ABC 三嵌段共聚物在受限孔道中自组装行为的 Monte Carlo 模拟

高志华^{①②③}, 韩媛媛^①, 崔杰^{①*}, 姜伟^{①*}

① 中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022;

② 东北师范大学物理学院, 长春 130024;

③ 中国科学院大学, 北京 100049

* 联系人, E-mail: jcui@ciac.ac.cn; wjiang@ciac.ac.cn

2015-12-29 收稿, 2016-02-02 修回, 2016-02-03 接受, 2016-03-09 网络版发表

国家自然科学基金(51433009, 21474107, 21274145)资助

摘要 采用 Monte Carlo 模拟方法研究了在本体条件下形成四角排列柱状相的 ABC 线型三嵌段共聚物在受限孔道中的自组装行为。模拟结果表明共聚物的自组装结构依赖受限孔道的尺寸。在尺寸较大的孔道中, 自组装结构与体系的初始态无关, 表现出单一的套索结构; 而在尺寸较小的孔道中, 自组装结构与体系的初始态有关, 表现出双螺旋、平行柱、堆积盘等结构。进一步研究结果表明, 当孔道直径与体系在本体条件下的平衡周期不匹配时, 体系相互作用能密度高的结构出现的概率高; 而二者相匹配时, 相互作用能密度高的结构出现的概率低。此外, 对同一螺旋结构的统计分析表明, 随着孔道尺寸的增加, 体系中高分子链的均方末端距也随之增加, 并且高分子链在圆柱孔道中由小孔道尺寸下沿垂直圆柱长轴方向排列逐渐转变为大孔道尺寸下沿圆柱长轴方向排列。

关键词 三嵌段共聚物, 受限, 自组装, Monte Carlo 模拟, 相行为

嵌段共聚物是由2种或2种以上均聚物链段通过共价键连接形成的一类聚合物。嵌段共聚物能够在纳米尺度上(10~100 nm)通过自组装形成多种形貌可控的有序结构, 比如AB型两嵌段共聚物在本体条件下能够通过自组装形成诸如体心立方球状相、六角排列柱状相、双连续相以及层状相等有序结构, 并在纳米材料、光子晶体、高密度磁存储器件等领域具有广泛的应用前景^[1~3]。研究表明嵌段共聚物在本体条件下的自组装结构依赖嵌段共聚物的组成、拓扑结构以及分子间的相互作用等^[2,4,5]。在受限条件下, 由于边界的影响、对称性的破缺以及受限导致的熵损失等, 嵌段共聚物能够形成不同于本体条件下的新型结构^[6~10]。比如, 在本体条件下形成柱状相的AB两

嵌段共聚物在二维圆柱受限条件下能够自组装成沿圆柱孔道方向周期排列且长程有序的单螺旋、双螺旋以及堆叠圆环等新型结构。目前, 有关嵌段共聚物在受限条件下自组装行为方面的研究主要针对的是AB型两嵌段以及ABA型三嵌段共聚物^[2,9~15]。与AB型和ABA型嵌段共聚物相比, 由于引入了第3种组分(C嵌段), ABC型三嵌段共聚物自组装结构变得更加丰富。最近, 人们开展了各种受限条件下ABC型三嵌段共聚物受限自组装的研究^[16~29]。在一维平板受限条件下, 通过调控薄膜厚度、不同嵌段间的相互作用以及薄膜表面选择性等, 已经得到诸如垂直或平行于薄膜表面的片层^[16~18,21]、弯曲片层^[17,18]、垂直或平行于薄膜表面的圆柱^[22]、穿孔片层等结构。在二维圆柱孔

引用格式: 高志华, 韩媛媛, 崔杰, 等. ABC 三嵌段共聚物在受限孔道中自组装行为的 Monte Carlo 模拟. 科学通报, 2016, 61: 2147~2154

Gao Z H, Han Y Y, Cui J, et al. Self-assembly behavior of ABC triblock copolymer in cylindrical pore: A Monte Carlo study (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 2147~2154, doi: 10.1360/N972015-01447

