

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

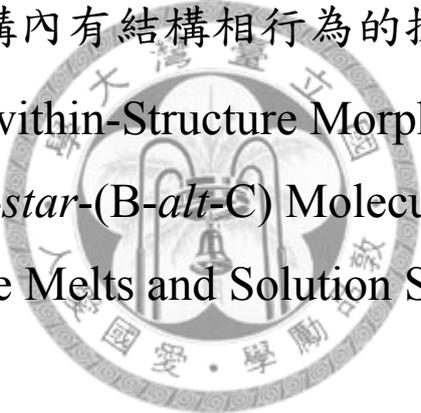
*A*<sub>2</sub>-*star*-(*B-alt*-*C*)共聚合物在熔融態和溶液態中階級性

結構內有結構相行為的探討

Structure-within-Structure Morphologies of

*A*<sub>2</sub>-*star*-(*B-alt*-*C*) Molecules

in the Melts and Solution States



張譽瓏

Yu-Lung Chang

指導教授：黃慶怡 博士

Advisor: Ching-I Huang, Ph.D.

中華民國 97 年 7 月

July, 2008

## 致謝

終於到了致謝的時刻，要感謝的人太多了，那就謝天吧！

這兩年的時間，說長不長，說短不短，最重要的，還是要勇於面對所有的問題，沒有解決不了的問題；只有不去解決的問題。感謝家人總是默默給我最大的支持，是我完成這篇論文最主要的基石。在學術研究上，黃慶怡教授兩年來不斷給予刺激鞭策，與口試委員林江珍教授和林祥泰教授對於本論文的指導與建議，使得本論文更加完善。

兩年的時光，沒有太多采多姿的生活，感謝實驗室學長學弟妹的陪伴：學識淵博的宜康學長、最好的室友智浩和喻傑學長、總是受我鹹豬手荼毒的帥氣帆哥、超可愛的圍棋天王奕傑、一開口就停不下來的所花學妹筑涵和帶來新活力的兩個學弟。還有許多高中大學同學，總是給我生活上許多美麗的點綴，最後要感謝陪伴我許久的文瑜，總是默默的陪伴著我的低潮期，相信未來是美好的，有機會再和大家聚聚打屁聊天是最開心的！

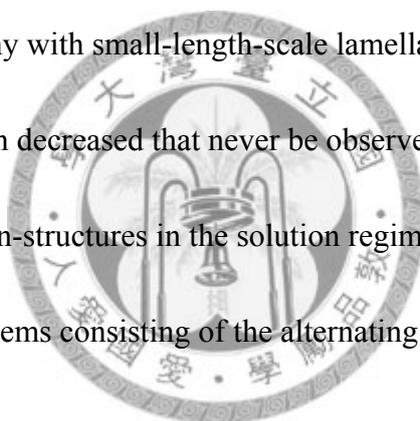


譽瓏 2008.08.27

## Abstract

We employ the dissipative particle dynamics (DPD) to examine the self-assembly behavior of  $A_2$ -*star*-(*B-alt-C*) molecules in the melt and solution regimes. In the melt, we successfully observe various types of hierarchical structure-within-structures, such as B and C alternating layers in parallel-within-lamellae, coaxial B and C alternating domains within hexagonally packed BC-formed cylinders in the A-matrix, and co-centric BC-alternating domains within BC-formed spheres in the A-matrix, by increasing the A composition. We can find that when the copolymer chain length increases, though the hierarchical structure type is maintained, the number of small-length-scale lamellae that can form within the large-length-scale structure increases and thickness of small-length-scale lamellae are not all the same. In the solution, various types of hierarchical structure-within-structures, such as B and C alternating layers in parallel-within-lamellae, coaxial B and C alternating domains cladding with A within BC-formed cylindrical micelles, coexistent with coaxial B and C alternating domains cladding with A within BC-formed cylindrical micelles and co-centric BC-alternating domains cladding with A within BC-formed spherical micelles, co-centric BC-alternating domains cladding with A within BC-formed spherical micelles, coexistent with co-centric BC-alternating domains cladding with A within BC-formed spherical micelles and segmented worm-like micelles, segmented

worm-like micelles are observed when an A-selective solvent is added. There are more variation of the self-assembly behavior in the solution regime than in the melt regime. The specially interesting is the sphere micelles variation from co-centric BC-alternating domains cladding with A within BC-formed spherical micelles to segmented worm-like micelles when totally polymerization increasing, alternating blocks polymerization increasing, A composition decreased and copolymers volume fraction decreased that we call them  $N$  effect,  $q$  effect,  $f_A$  effect and  $\phi$  effect. We also observe spherical micelles size decreased to accompany with small-length-scale lamellae decreased when copolymers volume fraction decreased that never be observed in the melt regime. These hierarchical structure-within-structures in the solution regime are reported for the first time in the copolymers systems consisting of the alternating blocks.



## 摘要

我們運用耗散粒子動力學模擬  $A_2$ -star-(B-alt-C) 共聚合物於熔融態和溶液態中的等級結構相行為。於熔融態中，藉由改變整體聚合度、每一交替塊狀聚合度與組成，我們成功的觀察到各聚合度下，隨著 A 組成的增加，其型態變化為：小尺寸 BC 交替層狀平行於 A 塊狀和 BC 交替塊狀形成的大尺寸層狀內 ( $L_{B,C}$ -within- $L_{A,BC}$ ) → 小尺寸 BC 交替層狀形成六方堆積同軸包覆柱狀於 A-matrix 中 (Coaxial  $L_{B,C}$ -within- $C_{BC}^{HEX}$ ) → 小尺寸 BC 交替層狀形成包覆同心球於 A-matrix 中 (Co-centric  $L_{B,C}$ -within- $S_{BC}$ )；在相同組成下，隨著聚合度的增加，微結構型態並未改變，但可以觀察到小尺寸層狀數目亦隨之增加。值得注意的是，小尺寸層狀厚度並非完全相同，進一步由觀察  $L_{B,C}$ -within- $L_{A,BC}$  其鏈摺疊排列方式得知小尺寸層狀厚度的變化原因。於溶液態中，使用一對 A 有選擇性的溶劑、喜歡 A 討厭 B 與 C，來觀察是否選擇性溶劑的添加能產生和熔融態中隨 A 組成增加，產生相同一系列的微結構型態衍變，我們觀察到的型態有：小尺寸 BC 交替層狀平行於 A 塊狀和 BC 交替塊狀形成的大尺寸層狀內 ( $L_{B,C}$ -within- $L_{A,BC}$ )、小尺寸 BC 交替層狀形成同軸包覆柱狀於 A 塊狀包覆於最外圍的柱狀微胞 (Coaxial  $L_{B,C}$ -within- $C_{BC}$  micelles)、小尺寸 BC 交替層狀形成包覆同心球於 A 塊狀包覆於最外圍的球型微胞 (Co-centric  $L_{B,C}$ -within- $S_{BC}$  micelles)、小尺寸 BC 交替層狀於 A 塊狀包覆於最外圍的球型微胞 (Segmented worm-like micelles) 和柱狀微包與球型微包或不同型態球型微包共存的現象。在溶液態中隨著選擇性溶劑的添加較熔融態中隨著組成的增加觀察到許多不一樣的微結構衍變，其中有趣的是觀察到球型微包型態的改變，由 Co-centric  $L_{B,C}$ -within- $S_{BC}$  micelles 至 Segmented worm-like micelles 的衍變：當整體聚合度  $N$  增加、高分子體積分率  $\phi$  下降、組成  $f_A$  值下降或交替塊狀聚合度  $q$  增加時，我們稱之為  $N$  effect、 $\phi$  effect、 $f_A$  effect、 $q$  effect，不單純只有其中一個參數會影響而造成此有趣的微結構型態衍變。又在溶液態中除了觀察到更豐富多元的微結構衍變，整體聚合度相同的共聚合物在球型微胞微結構型態時，不同共聚合物體積

分率下，可觀察到不同大小的球型微胞。而由於小尺寸層狀厚度固定的情況下，其小尺寸層狀數目將隨微胞大小不同而改變，此衍變也是在熔融態中無法觀察到的。這將是第一篇探討交替鏈段相關共聚物於溶液態中階級性結構內有結構的衍變。



# 目 錄

致謝.....	I
中文摘要.....	II
英文摘要.....	IV
目錄.....	VI
簡介.....	1
耗散粒子動力學模擬方法.....	6
結果與討論.....	13
結論.....	26
參考文獻.....	28
圖例說明.....	32



## 簡介

隨著化學合成技術的進步，具有複雜的分子結構(molecular architecture)型態以及三種單體以上的共聚合物，都可以順利被製造出來，期望能展現出更加多元化的結構，進而影響各項性質的不同，而擴大其應用的範圍。最近具有階級性結構內有結構(hierarchical structure-within-structure)型態的聚合物，尤其是受到大家高度的興趣，這主要是由於它們在光電與其他功能性材料上具有很大的應用潛力。<sup>1-4</sup>

一般而言，當傳統兩成份 A 與 B 是以線性的方式結合成共聚合物時，如 A-block-B 塊狀共聚合物，當  $\chi_{AB}N$  值( $\chi_{AB}$  為 Flory-Huggins interaction parameter、 $N$  為整體聚合度)足夠大時，其所形成的微觀相分離尺寸通常只存在一個特徵尺寸，範圍介於 10-100 奈米之間。微結構型態主要由組成來控制，隨著 A 的組成增加，可預期產生一系列的微結構衍變為：A 所組成的球狀( $S_A$ )、A 所組成的六方堆積柱狀( $C_A^{\text{HEX}}$ )、層狀(L)、B 所組成的六方堆積柱狀( $C_B^{\text{HEX}}$ )和 B 所組成的球狀( $S_B$ )。<sup>5</sup> 當共聚合物由三成份所組成時，例如線性梳狀共聚合物(A-block-(B-graft-C) copolymer)和線性交替共聚合物(A-block-(B-alt-C) copolymer)通常能夠產生階級性結構中有結構(hierarchical structure-within-structure) 二種等級尺寸同時存在。目前在線性梳狀共聚合物已有許多相關研究成果發表，<sup>2,4,6-14</sup> 線性梳狀共聚合物 A-block-(B-graft-C)階級性結構中有結構來自於線性端 A 塊狀和梳狀端 BC 塊狀的不相容性造成了大尺寸的微結構，其微結構型態與線性雙塊狀共聚合物類似，有球狀、六方堆積圓柱、gyroid、perforated layers、層狀等，而梳狀端 B 和 C 塊狀的不相同性造成了小尺寸的微結構。因此，隨著組成的變化可以觀察到一系列具有兩種特徵尺寸、階級性結構內有結構的微結構型態：spherical-within-lamellar、cylindrical-within-lamellar、lamellar-within-lamellar、lamellar-within-cylindrical 和 lamellar-within-spherical，其中 lamellar-within-lamellar 結構時，二個尺寸的層狀是互相垂直的。

在線性交替共聚物的部份，目前在實驗方面，就我們所知只有 Matsushita 和

其共同研究者有發表一些結果，<sup>15-17</sup> 最早於 2005 年發表的兩成份 Styrene 和 Isoprene 合成出兩末端較長的十一交替鏈段共聚合物(undecablock copolymer)：<sup>15</sup> $S(IS)_4IS$ (S 為 Polystyrene；I 為 Polyisoprene)，再利用穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscope, TEM)和小角 X 光散射(small-angle X-ray scattering, SAXS)鑑別其結構，觀察到兩種等級尺寸 lamellae-within-lamellae 的階級結構，其中兩末端長鏈和交替的短鏈段的不相容性形成大尺寸的分離，而短鏈段 Polystyrene 和 Polyisoprene 的不相容性造成了小尺寸的層狀；於 2006 年新合成出的十一交替鏈段共聚合物(undecablock copolymer)  $P(IS)_4IP$ ，<sup>16</sup> 將原本較長的兩末端換為第三成份 Poly(2-vinylpyridine)( $P$ )所組成，中間仍由較短的 Polyisoprene 和 Polystyrene 交替所形成，在此系統中，由於加大了長鏈段和交替鏈段的不相容性，可以更清楚的觀察到兩種等級尺寸的層狀、lamellae-within-lamellae 的階級性結構內有結構。2007 年他們更進一步的觀察到隨著組成  $f_p$  的增加，其階級性結構內有結構的衍變為：<sup>17</sup>spheres-in-lamellae、cylinders-in-lamellae、lamellae-in-lamellae、lamellae-in-lamellae、co-axial cylinders、onion-like spheres。值得注意的是 lamellar-within-lamellar 結構時，二個尺寸的層狀是平行的和線性梳狀共聚合物<sup>3</sup>lamellar-within-lamellar 結構時，二個尺寸的層狀是互相垂直的有相當大的差異。相信於光電與其他功能性材料上應用上，如製作奈米碳管、奈米導線、奈米粒子等都是可嘗試使用的新選擇。

理論方面，於 2004 年 Nap 等人利用自洽平均場(self-consistent mean-field, SCMF)理論探討 A-block-(B-alt-A)共聚合物系統的微結構衍變，<sup>18</sup> 當此系統的 A 塊狀比較小時，少量的 A 會進入到 BA 交替塊狀而形成小尺寸的 B 和 A 分離；反之，當線性端 A 塊狀的鏈段比較大時，則會形成 A 塊狀和 BA 交替塊狀分離而造成大尺寸的微結構，於 2006 年進一步發表當 A-block-(B-alt-A)共聚合物中線性端 A 塊狀和 BA 交替塊狀長度相當時，<sup>19</sup> 在較低的  $\chi$  值下會形成 A 塊狀和 BA 交替塊狀分離而造成大尺寸的微結構，當提高  $\chi$  值時，會使得 B 與 A 之間的不相容性會在原

先 BA 的 domain 內分離形成小尺寸的層狀結構，而產生兩種特徵尺寸的階級性結構。突破性的發展在於 2007 年我們實驗室發表由耗散粒子動力學(dissipative particle dynamics, DPD)模擬方法探討  $A_2$ -star-(B-alt-C) 共聚合物隨組成和作用力的變化一連串的微結構衍變情形，<sup>20</sup> 此為第一篇提供關於交替塊狀共聚合物在不同組成和作用力下完整的探討。當  $A_2$ -star-(B-alt-C) 共聚合物三成份的不相容性足夠大可以分離時，隨著 A 組成的增加，其微結構變化為  $S_A$ -within- $L_{B,C}$ 、 $C_A^{HEX}$ -within- $L_{B,C}$ 、 $L_{B,C}$ -within- $L_{A,BC}$ 、 $L_{B,C}$ -within- $C_{BC}^{HEX}$ 、 $L_{B,C}$ -within- $S_{BC}$  的階級性結構衍變，其中 BC 在 minor domain 分層所形成的球和柱為同心圓和同心柱，和 2007 年 Matsushita 和其共同研究者所發表的實驗結果不謀而合。<sup>17</sup> 然而除了  $\chi N$  值和組成的因素會影響其微結構變化外，我們發現交替次數的多寡、交替鏈段聚合度等因素會如何影響其微結構變化，都是值得繼續探討的。

當塊狀共聚合物於選擇性溶劑的自組裝行為，可用來發展各種新穎的奈米科技的應用，如奈米材料的合成，藥物傳遞工具，<sup>21</sup> 奈米蝕刻(nanolithography)，<sup>22</sup> 生物礦化作用(biomineralization)，<sup>23</sup> 基因治療媒介(gene therapy agent)等。但是由傳統兩成份的 AB 線性雙塊狀共聚合物下，其形成各種結構型態，受限於僅能分離出內層和外層兩區塊；<sup>24-26</sup> 因此若於微胞中能產生更多的分層等不同微結構，<sup>27</sup> 相信能有更多元化更進一步的應用於原先無法達到的，如可以一起運送彼此不相容不同成分的藥劑，於同一時間地點釋放，<sup>28</sup> 這是雙塊狀共聚合所無法完成的。由於先前我們所談到的三成份複雜分子結構共聚合物在熔融態時可以觀察到展現更多元化的微結構變化，因此我們可以預期三成份複雜分子結構共聚合物在溶劑選擇性和溶劑的添加量的變化下，將更豐富了共聚合物於溶劑中的自組裝行為，可使微胞於藥物釋放等發展更進一步的應用。例如：於 ABC 星狀三成份共聚合物的部份，Lodge 與其共同研究者利用 poly(ethylene)-poly(ethylene oxide)-poly(perfluoropropylene oxide) ( $\mu$ -EOF) 星狀高分子溶於以水當溶劑的稀薄溶液系統，<sup>28</sup> 觀察 EOF 星狀高分子隨著組成改變的相行為。其中，EOF 彼此的物

性都不相同，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 $\chi_{WF} > \chi_{EF} \gg \chi_{OE}$ 。他們在 EOF(2-X-2.5)的系列中(數字代表分子量( $\text{kg} \cdot 10^{-3} / \text{mol}$ ))，藉由改變 O 鏈段的聚合度，發現不同 segmented wormlike micelles 結構。當 X 很大時( $X=26$ )，獲得由一個 F 為核心，上下各被兩個 E 區塊環繞的 EFE hamburger micelles。在 X 降低至  $X=9$  時，此時系統為了降低接觸面積，EFE hamburger micelles 相互靠近，形成由 F 與 E 層層交替堆疊的長鏈蟲型微胞(segmented worm-like micelles)，此時，親水的 O 鏈段環繞在疏水層外部，避免 E 與 F 暴露在水中。最後在 X 降低至  $X=6$ ，形成分支型的蟲形微胞，例如：segmented ribbon-like micelles、segmented Y-junctions micelles。這些結果於理論方面，也由 Chou 等人利用耗散粒子動力學模擬方法，<sup>29</sup> 觀察隨 O 鏈段改變得到的微結構型態衍變，和實驗有著相當一致的結果。由於我們於熔融態中觀察到  $A_2\text{-star-(B-alt-C)}$  共聚物觀察到隨組成一系列的階級性結構內有結構，尤其是交替鏈段組成 minor domain 形成球狀柱狀微結構時，觀察到 BC 交替鏈段形成一層一層同心圓球狀同軸柱狀的小尺寸層狀，相信在溶劑的添加，將會有更豐富的微結構衍變。然而，仍未有相關實驗討論線性交替塊狀共聚物於選擇性溶劑中的微結構型態。

因此，在本論文中，我們將延續我們實驗室於 2007 年所發表的  $A_2\text{-star-(B-alt-C)}$  模擬結果，<sup>20</sup> 運用耗散粒子動力學來探討在熔融態中， $A_2\text{-star-(B-alt-C)}$  共聚物改變結構上的因素如交替鏈段的數目(藉由增加聚合度)和增加 BC 部份各鏈段的聚合度(已發表的系統中每一交替鏈段均使用一個粒子(bead)來表示，我們將各交替鏈段加大使用兩個粒子表示)，分別在不同組成下，觀察其微結構是否有不同的變化。更進一步的，我們探討  $A_2\text{-star-(B-alt-C)}$  共聚物在溶液態中，藉由選擇性溶劑的添加，觀察其不同濃度下的自組裝行為。雖然分子動力學(Molecular Dynamics, MD)計算系統中所有原子的運動可以得到系統最準確的動力行為。不過分子動力學最大的缺點在於只能提供詳細的小尺度的分子運動，卻不能得到更大尺度運動時所

表徵的物理性質。此外分子動力學還需要強大的電腦運算速度及大量的記憶體，而受限於目前硬體的極限，直至現在，分子動力學對於分子運動的應用極限僅達幾個奈秒而已。然而許多化學反應過程或物理現象卻是需要毫秒或是更大的時間尺度範圍。近幾年來有一新興模擬方法受到大家的矚目：耗散粒子動力學 (Dissipative Particle Dynamics, DPD)，<sup>30,31</sup> 耗散粒子動力學是一種適用於大尺寸、長時間介觀尺度的流體動力學模擬技術，<sup>31</sup> 其計算方式屬於粗粒化方法 (Coarse Grained Method)，將數個相連具有相同特性的單體使用一個粒子 (bead) 來表示，而粒子間以軟作用力 (soft interaction) 互相作用。這個技術針對在更大且複雜的流體行為系統中，模擬時間可達到微秒範圍，此方法自 1992 年被提出後，便引起深入的研究與討論，時至今日已有許多研究團體利用此方法研究高分子、界面活性劑等複雜流體的流體性質和相行為於奈米到微米的尺度上。<sup>31-39</sup> 我們所建構  $A_2\text{-star-(B-alt-C)}$  共聚物的示意圖如 Figure 1 所示，其中 BC 臂中每一 B 鏈段或 C 鏈段使用  $q$  個粒子 (bead) 所組成 (每個粒子皆代表由數個單體簡化而成)，BC 鏈段交替  $n$  次則 BC 共  $2nq$  個粒子所構成並連接於 A 鏈段的中心位置，由中心位置來看左右兩 A 臂各  $m$  個 A 粒子，共  $2m+1$  個 A 粒子，因此可得到總粒子數目為  $N=(2m+1)+2nq$ 。

## 耗散粒子動力學模擬方法

在耗散粒子動力學的模擬中，我們考慮一群粒子間的作用力，其動力演變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。所有粒子質量都是  $m_i$ ，為了簡化計算令其為 1，所以合力即是粒子的加速度。於空間中每一個粒子所受的力包含三種力：守恒力 (conservative force,  $\vec{F}_{ij}^C$ )，耗散力 (dissipative force,  $\vec{F}_{ij}^D$ ) 和隨機力 (random force,  $\vec{F}_{ij}^R$ )，因此空間中第  $i$  個粒子所受的總合力為：

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

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) 有一固定截斷半徑  $r_c$  (cut-off radius)，只計算在截斷半徑此短距離內所有粒子的作用，通常我們將截斷半徑設為 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  $\vec{F}_{ij}^C$  可視為第  $j$  個與第  $i$  個粒子的斥力，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  $a_{ij}$  為作用力參數，是  $i$  和  $j$  粒子之間最大的斥力， $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ ， $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}|$ ， $\vec{n}_{ij} = \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}}$

