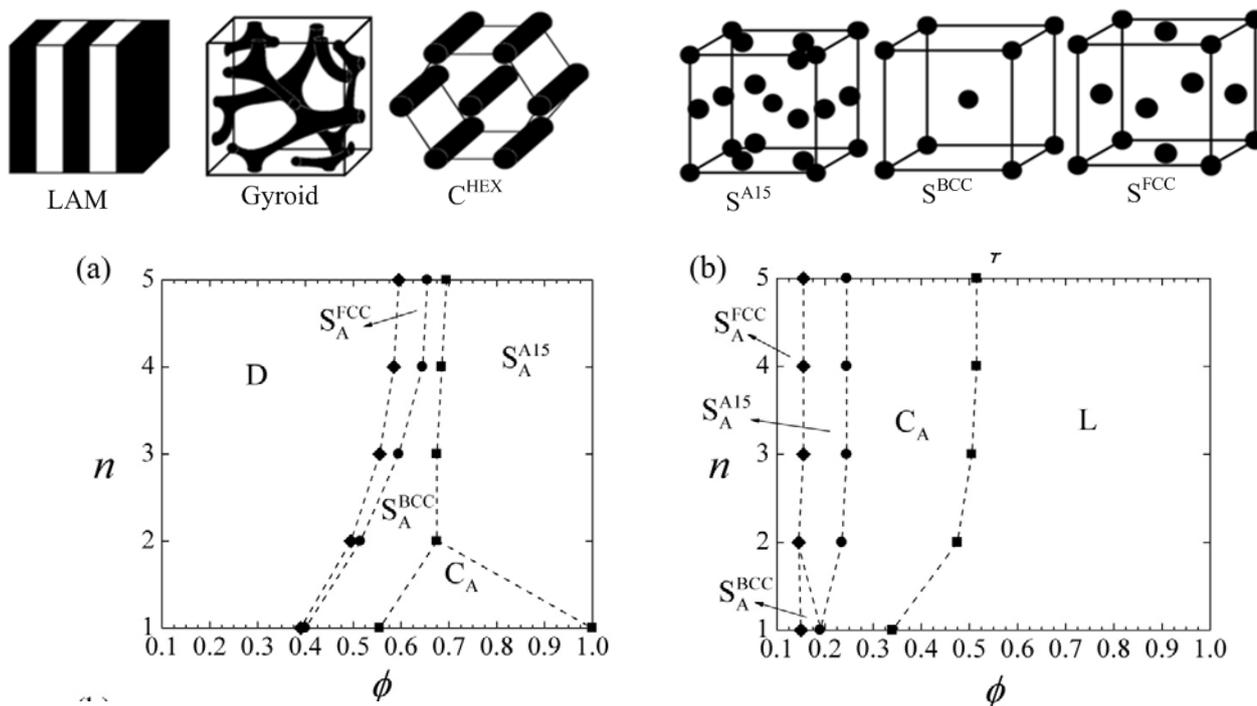


# Group1:從理論計算與模擬探索高分子的結構世界-自洽平均場

## 理論(SCMFT)

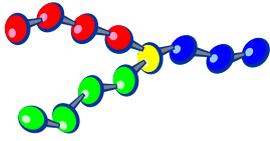
### I. $A_mB_n$ 星狀高分子:

$A_mB_n$  星狀高分子在一對於分支 B 有選擇性的溶劑下隨分支數及高分子體積分率衍變之相圖[*Macromolecules*, 2010, 43, 9117]:

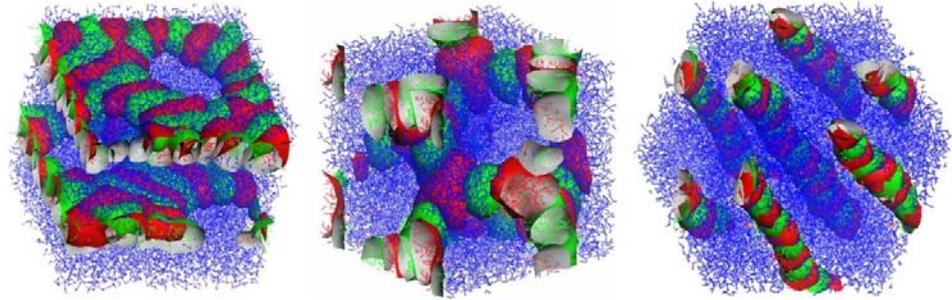


### II. ABC 星狀高分子:

首先，在 ABC 星狀高分子中，一開始它吸引學者注意的原因倒不是結構內有結構的形成，而是因為它的每一個塊狀末端皆相連於一個中心核，使得相連接的三條高分子鏈易於幾何結構的排列，因此形成了各種多角柱(polygonal cylinders)共存的結構；除了此結構的特殊性以外，在我們的研究中也發現了：當其中的二個塊狀明顯地比第三個塊狀高分子來得短時，少量的二種成分會在圓柱或 gyroid 內形成類似蟲型(wormlike)或平板(disklike)交替堆疊的結構(如下圖所示)，這幾種結構內有結構的預測，首先由我們提出並已刊登在 *Physical Review E* 期刊 [2008, 77, 031804]，其中的部份結果並與最近 Matsushita 等人的實驗結果[*Macromolecules*, 2007, 40, 3695]相當符合。

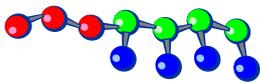


ABC star copolymer



### III. A-block-(B-graft-C)線性-梳狀:

文獻中最具代表的分子結構是 Ikalla 研究群利用「超分子化學」的概念，也就是在一般的 AB 嵌段共聚合物中，將第三成份的短鏈段或小分子 C 接枝上其中的 B 塊狀，亦即 A-block-(B-graft-C)線性-梳狀系統，研究顯示此系統可以形成以下種類的結構內有結構：層狀內有球狀、層狀內有柱狀、層狀內有層狀、柱狀內有層狀、球狀內有層狀等。我們也成功地運用 DPD 方法模擬出實驗所觀察到的各種結構[如下圖所示]，並顯示除了組成以外，其實兩兩成份間的作用力參數以及聚合度對於結構內有結構的形成也扮演著不可或缺的角色，尤其有趣的是，我們發現到當梳狀部分不夠長時，即使梳狀端的 BC 之間不相容性非常大，也只能促使 B 成分存在於 A 區塊與 C 區塊的界面中，亦即不會有小尺寸的層狀結構產生!目前這一部份的結果已刊登在 *Macromolecular Rapid Communications* 期刊[2007, 28, 1634]。

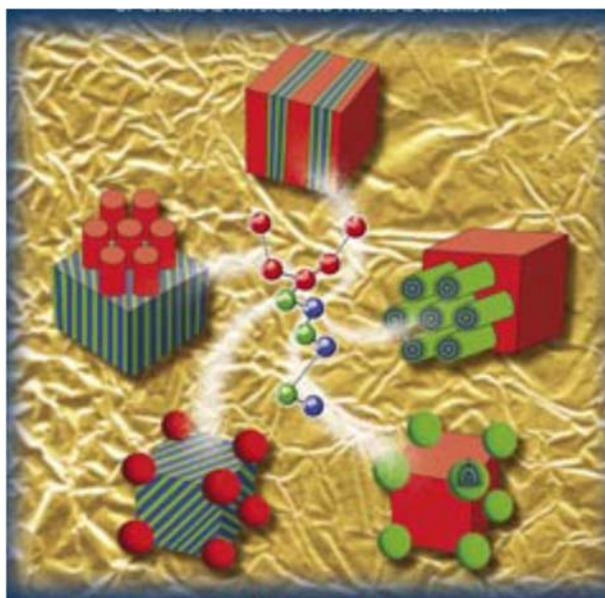


A-block-(B-graft-C)

	$f_A=0.1$	$f_A=0.3$	$f_A=0.4$
N=10	Box size=15×15×15 	Box size=25×25×25 	Box size=20×20×20 
N=20	Box size=20×20×20 	Box size=30×30×30 	Box size=30×30×30 
	$f_A=0.5$	$f_A=0.6$	
N=10	Box size=15×15×15 	N=10 Box size=15×15×15 	N=25 Box size=25×25×25 
N=20	Box size=20×20×20 	N=20 Box size=20×20×20 	