道受限条件下, Feng和Ruckenstein^[23]以及Chen和Liang^[24]利用Monte Carlo模拟方法比较系统地研究了线型ABC三嵌段共聚物的嵌段比例、孔道尺寸以及孔道边界对某一嵌段的选择性对自组装形貌的影响, 得到了多种新颖的螺旋结构. Qiu等人^[25,26]利用二维实空间自洽场理论方法系统地研究了受限尺寸和孔道表面选择性强弱对ABC三嵌段共聚物在圆柱孔道中自组装行为的影响. 研究发现与受限尺寸和嵌段体积分数的相比, 强选择性表面是决定体系相行为的主要因素. 此外, 在三维球形受限条件下人们也开展了一些研究工作. Xu等人^[27,28]研究了ABC三嵌段共聚物在三维受限下自组装形貌和内部结构的可调节性. Yu等人^[29]研究了ABC三嵌段共聚物在三维受限下形成的补丁结构.

尽管以上研究工作增加了人们对ABC三嵌段共聚物在受限条件下自组装规律的认识, 为人们通过合理设计受限边界条件获得具有新颖结构的聚合物材料提供了理论指导, 但是到目前为止已有的工作主要是从形貌结构角度研究了ABC三嵌段共聚物在受限条件下的自组装行为, 只有少数工作从微观尺度上揭示共聚物链构象及链取向等在受限条件下随边界(比如孔道尺寸)的变化规律. 此外, 四角排列柱状相是ABC三嵌段共聚物在本体条件下的主要相态结构之一, 它在受限孔道中变化及其行为还未见报道. 本文采用Monte Carlo模拟方法研究本体条件下形成四角排列柱状相的对称ABC三嵌段共聚物在孔道中的自组装行为, 并从微观尺度上揭示了孔道尺寸对组装体中高分子链构象与链取向的影响规律.

1 理论模型和方法

本文采用Monte Carlo模拟方法中的简单格子模型研究了A₅B₁₈C₅三嵌段共聚物在具有不同直径的圆柱孔道中的自组装行为. 体系在 z 方向上采用周期性边界条件; x , y 方向上则设置有直径为 D 的不可穿越的边界, 从而实现了圆柱孔道受限边界条件. 在本文中, 圆柱直径的变化范围为 $D=15\sim33$, 圆柱的长度在整个模拟过程中保持不变, 其值为 $Lz=80$. A₅B₁₈C₅三嵌段共聚物在圆柱孔道中的体积分数为85%, 其余15%的格点为空格. A₅B₁₈C₅三嵌段共聚物的每一个单体均占据一个格点, 由于排除体积效应, 2个单体不能占据同一个格点. 在模拟过程中, 采用键长涨落模型^[30], 即体系中高分子链的键长允许取1和 $\sqrt{2}$

两个值. 嵌段共聚物在受限孔道中的构象演化是通过嵌段共聚物单体与空格之间的交换运动来实现. 具体实现步骤如下: 随机选取1个空格, 并在其周围的18个最近邻位置中随机选取1个嵌段共聚物单体尝试进行交换. 如果此次交换后与该单体相连的2个键的键长都不超过 $\sqrt{2}$, 则该尝试运动被允许; 如果交换导致与该单体相连的2个键的键长均超过 $\sqrt{2}$, 则此次交换被禁止; 如果交换后, 与该单体相连的2个键中只有1个超过 $\sqrt{2}$, 则空格将继续和与该单体相连的下一个单体进行交换直至交换后所产生的新键键长满足键长涨落. 此次交换运动最终能否成功还需要由Metropolis抽样原理^[31]进行进一步的判断, 即首先计算出交换运动前后所导致的能量差 ΔE , $\Delta E < 0$, 则交换运动被接受; 反之, 此次交换运动以概率 P 被接受, 概率 P 与 ΔE 的具体表达式为

$$P = \exp(-\Delta E/k_B T), \quad (1)$$

$$\Delta E = \sum_{ij} \Delta N_{ij} \varepsilon_{ij}, \quad (2)$$

其中, ΔN_{ij} 为运动前后最近邻的组分 i 和 j 之间相互作用对数的改变, ε_{ij} 为组分 i 和 j 之间的相互作用能.