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 $\gamma$ 為摩擦力係數與耗散力的大小成正比； $\omega^D$ 是一個與 $r$ 相關的短距權重函數 (r-dependent short-range weight function)， $\vec{v}_{ij} = \vec{v}_i - \vec{v}_j$ 。

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，兩者作用在同一直線上以維持動量與角動量守恆，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 $\sigma$ 為一常數與隨機力大小成正比， $\omega^R$ 亦為一個權重函數， $\theta_{ij}(t)$ 是一個高斯分佈隨機擾動的變數(randomly fluctuating variable with Gaussian statistics)，隨機力是成對產生的，每個粒子間是互相獨立的。

由耗散力和隨機力中的兩個未知函數 $\omega^D$ 、 $\omega^R$ 及兩個未知數 $\gamma$ 、 $\sigma$ ，於1995年 Espanol 和 Warren<sup>40</sup>已證明出兩權重函數只要其中一個選定，另一個就會跟著被確定下來，可滿足在 Gibbs ensemble 中能夠符合動態方程式的穩定解與 fluctuation dissipation theorem，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：

$$\omega^D(r) = [\omega^R(r)]^2 = \begin{cases} (r_c - r_{ij})^2 & r_{ij} < r_c \\ 0 & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (9)$$

而 $\gamma$ 和 $\sigma$ 存在一個與溫度相關的關係式<sup>31</sup>如下所表示：

$$\sigma^2 = 2\gamma k_B T \quad (8)$$

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 $k_B T$ 為1； $\gamma$ 設定為4.5，因此由(9)式可以得到 $\sigma = 3.0$ 。

而於高分子模擬系統中，有許多連結在一起的粒子，被連結在一起的粒子會受到簡諧彈簧力的作用，第  $i$  個粒子受到與其連結其他粒子的簡諧彈簧力 (spring force)  $\vec{f}_i^S$  為：

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

其中  $C$  為在分子中連接粒子和粒子之間的簡諧彈力常數，可以調控此常數來決定粒子連結鏈的軟硬程度：當  $C$  設定很大時，粒子間將很緊密的連結；當  $C$  設定很小時，粒子間將較柔軟可伸展，在我們的研究中，我們將  $C$  設定為 4。<sup>31</sup>

在分子動力學中，粒子是代表已知大小原子。並且可利用實驗測量其作用力。而在耗散粒子動力學中，粒子並不是代表實際的原子或分子，而是代表一小區的流體物質。從牛頓運動方程式開始，粒子質量、截斷半徑都被設為 1。這意味了質量和長度單位都已經除以粒子質量和截斷半徑而無因次化了。至於時間的單位尚未定義，而能量均分定理 (theorem of equipartition of energy) 則提供了質量、長度、時間和溫度的關係式。利用溫度將粒子速度標準化，這就相當於以  $(m\epsilon_c^2/k_B T)^{1/2}$  作為度量時間的單位。如此一來，所有在耗散粒子動力學中的物理量都無因次化了。溫度參數固定了平均初始速度分佈，但是要注意溫度的增加將會減少時間間隔，因此需要較小的時間間隔以維持準確度。耗散粒子動力學的結果能對應到許多的物理系統，而這取決於我們對於粒子質量、半徑、溫度、作用力參數和耗散力參數的選擇。

在耗散粒子動力學的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。<sup>41</sup> 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：

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

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

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

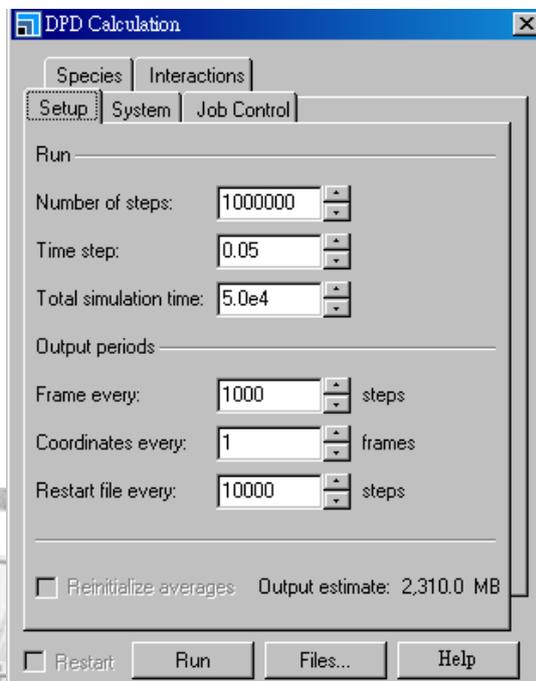
$$\vec{v}_i(t+\Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2}\Delta t \cdot [\vec{f}_i(t) + \vec{f}_i(t+\Delta t)] \quad (14)$$

在這演算法中，首先利用現在時刻粒子的位置、速度(第一時間步驟的初始速度為由系統溫度隨機產生的)由(3)式計算產生所受合力，再利用現在時刻粒子的位置、速度和所受合力由(11)式和(12)式來求得下一時刻粒子的位置和估算速度，而所得到的新位置和估算速度則用(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、新速度和新的力進行下一輪的運算。在文獻<sup>31</sup>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  $\Delta t=0.05$ 。而後觀察隨時間演變的型態直到系統達到穩定為止。

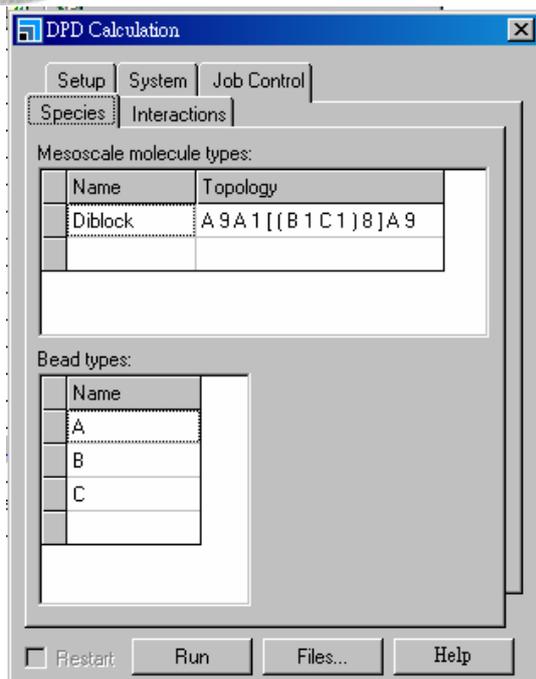
一般耗散粒子動力學的模擬中，一開始系統粒子的分布是隨機無序的(initially disordered configuration)，隨著每一時間步驟，粒子會受其截斷半徑內的所有其他粒子的作用力總合，產生新的位移，隨著模擬步數的增加，粒子會由局部聚集逐漸形成微觀相分離，我們為了確認微結構隨著時間衍變已經達成平衡，當系統形成有序的微結構，例如層狀(Lamellae)、圓柱(Cylinder)或是球狀(Sphere)時，我們會繼續模擬十萬至二十萬個時間步驟(Time steps)，確定結構不再變化之後，我們即視此結構已達穩定；對於比較複雜的連續性結構(Gyroid)、穿孔層狀(Perforated layers)，或是有聚集卻沒有規則的排列，我們均會模擬至 100 萬步。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，一般來說其所形成的結構形態與模擬系統尺寸有相當大的關係，因此為了得到平衡的結構，我們持續放大系統尺寸(Box size)，直到結構形態再也不受到系統尺寸的影響。因此，我們利用上述方式來決定系統所使用的盒子尺寸，在我們的系統中聚合度 13~51 範圍中，使用模擬盒子尺寸  $15 \times 15 \times 15 \sim 38 \times 38 \times 38$ 。

我們使用 Materials Studio 中的耗散粒子動力學( Dissipative Particle Dynamics, DPD )計算模組來進行理論計算，在此舉出一個例子說明參數的設定。

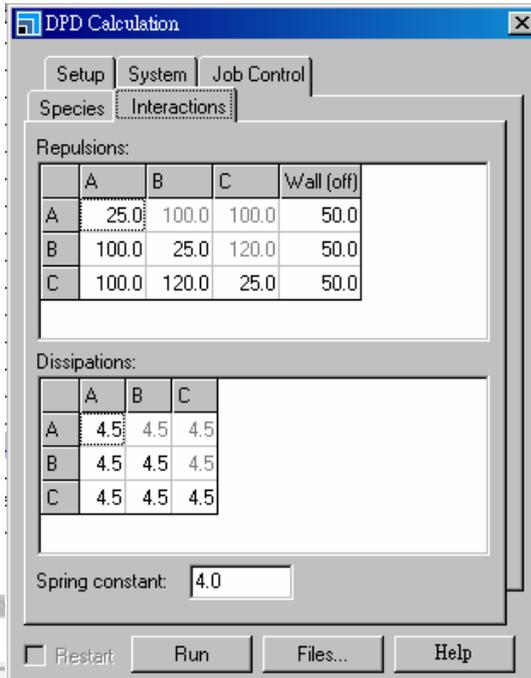
如右圖視窗，於 Setup 分頁視窗設定相關參數：Number of steps 即為所要設定的時間步驟數目，依照我們的需求設定大小；Time step 為每一時間步驟，由文獻和經驗法則在此設定為 0.05；Total simulation time 即為 Number of steps 和 Time step 相乘的結果，為總共的模擬時間；Frame every 為每多少時間步驟輸出並紀錄其模擬結果，太大無法觀察其動態衍變，太小會佔據太多儲存空間，設定為 1000；Coordinates every 設定為 1，代表每一時間步驟都輸出並紀錄其座標位置；Restart file every 為接續模擬下去所讀取檔案區間大小，設定讀取以萬為單位，最後輸出的結果作為起始狀態。



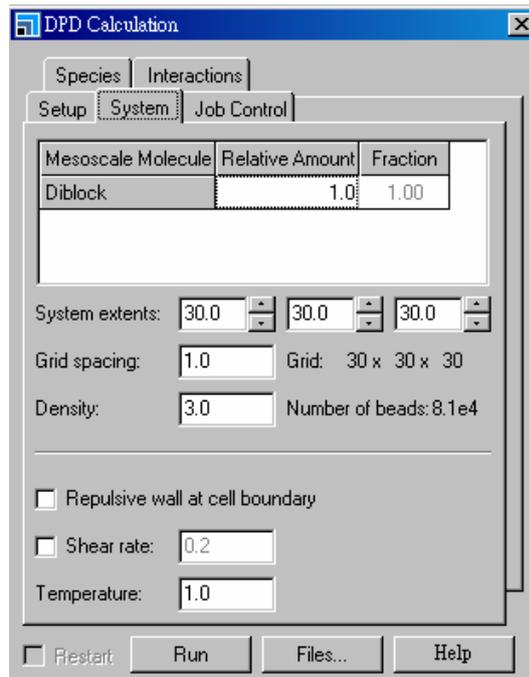
於 Species 分頁中，首先先設定視窗下半部的 Bead types，設定使用到幾種不同種類的單體，可選擇自己想用的英文字母作為代號；而視窗上半部部分的 Mesoscale molecule types 為設定高分子類型或溶劑，如右圖中我們設定的為一個星狀高分子，中間由 A 粒子連結三條臂，兩條臂由各式由九個 A 粒子所組成的，第三條臂由 B 和 C 粒子交替連接八次所形成，總粒子數為 35 個。(小括號代表重複性；中括號代表接枝)



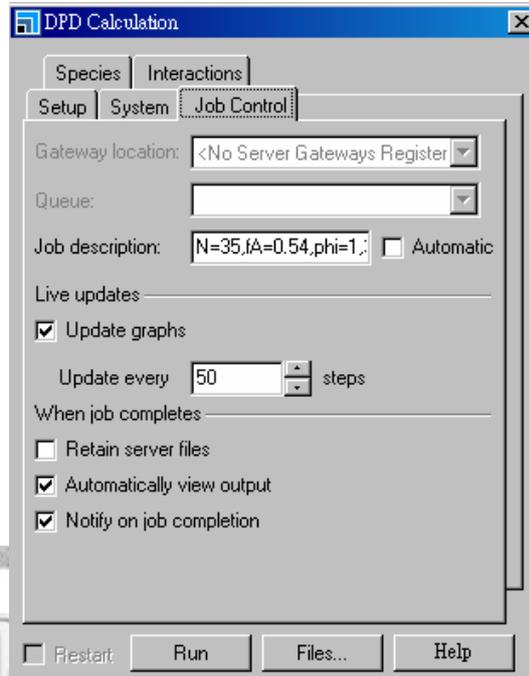
在 Interactions 分頁中：Repulsions 視窗為設定粒子間的作用力，我們於 Density 部分設定為 3，因此當粒子間作用力大小為 25 時，即代表兩粒子間無排斥吸引作用力，兩粒子間越排斥將設定越大的作用力，反之則越小，而 Wall(off) 欄代表著關閉兩端有牆面的限制，代表著模擬盒子三維的重複週期性，若為 Wall(on)代表著於 Z 方向 A、B 和 C 粒子和牆面的作用力大小，僅有二維方向的重複週期性；Dissipations 部分為耗散力常數；最後面的 Spring constant 為彈簧力常數，由文獻和經驗法則分別設定為 4.5 和 4.0。



System 分頁中：將可設定於 Species 分頁中 Mesoscale molecule types 各項的相對比例於 Relative Amount 欄項中；我們設定 Grid spacing 為 1，使得 System extents 設定即為模擬盒子尺寸大小 Grid；Density 設定為 3，即代表在  $1 \times 1 \times 1$  的立方體中，存在三個粒子；Repulsive wall at cell boundary 並不勾選，使用各方向重複週期；Share rate 亦不勾選使用；Temperature 設定為 1，此參數會影響系統初始速度和 Time step。



Job Control 分頁中：Job description 為檔案名稱設定的地方，若勾選 Automatic 則軟體系統會以其預設給予檔名；Update every 部分勾選即可輸入每幾步更新一次圖；Retain server files 未勾選，當結束時，成功輸出後將不保留其伺服器端暫存檔；Automatically view output 和 Notify on job completion 皆勾選，於結束時自動將結果顯示出來並告知工作完成。



## 結果與討論

在模擬  $A_2\text{-star-(B-alt-C)}$  星狀交替共聚物的微觀相行為當中，我們設定系統的密度( $\rho$ )為 3，則其相同粒子的作用力參數( $a_{II}$ )為 25 ( $I=A、B、C$  和  $S$ )，<sup>31</sup> 也就是 Flory-Huggins interaction parameter( $\chi_{II}$ )為 0，而不同分子  $I$  與  $J$  的作用力參數  $a_{IJ}$  與 Flory-Huggins 作用力參數  $\chi_{IJ}$  有以下的關係式：

$$a_{IJ}(T) = a_{II} + 3.497\chi_{IJ}(T) \quad (15)$$

因此當  $a_{IJ} \leq 25$  時，粒子  $I$  與  $J$  為相容的，隨著  $a_{IJ}$  值的下降，其相容性逐漸增加；而當  $a_{IJ} > 0$  時，粒子  $I$  與  $J$  為不相容的，隨著  $a_{IJ}$  值的上升，其不相容性逐漸增加。本論文主要分為兩部份：第一部份將觀察當  $A_2\text{-star-(B-alt-C)}$  共聚物在熔融態，形成階級性結構內有結構時，微結構型態隨著組成  $f_A$ 、當整體聚合度  $N$ 、交替塊狀聚合度  $q$  不同時，觀察其如何衍變；第二部份為觀察  $A_2\text{-star-(B-alt-C)}$  在溶液態中，隨著組成  $f_A$ 、共聚物體積分率  $\phi$  當整體聚合度  $N$ 、交替塊狀聚合度  $q$  不同時，觀察其微結構型態變化。由過去我們團隊所發表的文獻中<sup>20</sup> 觀察到階級性結構中有結構的產生為  $A$  塊狀和  $BC$  交替塊狀( $B\text{-alt-C}$ )形成大尺寸的分離、 $BC$  交替塊狀( $B\text{-alt-C}$ )形成小尺寸的分離：小尺寸部分主要為當  $a_{BC}$  值夠大時，使分子量較小的交替塊狀( $B\text{-alt-C}$ )部分形成小尺寸分離，然而當作用力  $a_{BC}$  足夠大形成小尺寸的分離時，若  $a_{AB}=a_{AC}$  不夠大時， $A$  粒子沒有辦法提供適當的屏蔽效果，也就是說  $A$  粒子對  $B$  和  $C$  粒子的不相容性不足以維持  $BC$  分層的情況，取而代之的是  $B$  和  $C$  粒子雜亂分布在同一層當中，而仍無法形成兩種等級尺寸的階級性結構中有結構，因此當作用力參數為  $a_{AB}=a_{AC}=100$ ， $a_{BC}=120$  時，確實能觀察到隨著組成改變得到一系列階級性結構內有結構的微結構型態衍變。在本論文中，將固定作用力參數為  $a_{AB}=a_{AC}=100$ ， $a_{BC}=120$ 。

首先先介紹一下我們使用的參數值  $q$ ， $q$  值代表每一交替鏈段所使用的粒子數，即每一交替鏈段的聚合度，由過去我們所發表的文獻中使用  $q=1$  來表示，耗散粒子動力學使用的鏈段太短，和實際實驗高分子的亂度效應很不符合，特別在

作用力小(弱聚集)、聚合度大的時候，但當彼此不相容性較大，分離程度足夠大時，形成良好排序的結構，此時焓的效應為主要的影響因素，可說明使用  $q=1$  的參數設定下來模擬，仍能定性上的表現出此分子結構上的微結構變化。然而當  $q > 1$  時，是否會有不同的微結構衍變，產生什麼樣的差異？當  $q=1$  時交替鏈段 BC 間雖然可以自由旋轉摺疊，但是於交替鏈段自己本身的表達，每一交替鏈段使用一個粒子代表，其自身鏈段無法自由旋轉摺疊，而當  $q=2$  或更大時，不僅交替鏈段 BC 間可以自由旋轉摺疊，其自身鏈段仍可自由旋轉摺疊，使其自身鏈段可產生各種不同構形(conformation)，較符合實際實驗狀況。因此，第一部分我們將探討當交替鏈段聚合度的不同、即  $q$  值的不同，在組成  $f_A$  和聚合度  $N$ (會增加交替次數  $n$ ) 改變下，其微結構衍變是否會有什麼樣的差異變化？我們分別於交替鏈段聚合度  $q=1$  和  $q=2$  時，建立組成  $f_A$  對聚合度  $N$  的相圖，如 Figure 2 和 Figure 3 所示，發現於熔融態中交替鏈段聚合度的改變並不會影響其微結構衍變，其微結構衍變主要由組成  $f_A$  所影響。在交替鏈段聚合度  $q=1$ 、整體聚合度  $N=13$  時，隨著組成  $f_A$  的增加如 Figure 4 所示，觀察到微結構型態衍變為：小尺寸 BC 交替層狀平行於 A 塊狀和 BC 交替塊狀形成的大尺寸層狀內 ( $L_{B,C}$ -within- $L_{A,BC}$ )  $\rightarrow$  六方堆積小尺寸 BC 交替層狀同軸包覆柱狀於 A-matrix 中 ( $Coaxial L_{B,C}$ -within- $C_{BC}^{HEX}$ )  $\rightarrow$  小尺寸 BC 交替層狀包覆同心球於 A-matrix 中 ( $Co-centric L_{B,C}$ -within- $S_{BC}$ )。整體聚合度的增加，隨著組成  $f_A$  改變並沒有觀察到不一樣的微結構型態衍變，然而於階級性結構中大尺寸隨著整體聚合度的增加而增加，有趣的是小尺寸則隨著整體聚合度的增加而增加其層數，如 Figure 5 所示。值得注意的是，小尺寸層狀最外兩層和中間部分厚度大小並未相同，其中小尺寸層狀最外層、與 A 接觸者，其層狀厚度相較中間部分的小尺寸部份小，中間部分小尺寸層狀厚度皆相同。在耗散粒子動力學理論計算方法中，每一個粒子以一個三維座標表示，粒子彼此間存在作用力，使其並不會產生重疊在同一個座標點。當粒子與粒子間的距離大於截斷半徑  $r_c$  (cut-off radius) 時(即為 1 grid)，彼此間作用力為零(見模擬方法)；若為粒子間有相連接的話，粒子彼此間還