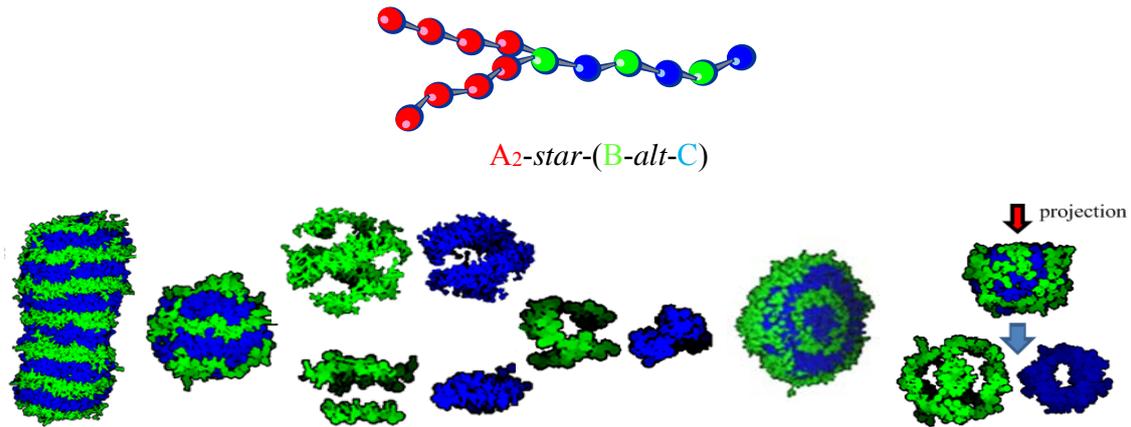
#### IV. $A_2$ -block-(B-alt-C)線性-交替塊狀共聚合物在熔融態下:

其實不只是線性-梳狀共聚合物會產生二種尺寸的等級結構內有結構，如果將梳狀的部分換成 BC 交替系統，同樣地來自於 BC 交替塊狀的不相容性也會造成小尺寸的結構產生。我們成功地觀察到隨著組成的改變，所形成的一系列結構內有結構的形態[如下圖]，這一部分的理論模擬結果，展現了線性-交替塊狀共聚合物非常特殊的結構形成，與目前線性-梳狀共聚合物所形成的結構內有結構有所不同，其分子排列情形也相當不同。在當時這是第一篇與 Matsushita 等人的實驗結果[*Macromolecules*, 2007, 40, 4023] 相當符合的理論模擬成果，因此刊登在 *ChemPhysChem* 頂尖期刊[2007, 8, 2588]，並榮選為 2007 年第 18 期的封面文章。