在模拟过程中, 系统中有关能量以及温度的参数设置如下: 圆柱受限边界为中性边界, 其对A, B, C三嵌段均无相互作用; A, B, C 3个嵌段之间不相容, 即三嵌段间存在排斥作用, $\varepsilon_{AB}=\varepsilon_{BC}=1$, $\varepsilon_{AC}=2$; 嵌段共聚物与空格之间以及同种嵌段共聚物间的相互作用能均为0. 采用了模拟退火方法, 即设 $T_i=fT_{i-1}$, 其中 T_i 代表退火到第 i 步时的温度, f 为退火比例. 系统的退火过程将一直持续到温度达到某个预期值(T_F)为止. 模拟中 $f=0.99$, $T_1=30T_{\text{ref}}$ (T_{ref} 为参考温度), 当退火步数为 $j=353$ 时温度达到预期值 $T_F=T_{353}$. 在每一退火步数中, 体系将运行5000 MCS, 其中MCS为Monte Carlo步数, 1 MCS表示平均所有高分子格点进行一次尝试移动. 此外, 为了减少随机性对结果的影响, 在每一孔道尺寸下体系都分别从50个不同的初始态出发进行演化. 体系初始态通过让体系在无热(即温度无穷大)状态下运行足够长Monte Carlo步后保存全部聚合物单体坐标的方式生成. 为消除初始态间的关联性, 各初始态间的时间间隔为 1×10^5 MCS. 在不同时间步保存的聚合物单体坐标是不同的, 因此对同一条聚合物链而言, 在不同的初始态中其链构象及其在孔道中出现的位置不同.

2 结果与讨论

本文选择的三嵌段共聚物体系为 $A_5B_{18}C_5$ 。本体条件下A、C嵌段在B嵌段组成的基底中形成相互嵌套的四角排列柱状相,如图1(a)所示。为了清晰显示A、C嵌段形貌结构,未画出由B嵌段所形成的连续相区。模拟选取相邻A、C柱状相区中心轴线之间的平均距离作为柱状相本体平衡周期 L (如图1(b)所示),统计结果为 $L=11.58$ 格子间距。

研究 $A_5B_{18}C_5$ 三嵌段共聚物体系在不同孔道中的受限自组装行为时,以孔道直径 D 与圆柱结构在本体条件下平衡周期 L 的比值(即, D/L)表示孔道尺寸。不同孔道尺寸下体系的自组装形貌如图2所示。在最小孔道尺寸中($D/L=1.29$),体系从不同的初始态出发,可分别形成3种不同的有序结构,即2种不同螺旋结构(图2(a1)和(a2))和由A、C嵌段构成的交替堆积盘状结构(图2(a3))。在螺旋结构中,由A、C嵌段分别形成的单螺旋结构互相嵌套,在整体上形成双螺旋结构。需要指出的是,图2(a1)和(a2)所示的2种螺旋结构的主要区别在于二者具有不同的螺距。根据模拟中孔道长度为80以及2种螺旋结构沿圆柱长轴方向分别具有1个和2个回转周期可知,2种螺旋结构的螺距分别为80(图2(a1))和40(图2(a2))格子间距。当孔道尺寸增加到 $D/L=1.46$ 时,图2(a1)所示的大螺距螺旋与堆积盘状结构消失,同时出现更小螺距的螺旋结构(图2(b2)),螺距为26.7格子尺寸。模拟结果表明,图2(a2)和图2(b2)所示的螺距分别为40和26.7格子尺寸的螺旋结构在较宽的孔道尺寸范围内($1.46 \leq D/L \leq 1.99$)