有彈簧力的作用。因此，未相連接粒子，隨著模擬時間步驟的增加，彼此作用力排斥較大者將漸漸遠離，而作用力排斥較小的靠近進而形成能量較低、穩定有序的微結構排列；而有相連接的粒子部份，則會視其彼此間作用力的大小，兩粒子間有著不同的鍵長大小。在彼此為相同粒子的情況下、無吸引排斥作用力，其鍵長為相當於  $r_c$ 、即為 1，而當縱使兩粒子作用力很大，仍不會超出截斷半徑  $r_c$  太多。在我們的系統中，得到許多層中有層的階級性結構內有結構，由觀察其鍵的摺疊排列情形和小尺寸層狀厚度大小的結果，可進而推測其可能的鍵長。由 Figure 5 中可以清楚的觀察到小尺寸層狀最外層厚度為 0.8 grids(層狀厚度大小如何求得見附錄 A)，較中間內層小尺寸層狀厚度 1.5 grids 來的小。交替塊狀部份摺疊可區分為兩種：其一為往回，與原來方向不同摺疊，即 BCB 或 CBC 三個粒子佔據兩層，在此稱為 X type；其二為與原來方向相同伸展下去，即 BCB 或 CBC 三個粒子佔據三層，在此稱為 Y type。在我們的系統中，作用力參數為  $a_{AB}=100$ 、 $a_{BC}=120$ ，由鍵摺疊示意圖中可發現 AB 和 BC 鍵長較 AA 鍵長還要長。而於中間的小尺寸層狀部份，有來自兩端的摺疊粒子(即 X type)，使得 Y type 可以保持較長的 BCB 或 CBC 鍵長方向和層狀方向垂直伸展，因此也可推測出儘管在  $q=1$  的系統下，小尺寸層狀僅有一個粒子的厚度大小，由於  $a_{BC}=120$  增加其鍵長至 1.5 grids。而最外圍兩層的小尺寸層狀由 B 粒子所組成，雖然 AB 和 BC 鍵長也因為彼此排斥作用力的影響，鍵長皆大於 1 grid，其層狀厚度卻僅有 0.8 grid，主要原因為其只有來自一個方向的摺疊粒子，使得無法使 ABC 鍵長方向保持和層狀方向垂直而無法保持如中間小尺寸層狀的厚度大小。當交替鍵段聚合度增加為  $q=2$ 、整體聚合度  $N=25$  時，隨著組成  $f_A$  的增加如 Figure 6(a)所示，觀察到微結構型態衍變為：小尺寸 BC 交替層狀平行於 A 塊狀和 BC 交替塊狀形成的大尺寸層狀內而 A 塊狀又穿孔於小尺寸 BC 交替層狀( $L_{B,C}$ -within- $PL_{BC}$ ) → 六方堆積小尺寸 BC 交替層狀同軸包覆柱狀於 A-matrix 中( $Coaxial L_{B,C}$ -within- $C_{BC}^{HEX}$ ) → 小尺寸 BC 交替層狀包覆同心球於 A-matrix 中( $Co-centric L_{B,C}$ -within- $S_{BC}$ )。由 Figure 3 所得到的結果可知，於整體聚合度的增

加，隨著組成 $f_A$ 改變並沒有觀察到不一樣的微結構型態衍變，由於交替鏈段聚合度的增加，小尺寸層狀厚度大小亦隨之增加，如 Figure 6(b)所示為整體聚合度 $N=35$ 、組成 $f_A=0.43$ 時的鏈摺疊排列示意圖，能清楚的觀察到中間小尺寸層狀厚度大小較最外圍的小尺寸層狀來的大，主要原因仍為中間小尺寸層狀有來自左右兩端的摺疊粒子維持(即 X type)，使 Y type 鏈排列方式可以較能與層狀方向維持垂直；而最外圍小尺寸層狀由 B 粒子所組成，雖然 AB 和 BC 鍵長也因為彼此排斥作用力的影響，鍵長皆大於 1 grid，其層狀厚度卻僅有 1.1 grid，主要原因為其只有來自一個方向的摺疊粒子，使得無法使 ABC 鍵長方向保持和層狀方向垂直而無法保持如中間小尺寸層狀的厚度大小。和  $q=1$  系統相異的部份為其中間小尺寸層狀厚度大小由 1.5 grids 增加至 1.8 grids，最外圍小尺寸層狀大小由 0.8 grids 增加至 1.1 grids，皆僅僅增加了 0.3 grids，和預期可能會多一個鍵長大小的長度有所落差。主要原因在於 Y type 摺疊排列方式並未能使其完全與層狀方向垂直，使得小尺寸層狀厚度增加量較預期中來的小。然而和交替鏈段聚合度 $q=1$ 時相當不同的是出現許多穿孔層狀微結構型態，如 Figure 6(c)所示，為什麼交替鏈段聚合度的增加會造成此現象呢？我們可由層的厚度大小和其動態衍變兩方面來觀察此差異性。

首先觀察各種參數下其動態衍變結果。Figure 7 為當交替塊狀聚合度 $q=1$ 、整體聚合度 $N=13$ 、組成 $f_A=0.54$ 時，隨時間步驟增加所觀察到的結果。1000 steps 時，隨機散亂分布；3000 steps 時，進一步的粗化聚集，仍看不出未來可能微結構型態；8000 steps 時，已可觀察到其粗化聚集有一個方向，但仍未能判斷為柱狀或層狀微結構型態；13000 steps 時，已可觀察出為互穿的穿孔層狀微結構，隨著模擬時間的增加，繼續平衡而於 18000 steps 即可形成更穩定的層狀微結構型態。Figure 8 當交替塊狀聚合度 $q=1$ 、整體聚合度 $N=25$ 、組成 $f_A=0.52$ 時，隨時間步驟增加所觀察到的結果。7000 steps 時，初步的聚集粗化，BC 粒子各自有小聚集，尚無分層或 B 包覆 C 的現象；21000 steps 時，可看出有兩種方向的聚集趨勢，少部份區域已有 B 包覆 C 的現象；150000 steps 時，已可清楚觀察到為層狀微結構的趨

勢，但仍有穿孔現象，未完全分層；189000 steps 時，即穿孔部份完全分離，可形成更穩定的層狀微結構型態。Figure 9 當交替塊狀聚合度  $q = 1$ 、整體聚合度  $N = 35$ 、組成  $f_A = 0.54$  時，隨時間步驟增加所觀察到的結果。2000 steps 時，起始隨機分布；15000 steps 時，已可看出上下方向的聚集趨勢，亦可觀察到 B 包覆 C；92000 steps 時，已可清楚觀察到為層狀微結構的趨勢，但仍有穿孔現象，未完全分層；400000 steps 時，即穿孔部份完全分離，形成層中有層階級性結構內有結構。Figure 10 為當交替塊狀聚合度  $q = 1$ 、整體聚合度  $N = 37$ 、組成  $f_A = 0.41$  時，隨時間步驟增加所觀察到的結果。2000 steps 時，起始隨機分布；8000 steps 時，初步的聚集粗化，BC 粒子各自有小聚集，尚無 B 包覆 C 的現象；23000 steps 時，已可看出上下方向的聚集層狀趨勢，亦可觀察到 B 包覆 C，此時為互穿的穿孔層狀；309000 steps 時，即穿孔部份完全分離，形成層中有層階級性結構內有結構。Figure 11 當交替塊狀聚合度  $q = 2$ 、整體聚合度  $N = 25$ 、組成  $f_A = 0.52$  時，隨時間步驟增加所觀察到的結果。3000 steps 時，起始隨機分布，已有些微聚集；27000 steps 時，無任何方向性的不規則聚集；60000 steps 時，仍為無方向性的聚集，有形成柱狀微結構的趨勢；125000 steps 時，柱狀上下方向相連接，左右斷開，趨勢轉為上下的層狀微結構趨勢，BC 幾乎排離 A 層；131000 steps 時，BC 完全被排出 A 層，變成只有 A 穿 BC 的穿孔層狀；1000000 steps 時，一直維持 BC 完全被排出 A 層，只有 A 穿 BC 的穿孔層狀到一百萬步。Figure 12 當交替塊狀聚合度  $q = 2$ 、整體聚合度  $N = 35$ 、組成  $f_A = 0.54$  時，隨時間步驟增加所觀察到的結果。2000 steps 時，起始隨機分布；11000 steps 時，初步的聚集粗化，BC 粒子各自有小聚集，尚無 B 包覆 C 的現象；37000 steps 時，形成許多相連的柱子，是否朝向柱狀微結構發展仍待觀察；158000 steps 時，柱子有漸漸斷開更進一步的聚集，但仍未能明確的看出是否能形成層狀微結構；303000 steps 時，已能明確的觀察出層狀微結構方向，目前為 A 和 BC 互穿的穿孔層狀微結構型態；370000 steps 時，BC 完全被排出 A 層，變成只有 A 穿 BC 的穿孔層狀；795000 steps 時，持續保持仍為只有 A 穿 BC

的穿孔層狀微結構型態。由以上結果可以歸納出幾個要點：

- 層中有層階級性結構內有結構的產生，經由粗化聚集後，形成穿孔層狀微結構型態後，再慢慢平衡排出分離而形成層中有層階級性結構內有結構。
- 當交替塊狀重複次數越多時(即整體聚合度增加)，需要較久的模擬時間才能達成平衡。主要原因為交替塊狀數目增加後，交替塊狀臂可產生更多構形(conformation)，需要較多時間才能摺疊排列成有序的小尺寸層狀。
- 當交替塊狀聚合度增加時，需要較久的模擬時間才能達成平衡。主要原因為交替塊狀聚合度的增加，增加了每一交替鏈段可能的構形(conformation)，因而增加了摺疊排列成有序小尺寸層狀的時間。

因此我們可以推測當  $q=2$  時，BC 交替鏈段聚合度的增加，增加了其 BC 鏈段自身的可旋轉摺疊性，使其有更多的摺疊構形(conformation)存在，增加了在階級性結構中有結構平衡的複雜性，所以於模擬一百萬時間步驟內未能觀察到完整的  $L_{B,C}$ -within- $L_{BC}$  微結構型態。

又由厚度大小觀察，當 A 鏈段端和 BC 交替塊狀端形成層中有層的階級性結構內有結構時，在  $A_2$ -star-(B-alt-C) 共聚物此系統下，小尺寸層狀由交替塊狀所形成且平行於大尺寸層狀，而在大尺寸層狀交界處必為 A 粒子和 B 粒子接觸。因此，小尺寸層狀數目必為三層、五層、七層等，又由先前我們計算所得的小尺寸層狀厚度(見附錄 A)，可推得當交替塊狀共聚合度  $q=2$  時，小尺寸層狀數目三層、五層和七層時其小尺寸層狀所形成的總厚度分別為 4 grids、7.6 grids、11.2 grids，其總厚度大小的差皆為 3.6 grids。所以當 B 和 C 粒子的量未能剛好形成 4 grids、7.6 grids、11.2 grids 的厚度時，將會產生穿孔層狀，如 Figure 6(c)所示，然而此處的穿孔層狀微結構並非標準有規則性的穿孔。而當交替塊狀共聚合度  $q=1$  時，小尺寸層狀數目三層、五層和七層時其小尺寸層狀所形成的總厚度分別為 3.1 grids、6.1 grids、9.1 grids。其總厚度區間皆為 3 grids 較交替塊狀共聚合度  $q=2$  時的 3.6 grids 來的小，因此此區間較小的狀況下，未能剛好形成層狀的區間也就變小，進

而較不會出現穿孔層狀的微結構型態。在此舉出一個例子說明：當整體聚合度  $N=25$ 、組成  $f_A=0.52$  時，比較交替塊狀聚合物  $q=1$  和  $q=2$  的結果。由 Figure 5(b) 我們可以觀察到當交替塊狀聚合物  $q=1$ 、整體聚合度  $N=25$ 、組成  $f_A=0.52$  時，得到層中有層階級性結構內有結構的微結構型態，其中 A 層厚度大小為 5.5 grids，BC 交替小尺寸層狀總厚度大小為 6.1 grids。然而當交替塊狀聚合物  $q=2$ 、整體聚合度  $N=25$ 、組成  $f_A=0.52$  時，BC 交替小尺寸層狀數目為三層時，其總厚度大小為 4.0 grids；而當 BC 交替小尺寸層狀數目為五層時，其總厚度大小為 7.6 grids。4.0 grids、7.6 grids 和 6.1 grids 都有一段差距，而兩系統差別僅在於交替塊狀聚合度的不同，A 鏈段和 BC 交替塊狀鏈段的比例長度並無變化，其大尺寸層狀大小應會相同、即 A 層厚度大小和 BC 交替層狀總厚度大小。在交替塊狀聚合物  $q=2$  的系統中 BC 交替層狀總厚度大小僅能為 4.0 grids 或 7.6 grids：因此可推測當 BC 交替層狀總厚度大小僅能為 4.0 grids 時，過多的 BC 粒子將會跑到 A 層中，形成 BC 穿 A 的穿孔層狀；當 BC 交替層狀總厚度大小為 7.6 grids 時，過少的 BC 粒子將會由 A 粒子進入其中，形成 A 穿 BC 的穿孔層狀。由結果可觀察到其形成 A 穿 BC 的穿孔層狀微結構型態，如 Figure 6(a)所示。因此，由以上結果可知當交替塊狀聚合物  $q=2$  確實較能產生穿孔層狀的微結構型態，而熔融態  $A_2$ -star-(B-alt-C) 星狀交替共聚合物中，藉由增加交替塊狀聚合度和整體聚合度於不同組成下觀察其微結構變化，發現並無太大的差異性，因此，我們可以證明過去我們發表的文獻中使用  $q=1$  來表示交替塊狀的聚合度是可以被接受的。

第二部份，為了探討是否能觀察到 BC 交替塊狀形成交替包覆同心圓的微胞穩定存在於溶液態中，我們選擇添加一對 A 有選擇性的溶劑，也就是說，喜歡 A 塊狀討厭 BC 交替塊狀的選擇性溶劑，設定作用力參數為  $a_{BS}=a_{CS}=100$ ； $a_{AS}=25$ ，即 B 與 C 視 A 與 S 為相同粒子，A 與 S 視彼此為相同粒子的特定情況下，預期隨著選擇性溶劑的添加即相當於增加 A 部分的佔有比例，減少 BC 部分佔有的比例，探討  $A_2$ -star-(B-alt-C) 共聚合物添加選擇性溶劑下是否能觀察到和增加組成  $f_A$  一樣一

系列層至球的階級性結構中有結構衍變。q=1 和 q=2 時，首先我們選定組成  $f_A$  為 0.54 探討隨高分子體積分率  $\phi$  和整體聚合度  $N$  改變對其自組裝行為的影響，設定組成  $f_A=0.54$ ，分別於 q=1 和 q=2 時建構高分子體積分率  $\phi$  對整體聚合度  $N$  的相圖如 Figure 13 和 Figure 14 所示。首先當 q=1、 $N=13$  時，我們觀察到如同熔融態中組成  $f_A$  的增加，產生層狀至球狀微胞的階級性結構內有結構，其微結構型態衍變由高分子體積分率  $\phi$  值所影響： $L_{B,C}$ -within- $L_{BC}$   $\rightarrow$  BC 小尺寸交替層狀同軸包覆連續相於 A 塊狀包覆於最外圍的微胞(Coaxial  $L_{B,C}$ -within- $G_{BC}$  micelles)  $\rightarrow$  BC 小尺寸交替層狀同軸包覆 A 塊狀包覆於最外圍的柱狀微胞(Coaxial  $L_{B,C}$ -within- $C_{BC}$  micelles)  $\rightarrow$  BC 小尺寸交替層狀同軸包覆 A 塊狀包覆於最外圍的柱狀微胞(Coaxial  $L_{B,C}$ -within- $C_{BC}$  micelles)和 BC 小尺寸交替層狀同心包覆 A 塊狀包覆於最外圍的球狀微胞(Coaxial  $L_{B,C}$ -within- $S_{BC}$  micelles)共存  $\rightarrow$  BC 小尺寸交替層狀同心包覆 A 塊狀包覆於最外圍的球狀微胞(Coaxial  $L_{B,C}$ -within- $S_{BC}$  micelles)，如 Figure 15 所示。可預期的，當選擇性溶劑的添加，相當於增加 A 粒子的比例，整少 BC 佔整體的比例，使 BC 交替塊狀越來越少由層狀衍變至球型微胞的一系列微結構變化。當整體聚合度的增加，如同熔融態中一樣，並未有著不一樣的微結構衍變，隨著階級性結構內有結構大尺寸的增加，小尺寸層狀數目亦隨著增加。而不同於熔融態中，發現到有趣的結果為於溶液態中所建構出的相圖中，微結構型態為球型微胞的區域，隨著選擇性溶劑添加量的增多、即高分子體積分率  $\phi$  值的下降，得到的球型微胞越來越小，相對的其同心圓小尺寸層狀也會減少，這是在熔融態中未曾觀察到的；也就是說，在一樣的交替次數下，隨著高分子體積分率  $\phi$  的改變，可以形成不同小尺寸層數的交替包覆同心圓，例如：q=1、整體聚合度  $N=35$ 、組成  $f_A=0.54$ ，高分子體積分率為 0.5、0.3、0.2 時，分別如 Figure 16(a)、Figure 16(b)、Figure 16(c)所示。從過去的文獻<sup>42</sup>中可證明此現象的合理性，於溶液態中在較低濃度時，隨著高分子濃度的上升，可明顯發現其 End-to-end distance 的增加，而使其微胞大小隨著變大，而在我們的系統中，BC 交替塊狀其不相容性亦足夠使其分離，隨著微胞的增

大，即造成更多小尺寸層數的交替包覆同心圓。當交替鏈段的聚合度  $q$  增加至 2 時，高分子體積分率  $\phi$  對整體聚合度  $N$  所建構的相圖如 Figure 14 所示，其中當整體聚合度  $N=25$ ，其選擇性溶劑的添加、 $\phi$  值的下降，造成其一系列的微結構衍變如 Figure 17 所示： $L_{B,C}$ -within- $PL_{BC}$   $\rightarrow$  Coaxial  $L_{B,C}$ -within- $C_{BC}$  micelles  $\rightarrow$  Coaxial  $L_{B,C}$ -within- $C_{BC}$  micelles 和 Coaxial  $L_{B,C}$ -within- $S_{BC}$  micelles 共存  $\rightarrow$  Coaxial  $L_{B,C}$ -within- $S_{BC}$  micelles，和當交替鏈段聚合度  $q=1$  時添加選擇性溶劑，得到相同的微結構衍變。然而有趣的是當  $q=2$ 、整體聚合度  $N=33$  時，隨著選擇性溶劑的添加、 $\phi$  值下降，其微結構的一系列變化為： $L_{B,C}$ -within- $PL_{A,BC}$   $\rightarrow$  Coaxial  $L_{B,C}$ -within- $C_{BC}$  micelles  $\rightarrow$  Co-centric  $L_{B,C}$ -within- $S_{BC}$  micelles  $\rightarrow$  Co-centric  $L_{B,C}$ -within- $S_{BC}$  micelles 和 Segmented worm-like micelles 共存  $\rightarrow$  Segmented worm-like micelles，如 Figure 18 所示。我們觀察其球型微胞除了如同  $q=1$  時，隨著高分子體積分率  $\phi$  的下降，微胞大小越來越小外，值得注意的是，其微胞自組裝行為產生了很大的變化，由於此時為高分子體積分率  $\phi$  參數的轉變，造成球型微胞微結構的改變，因此我們稱之為  $\phi$  effect。又 Segmented worm-like micelles 並未出現在  $q=2$ 、組成  $f_A=0.52$ 、整體聚合度  $N=25$  的選擇性溶劑添加時；而當整體聚合度增加至  $N=33$  的選擇性溶劑添加時，在較低高分子體積分率  $\phi$  值時，即可觀察到這有趣的微結構轉變，因此除了  $\phi$  值外，聚合度亦會是影響此微結構轉變的因素之一？我們觀察於  $q=2$ 、組成  $f_A=0.52$ 、高分子體積分率  $\phi=0.2$ ，整體聚合度分別為 25、35、51 時，其微結構的一系列變化如 Figure 19(a) 所示： $Co-centric L_{B,C}$ -within- $S_{BC}$  micelles  $\rightarrow$   $Co-centric L_{B,C}$ -within- $S_{BC}$  micelles 和 Segmented worm-like micelles) 共存  $\rightarrow$  Segmented worm-like micelles，得知當聚合度的增加，將更能夠穩定存在 Segmented worm-like micelles，此微結構轉變稱之為  $N$  effect。然而為什麼  $\phi$  effect 和  $N$  effect 於  $q=1$  時，都未曾觀察到呢？我們由  $q=2$ 、 $N=25$  亦未觀察到  $\phi$  effect 和  $N$  effect 來推斷於  $q=1$  時，是否繼續增大其聚合度可發現  $\phi$  effect 和  $N$  effect 的存在：當  $q=1$ 、組成  $f_A=0.54$ 、高分子體積分率  $\phi=0.2$ ，整體聚合度分別為 13、35、51 時，其微結構的一系列變化

如 Figure 19(b)所示：Co-centric  $L_{B,C}$ -within- $S_{BC}$  micelles  $\rightarrow$  Co-centric  $L_{B,C}$ -within- $S_{BC}$  micelles  $\rightarrow$  Segmented worm-like micelles，所以於  $q=1$  時仍是有  $N$  effect 的存在。又由 Figure 19(a)和 Figure 19(b)比較結果，亦可說明當  $q=1$  時，相較於  $q=2$  時需要較多的交替次數才可觀察到此球型微胞微結構 Co-centric  $L_{B,C}$ -within- $S_{BC}$  micelles  $\rightarrow$  Segmented worm-like micelles 的有趣轉變，稱之為  $q$  effect。

由於先前為固定組成  $f_A$  為 0.54，探討不同聚合度於選擇性溶劑的添加下的微結構衍變，因此並未觀察到於溶液態中 A 鏈段的長度和 BC 交替鏈段的長度是否會造成不同的微結構型態衍變。在一對 A 有選擇性的溶劑、喜歡 A 討厭 BC 的情況下，當 A 鏈段較 BC 長的時候形成球型微胞為 Normal micelles；當 A 鏈段較 BC 短的時候形成球型微胞為 Inverted micelles，Normal micelles 和 Inverted micelles 是否會有不同的自組裝相行為是值得被探討的，所以我們交替鏈段聚合度  $q=2$ 、整體聚合度  $N=33$  時，組成  $f_A$  對高分子體積分率  $\phi$  的相圖，如 Figure 20 所示，來觀察 Normal micelles 和 Inverted micelles 的微結構型態衍變。我們選擇 BC 佔整體的比例相同( $(1-f_A) \times \phi = 0.11$ )時來說明，由以下三組數據：其一當組成  $f_A = 0.76$ 、高分子體積分率  $\phi = 0.46$  時，如 Figure 21(a)所示；其二當組成  $f_A = 0.52$ 、高分子體積分率  $\phi = 0.23$  時，如 Figure 21(b)所示；其三當組成  $f_A = 0.27$ 、高分子體積分率  $\phi = 0.15$  時，如 Figure 21(c)所示，可以清楚的觀察到 Normal micelles 到 Inverted micelles 的微結構型態衍變為：Co-centric  $L_{B,C}$ -within- $S_{BC}$  micelles  $\rightarrow$  Co-centric  $L_{B,C}$ -within- $S_{BC}$  micelles 和 Segmented worm-like micelles)共存  $\rightarrow$  Segmented worm-like micelles，可以得知 Segmented worm-like micelles 較能穩定存在於 Inverted micelles，稱此現象為  $f_A$  effect。進一步的，觀察當交替鏈段聚合度  $q=1$  時，是否於 Inverted micelles 中亦能觀察到 Segmented worm-like micelles 的微結構型態，我們設定參數為交替鏈段聚合度  $q=1$ 、整體聚合度  $N=33$ 、高分子體積分率  $\phi=0.11$  和  $f_A=0.27$  時觀察其微結構型態如，Figure 21(d)所示。可預期的其微結構型態為 Segmented worm-like micelles。由 Figure 20 中於組成  $f_A = 0.27$ 、 $\phi = 0.19 \sim 0.6$  時為巨觀相分離，在此說明

