

Soft Confinement-Induced Morphologies of AB Diblock Copolymers

Xiaohan Gao, Xingpeng Huang

Physics Science and Technology College, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang
Email: kongwx@xju.edu.cn

Received: May 6th, 2018; accepted: May 22nd, 2018; published: May 29th, 2018

Abstract

The self-assembly of AB diblock copolymers in soft a confinement is studied using a simulated annealing method. Simulations predicted a variety of morphologies such as core-shell-patchy structure, core-patchy structure, sandwich like structure, axially stacked lamellae ellipsoid, helix structure and so on. The morphologies arranged in sequence as a function of the volume fraction of block. The softness ensured by the ration of solvent-polymer interaction to incompatibility between blocks can affect both the overall shape and internal structure of copolymer aggregate via minimization of interfacial energy. These results may be useful to comprehensive understanding of the self-assembly of copolymers under soft confinement.

Keywords

Copolymer, Self-Assembly, Soft Confinement

软受限导致的AB两嵌段共聚物聚集体形貌

高小寒, 黄星澎

新疆大学物理科学与技术学院, 新疆 乌鲁木齐
Email: kongwx@xju.edu.cn

收稿日期: 2018年5月6日; 录用日期: 2018年5月22日; 发布日期: 2018年5月29日

摘要

本文采用基于Monte Carlo Method的模拟退火方法研究AB两嵌段共聚物在软受限条件下的自组装行为。模拟预测了大量共聚物聚集体的形貌, 如核-壳-补丁结构、核-补丁结构、类三明治结构、轴向叠摺层结构、螺旋结构等。这些结构可以嵌段体积分数为依据组成序列。嵌段与不良溶剂间的相互作用和两嵌段

间不容性的比值可模拟软受限壁的柔性。软受限壁柔性通过最小化各界面能既可影响共聚物聚集体的整体形状又能作用于其内部结构。希望所得规律有助于更全面更进一步理解嵌段共聚物在软受限条件下的自组装行为。

关键词

嵌段共聚物, 自组装, 软受限

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

嵌段共聚物在软受限空间中的自组装行为正受到越来越多的关注。因为嵌段共聚物可形成丰富的纳米结构并且具有这些结构的材料在多个领域具有潜在的应用价值[1]。

嵌段共聚物不同嵌段间的微观相分离是影响粒子内部结构和整体形状的重要因素之一。因为嵌段共聚物相邻嵌段是由共价键连接着。最简单的嵌段共聚物是线性 AB 两嵌段共聚物。嵌段的体积分数是影响粒子内部结构和整体形状的重要因素之一。在选择性很强的软受限空间中, 随着不断增加某嵌段的体积分数, 球形粒子的内部结构会从多个悬浮小球结构[2] [3]转变为多个嵌入柱结构[2] [3] [4] [5] [6], 再转变为具有轴向叠摺圆环结构的长椭球[3], 接着变为网状结构[4], 再变为笼状结构[7]最后形成类洋葱结构[2] [3] [4] [5] [6] [8]-[15]。在中性软受限空间中, 随着逐渐减少某个嵌段的体积分数, 两嵌段共聚物会依次形成轴向叠摺圆形层结构的长椭球粒子[4] [10] [13] [16], 双连续结构[4] [7], 具有轴向叠摺圆环结构的椭球, 螺旋柱[16], 六棱排列的柱[17], 类树莓结构的粒子[18] [19]。除了嵌段体积分数, 受限空间的尺寸也是影响粒子内部结构和整体形状的一个重要因素。随着逐渐增加软受限空间尺寸, AB 两嵌段共聚物会依次形成类双面神, 类网球, 类杠铃, 类车轮, 类蘑菇结构, 三角结构, 四面体结构, 螺旋和带分叉的螺旋, 平头球结构[18] [20] [21] [22], 类树莓结构[18], 具有轴向叠摺层结构的长椭球[4] [10] [13] [16] [23]或球[19], 类芽粒子[10] [13] [16]和具有类洋葱内部结构和条纹结构表面的圆球[20]。