都能存在。在这一孔道范围内除了上述螺旋结构,随着孔道尺寸的增加,体系还可形成平行柱结构(图2(c3))。在 $D/L=1.99$ 时体系开始出现更加复杂的套索结构(图2(e3)),同时,堆叠盘状结构再次出现(图2(e4))。随着孔道尺寸的进一步增加($2.15 \leq D/L \leq 2.33$),从不同初始态出发体系只形成2种结构,一种是螺距为40的螺旋结构(图2(f1)),另一种是复杂的套索结构(图2(f2))。而当孔道尺寸大于 $D/L=2.33$ 时,在模拟中只能得到单一的套索结构(图2(h1)~(j1)),体系的自组装结构与初始态无关。图2表明, $A_5B_{18}C_5$ 三嵌段共聚物的自组装结构依赖于受限孔道的尺寸,并且在小孔道尺寸中,初始态对体系自组装结构有明显影响。

鉴于在孔道尺寸 D/L 小于2.50时不同的初始态会导致不同的自组装结构,本文选择其中4个典型孔道尺寸($D/L=1.29, 1.64, 1.99$ 和 2.33)对体系相互作用能密度及其出现概率进行了研究和统计。体系相互作用能密度 ρ_{Energy} 用A、B、C嵌段之间总的相互作用能除以孔道体积表示,结果如图3所示。由图3(a)可知,当 $D/L=1.29$ 时,堆积圆盘结构的相互作用能密度在3种结构中最低,出现的概率最低,而螺距为40的螺旋结构中相互作用能密度最高,出现的概率最高。这一现象在 $D/L=1.64$ (图3(b))和 2.33 (图3(d))的孔道中也存在。这些孔道直径的共同点是偏离体系在本体条件下的平衡周期。然而,当 $D/L=1.99$ (图3(c))时,相互作用能密度最低的螺距为40的螺旋结构出现概率最高,而相互作用能密度最高的堆积盘状结构出现概率却最低,此时,孔道尺寸刚好接近四角排列柱状结

图1 (网络版彩色) $A_5B_{18}C_5$ 三嵌段共聚物在本体条件下的自组装结构及其平衡周期。(a) 四角排列柱状结构;(b) 四角排列柱状结构平衡周期示意图

Figure 1 (Color online) Structure self-assembled by $A_5B_{18}C_5$ triblock copolymers in bulk and its equilibrium period. (a) Tetragonal-packed cylinders; (b) schematic of the equilibrium period of the Tetragonal-packed cylinders in bulk

图2 (网络版彩色) $A_5B_{18}C_5$ 三嵌段共聚物在不同孔道尺寸下的自组装结构

Figure 2 (Color online) Self-assembled structures of $A_5B_{18}C_5$ triblock copolymers under different pore sizes

图3 (网络版彩色) $A_5B_{18}C_5$ 在不同孔道尺寸下不同有序结构的体系相互作用能密度及出现概率. (a) $D/L=1.29$; (b) $D/L=1.64$; (c) $D/L=1.99$; (d) $D/L=2.33$. 为便于比较, 图中给出了相应的组装结构

Figure 3 (Color online) Interactive energy densities and corresponding occurring probabilities for different structures formed by $A_5B_{18}C_5$ triblock copolymers under different pore sizes. (a) $D/L=1.29$; (b) $D/L=1.64$; (c) $D/L=1.99$; (d) $D/L=2.33$. For comparison, corresponding structures under different pore sizes are also plotted

构平衡周期的整数倍(2倍), 与本体平衡周期匹配性最好. 图3统计结果表明当孔道直径与体系在本体条件下的平衡周期不匹配时, 体系相互作用能密度高的结构出现的概率高; 而当二者相匹配时, 相互作用能密度高的结构出现的概率低.