如何定義其為巨觀相分離：由過去所發表的文獻中指出，使用耗散粒子動力學模擬方法於選擇性溶劑中微結構的產生亦可能為巨觀相分離，要如何分辨在選擇性溶劑中觀察到的微結構變化並非巨觀相分離？當選擇性溶劑均勻混合於 A 塊狀鏈段中時，此時仍如同熔融態一樣，選擇性溶劑的添加，相當於 A 相區塊的增加；然而當選擇性溶劑自成一相時，所觀察到的層狀、柱狀、球型微胞或不規則聚集等微結構型態，可能為巨觀相分離。由文獻中可知，<sup>38</sup>繼續放大模擬盒子尺寸，若為巨觀相分離者，將不會固定原先所觀察到的微結構型態，於較小模擬盒子尺寸中所觀察到的層狀、柱狀、球型微胞或不規則聚集等微結構型態會進一步的聚集產生更厚的層狀；亦或是溶劑自成一相區，將進一步擴大。在此提出一個例子來觀察：當  $q=2$ 、整體聚合度  $N=33$ 、組成  $f_A=0.52$  時，當高分子體積分率  $\phi$  為 0.8 和 0.6 時，其選擇性溶劑分布情形如 Figure 22(a) 和 Figure 22(b) 所示。由 Figure 22(a) 可知選擇性溶劑添加量不多、 $\phi=0.8$  時，仍能與 A 塊狀均勻混合，然而當選擇性溶劑增加至  $\phi=0.6$  時， $m=8$  的 A 鏈段長度已無法包含、均勻混合這麼多的選擇性溶劑，由 Figure 22(b) 可觀察到選擇性溶劑已無法均勻混合於 A 鏈段中，則此柱狀微結構是否非微觀相分離，而是巨觀相分離？由文獻可知放大模擬盒子尺寸可分辨是否為巨觀相分離，將模擬盒子尺寸由  $24 \times 24 \times 24$  放大至  $30 \times 30 \times 30$  如 Figure 23 所示，由圖中可觀察到柱狀彼此間的距離並未增加，且柱狀本身並未產生更多聚集形成更粗的柱狀，因此，在此我們可推斷雖然其溶劑相已無法均勻混合於 A 鏈段中自成一相，但仍為微觀相分離。於其他模擬結果中，有巨觀相分離疑慮者，我們都將以此方式判斷其是否為巨觀相分離。

在特定的作用力參數  $a_{AB}=a_{AC}=100$ ； $a_{BC}=120$ ； $a_{BS}=a_{CS}=100$ ； $a_{AS}=25$  下， $A_2$ -star-(B-alt-C) 共聚合物於溶液態的各種微結構型態發現，許多地方並未如同熔融態中觀察到隨組成  $f_A$  改變產生的一系列微結構衍變。我們可以清楚的發現到：當整體聚合度  $N$  增加(即  $m$  值  $n$  值皆增加)、高分子體積分率  $\phi$  下降、組成  $f_A$  值下降(即  $m$  值減少  $n$  值增加)、交替塊狀聚合度  $q$  增加，我們稱之為  $N$  effect、 $\phi$  effect、

$f_A$  effect、 $q$  effect 發生時，皆會觀察到球型微胞由 Co-centric  $L_{B,C}$ -within- $S_{BC}$  micelles 至 Segmented worm-like micelles 的衍變，不單純只有其中一個參數會影響而造成此有趣的微結構型態衍變，由以上各參數的改變探討歸類出其改變的原因。值得注意的是，於 Co-centric  $L_{B,C}$ -within- $S_{BC}$  micelles 至 Segmented worm-like micelles 的衍變過程中，存在著 Co-centric  $L_{B,C}$ -within- $S_{BC}$  micelles 和 Segmented worm-like micelles 共存的情況，可知兩者存在著一種競爭關係，相信兩種不同微胞其 BC 交替鏈段的摺疊排列有著相當大的影響。在  $\phi$  effect 和  $f_A$  effect 我們可以用接點效應來說明，由 Figure 24 可以簡單的說明何謂接點效應：將 A 粒子都以 S 粒子所取代， $a_{AB}=a_{AC}=100$  且  $a_{BS}=a_{CS}=100$ ，所以 S 粒子和 A 粒子的差別就在於其粒子間並無連接，和 B 粒子亦無連接。因此 S 粒子在相同作用力參數下，和 BC 粒子的接觸面機會是相同，而原先的系統由於 A 粒子與 B 粒子的相連接，接點效應下，儘管相同作用力參數，由於分子結構影響，其接觸面積並不會相同。當高分子體積分率下降時，微胞周圍出現越來越多的 S 粒子，取代原先存在的 A 粒子，由 Figure 18 結果清楚的觀察到 Co-centric  $L_{B,C}$ -within- $S_{BC}$  micelles 至 Segmented worm-like micelles 的衍變，和 S 粒子接觸的微胞，無接點效應影響，較喜愛和 BC 粒子接觸面積相同而形成 Segmented worm-like micelles 的形式，如 Figure 25 示意圖所示，隨著高分子體積分率下降，微胞 BC 粒子周圍多為 S 粒子所取代，當高分子體積分率足夠低時，而形成 Segmented worm-like micelles 較為穩定；相同的概念下，在  $f_A$  effect 中，可以由 Figure 26 示意圖中清楚的觀察到，當組成  $f_A$  的下降，相對的在微胞周圍是由更多的 S 粒子所取代，因此當組成  $f_A$  下降至足夠低時，而形成 Segmented worm-like micelles 較為穩定。而  $N$  effect 和  $q$  effect 部分可以由鏈的伸展性和降低接點效應來說明，當整體聚合度  $N$  和交替塊狀聚合度  $q$  上升時，皆可增加交替鏈段的可能摺疊排列構形(conformation)，而在一高分子鏈上當交替塊狀的 BC 粒子越遠離 A 粒子與 B 粒子的接點部份，則受到接點效應的影響相對減少，因此當整體聚合度  $N$  和交替塊狀聚合度  $q$  足夠大時，如 Figure 27 所示，增加所多

此部分粒子而與 A 粒子接觸面積約會相同而可穩定形成 Segmented worm-like micelles。



## 結論

我們運用耗散粒子動力學探討  $A_2$ -star-(B-alt-C) 共聚合物於熔融態和溶液態中的等級結構相行為。於熔融態中，藉由改變整體聚合度、每一交替塊狀聚合度與組成，我們成功的觀察到各聚合度下，隨著 A 組成的增加，其型態變化為：小尺寸 BC 交替層狀平行於 A 塊狀和 BC 交替塊狀形成的大尺寸層狀內 ( $L_{B,C}$ -within- $L_{A,BC}$ ) → 小尺寸 BC 交替層狀形成六方堆積同軸包覆柱狀於 A-matrix 中 ( $\text{Coaxial } L_{B,C}\text{-within-}C_{BC}^{\text{HEX}}$ ) → 小尺寸 BC 交替層狀形成包覆同心球於 A-matrix 中 ( $\text{Co-centric } L_{B,C}\text{-within-}S_{BC}$ )；於溶液態中，使用一對 A 有選擇性的溶劑、喜歡 A 討厭 B 與 C，我們觀察到的型態有：小尺寸 BC 交替層狀平行於 A 塊狀和 BC 交替塊狀形成的大尺寸層狀內 ( $L_{B,C}$ -within- $L_{A,BC}$ )、小尺寸 BC 交替層狀形成同軸包覆柱狀於 A 塊狀包覆於最外圍的柱狀微胞 ( $\text{Coaxial } L_{B,C}\text{-within-}C_{BC}$  micelles)、小尺寸 BC 交替層狀形成包覆同心球於 A 塊狀包覆於最外圍的球型微胞 ( $\text{Co-centric } L_{B,C}\text{-within-}S_{BC}$  micelles)、小尺寸 BC 交替層狀於 A 塊狀包覆於最外圍的球型微胞 ( $\text{Segmented worm-like micelles}$ ) 和柱狀微包與球型微包或不同型態球型微包共存的現象。

於熔融態中，相同組成下，隨著聚合度的增加，微結構型態並未改變，但可以觀察到小尺寸層狀數目亦隨之增加。值得注意的是，小尺寸層狀厚度並非完全相同，階級性結構中有結構小尺寸層狀的厚度變化和鏈段的摺疊排列有著很大的關係，於中間小尺寸層狀有來自左右兩端 BC 交替鏈段的摺疊粒子，相較於與 A 塊狀接觸的最外層小尺寸層狀僅有來自一邊的 BC 交替鏈段的摺疊粒子，使中間的小尺寸層狀較最外層的小尺寸層狀來的大；於溶液態中，選擇性溶劑的添加未如預期的觀察到如熔融態中隨 A 組成的增加的微結構衍變，觀察到更豐富多元的微結構衍變。其中有趣的是觀察到球型微包型態  $\text{Co-centric } L_{B,C}\text{-within-}S_{BC}$  micelles 至  $\text{Segmented worm-like micelles}$  的衍變，當整體聚合度  $N$  增加、高分子體積分率  $\phi$  下降、組成  $f_A$  值下降或交替塊狀聚合度  $q$  增加時，我們稱之為  $N$  effect、 $\phi$  effect、

$f_A$  effect、 $q$  effect。由 $\phi$  effect 和  $f_A$  effect 中，我們可以由接點效應來說明溶劑的添加觀察到熔融態未曾觀察到的 Segmented worm-like micelles 微結構型態。而當整體聚合度  $N$  增加、交替塊狀聚合度  $q$  增加時，亦能增加 BC 交替鏈段摺疊排列可跨越的小尺寸層狀數目，進而產生穩定的 Segmented worm-like micelles 微結構型態。又在溶液態中除了觀察到更豐富多元的微結構衍變外，相同聚合度的共聚物、交替次數相同，在球型微胞微結構型態時，不同共聚物體積分率下，微胞大小的衍變也是在熔融態中無法觀察到的。隨著微胞尺寸的增大，其小尺寸層狀數目亦隨之增加，而微胞中小尺寸層狀的大小，亦如同熔融態中所見，於中間小尺寸層狀有來自左右兩端 BC 交替鏈段的摺疊粒子，相較於與 A 塊狀和選擇性溶劑接觸的最外層小尺寸層狀僅有來自一邊的 BC 交替鏈段的摺疊粒子，使中間的小尺寸層狀較最外層的小尺寸層狀來的大。



## 參考文獻

- (1) Muthukumar, M.; Ober, C. K.; Thomas, E. L. *Science* **1997**, *277*, 1225.
- (2) Ruokolainen, J.; Makinen R.; Torkkeli, M.; Makela, T.; Serimaa, R.; ten Brinke, G.; Ikkala, O. *Science* **1998**, *280*, 557.
- (3) Ruokolainen, J.; ten Brinke, G.; Ikkala, O. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 777.
- (4) Maki-Ontto, R.; de Moel, K.; de Odorico, W.; Ruokolainen, J.; Stamm, M.; ten Brinke, G.; Ikkala, O. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 117.
- (5) Matsen, M. W.; Bates, F. S. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1091.
- (6) Ruokolainen, J.; Saariaho, M.; Ikkala, O.; ten Brinke, G.; Torkkeli, M.; Serimaa, R. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1152.
- (7) Ikkala, O.; ten Brinke, G. *Chem. Commun.* **2004**, 2131.
- (8) ten Brinke, G.; Ikkala, O. *The Chemical Record* **2004**, *4*, 219.
- (9) Tsao, C. S.; Chen, H. L. *Macromolecules* **2004**, *37*, 8984.
- (10) Polushkin, E.; Bondzic, S.; de Wit, J.; Alberda van Ekenstein, G.; Dolbnya, I.; Bras, W.; Ikkala, O.; ten Brinke, G. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1804.
- (11) Laiho, A.; Ras, R. H. A.; Valkama, S.; Ruokolainen, J.; Osterbacka, R.; Ikkala, O. *Macromolecules* **2006**, *39*, 7648.
- (12) van Zoelen, W.; Alberda van Ekenstein, G.; Ikkala, O.; ten Brinke, G. *Macromolecules* **2006**, *39*, 6574.

- (13) Valkama, S.; Ruotsalainen, T.; Nykanen, A.; Laiho, A.; Kosonen, H.; ten Brinke, G.; Ikkala, O.; Ruokolainen, J. *Macromolecules* **2006**, *39*, 9327.
- (14) Huang, C. I.; Lin, Y. C. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1634.
- (15) Nagata, Y.; Masuda, J.; Noro, A.; Cho, D.; Takano, A.; Matsushita, Y. *Macromolecules* **2005**, *38*, 10220.
- (16) Masuda, J.; Takano, A.; Nagata, Y.; Noro, A.; Matsushita, Y. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 098301.
- (17) Masuda, J.; Takano, A.; Suzuki, J.; Nagata, Y.; Noro, A.; Hayashida, K.; Matsushita, Y. *Macromolecules* **2007**, *40*, 4023.
- (18) Nap, R.; Erukhimovich, I.; ten Brinke, G. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4296.
- (19) Nap, R.; Sushko, N.; Erukhimovich, I.; ten Brinke, G. *Macromolecules* **2006**, *39*, 6765.
- (20) Huang, C. I.; Chen, C. M. *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 2588.
- (21) Savic, R.; Luo, L.; Eisenberg, A.; Maysinger, D. *Science* **2003**, *300*, 615.
- (22) Park, M.; Harrison, C.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Adamson, D. H. *Science* **1997**, *276*, 1401.
- (23) Collier, J. H.; Messersmith, P. B. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2001**, *31*, 237.
- (24) Hamley, I. W. *The Physics of Block Copolymers*(Oxford Univ. Press, New York, **1998**).
- (25) Riess, G. *Prog. Polymer Sci.* **2003**, *28*, 1107.
- (26) Halperin, A.; Tirrell, M.; Lodge, T. P. *Adv. Polym. Sci.* **1991**, *100*, 31.

- (27) Laschewsky, A. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8*, 274.
- (28) Li, Z.; Kesselman, E.; Yalmon, Y.; Hillmyer, M.; Lodge, T. P. *Science* **2004**, *306*, 98.
- (29) Chou, S. H.; Tsao, H. K.; Sheng, Y. J. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194903.
- (30) Hoogerbrugge, P. J.; Koelman, J. M. V. A. *Europhys. Lett.* **1992**, *19*, 155.
- (31) Groot, R. D.; Warren, P. B. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 4423.
- (32) Groot, R. D.; Madden, T. J. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 8713.
- (33) Ryjkina, E.; Kuhn, H.; Rehage, H.; Muller, F.; Peggau, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 983.
- (34) Yamamoto, S.; Maruyama, Y.; Hyodo, S. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 5842.
- (35) Rekvig, L.; Kranenburg, M.; Vreede, J.; Hafskjold, B.; Smit, B. *Langmuir* **2003**, *19*, 8195.
- (36) Qian, H. J.; Lu, Z. Y.; Chen, L. J.; Li, Z. S.; Sun, C. C. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1395.
- (37) Xia, J.; Zhong, C. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1110.
- (38) Huang, C. I.; Chiou, Y. J.; Lan, Y. K. *Polymer* **2007**, *48*, 877.
- (39) Huang, C. I.; H. T. Yu, *Polymer* **2007**, *48*, 4537.
- (40) Espanol, P.; Warren, P. *Europhys. Lett.* **1995**, *30*, 191
- (41) Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids* (Oxford: Clarendon, **1987**).

<sup>(42)</sup> Cao, X.; Xu, G.; Li, Y.; Zhang, Z. *J. Chem. Phys. A* **2006**, *109*, 10418.



## Figure Captions

**Figure 1.** Schematic plot of  $A_2$ -star-(B-alt-C) copolymers. The red, green, and blue colors represent A, B, and C, respectively.

**Figure 2.** Phase diagram of  $A_2$ -star-(B-alt-C) copolymers with  $q=1$  in terms of the polymerization  $N$  and composition  $f_A$  when  $a_{AB}=a_{AC}=100$ , and  $a_{BC}=120$ .

**Figure 3.** Phase diagram of  $A_2$ -star-(B-alt-C) copolymers with  $q=2$  in terms of the polymerization  $N$  and composition  $f_A$  when  $a_{AB}=a_{AC}=100$ , and  $a_{BC}=120$ .

**Figure 4.** Morphology variation of  $A_2$ -star-(B-alt-C) copolymers ( $q=1$ ) with  $f_A$  when  $N=25$ ,  $a_{AB}=a_{AC}=a_{BS}=a_{CS}=100$ ,  $a_{AS}=25$ , and  $a_{BC}=120$ .

**Figure 5.** Morphology variation and corresponding molecular arrangements of  $A_2$ -star-(B-alt-C) copolymers ( $q=1$ ) with  $N$  and  $f_A$  when  $a_{AB}=a_{AC}=100$ , and  $a_{BC}=120$ .

**Figure 6.** (a) Morphology variation of  $A_2$ -star-(B-alt-C) copolymers ( $q=2$ ) with  $f_A$  when  $N=25$ ,  $a_{AB}=a_{AC}=100$ , and  $a_{BC}=120$ . (b) Morphology variation and corresponding molecular arrangements of  $A_2$ -star-(B-alt-C) copolymers ( $q=2$ ) when  $N=35$ ,  $f_A=0.43$ ,  $a_{AB}=a_{AC}=100$ , and  $a_{BC}=120$ . (c) Morphology variation of  $A_2$ -star-(B-alt-C) copolymers ( $q=2$ ) with  $N$  and  $f_A$  when  $a_{AB}=a_{AC}=100$ , and  $a_{BC}=120$ .

**Figure 7.** Time evolution of morphology for  $A_2$ -star-(B-alt-C) copolymers ( $q=1$ ) when  $N=13$ ,  $f_A=0.54$ ,  $a_{AB}=a_{AC}=a_{BS}=a_{CS}=100$ ,  $a_{AS}=25$ , and  $a_{BC}=120$ , respectively, simulated in a box of  $15 \times 15 \times 15$ .

**Figure 8.** Time evolution of morphology for  $A_2$ -star-(B-alt-C) copolymers ( $q=1$ ) when  $N=25$ ,  $f_A=0.52$ ,  $a_{AB}=a_{AC}=a_{BS}=a_{CS}=100$ ,  $a_{AS}=25$ , and  $a_{BC}=120$ , respectively, simulated in a box of  $24 \times 24 \times 24$ .

**Figure 9.** Time evolution of morphology for  $A_2$ -star-(B-alt-C) copolymers ( $q=1$ ) when  $N=35$ ,  $f_A=0.54$ ,  $a_{AB}=a_{AC}=a_{BS}=a_{CS}=100$ ,  $a_{AS}=25$ , and  $a_{BC}=120$ , respectively, simulated in a box of  $24 \times 24 \times 24$ .

**Figure 10.** Time evolution of morphology for  $A_2$ -star-(B-alt-C) copolymers ( $q=1$ ) when  $N=37$ ,  $f_A=0.41$ ,  $a_{AB}=a_{AC}=a_{BS}=a_{CS}=100$ ,  $a_{AS}=25$ , and  $a_{BC}=120$ , respectively, simulated in a box of  $24 \times 24 \times 24$ .

**Figure 11.** Time evolution of morphology for  $A_2$ -star-(B-alt-C) copolymers ( $q=2$ ) when  $N=25$ ,  $f_A=0.52$ ,  $a_{AB}=a_{AC}=a_{BS}=a_{CS}=100$ ,  $a_{AS}=25$ , and  $a_{BC}=120$ , respectively, simulated in a box of  $24 \times 24 \times 24$ .

**Figure 12.** Time evolution of morphology for  $A_2$ -star-(B-alt-C) copolymers ( $q=2$ ) when  $N=35$ ,  $f_A=0.54$ ,  $a_{AB}=a_{AC}=a_{BS}=a_{CS}=100$ ,  $a_{AS}=25$ , and  $a_{BC}=120$ , respectively, simulated in a box of  $30 \times 30 \times 30$ .

**Figure 13.** Phase diagram of  $A_2$ -star-(B-alt-C) copolymers with  $q=1$  and  $f_A=0.54$  in terms of the polymerization  $N$  and volume fraction of copolymer  $\phi$  when  $a_{AB}=a_{AC}=100$ , and  $a_{BC}=120$ .

**Figure 14.** Phase diagram of  $A_2$ -star-(B-alt-C) copolymers with  $q=2$  and  $f_A=0.54$  in

terms of the polymerization  $N$  and volume fraction of copolymer  $\phi$  when  $a_{AB}=a_{AC}=100$ , and  $a_{BC}=120$ .

**Figure 15.** Morphology variation of  $A_2$ -star-(B-alt-C) copolymers ( $q=1$ ) with  $\phi$  when  $f_A=0.54$ ,  $N=25$ ,  $a_{AB}=a_{AC}=a_{BS}=a_{CS}=100$ ,  $a_{AS}=25$ , and  $a_{BC}=120$ .

