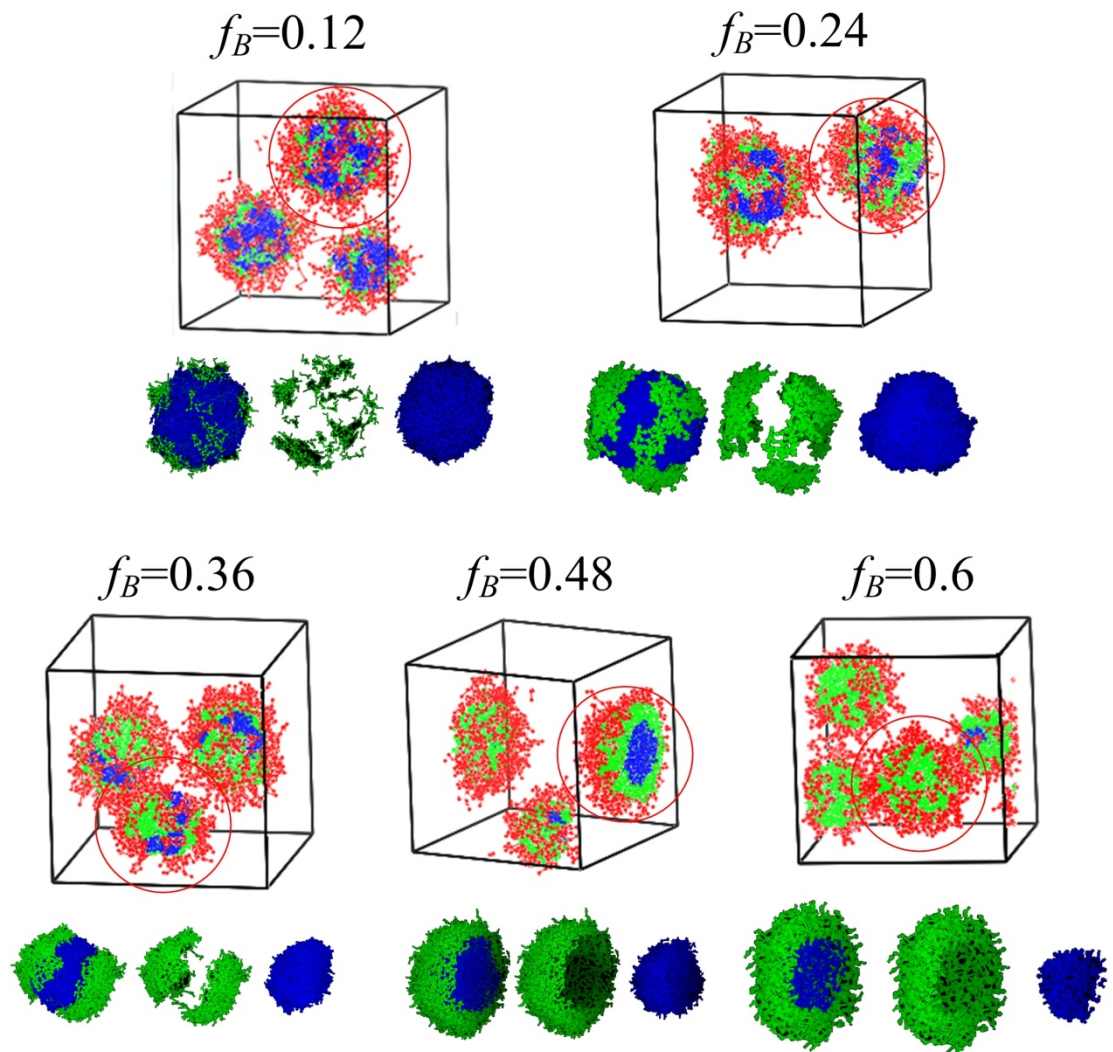
圖十一、固定 $f_A=0.52$ 、 $N=33$ 、和 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 之下，利用 a_{CS} 對 a_{BS} 的變化所形成的相圖。



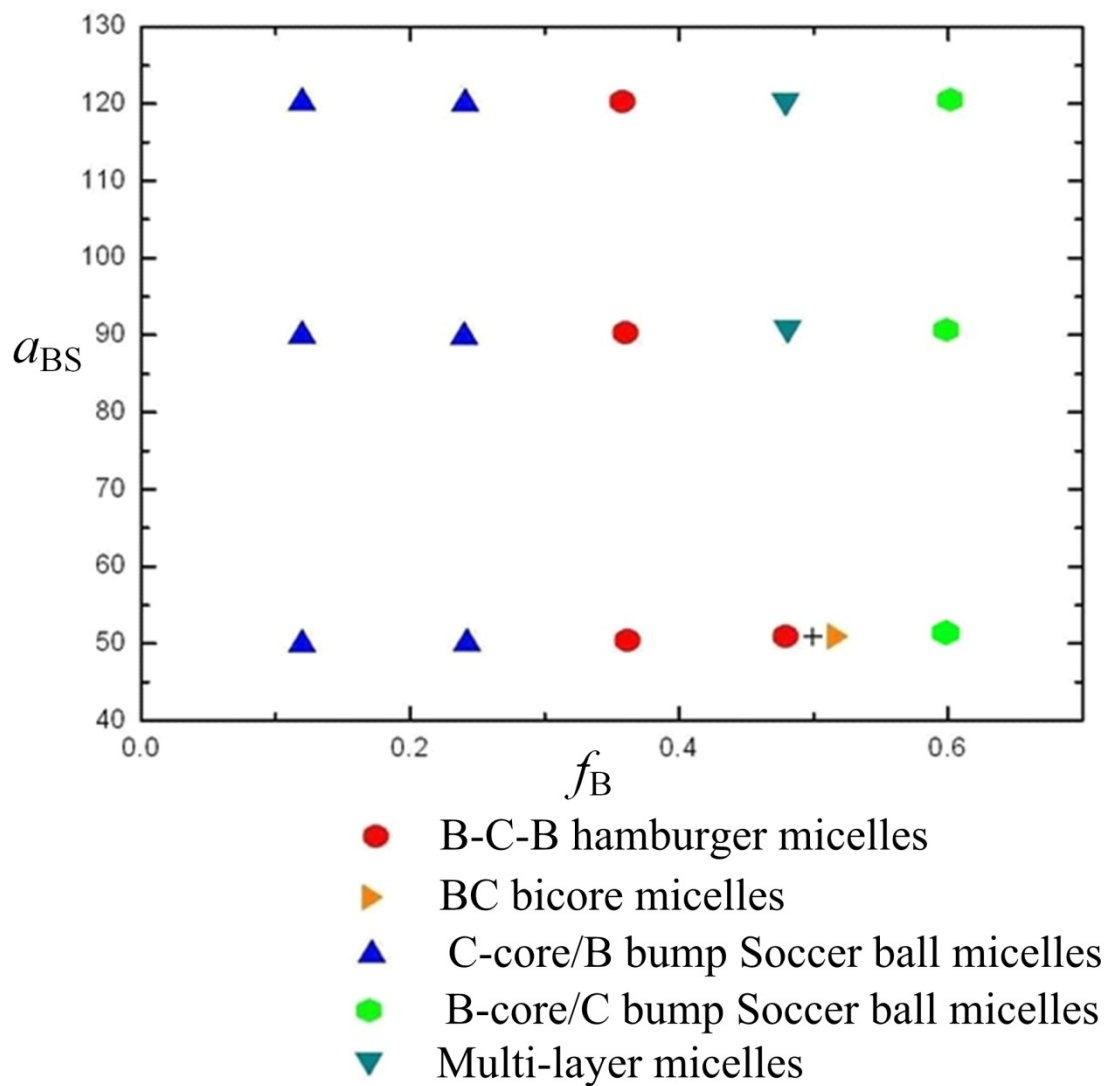
圖十二、 A_2 -star-(B-b-C)共聚物固定在 $f_A=0.52$ 、 $N=33$ 以及 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 時，利用 a_{BS} 對 a_{CS} 所做相圖。