此外, 图2表明所研究的共聚物体系在很大孔道尺寸范围内($1.29 < D/L < 2.33$)存在螺旋结构, 尤其是螺距为40的螺旋结构在各孔道尺寸中始终存在. 为了揭示这种螺旋结构的微观结构特征, 本文对这种结构的相互作用能密度和高分子链的均方末端距随孔

道尺寸的变化进行了统计分析,结果如图4所示.从中可以看出当孔道尺寸 $D/L < 1.83$ 时,螺旋体系的相互作用能密度随孔道尺寸的增加快速降低.这是因为当孔道尺寸增加,受限程度降低时,分子链在嵌段之间排斥力作用下变得伸展,进而减少不同嵌段之间的相互接触,从而使体系相互作用能密度降低.图中的高分子链均方末端距随孔道尺寸的变化与上述分析刚好吻合,即当孔道尺寸 $D/L < 1.83$ 时,随着体系能量密度快速降低,高分子链的均方末端距 $\langle r_{AC}^2 \rangle$ 随孔道尺寸的增加而快速增加.当孔道尺寸 $D/L > 1.83$ 时,螺旋体系的相互作用能密度基本不再随孔道尺寸的增加而改变,高分子链均方末端距随孔道尺寸

图4 (网络版彩色)螺距为40的螺旋结构体系相互作用能密度与高分子链均方末端距随孔道尺寸的变化曲线

Figure 4 (Color online) Variations of the interactive energy densities and the mean-square end-to-end distance of the polymer chains with the pore size in helical systems with the pitch of 40

的变化也趋于平缓.这是因为A, C嵌段之间不能无限制的相互远离.当孔道尺寸增加到一定程度时, A, C嵌段间的距离主要由嵌段之间的相互作用决定,孔道对其限制作用减弱.

由前面的讨论可知,螺距40的螺旋结构中分子链的构象随孔道尺寸的增加而变得伸展.此外为了研究孔道尺寸对高分子链取向的影响,本文对螺距40的螺旋结构在不同孔道尺寸下高分子链取向角的分布进行了统计分析,结果如图5所示.其中高分子链取向角以链的末端距矢量与圆柱孔道长轴的夹角 θ 表示,如图5(b)所示.由图5(a)可知,在不同孔道尺寸下, θ 均为单峰分布.在小孔道尺寸下($D/L=1.29$),取向角 θ 分布曲线的波峰对应的角度约为 60° .这说明此时大部分高分子链倾向于沿垂直于孔道长轴的方向(水平方向)排列,并可从图5(c)中更加直观地看到.随着孔道尺寸的增加 θ 分布曲线的峰值向小角度方向移动,并且峰宽逐渐变窄,如图5(a)所示.当孔道尺寸为 $D/L=2.33$ 时, θ 分布曲线的波峰对应的角度约为 22° ,表明此时大部分高分子链沿着圆柱长轴方向(竖直方向)排列,图5(d)更直观地显示了高分子链在竖直方向的取向情况.这些结果表明在小尺寸孔道中,高分子链主要沿垂直孔道长轴方向排列,在大尺寸孔道中,高分子链主要沿平行孔道长轴方向排列.

3 结论

采用Monte Carlo模拟方法研究了在本体条件下

图5 (网络版彩色)(a) 螺距为40的螺旋结构中分子链在不同孔道中的取向角分布曲线; (b) 高分子链取向角示意图; (c) 高分子链在 $D/L=1.29$ 时的空间取向; (d) 高分子链在 $D/L=2.33$ 时的空间取向

Figure 5 (Color online) (a) Distributions of the orientation angle for polymer chains in helical structures with the pitch of 40 under different pore sizes; (b) schematic of the chain orientation angle; (c) polymer chain orientation at $D/L=1.29$; (d) polymer chain orientation at $D/L=2.33$

形成四角排列柱状相的ABC线型三嵌段共聚物在中性边界的圆柱形孔道中的自组装行为. 模拟结果表明, 在受限条件下当孔道尺寸较小时, 体系能够自组装成不同的有序结构. 当孔道尺寸与本体平衡周期相匹配时, 相互作用能密度低的结构出现概率高. 而当二者不匹配时, 相互作用能密度高的结构出现概率高. 在尺寸较大的孔道中, 体系自组装结构与初始态无关, 表现出单一的套索结构. 模拟中还发现螺距

40的螺旋结构在小尺寸孔道中普遍存在. 随着孔道尺寸的增加, 这种螺旋结构的体系相互作用能密度降低, 高分子链的均方末端距增加, 同时高分子链在圆柱孔道中的取向也由小尺寸下倾向于与圆柱长轴方向垂直逐渐转变为大尺寸下与圆柱长轴方向平行. 这些结果在微观尺度上加深了人们对ABC三嵌段共聚物在受限孔道中自组装行为的认识, 并为相关的实验研究提供了理论依据.