**Figure 16.** Morphology variation of  $A_2$ -star-(B-alt-C) copolymers ( $q=1$ ) with (a)  $\phi=0.5$ , (b)  $\phi=0.3$  and (c)  $\phi=0.2$  when  $f_A=0.54$ ,  $N=35$ ,  $a_{AB}=a_{AC}=a_{BS}=a_{CS}=100$ ,  $a_{AS}=25$ , and  $a_{BC}=120$ .

**Figure 17.** Morphology variation of  $A_2$ -star-(B-alt-C) copolymers ( $q=2$ ) with  $\phi$  when  $f_A=0.52$ ,  $N=25$ ,  $a_{AB}=a_{AC}=a_{BS}=a_{CS}=100$ ,  $a_{AS}=25$ , and  $a_{BC}=120$ .

**Figure 18.** Morphology variation of  $A_2$ -star-(B-alt-C) copolymers ( $q=2$ ) with  $\phi$  when  $f_A=0.52$ ,  $N=33$ ,  $a_{AB}=a_{AC}=a_{BS}=a_{CS}=100$ ,  $a_{AS}=25$ , and  $a_{BC}=120$ .

**Figure 19.** (a) Morphology variation of  $A_2$ -star-(B-alt-C) copolymers ( $q=2$ ) with  $N$  when  $f_A=0.52$ ,  $\phi=0.2$ ,  $a_{AB}=a_{AC}=a_{BS}=a_{CS}=100$ ,  $a_{AS}=25$ , and  $a_{BC}=120$ . (b) Morphology variation of  $A_2$ -star-(B-alt-C) copolymers ( $q=1$ ) with  $N$  when  $f_A=0.54$ ,  $\phi=0.2$ ,  $a_{AB}=a_{AC}=a_{BS}=a_{CS}=100$ ,  $a_{AS}=25$ , and  $a_{BC}=120$ .

**Figure 20.** Phase diagram of  $A_2$ -star-(B-alt-C) copolymers with  $q=2$  and  $N=33$  in terms of the composition  $f_A$  and volume fraction of copolymer  $\phi$  when  $a_{AB}=a_{AC}=100$ , and  $a_{BC}=120$ .

**Figure 21.** Morphology variation of  $A_2$ -star-(B-alt-C) copolymers with (a)  $q=2$ ,

$f_A=0.76$ ,  $\phi=0.46$  (b)  $q=2$ ,  $f_A=0.52$ ,  $\phi=0.23$ , (c)  $q=2$ ,  $f_A=0.27$ ,  $\phi=0.15$  and (d)  $q=1$ ,

$f_A=0.27$ ,  $\phi=0.11$  when  $N=33$ ,  $a_{AB}=a_{AC}=a_{BS}=a_{CS}=100$ ,  $a_{AS}=25$ , and  $a_{BC}=120$ .

**Figure 22.** Distribution of Solvent for  $A_2$ -star-(B-alt-C) copolymers with  $q=2$ ,  $N=33$  and  $f_A=0.52$  at various values of the fraction of copolymers (a)  $\phi=0.8$  and (b)  $\phi=0.6$ .

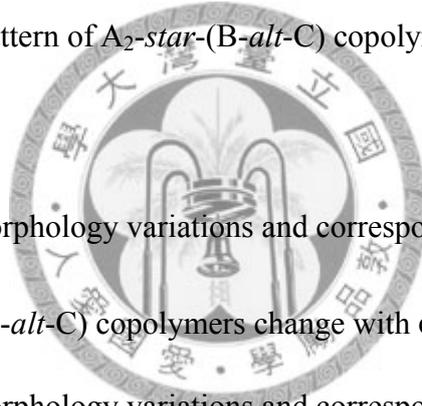
**Figure 23.** Morphology pattern of  $A_2$ -star-(B-alt-C) copolymers when  $q=2$ ,  $N=33$ ,  $f_A=0.52$  and  $\phi=0.6$ , respectively, simulated in a box of  $24 \times 24 \times 24$  and  $30 \times 30 \times 30$ .

**Figure 24.** (a) Morphology pattern of B-alt-C copolymers when  $q=1$ ,  $N=6$ , and  $\phi=0.46$ . (b) Morphology pattern of  $A_2$ -star-(B-alt-C) copolymers when  $q=1$ ,  $N=13$ ,  $f_A=0.54$  and  $\phi=1.0$ .

**Figure 25.** Schematic morphology variations and corresponding molecular arrangements of  $A_2$ -star-(B-alt-C) copolymers change with  $\phi$  decreasing.

**Figure 26.** Schematic morphology variations and corresponding molecular arrangements of  $A_2$ -star-(B-alt-C) copolymers change with  $f_A$  decreasing.

**Figure 27.** Schematic morphology variations of  $A_2$ -star-(B-alt-C) copolymers change with the increasing of  $N$  and  $q$  factors.



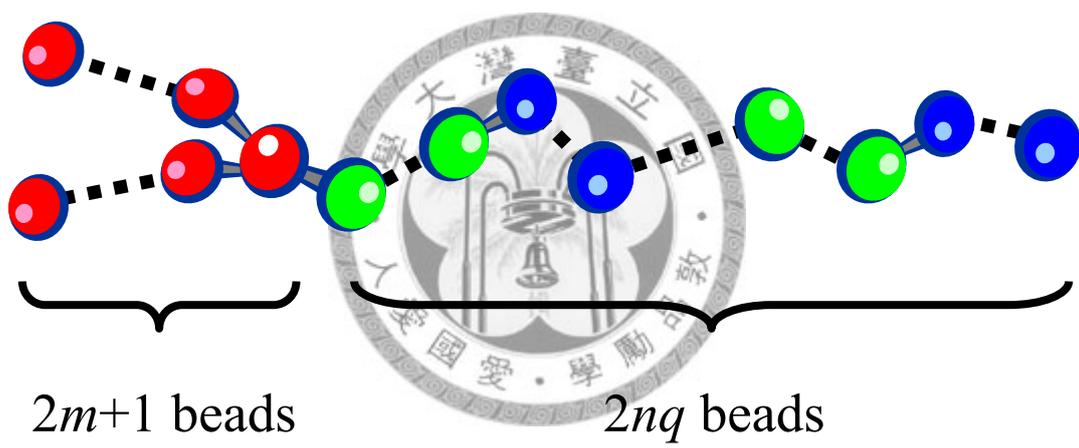


Figure 1

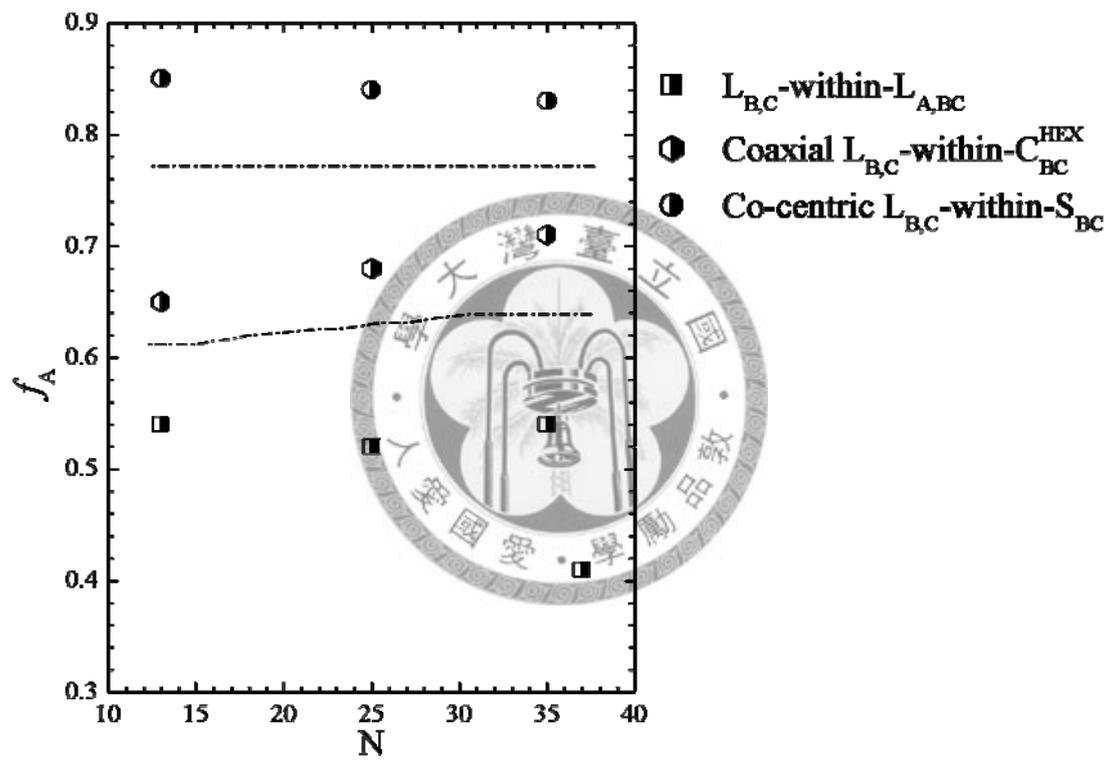


Figure 2

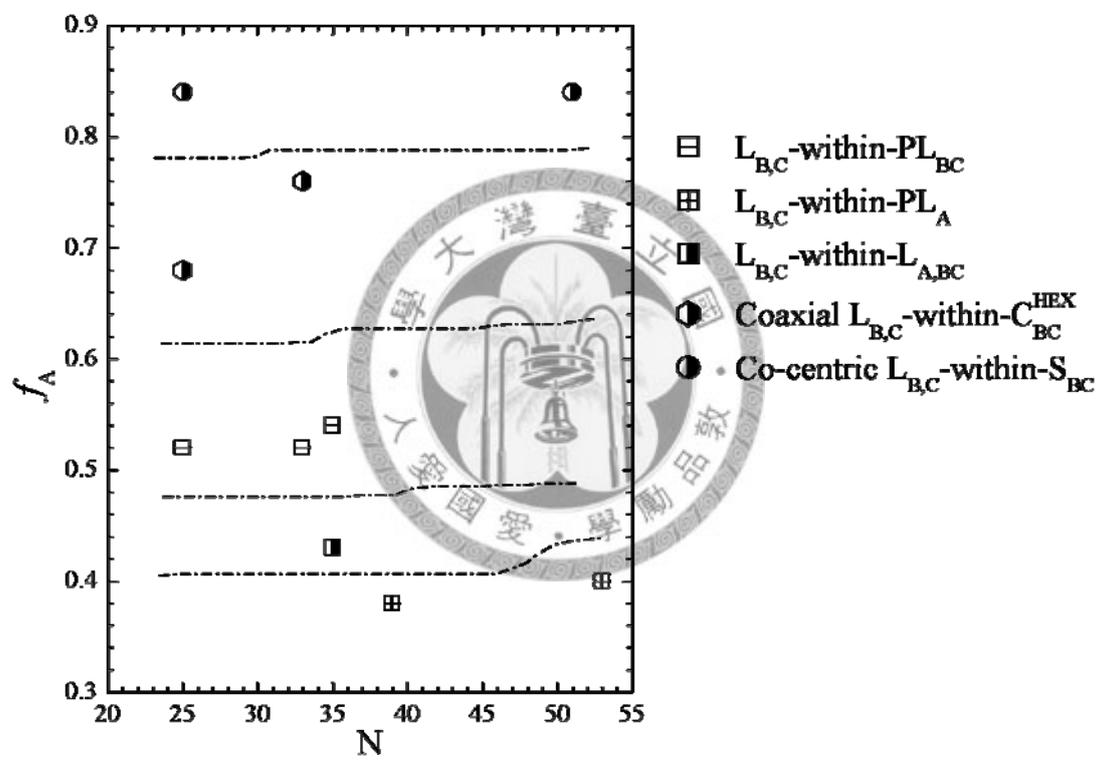
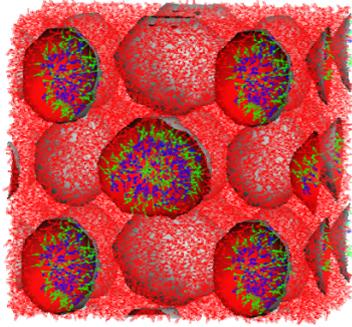


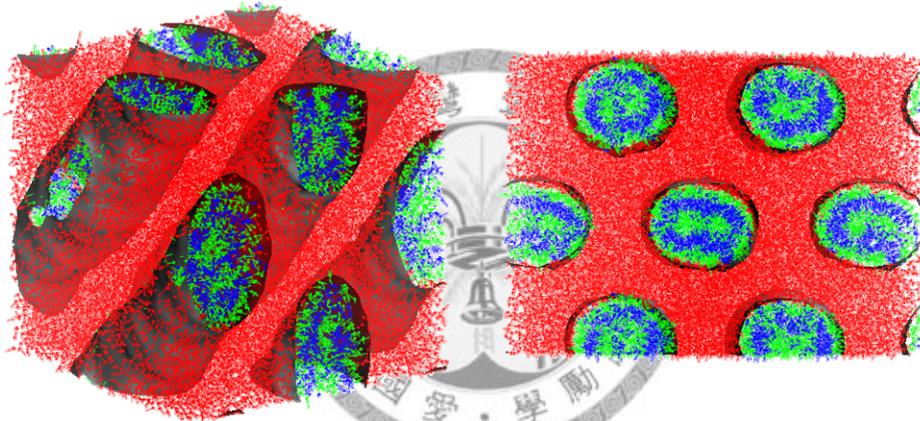
Figure 3

$$f_A=0.84$$



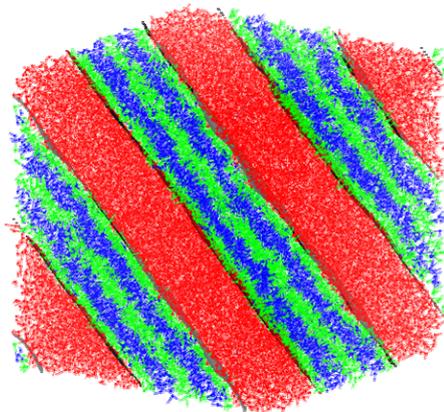
Box size  $24 \times 24 \times 24$

$$f_A=0.68$$



Box size  $24 \times 24 \times 24$

$$f_A=0.52$$

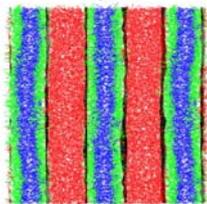


Box size  $24 \times 24 \times 24$

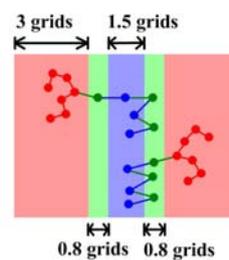
**Figure 4**

(a)

$$N = 13 ; f_A = 0.54$$

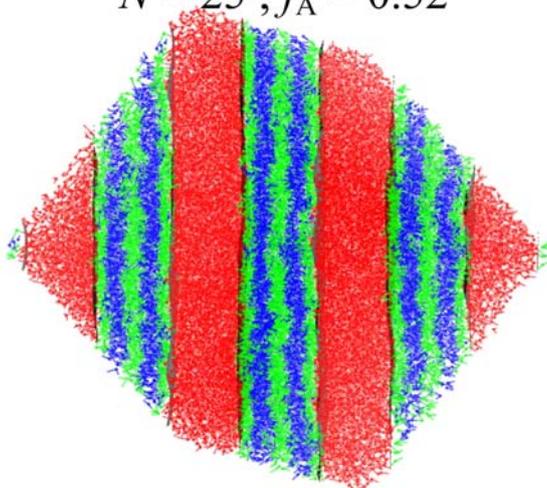


Box size =  $19 \times 19 \times 19$

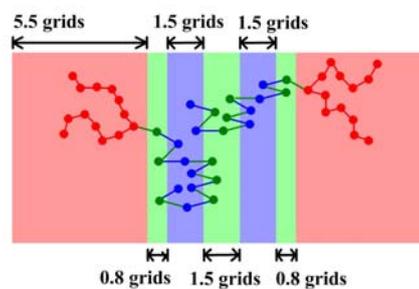


(b)

$$N = 25 ; f_A = 0.52$$

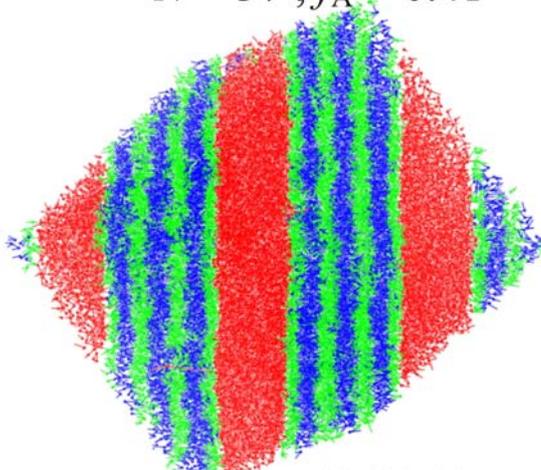


Box size =  $24 \times 24 \times 24$



(c)

$$N = 37 ; f_A = 0.41$$



Box size =  $24 \times 24 \times 24$

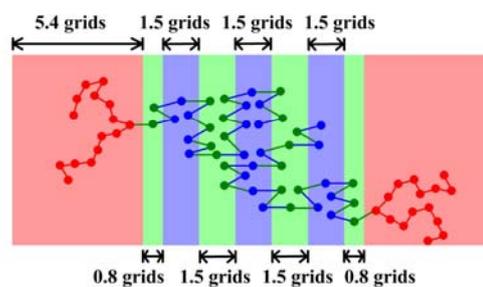
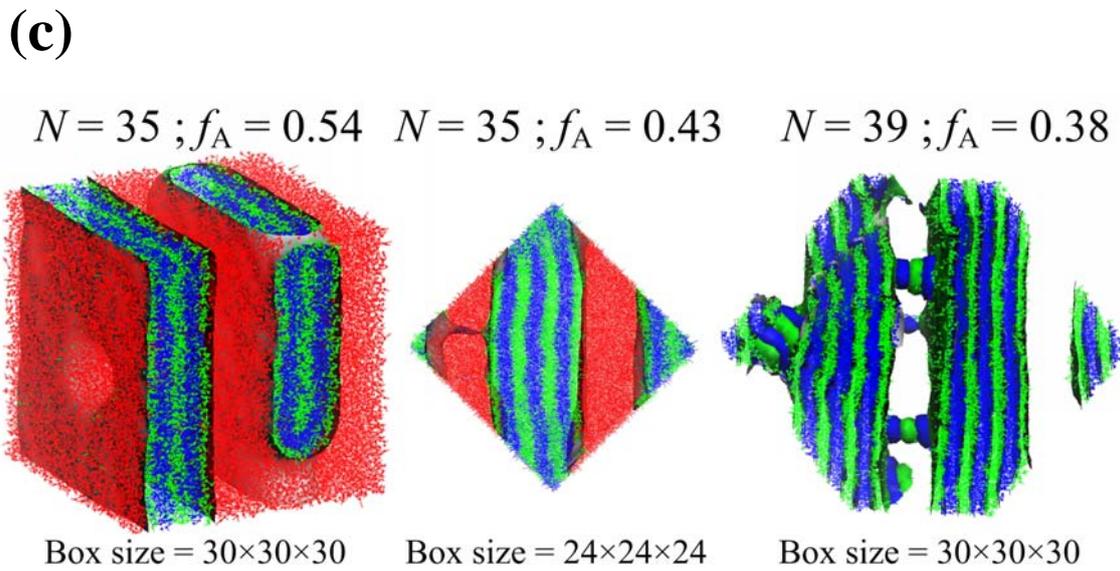
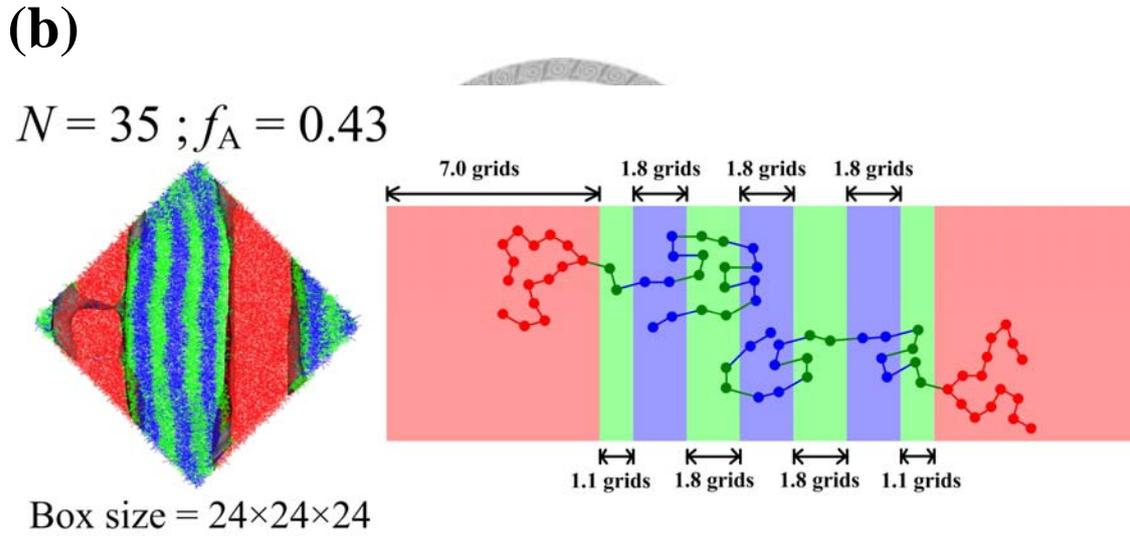
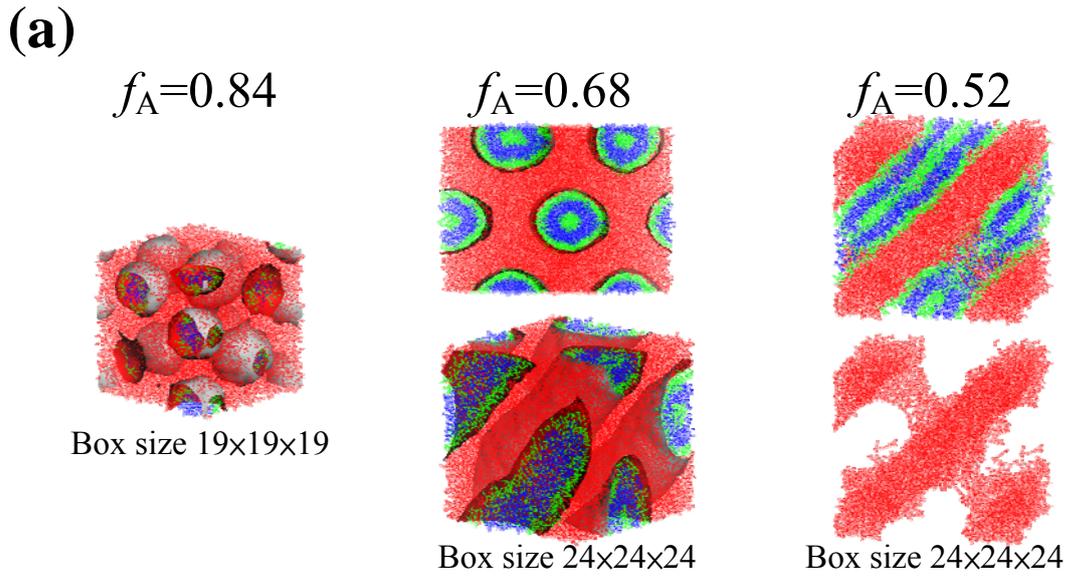
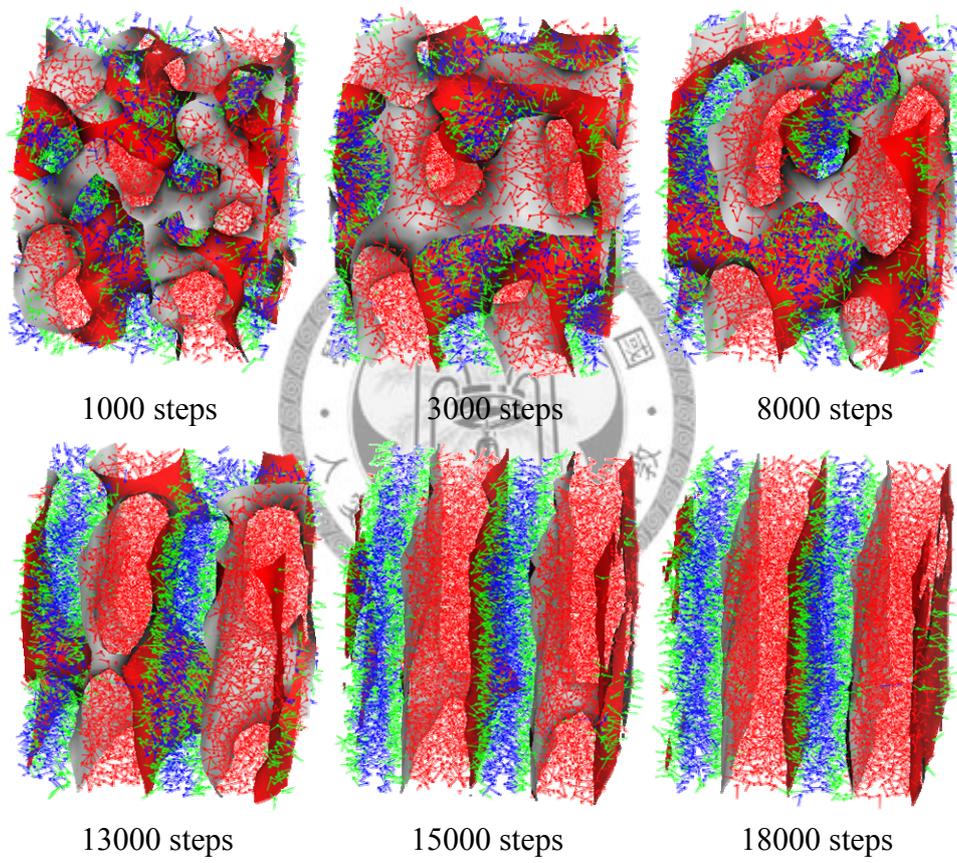