虽然在实验上已有很多关于 AB 两嵌段共聚物在软受限空间中自组装行为的研究工作。但是实验研究仍然存在很多不足之处。例如合成高质量的嵌段共聚物是一件既耗时间又需要大量资金投入的事。此外探索粒子形貌巨大的相空间需要系统调节嵌段共聚物组份, 嵌段间相互作用, 受限空间尺寸及受限壁性质等因素。清晰地分辨粒子内部具体结构和共聚物链构型及排列方式在实验上是极具挑战的。计算机模拟是一种理想的工具去探索相空间、清晰展现粒子内部具体结构和共聚物链构型及排列方式。从而更深入的认识粒子形貌与这些因素之间的关系。在设计具有潜在高性能形状和功能的结构时, 明晰这种关系具有重要意义。

2. 模型及方法

本文采用基于 Monte Carlo method 的模拟退火方法[24] [25], 和 Metropolis 算法[26]获取嵌段共聚物的能量稳定态。通过单格点键长涨落模型[27] [28] [29]模拟嵌段共聚物单体和不良溶剂。首先将 AB 两嵌段共聚物单体以自回避方式随机置于点阵格点上。其中点阵体积为: $V = L \times L \times L$, $L = 60$, 并且点阵三个方向均采用周期性边界条件。 A 嵌段和 B 嵌段的单体数目分别为 N_A , N_B , 因此嵌段共聚物链的聚合度

为 $N = N_A + N_B = 24$, 各嵌段体积分数为: $f_i = N_i/N$, 其中 $i = A$ 或 B 。其次将点阵中未占据的格点设置为溶剂。体系中嵌段共聚物链的数目为 $N_{ch} = 360$, 浓度为 $C = N_{ch} \times N/V = 4\%$ 。嵌段共聚物相邻两单体间键长为: 1 或 $\sqrt{2}$, 每个格点有 18 个最近邻格点。

在模拟过程中, 嵌段共聚物单体仅以交换形式进行运动。即随机选择一链单体使其与 18 个最近邻格点上的任一单体进行交换。当试探交换没有断开共聚物链时, 才允许进行此次交换。当链仅有一处断开的情况下, 单体会与链上后续单体进行交换, 若链重新连接上, 则这次试探交换才被允许。Metropolis 规则会进一步判断是否接受试探交换。

在模拟退火中, 目标函数是体系的能量。本文仅考虑 18 个最近邻对相互作用。对于一个组分分别为 i 和 j 的最近邻对, 其相互作用由一能量模拟: $E_{ij} = \varepsilon_{ij} k_B T_{ref}$, 其中 $i, j = A, B$, 和 S (溶剂); k_B 为 Boltzmann 因子; T_{ref} 是参考温度; ε_{ij} 为约化作用能, 同组分间约化作用能设为零 ($\varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB} = \varepsilon_{SS} = 0.0$)。

模拟使用线性退火步: $T_i = f T_{i-1}$ 其中 T_i 为第 i 退火步的温度, f 为步长因子。仅当退火步数目达到预设值时, 模拟才会终止。初始温度为 $T_1 = 130 T_{ref}$, 退火步数预设值为 150。当相邻两步间的平均能量差很大时, $f = 0.99$, 反之, $f = 0.95$ 。每一退火步会执行 9000 Monte Carlo steps。每一 Monte Carlo step 定义为点阵所有格点平均进行一次试探运动所需时间。

3. 结果与讨论

在这一小节中, 对于给定各相互作用参数后, 所得模拟结果都是依据嵌段体积分数排成一列(图 1)。依据受限壁柔性可将各序列排成一个聚集体形貌相图(图 2)。受限壁柔性是由嵌段单体与不良溶剂间相互作用和两嵌段单体间不容性的比标度的。为了定量研究聚集体形状与内部结构的变化趋势, 我们计算了 AB 两嵌段单体间的接触数与聚集体中单体数目的比例(图 3, 图 4), 两嵌段分别与不良溶剂间的接触数与聚集体中单体数目的比例(图 3, 图 5, 图 6)。所有模拟都始于 AB 两嵌段共聚物与不良溶剂的共混态, 经过模拟退火过程后嵌段共聚物会自发凝聚成具有特定结构和形状的聚集体。