其中紅色代表A鏈段，綠色代表B鏈段，而藍色代表C鏈段。



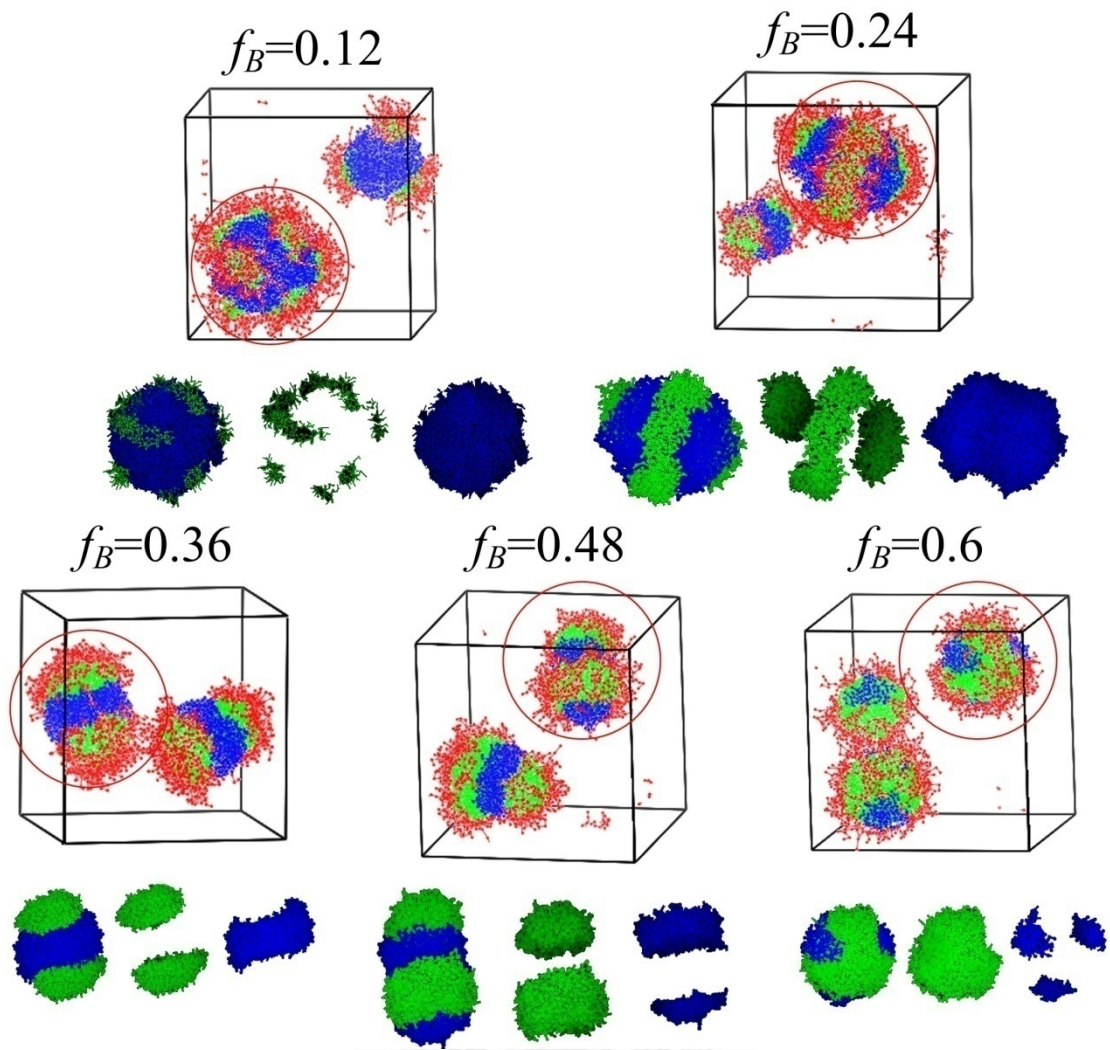
圖十三、固定 $f_A=0.27$ 、 $N=33$ 、和 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 之下，利用 f_B 對 a_{CS} 的變化所形成的相圖。



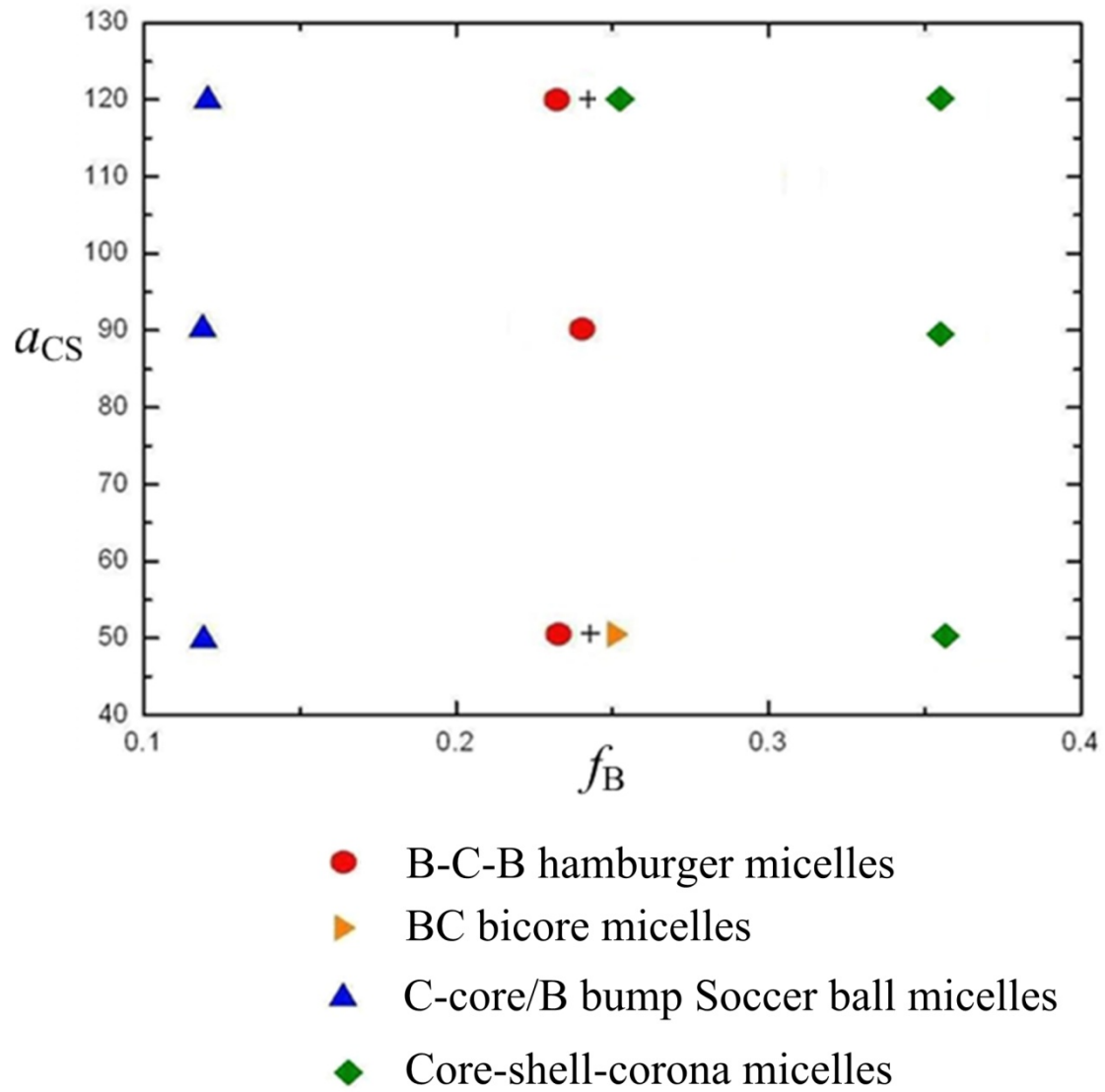