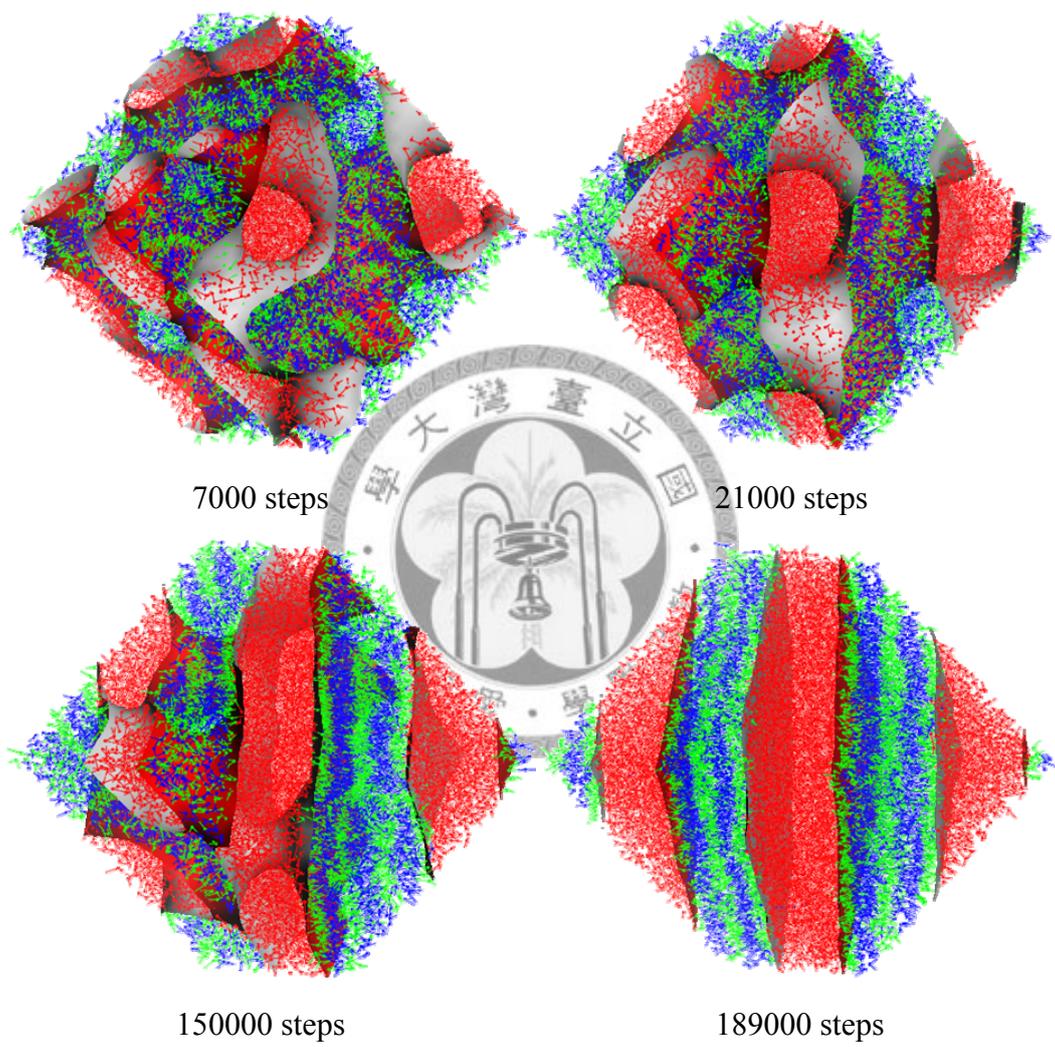
Figure 5



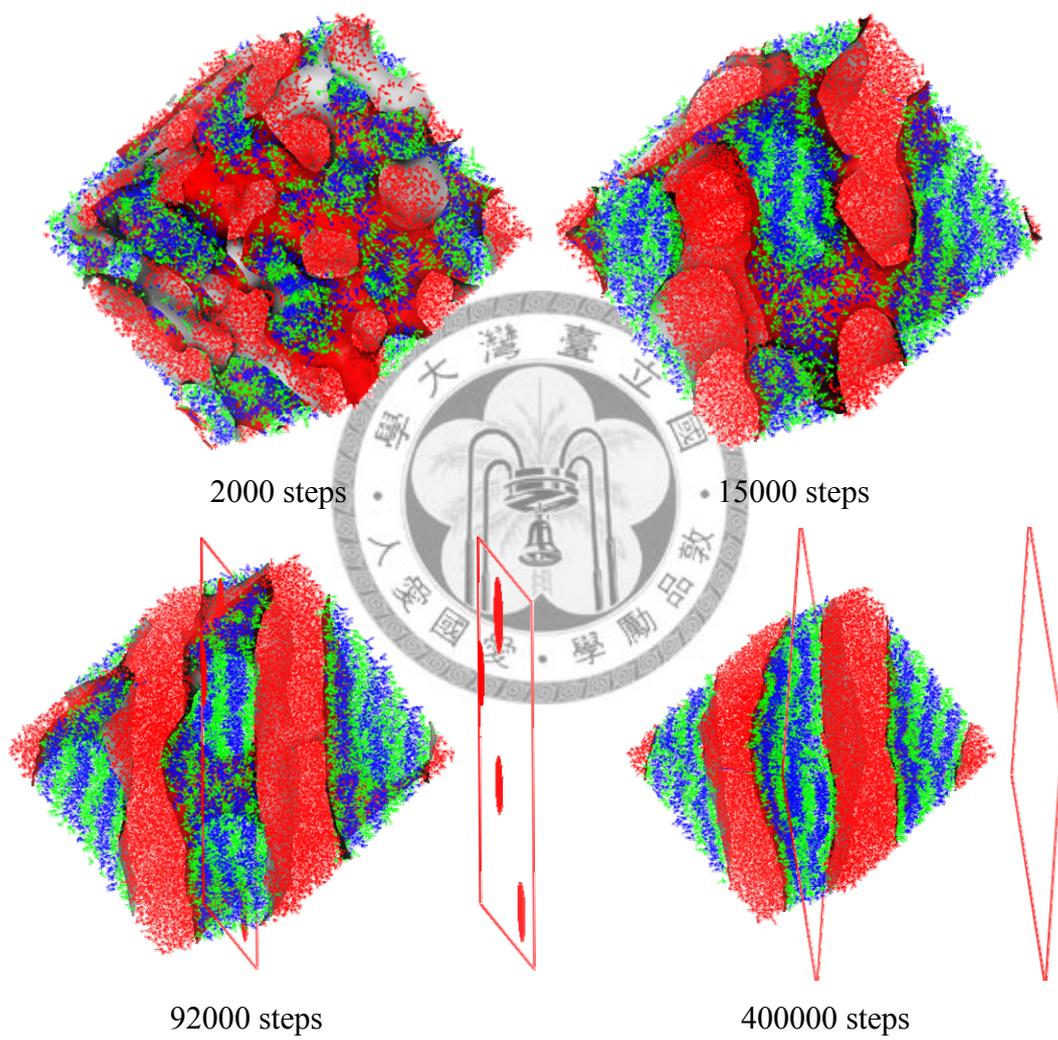
**Figure 6**



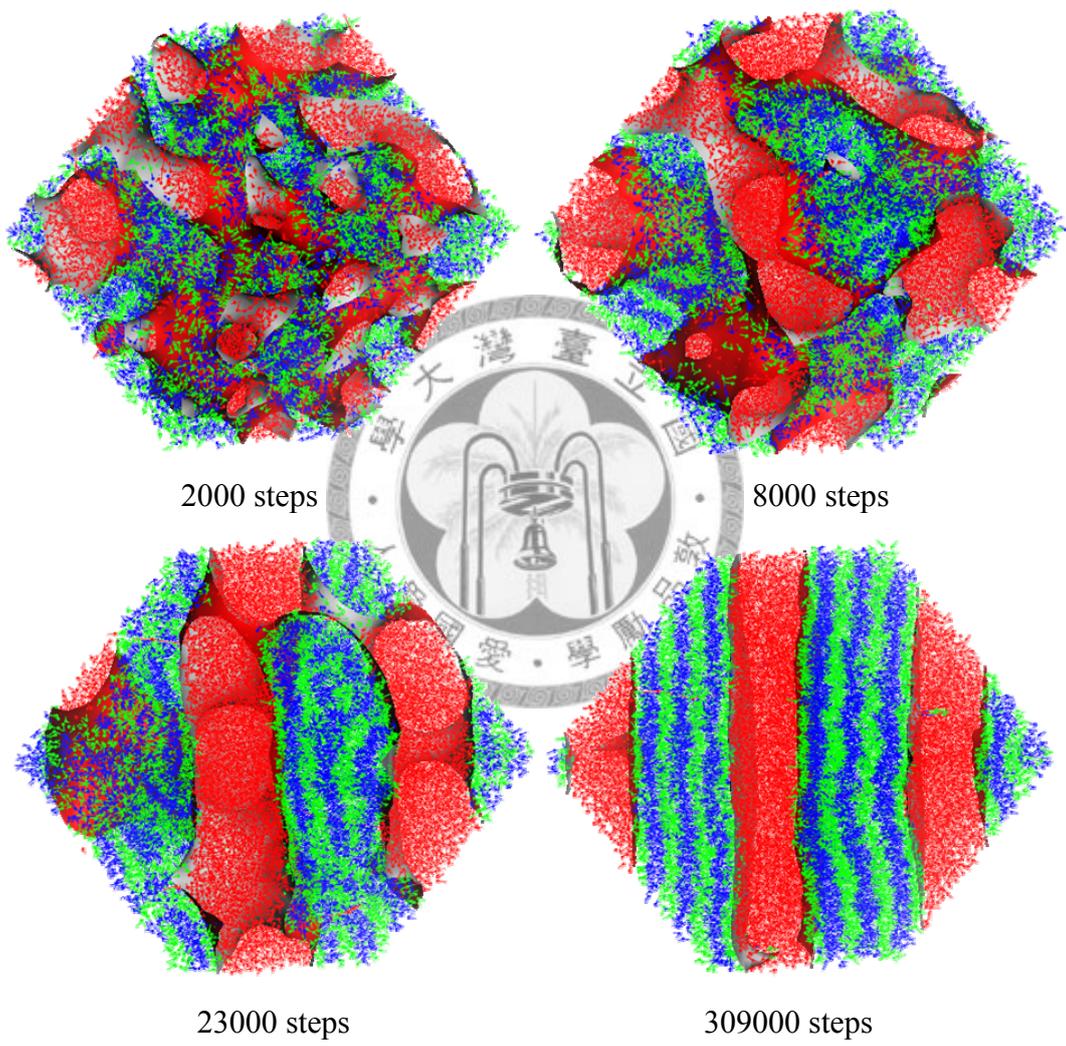
**Figure 7**



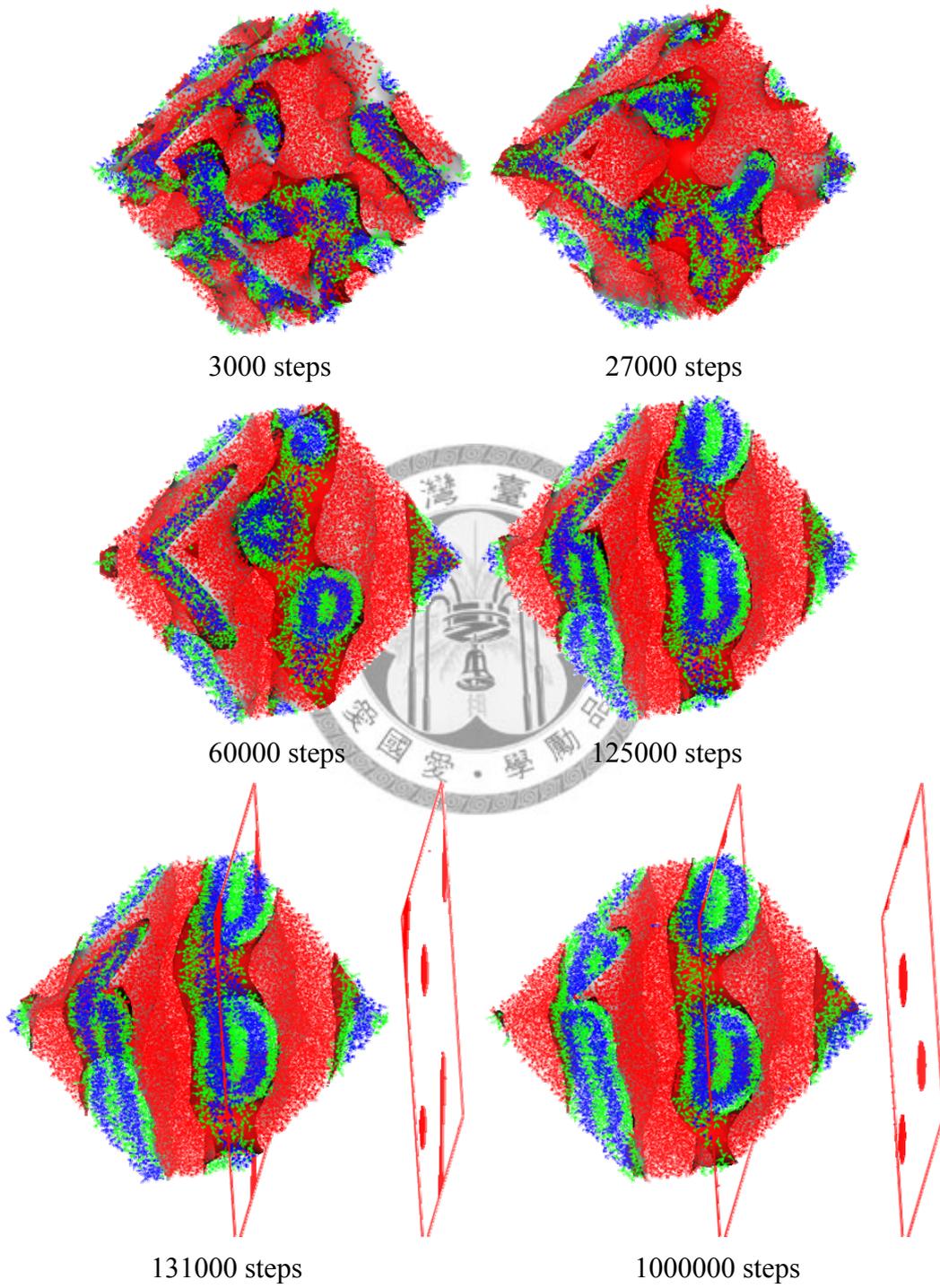
**Figure 8**



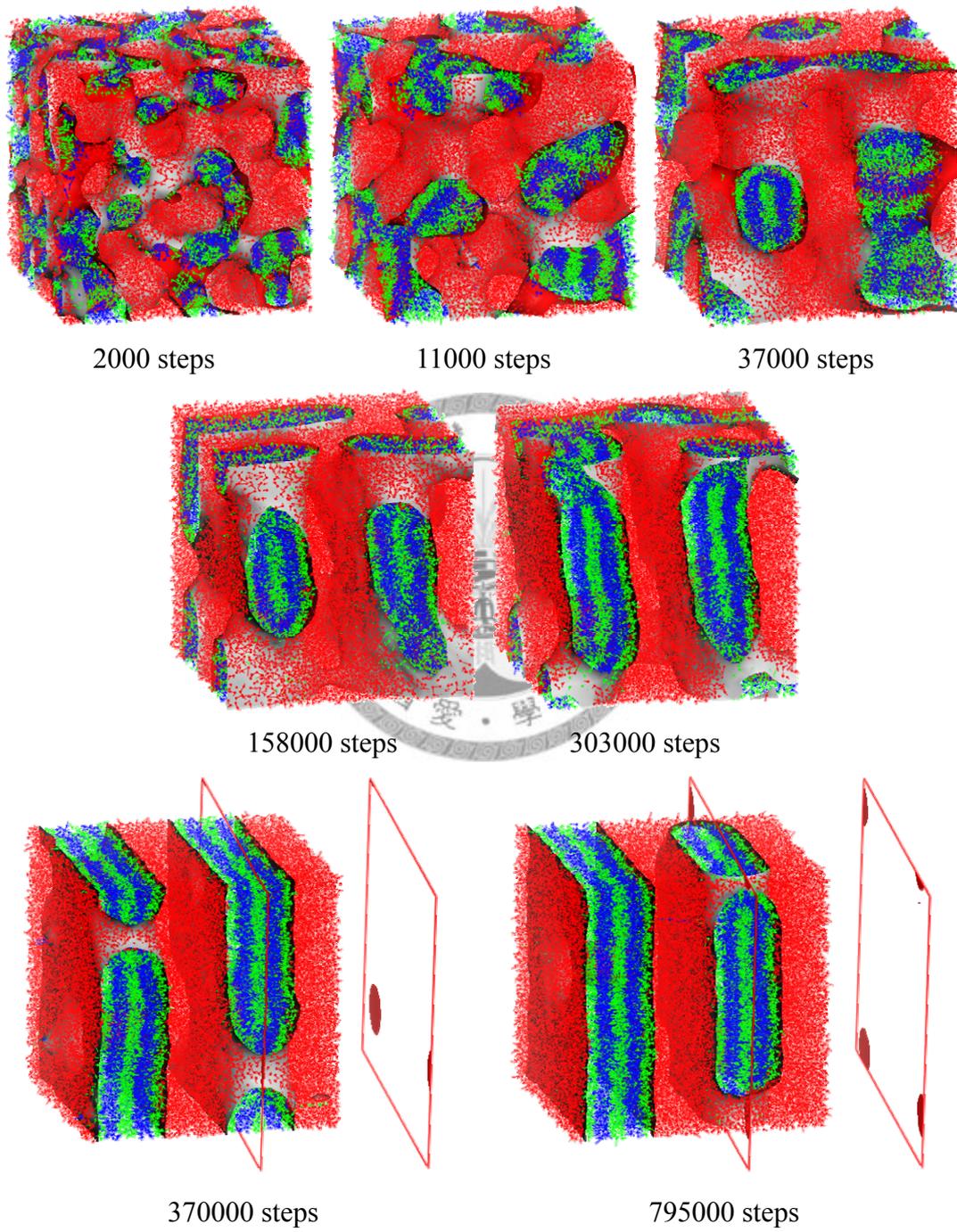
**Figure 9**



**Figure 10**



**Figure 11**



**Figure 12**

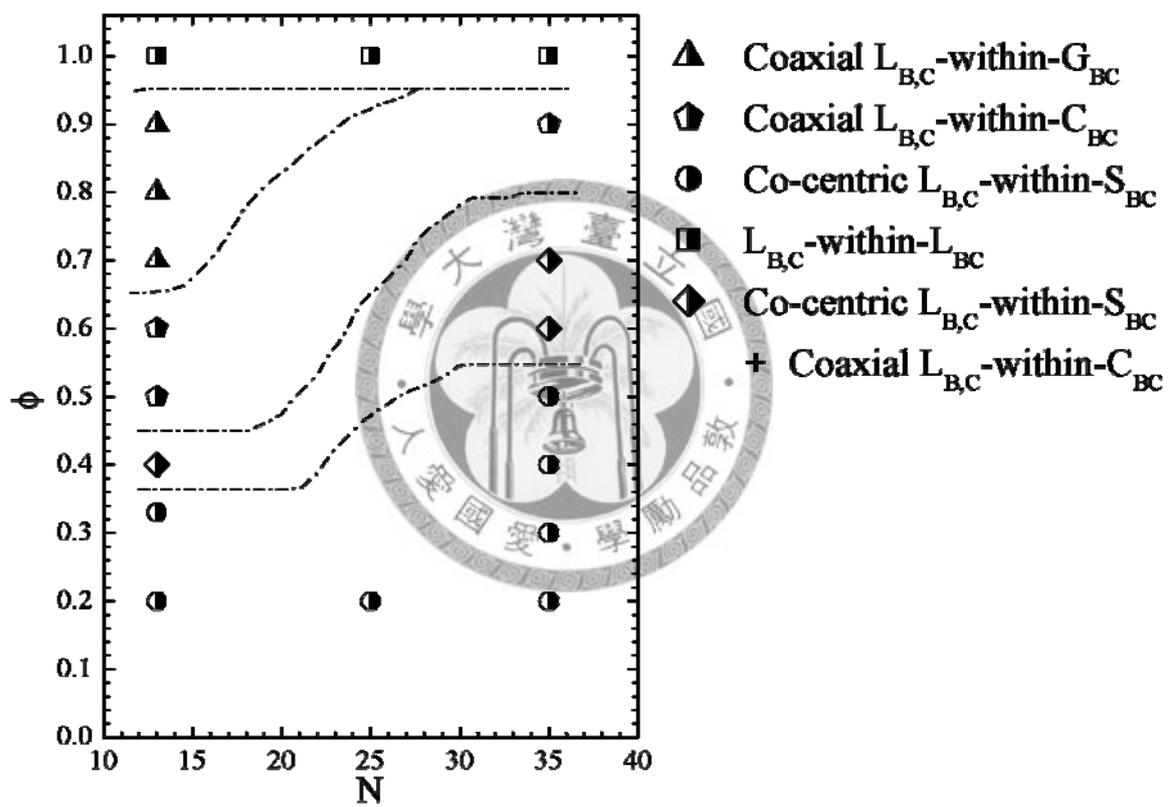


Figure 13

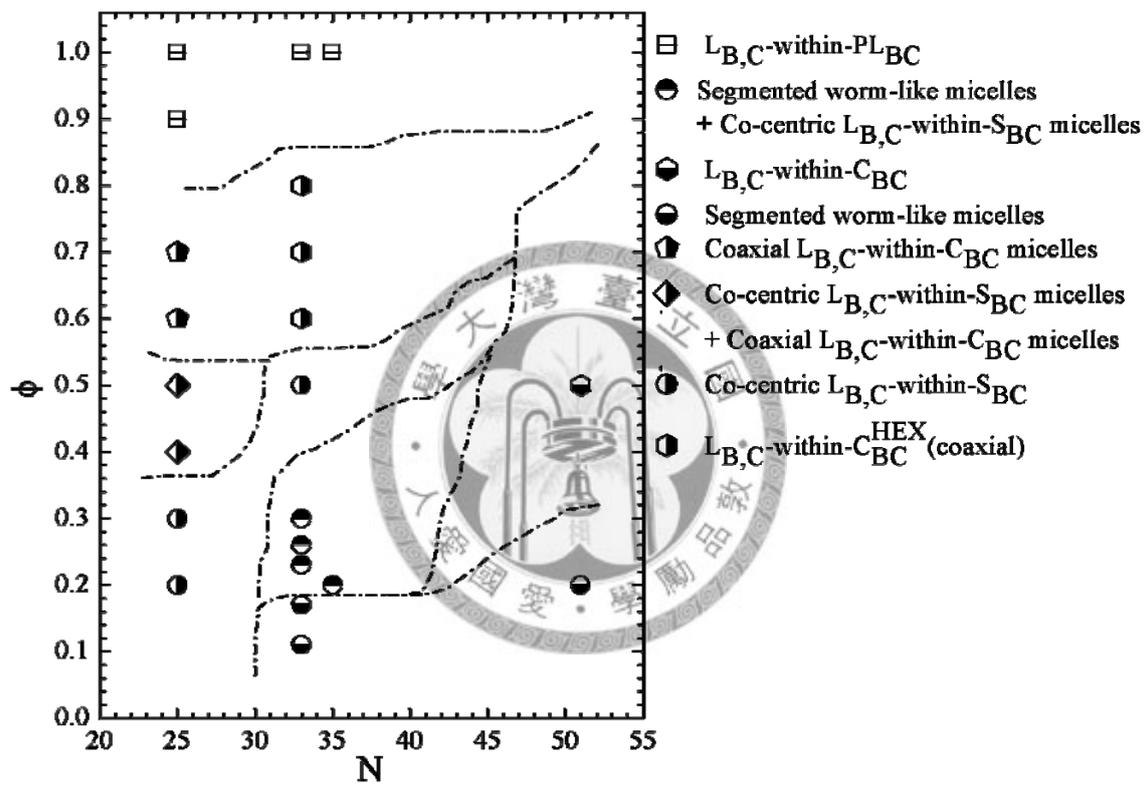
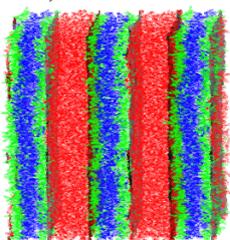


Figure 14

**( $\phi=1.0$ )**

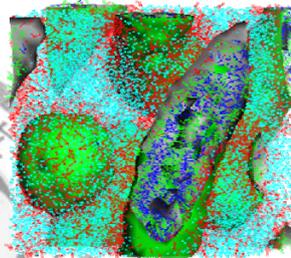
$L_{B,C}$ -within- $L_{BC}$



Box size 19x19x19

**( $\phi=0.4$ )**

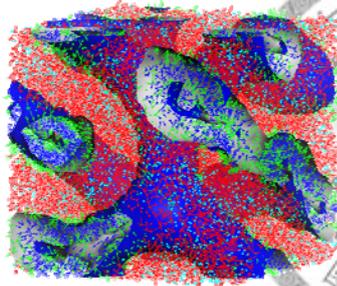
Co-centric  $L_{B,C}$ -within- $S_{BC}$  &  
Coaxial  $L_{B,C}$ -within- $C_{BC}$  coexist



Box size 24x24x24

**( $\phi=0.8$ )**

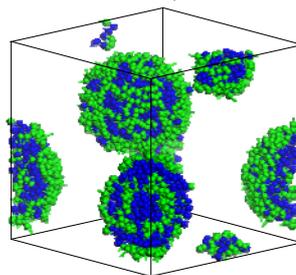
Coaxial  $L_{B,C}$ -within- $G_{BC}$



Box size 24x24x24

**( $\phi=0.33$ )**

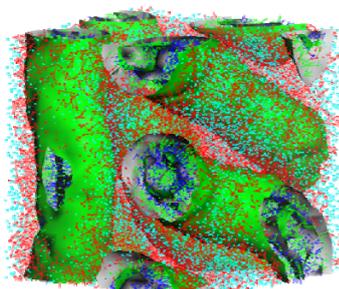
Co-centric  $L_{B,C}$ -within- $S_{BC}$



Box size 19x19x19

**( $\phi=0.6$ )**

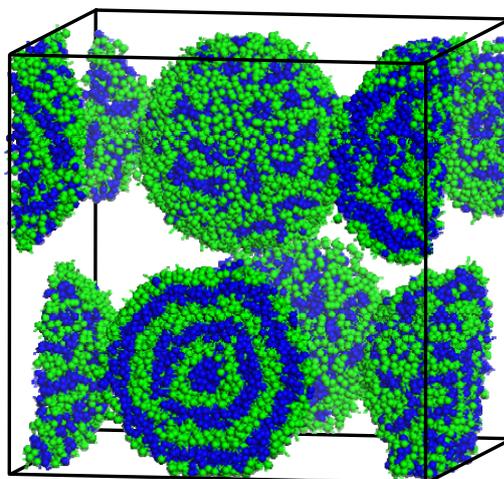
Coaxial  $L_{B,C}$ -within- $C_{BC}$



Box size 24x24x24

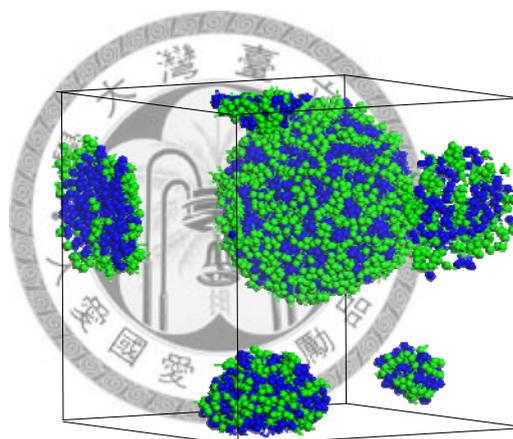
**Figure 15**

**(a)**



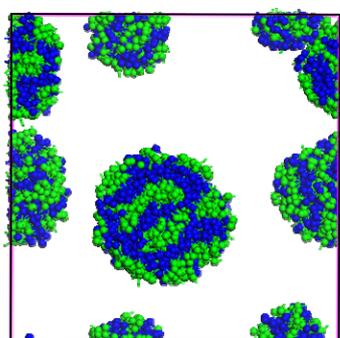
Box size 30x30x30

**(b)**



Box size 24x24x24

**(c)**

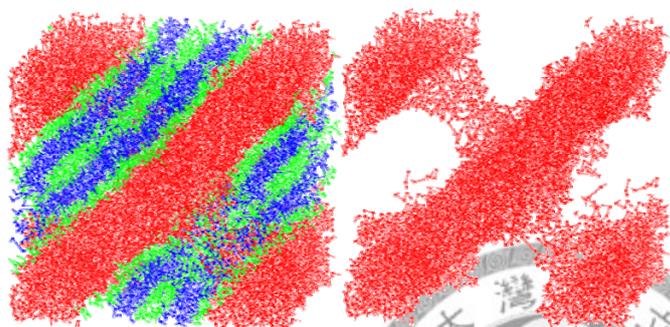


Box size 24x24x24

**Figure 16**

$(\phi=1.0)$

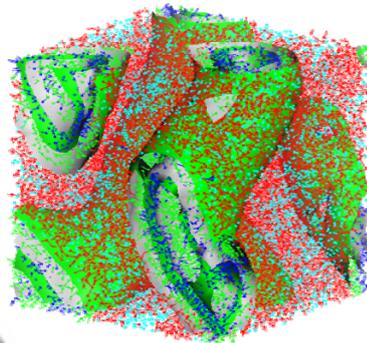