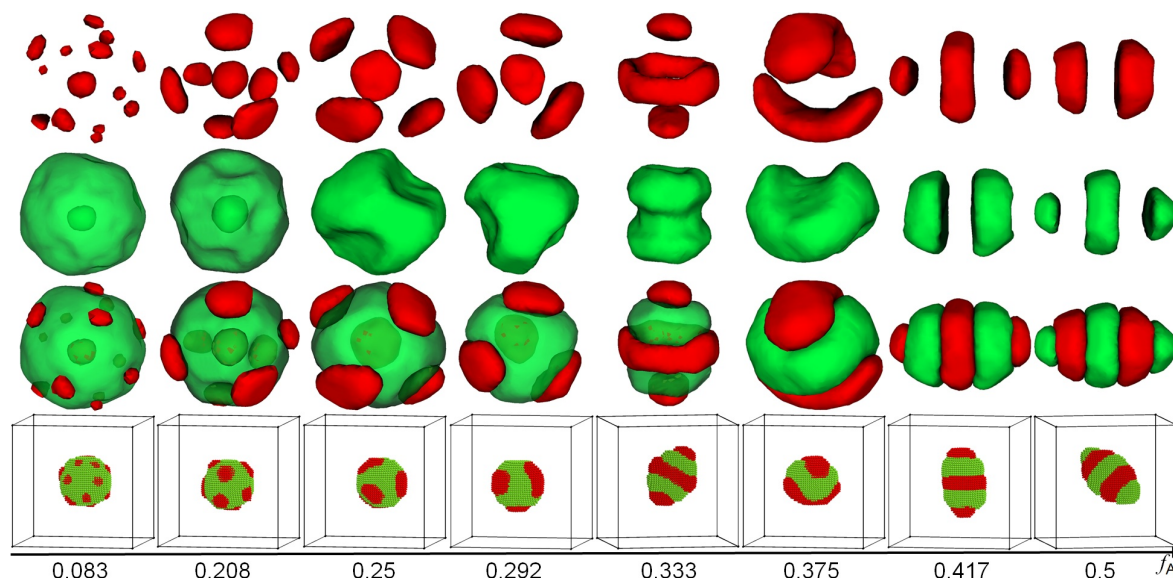


Figure 1. Morphology sequence as a function of the volume fraction of A block. For clarity, a structure of aggregates, in which views A or B domain only, is shown separately on the top of the corresponding snapshot. The B-domains are transparent so that the inside A-domains are clearly seen. Color scheme: A (red) and B (green)

图 1. 以 A 嵌段体积分数为变量的聚集体形貌序列, 为了清晰展示聚集体结构, 分别展示了 A 或 B 区域的结构, 并将部分聚集体的 B 区域变成透明的, 以看清其内部的结构, A (红色表示) B (绿色表示)