圖十四、 A_2 -star-(B-b-C)共聚物固定在 $f_A=0.27$ 、 $N=33$ 、 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 、 $a_{BS}=50$ 、 $a_{CS}=90$ 隨著 f_B 的改變。其中紅色代表 A 鏈段，綠色代表 B 鏈段，而藍色代表 C 鏈段。



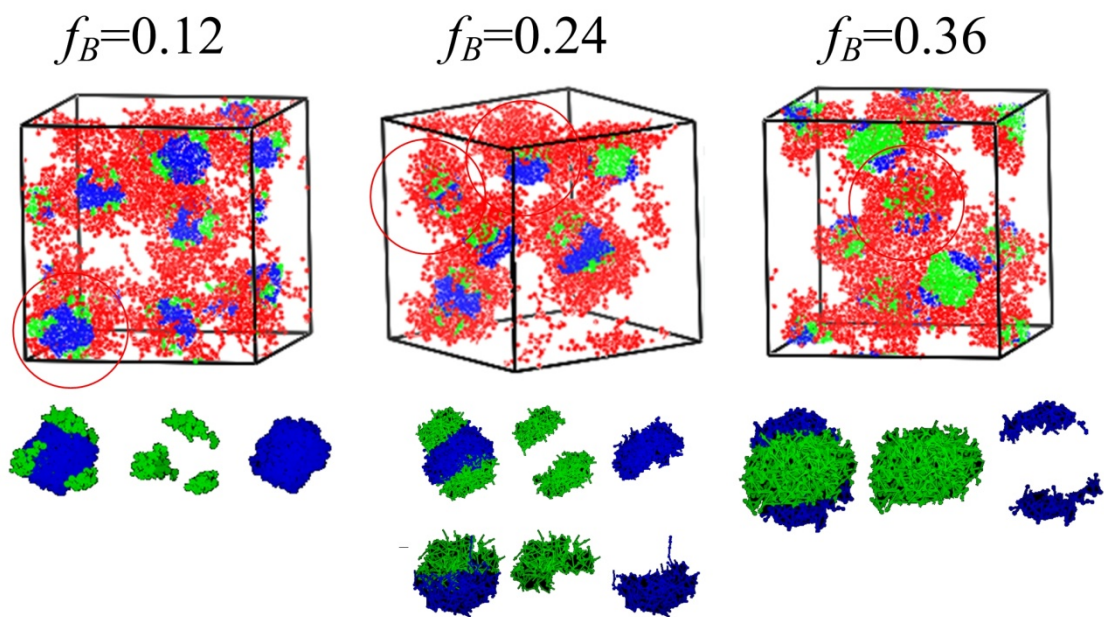
圖十五、固定 $f_A=0.27$ 、 $N=33$ 、和 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 之下，利用 f_B 對 a_{BS} 的變化所形成的相圖。