Coaxial  $L_{B,C}$ -within- $PL_{BC}$



Box size  $24 \times 24 \times 24$

$(\phi=0.7)$

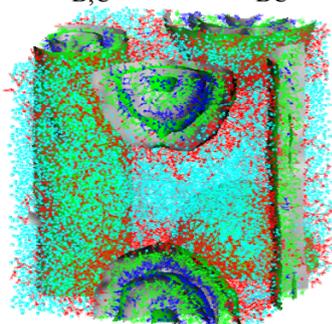
Coaxial  $L_{B,C}$ -within- $C_{BC}$



Box size  $24 \times 24 \times 24$

$(\phi=0.4)$

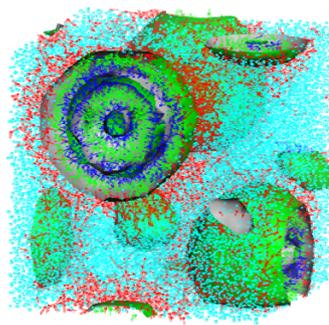
Co-centric  $L_{B,C}$ -within- $S_{BC}$  &  
Coaxial  $L_{B,C}$ -within- $C_{BC}$  coexist



Box size  $24 \times 24 \times 24$

$(\phi=0.3)$

Co-centric  $L_{B,C}$ -within- $S_{BC}$

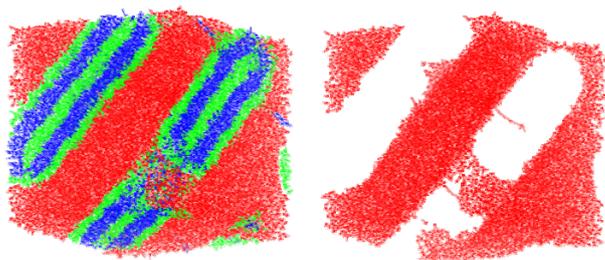


Box size  $24 \times 24 \times 24$

Figure 17

$(\phi=1.0)$

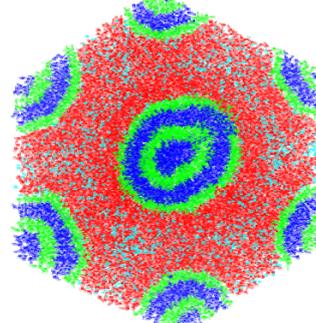
Coaxial  $L_{B,C}$ -within- $PL_{BC}$



Box size 24x24x24

$(\phi=0.8)$

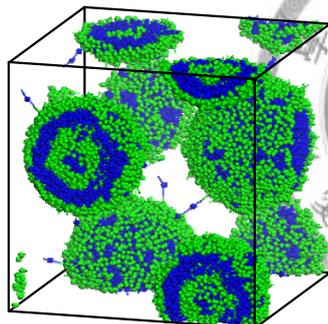
Coaxial  $L_{B,C}$ -within- $C_{BC}$



Box size 24x24x24

$(\phi=0.5)$

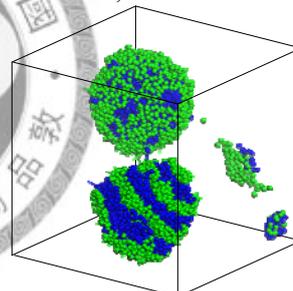
Co-centric  $L_{B,C}$ -within- $S_{BC}$



Box size 30x30x30

$(\phi=0.26)$

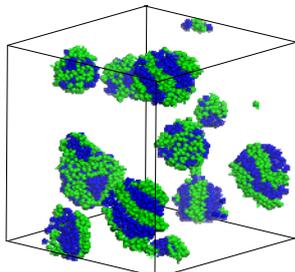
Segmented worm-like micelles &  
Co-centric  $L_{B,C}$ -within- $S_{BC}$  coexist



Box size 24x24x24

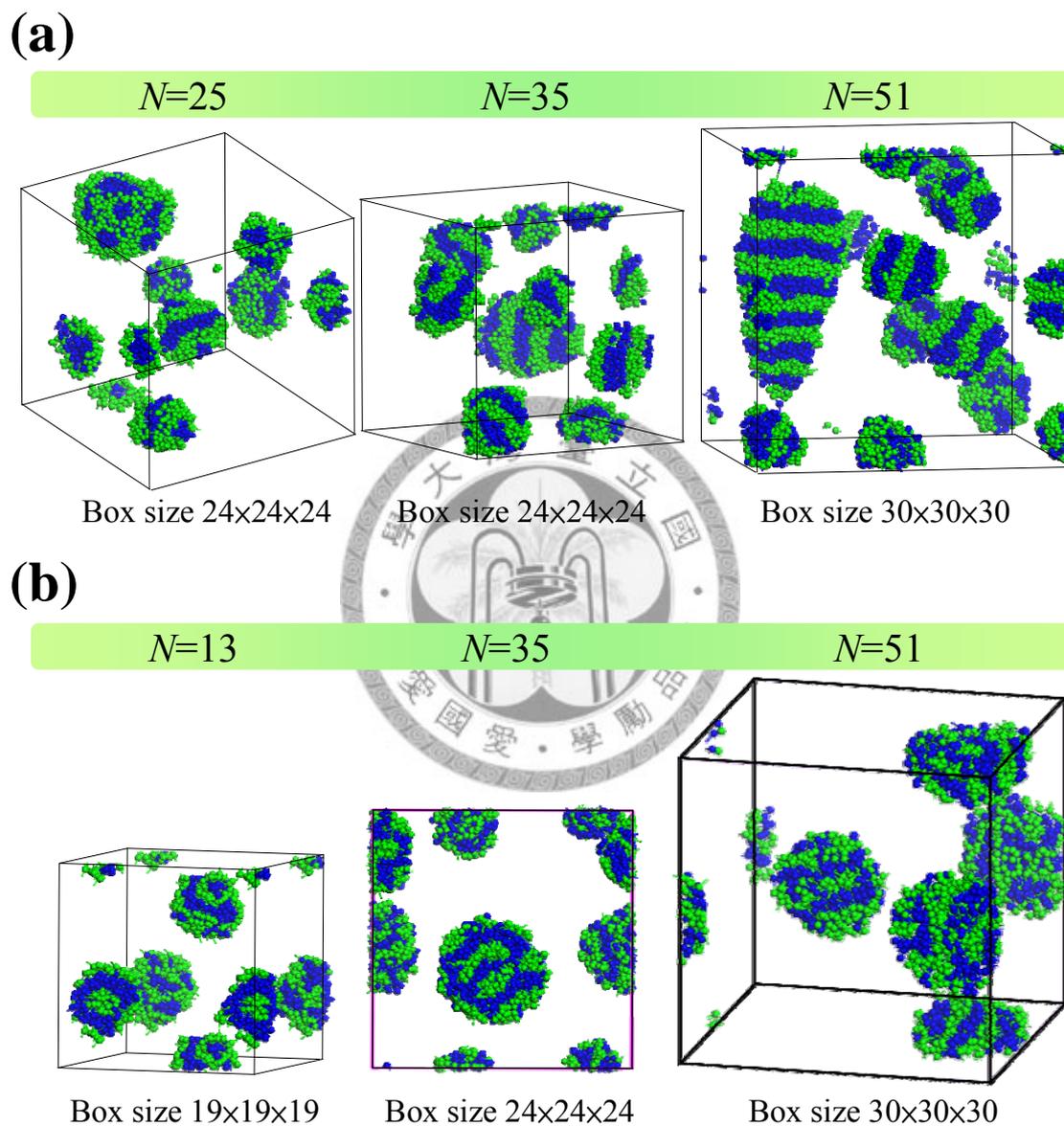
$(\phi=0.17)$

Segmented worm-like micelles



Box size 24x24x24

Figure 18



**Figure 19**

- Segmented worm-like micelles
- ★ Macrophase separation
- Co-centric  $L_{B,C}$ -within- $S_{BC}$  micelles
- Coaxial  $L_{B,C}$ -within- $C_{BC}$  micelles
- ☐  $L_{B,C}$ -within- $PL_{BC}$
- Co-centric  $L_{B,C}$ -within- $S_{BC}$  micelles + Segmented worm-like micelles