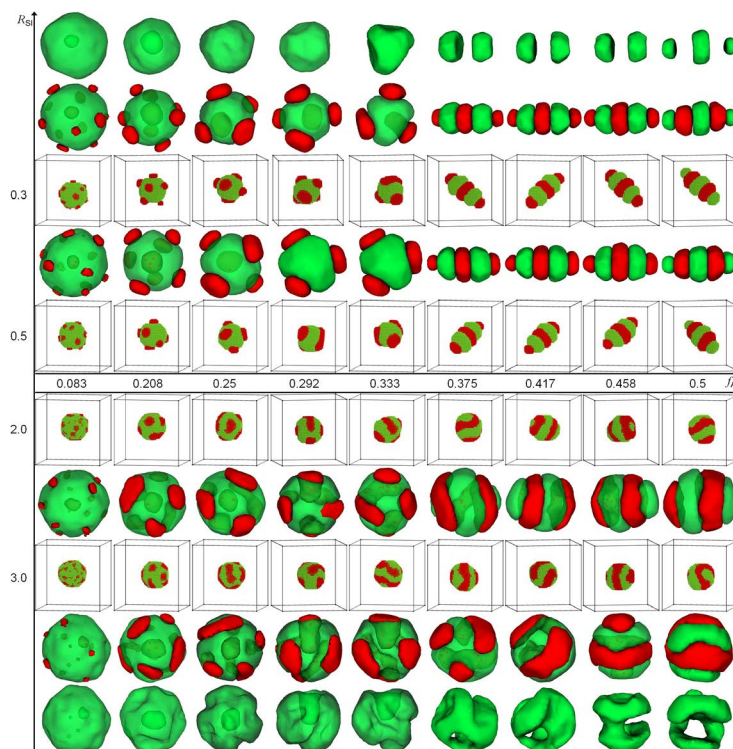


Figure 2. Morphological phase diagram of AB diblock copolymers in a poor solvent. f_A is the volume fraction of A block, R_{SI} is ratio of block-solvent interaction to immiscibility between A and B blocks. For clarity, a structure of aggregates, in which views A or B domain only, is shown separately on the top of the corresponding snapshot. The B-domains are transparent so that the inside A-domains are clearly seen. Color scheme: A (red) and B (green)

图 2. 以 A 嵌段体积分数 f_A 和受限壁柔性 R_{SI} 为变量的 AB 两嵌段共聚物在疏溶剂中所形成聚集体形貌相图, 为了清晰展示聚集体结构, 分别展示了 A 或 B 区域的结构, 并且将部分聚集体的 B 区域变成透明的, 以看清其内部的结构, A (红), B (绿)

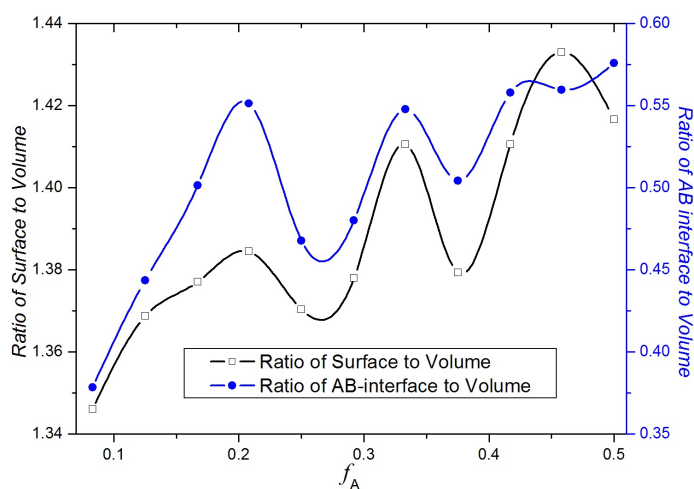


Figure 3. Curves of ratio of AB interface to volume and of ratio of surface to volume

图 3. A/B 界面与聚集体体积比的曲线(蓝色圆点)和聚集体表面与其体积比的曲线(方框)