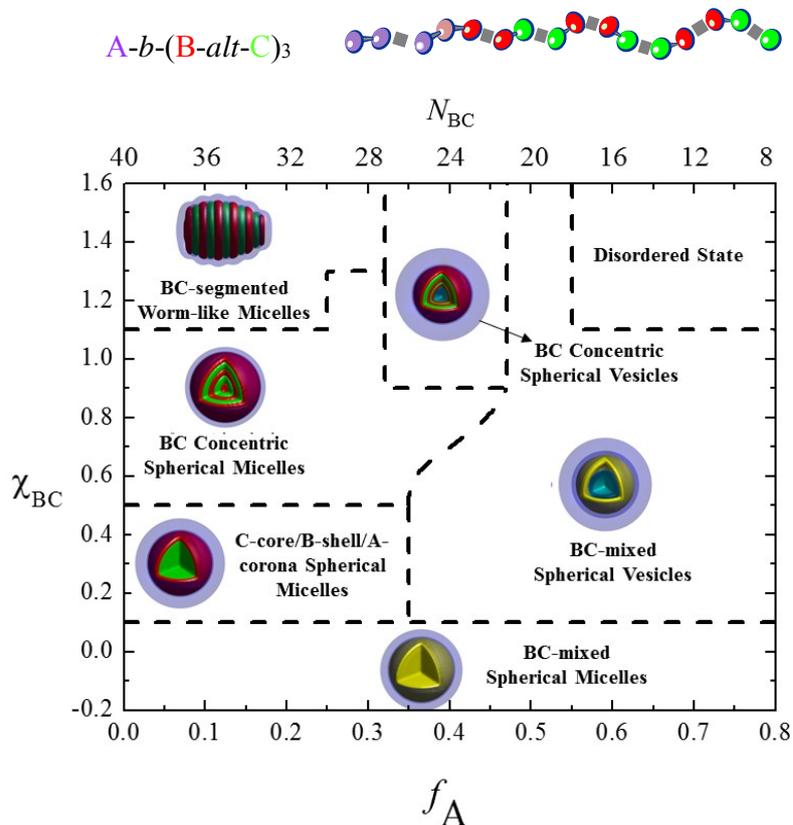


#### V. $A$ -block-(B-alt-C)線性-交替塊狀共聚合物在溶劑的添加下:

(a) 我們首先運用耗散粒子動力學(Dissipative Particle Dynamics)探討  $A_2$ -star-(B-alt-C)共聚合物在選擇性溶劑的添加下的自組裝行為，我們選擇一溶劑喜歡 A、討厭 B 與 C，當共聚合物處在稀薄溶液的情況之下，我們發現豐富多樣的多間隔微胞結構型態[如下圖所示]：BC 相混的球狀微胞結構 (BC-formed spherical micelles)、BC 分層球狀微胞(B/C segmented spherical micelles)、BC 分層蟲狀微胞(B/C segmented worm-like micelles)、BC 漢堡狀微胞(Hamburger micelles)、BC 雙螺旋微胞(B and C formed double helix micelles)、B 單螺旋微胞 (B-formed single helix micelles) 等[*Soft Matter*, 2012, 7, 5638]。這一研究結果獲得了 2010 年高分子聯合會議壁報論文競賽佳作，指導的學生廖晟勳也受到中國(大陸)化學年會的肯定，於 2010 年榮頒優秀青年論文獎。



(b) 由於耗散粒子動力學在長分子鏈的長度限制，對於研究多塊狀高分子系統時，會使得高分子构象熵(polymer conformation entropy)這項變數較不明顯，因此為了提高此變數的影響力，我們同步發展自洽平均場理論(Self-Consistent Field Theory)，探討 A-b-(B-alt-C)<sub>3</sub> 共聚物在選擇性溶劑的添加下的自組裝行為。我們同樣選擇一溶劑喜歡 A、討厭 B 與 C，當共聚物處在稀薄溶液的情況之下，除了在耗散粒子動力學系統下已被發現的微胞結構，如 BC 相混的球狀微胞結構 (BC-mixed spherical micelles) 和 BC 分層蟲狀微胞 (B/C segmented worm-like micelles) 等外，我們更是發現了 BC 分層同心球狀微胞 (B/C concentric micelles)、BC 分層同心球狀囊泡 (B/C concentric vesicles) 和 BC 相混的球狀囊泡 (B/C mixed vesicles) [Polymer, 2013, 54, 431]。



(c) 在我們的最新研究裡，我們將針對在 ABC 多塊狀共聚合物系統，進一步的探索末端親溶劑端的對稱性對於微胞結構的影響，目前這些研究成果已在整理，將投稿至優秀期刊。我們選擇了 A-b-(B-alt-C)<sub>3</sub>-b-A 此多塊狀共聚合物，兩端末端都是親溶劑端。我們發現了當兩端末端都是親溶劑端時的微結構與僅有一端是親溶劑端時有著很大的不同。在 A-b-(B-alt-C)<sub>3</sub> 系統中，微結構隨著  $f_A$  的增加演變趨勢為：微胞→囊泡。而在小尺寸區域 B 和 C 塊狀的排列方式，不管在何種條件下大多呈現軸向排列，僅僅在  $f_A$  小與  $N_{BC}$  大時呈現互相堆疊。有趣的是，在 A-b-(B-alt-C)<sub>3</sub>-b-A 系統時，則是呈現相反的趨勢：囊泡→微胞。而且在小尺寸區域 B 和 C 塊狀的排列方式，受到 B 和 C 塊狀都是和 A 塊狀聯結的限制，都是呈現 BC 相互交替的排列模式。