致谢 感谢吉林省计算中心提供的计算资源.

参考文献

- 1 Park C, Yoon J, Thomas E L. Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns. *Polymer*, 2003, 44: 6725–6760
- 2 Savic R, Luo L B, Eisenberg A, et al. Micellar nanocontainers distribute to defined cytoplasmic organelles. *Science*, 2003, 300: 615–618
- 3 Xu X H, Li C X, Li H P, et al. Polypeptide dendrimers: Self-assembly and drug delivery (in Chinese). *Sci Sin Chim*, 2011, 41: 359–367 [徐翔晖, 李彩侠, 李海平, 等. 肽类树枝状大分子: 自组装胶束及药物释放研究. *中国科学: 化学*, 2011, 41: 359–367]
- 4 Fredrickson G H, Bates F S. Dynamics of block copolymers: Theory and experiment. *Annu Rev Mater Sci*, 1996, 26: 501–550
- 5 Abetz V, Simon P F W. Phase behaviour and morphologies of block copolymers. *Adv Polym Sci*, 2005, 189: 125–212
- 6 Fasolka M J, Mayes A M. Block copolymer thin films: Physics and applications. *Annu Rev Mater Res*, 2001, 31: 323–355
- 7 Segalman R A. Patterning with block copolymer thin films. *Mater Sci Eng*, 2005, R48: 191–226
- 8 Hamley I W. Ordering in thin films of block copolymers: Fundamentals to potential applications. *Prog Polym Sci*, 2009, 34: 1161–1210
- 9 Stewart-Sloan C R, Thomas E L. Interplay of symmetries of block polymers and confining geometries. *Eur Polym J*, 2011, 47: 630–646
- 10 Shi A C, Li B H. Self-assembly of diblock copolymers under confinement. *Soft Matter*, 2013, 9: 1398–1413
- 11 Wu Y Y, Cheng G S, Katsov K, et al. Composite mesostructures by nano-confinement. *Nat Mater*, 2004, 3: 918–822
- 12 Horvat A, Lyakhova K S, Sevink G J A, et al. Phase behavior in thin films of cylinder-forming ABA block copolymers: Mesoscale modeling. *J Chem Phys*, 2004, 120: 1117–1126
- 13 Sevink G J A, Zvelindovsky A V. Confined sphere-forming block copolymers: Phase behavior and the role of chain architecture. *Macromolecules*, 2009, 42: 8500–8512
- 14 Xiao X Q, Huang Y M, Liu H L, et al. Monte Carlo simulation of ABA triblock copolymer melts confined in a cylindrical nanotube. *Macromol Theory Simul*, 2007, 16: 166–177
- 15 Wang Z, Li B H, Jin Q H, et al. Self-assembly of cylinder-forming ABA triblock copolymers under cylindrical confinement. *Macromol Theory Simul*, 2008, 17: 301–312
- 16 Elbs H, Drummer C, Abetz V, et al. Thin film morphologies of ABC triblock copolymers prepared from solution. *Macromolecules*, 2002, 35: 5570–5577
- 17 Stocker W. Lamellar orientation at the surface of thin block copolymer films. *Macromolecules* 1998, 31: 5536–5538
- 18 Ludwigs S, Schmidt K, Stafford C M, et al. Combinatorial mapping of the phase behavior of ABC triblock terpolymers in thin films: Experiments. *Macromolecules*, 2005, 38: 1850–1858
- 19 Ludwigs S, Krausch G, Magerle R, et al. Phase behavior of ABC triblock terpolymers in thin films: Mesoscale simulations. *Macromolecules*, 2005, 38: 1859–1867
- 20 Chen H Y, Fredrickson G H. Morphologies of ABC triblock copolymer thin films. *J Chem Phys*, 2002, 116: 1137–1146
- 21 Feng J, Ruckenstein E. Monte Carlo simulation of triblock copolymer thin films. *Polymer*, 2002, 43: 5775–5790
- 22 Chen P, Liang H J. Monte Carlo simulations of cylinder-forming ABC triblock terpolymer thin films. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 18212–18224
- 23 Feng J, Ruckenstein E. Self-assembling of ABC linear triblock copolymers in nanocylindrical tubes. *J Chem Phys*, 2007, 126: 124902
- 24 Chen P, Liang H J. Cylinder-forming triblock terpolymer in nanopores: A Monte Carlo simulation study. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 1918–1925