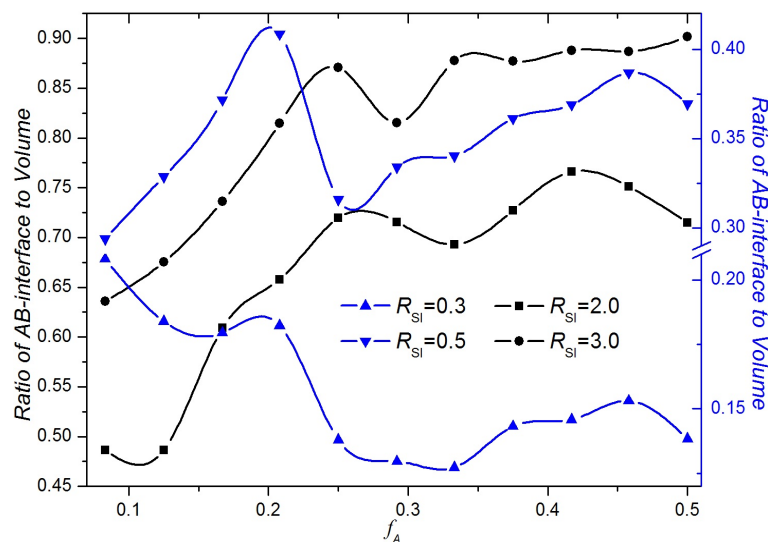


Figure 4. Curves of ratio of AB interface to volume

图 4. A/B 界面与聚集体体积比的曲线

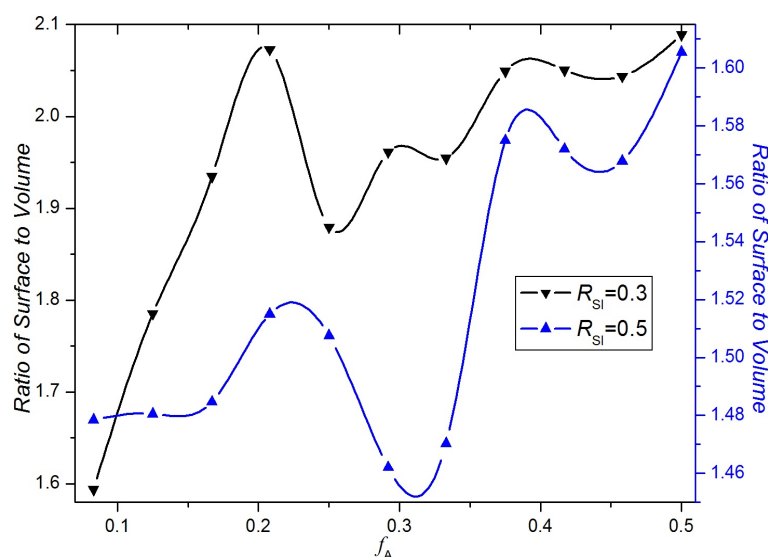


Figure 5. Curves of ratio of surface to volume

图 5. 聚集体表面与其体积比的曲线

3.1. 嵌段体积分对共聚物聚集体形貌的影响

嵌段体积分是影响嵌段共聚物相结构的重要因素之一。例如，两嵌段共聚物在体相中随着某嵌段的体积分不断增加，会依次形成球相、柱相、双连续相和层状相。这些相结构在硬受限空间中会受到限制而改变其结构形成受挫相结构。在软受限空间中，不仅体相结构会变为受挫相结构，而且共聚物聚集体整体形状也发生变化。为了更好的研究嵌段体积分的影响，将不同组分间作用都设为 1.0 (即 $\epsilon_{AB} = \epsilon_{AS} = \epsilon_{BS} = 1.0$) 以模拟中性受限壁，并使嵌段单体无法区分其周围是另一种嵌段单体还软受限壁。

图 1 展示的相结构就是球、柱和层状体相结构在软受限空间中分别形成的受挫相结构。在 A 嵌段体积分很小 ($f_A < 0.25$)，在体相中形成球相结构的嵌段共聚物会形成核-壳-补丁结构。从而可最小化 A/B 界面面积(界面能)，图 3 中 A/B 界面体积比的数值在此时最小就是很好的证明。此外，壳中长嵌段可形成