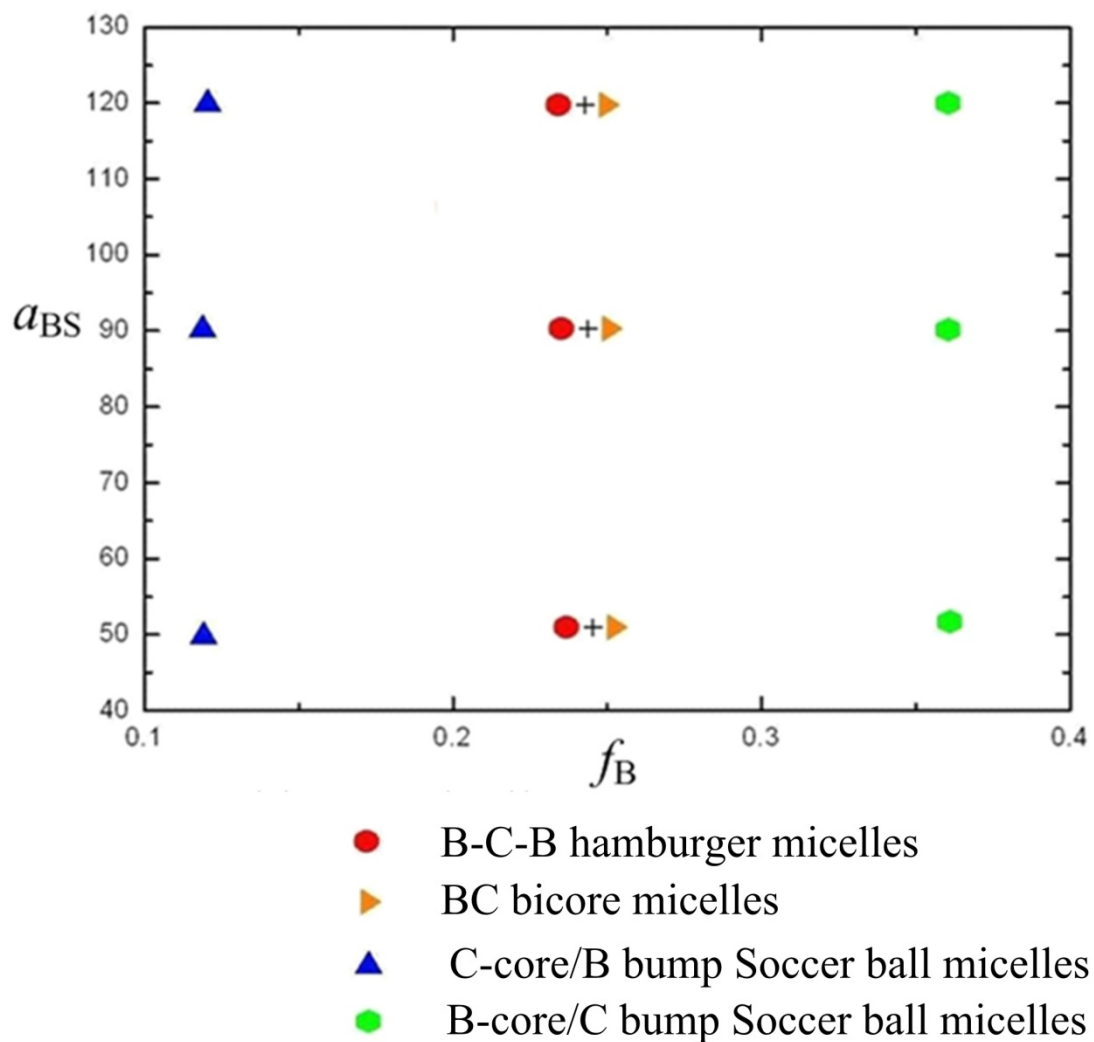
圖十六、 $A_2\text{-star-(B-b-C)}$ 共聚物固定在 $f_A=0.27$ 、 $N=33$ 、 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 、 $a_{CS}=50$ 以及 $a_{BS}=90$ ，隨著 f_B 增加的改變。其中紅色代表 A 鏈段，綠色代表 B 鏈段，而藍色代表 C 鏈段。



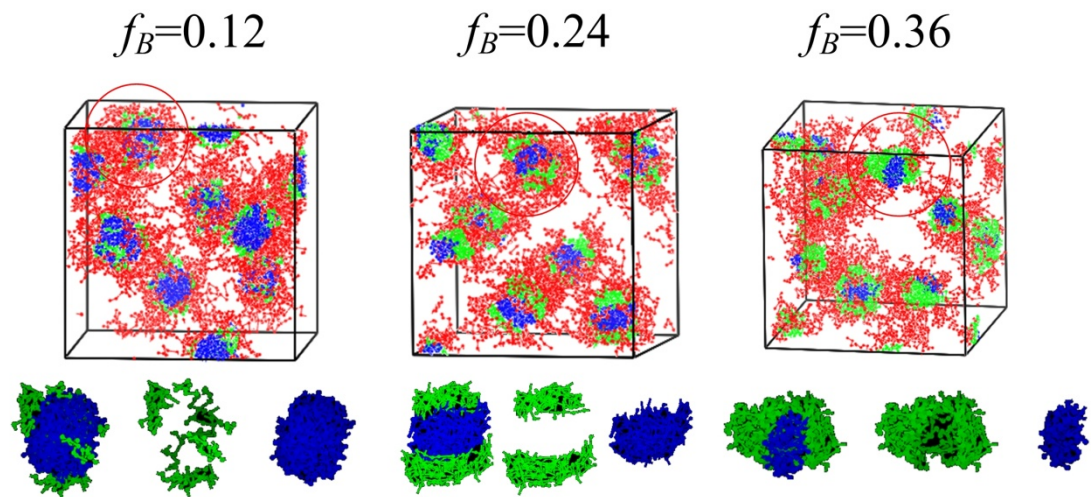
圖十七、固定 $f_A=0.52$ 、 $N=33$ 、和 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 之下，利用 f_B 對 a_{CS} 的變化所形成的相圖。



圖十八、 A_2 -star-(B-b-C)共聚物固定在 $f_A=0.52$ 、 $N=33$ 、 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 、 $a_{BS}=90$ 、 $a_{CS}=50$ ，隨著 f_B 增加的改變。其中紅色代表A鏈段，綠色代表B鏈段，而藍色代表C鏈段。



圖十九、固定 $f_A=0.52$ 、 $N=33$ 、和 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 之下，利用 f_B 對 a_{BS} 的變化所形成的相圖。



圖二十、 A_2 -star-(B-b-C)共聚物固定在 $f_A=0.52$ 、 $N=33$ 、 $a_{AB}=a_{AC}=a_{BC}=50$ 、 $a_{CS}=50$ 時， $a_{BS}=90$ 隨著 f_B 增加的改變。其中紅色代表 A 鏈段，綠色代表 B 鏈段，而藍色代表 C 鏈段。