- 25 Qiu W J, Li S B, Jia Y Y, et al. Self-assembly of linear triblock copolymers under cylindrical nanopore confinements. *Chin J Polym Sci*, 2013, 31: 122–138
- 26 Qiu W J, He L L, Ji Y Y, et al. Phase diagrams of ABC linear triblock copolymers under nanopore confinements. *Polymer*, 2012, 53: 3392–3402
- 27 Xu J P, Wang K, Li J Y, et al. ABC triblock copolymer particles with tunable shape and internal structure through 3D confined assembly. *Macromolecules*, 2015, 48: 2628–2636
- 28 Xu J P, Yang Y, Wang K, et al. Additives induced structural transformation of ABC triblock copolymer particles. *Langmuir*, 2015, 31: 10975–10982
- 29 Yu B, Deng J H, Li B H, et al. Patchy nanoparticles self-assembled from linear triblock copolymers under spherical confinement: A simulated annealing study. *Soft Matter*, 2014, 10: 6831–6843
- 30 Larson R G. Self-assembly of surfactant liquid crystalline phases by Monte Carlo simulation. *J Chem Phys*, 1989, 91: 2479–2488
- 31 Metropolis N, Rosenbluth A W, Rosenbluth M N, et al. Equation of state calculations by fast computing machines. *J Chem Phys*, 1953, 21: 1087–1092

Self-assembly behavior of ABC triblock copolymer in cylindrical pore: A Monte Carlo study

GAO ZhiHua^{1,2,3}, HAN YuanYuan¹, CUI Jie¹ & JIANG Wei¹

¹ State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

² School of Physics, Northeast Normal University, Changchun 130024, China;

³ University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

The specially confined environment can greatly affect the self-assembly behavior of block copolymers, which provides an effective way for fabricating nanomaterials with novel structures and functionalities. Understanding the self-assembly behavior of block copolymers under various confined environments is of great importance for both fundamental studies and practical applications. In this work, the self-assembly behavior of tetragonal-packed cylinder-forming linear ABC triblock copolymers in cylindrical pore is studied using Monte Carlo simulation. Simulation results show that the self-assembly structures of the triblock copolymers depend on the pore size. In larger pore, the self-assembly structure is independent of the initial state of the system, only complex lariat structures are formed. While in smaller pore, the self-assembly structures depend on the initial state of the system. Double helices, parallel pillars and stacked disks can be obtained from different initial states. Further investigations indicate that when the pore size is incommensurate with the equilibrium period of the system in bulk, the occurring probability of the structure with higher interactive energy is high. However, when the pore size is commensurate with the equilibrium period, the occurring probability of the structure with higher interactive energy is low. Moreover, the statistical analysis at the level of micro-scale for the same double helices reveals that with the increase in the pore size, the mean-square end-to-end distance of the polymer chains in cylindrical pore increases, and the orientation of the polymer chains changes from the direction that is perpendicular to the pore axis to the direction that is parallel to the pore axis. The simulation results not only offer new insights into the self-assembly behavior of block copolymers under confined environment, but also provide a theoretical basis for corresponding experiments.

triblock copolymer, confinement, self-assembly, Monte Carlo simulation, phase behavior

doi: 10.1360/N972015-01447