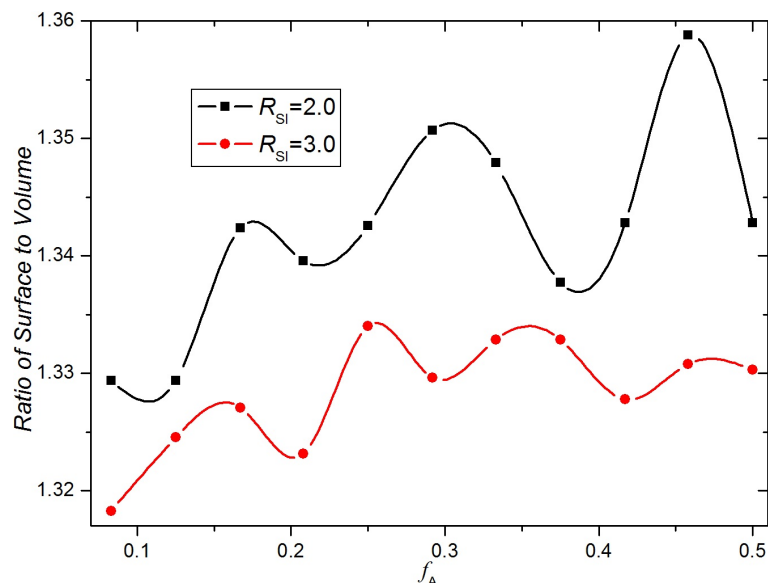


Figure 6. Curves of ratio of surface to volume

图 6. 聚集体表面与其体积比的曲线

双层结构, 以避免被严重拉伸。逐渐增加 A 嵌段体积分数, 补丁的数目明显减少, 这最小化了 A/B 界面面积, 但是图 3 中 A/B 界面体积比的增加证明 A 嵌段单体数目的增加使核与补丁的体积逐渐增加, 进而扩大界面面积。为了遏制不断增加的 A/B 界面面积, 外加不断变短的 B 嵌段削弱了其链构型熵的能力, 这导致壳层变为实心核。并且核-壳-补丁结构转变为核-补丁结构。图 3 中 A/B 界面体积比的数值在 f_A 为 0.25 处明显的降低说明壳核转变是缓解 A/B 界面面积增加的有效途径。在核-补丁结构相区, 随着 A 嵌段体积分数的增加, 补丁体积增大, 数目减少和 A/B 界面面积增加的趋势没有发生变化。补丁数目的减少源于部分补丁聚集成为圆环状柱。这导致 A/B 界面面积显著增加。这种结构是体相中球相向柱相转变的过渡相结构在软受限空间中的体现。同样为了缓解 A/B 界面面积的增加, 圆环和补丁变为两条较短的厚带, 分别附着在弯曲圆片的两个面上形成类三明治结构。此结构对应于体相中柱状相。图 3 中 A/B 界面体积比的数值在 f_A 为 0.375 处的降低证明了类三明治结构在降低 A/B 界面体积比的有效性。当 A 嵌段体积分数大于 0.417 时, 嵌段共聚物即可形成层状体相结构。此相结构在软受限空间中对应于轴向叠层结构。在此结构相区中, A/B 界面体积比虽然仍随 A 嵌段体积分数的增加而变大, 但是却会与聚集体表面体积比形成竞争。例如, 从图 3 中可以看出 A/B 界面体积比的大幅度增加换来表面体积比较小的增加; 相反, A/B 界面体积比较小的增加是以表面体积比大幅增加为代价。这体现为椭球形状的微小拉伸与收缩。此相区中另一个有趣的现象是 B 嵌段仅在 $f_A = f_B = 0.5$ 处形成一个位于中间的双层圆片和位于两端的单层微区。而在的 $f_A < f_B$ 相区, B 嵌段总是形成两双层圆片。从图 1 可以发现两嵌段共聚物聚集体形状随着 A 嵌段体积分数的增加会从圆球形转变为椭球形。而图 3 中表面积体积比的数值变化趋势说明聚集体的表面积随内部结构的改变而曲折增加。由于中性受限壁和两嵌段共聚物的对称性, 不难理解当 $f_A > 0.5$ 之后, 嵌段共聚物聚集体内部结构及整体形状的变化趋势会与上述趋势相反。