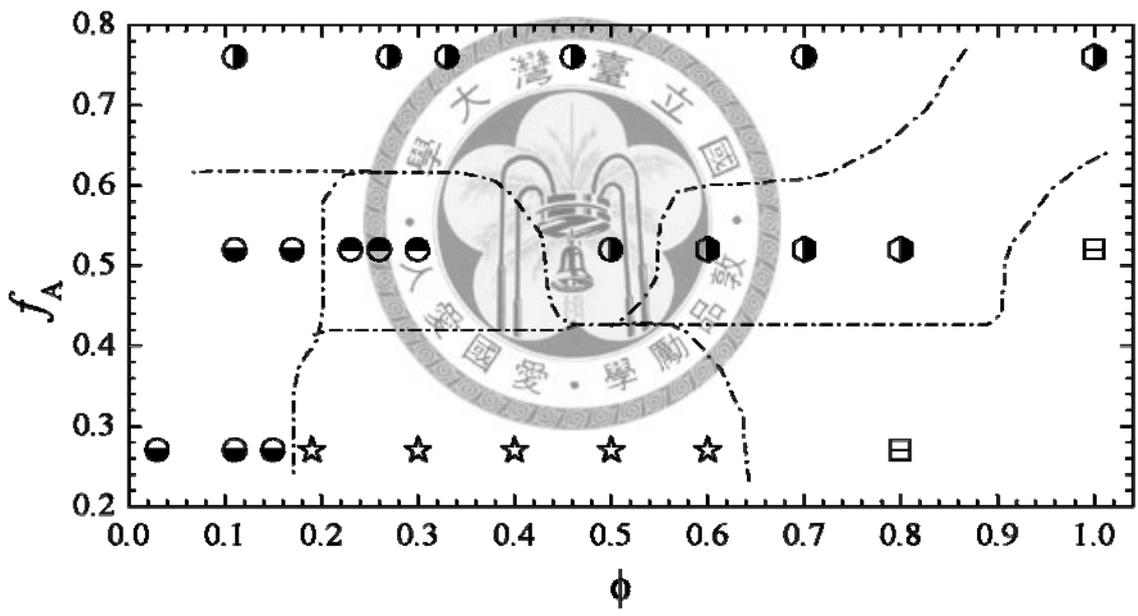
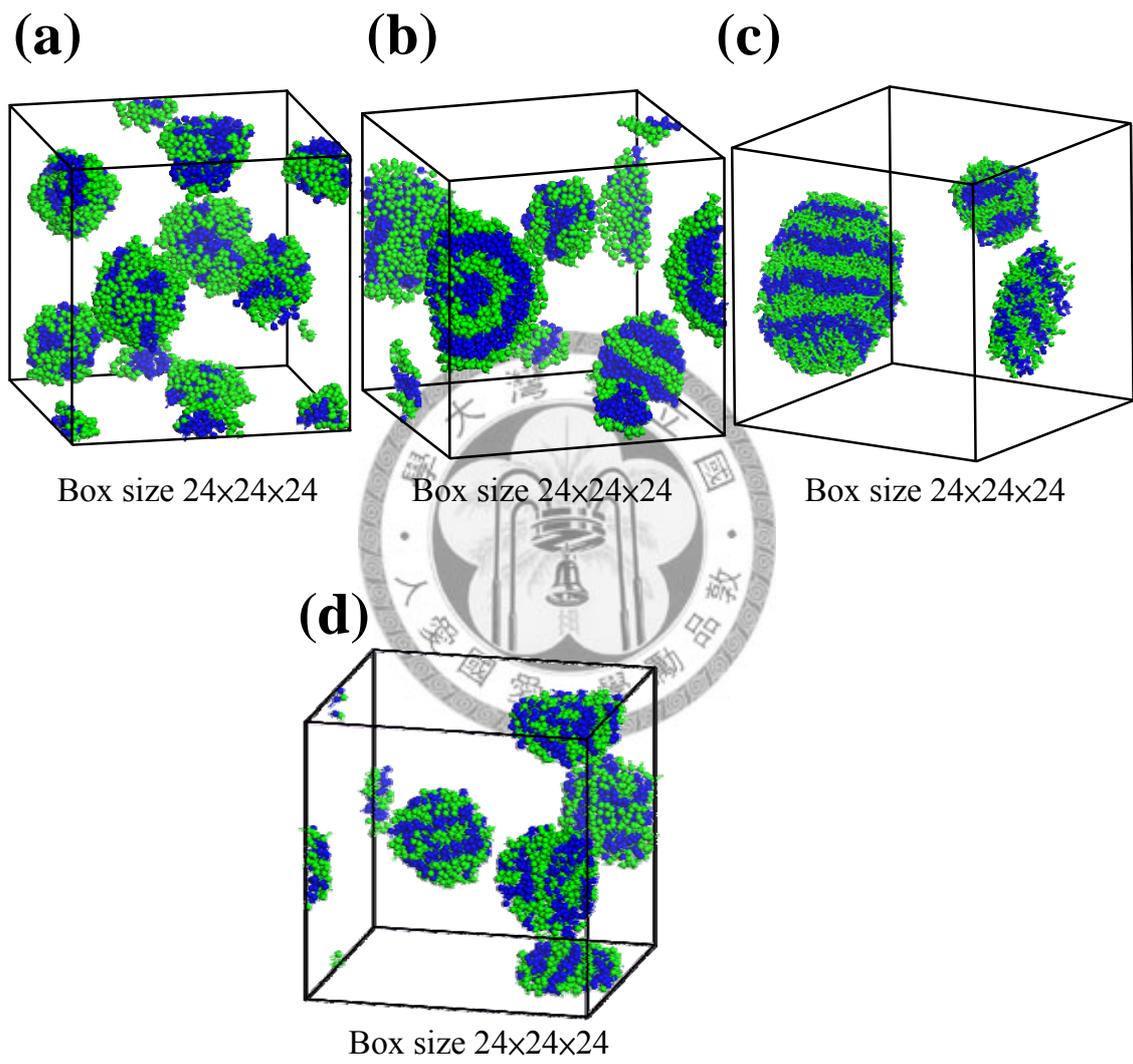


Figure 20



**Figure 21**

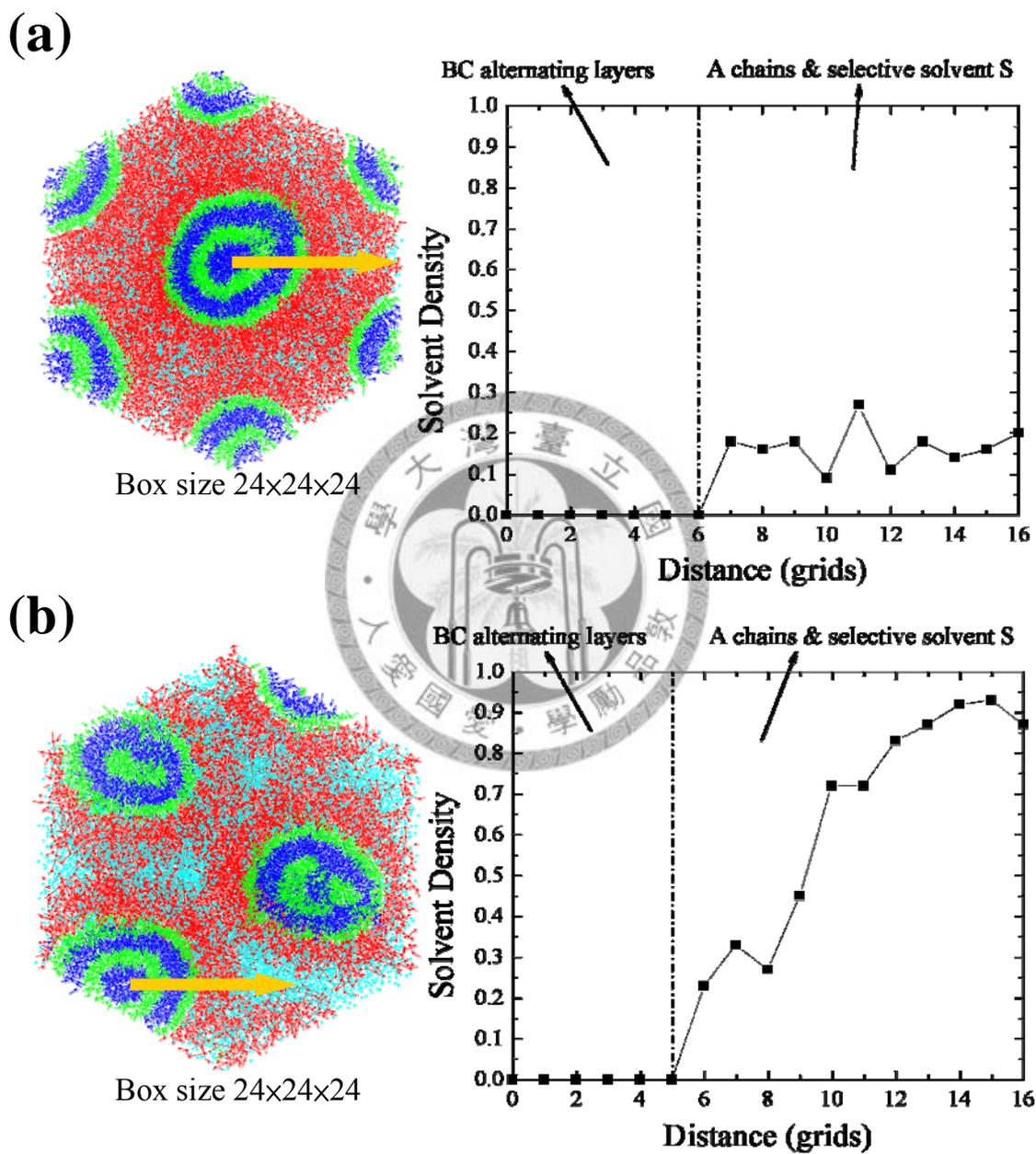
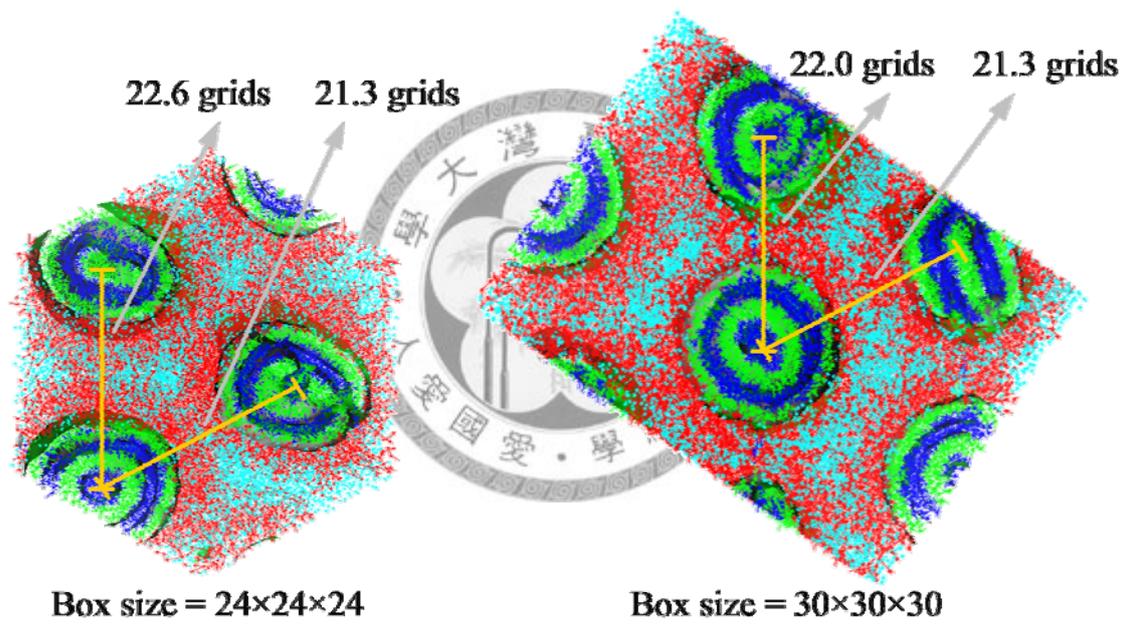
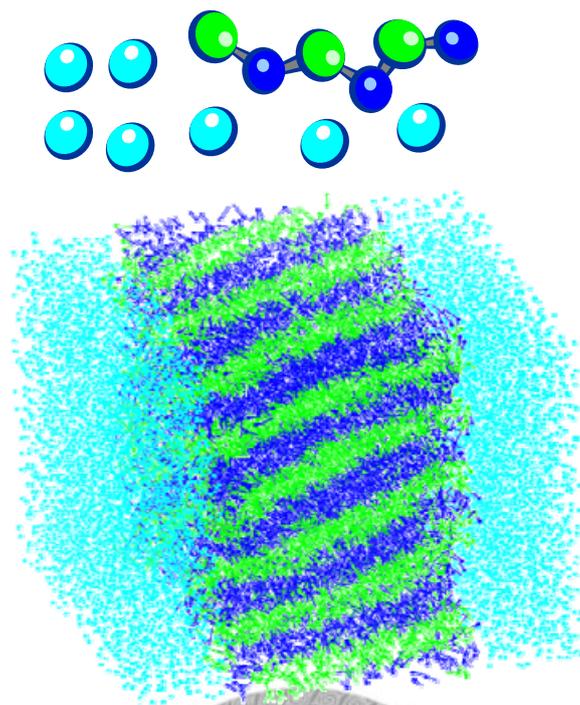


Figure 22



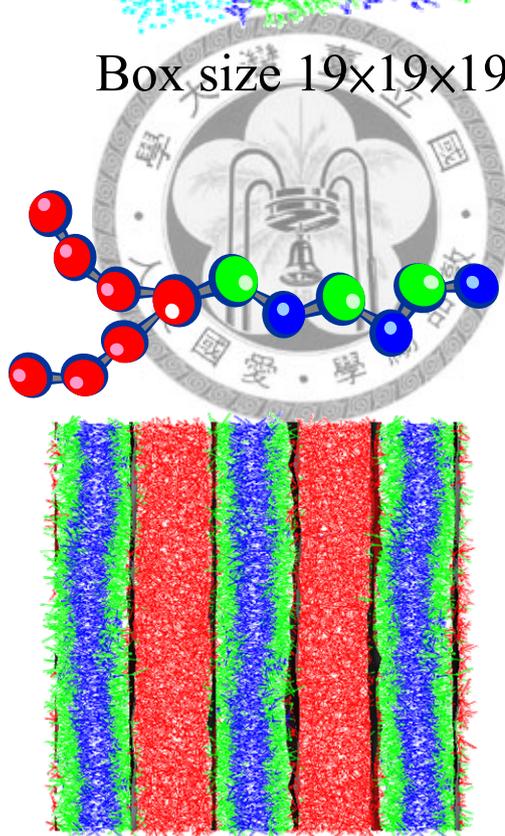
**Figure 23**

(a)



Box size  $19 \times 19 \times 19$

(b)



Box size  $19 \times 19 \times 19$

Figure 24

$\phi$  effect

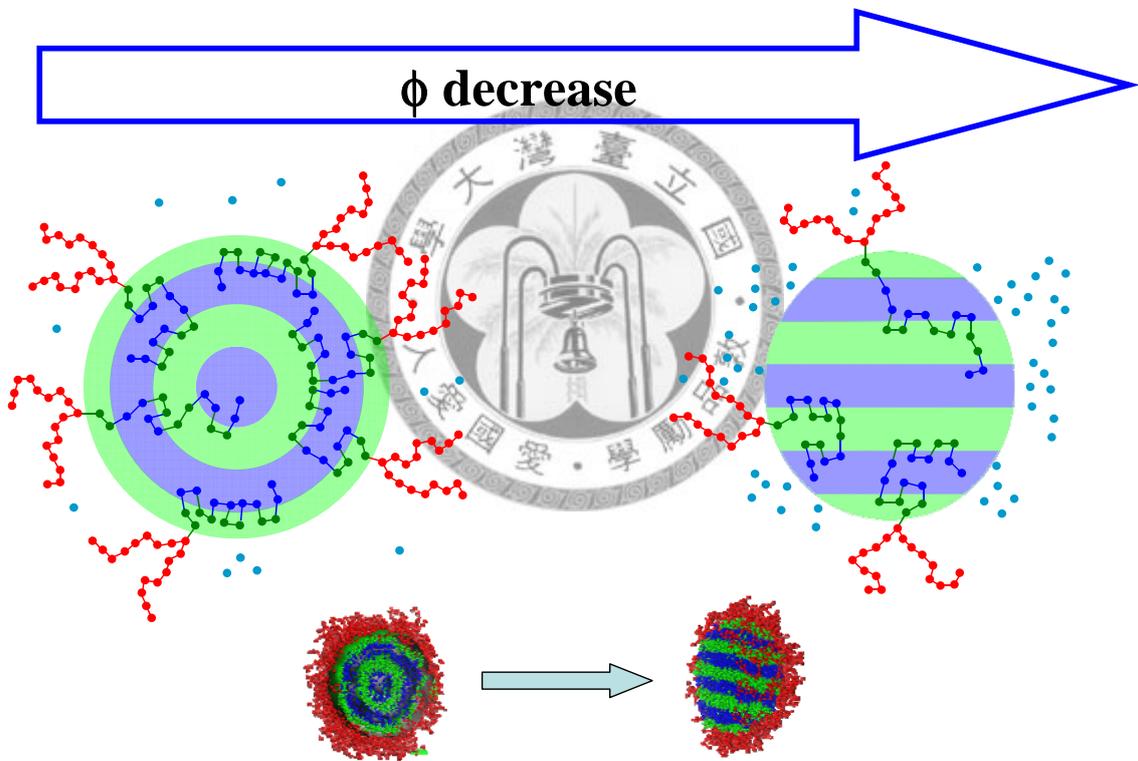


Figure 25

$f_A$  effect

$f_A$  decrease

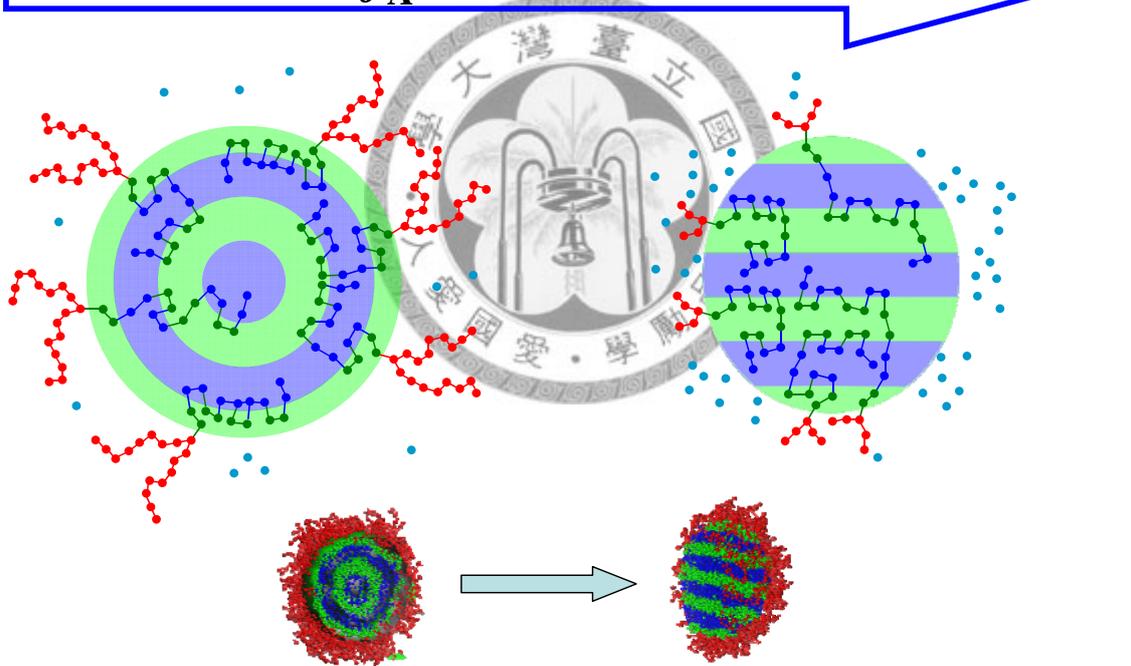
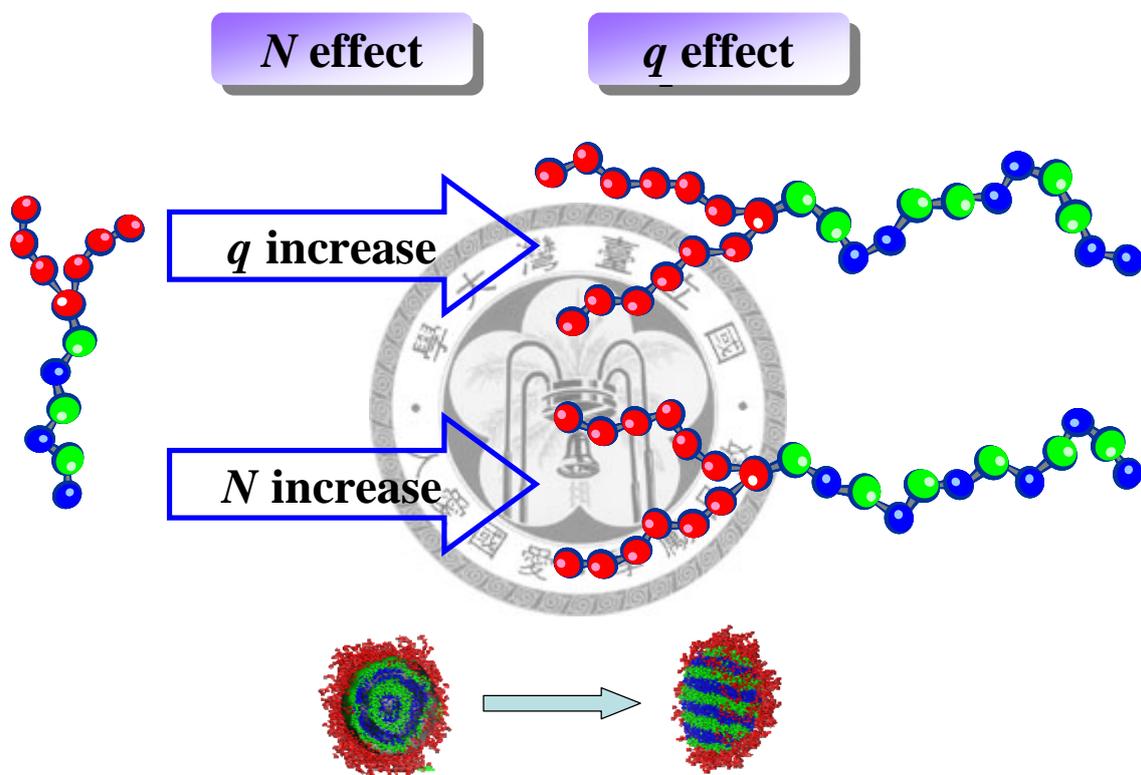


Figure 26



**Figure 27**