3.2. 软受限壁柔性的作用

除了一些上述讨论仅限制在不同组分间作用都设为 1.0 的特殊情况下。为了研究软受限壁柔性对聚集体形貌的作用, 可以 $\varepsilon_{AS} = \varepsilon_{BS}$ 与 ε_{AB} 的比(R_{Sl})模拟受限壁的柔性。即采用 $\varepsilon_{AB} = 2.0, 3.0, \varepsilon_{AS} = \varepsilon_{BS} = 1.0$ 模拟柔性的增加($R_{Sl} = 2.0, 3.0$), 采用 $\varepsilon_{AB} = 1.0, \varepsilon_{AS} = \varepsilon_{BS} = 2.0, 3.0$ 模拟柔性的减弱($R_{Sl} = 0.5, 0.3$)。图 2

展示了在柔性不同的软受限空间中, AB 两嵌段共聚物聚集体内部结构和整体形状随 A 嵌段体积分数增加的变化。与图 1 中的序列进行比较不难发现它们间的共同特点。其一, 随着 A 嵌段体积分数的增加, 聚集体整体形状从圆球形变为椭球形; 内部结构基本都是从核-壳-补丁结构经核-补丁结构变为轴向叠摺层结构。其二, 从图 4 中 R_{SV} 分别为 3.0, 2.0, 0.5 曲线可以发现 A/B 界面体积比随 A 嵌段体积分数增加的变化趋势非常相似。其三, 图 5 和图 6 中 R_{SV} 分别为 2.0, 0.5, 0.3 的曲线说明聚集体表面体积比随 A 嵌段体积分数增加的变化趋势也很相似。

除了这些共同特征, 还存在许多显著的不同之处。首先, 聚集体形在柔性较弱时始终为圆球形, 图 6 中 $R_{SV}=3.0$ 的表面体积比曲线随 A 嵌段体积分数增加变化很小也说明这一点; 因为聚集体体积恒定时, 若其形状改变不大则表面积亦不会产生较大变化。而在柔性变强时, 则会随 A 嵌段体积分数增加从圆球形变为椭球形, 图 5 和图 6 中 $R_{SV}=2.0, 0.5, 0.3$ 的表面体积比曲线随 A 嵌段体积分数增加而增大, 这证明聚集体形状发生了显著变化。因为体积相同时, 圆球的表面积明显小于椭球的表面积。其次, 在受限壁柔性较弱时, 为了减少聚集体表面积从而降低表面能, 除了形状保持圆球形外, 补丁会嵌入壳或核使表面变光滑。但是这增加了 A/B 界面的面积, 图 4 中 $R_{SV}=3.0$ 的曲线的数值最高很好的证明了这一点。相反, 当受限壁柔性较强时, 为了减小 A/B 界面的面积从而降低界面能, 除了层状结构聚集体的形状变为拉伸的椭球形外, 螺旋结构和叠摺层环与圆片结构逐渐消失, 补丁也不再嵌入壳与核而仅仅粘附在表面。图 4 中 $R_{SV}=2.0, 0.5, 0.3$ 的曲线数值逐渐降低证明这些变化有效减少了 A/B 界面的面积。然而图 5 中 $R_{SV}=2.0, 0.5, 0.3$ 的曲线逐步增高说明这些变化也增加了聚集体的表面积。

4. 结论

本文采用基于 Monte Carlo method 的模拟退火方法研究了 AB 两嵌段共聚物在软受限条件下的自组装行为。模拟预测两嵌段共聚物随着其嵌段体积分数增加会依次形成具有核-壳-补丁、核-补丁、类三明治、轴向叠摺层四种内部结构的聚集体, 并且聚集体整体形状由圆球形逐渐变为椭球形。随着软受限壁柔性由强减弱, 补丁从壳与核表面逐渐嵌入壳与核; 沿轴向拉伸的椭球不断缩短。希望这些规律不仅有助于进一步认识 AB 两嵌段共聚物在软受限条件下的自组装行为, 还能为实验提供有价值的参考依据。

致 谢

作者向新疆维吾尔自治区大学生创新训练计划项目致谢。

基金项目

本文受新疆维吾尔自治区大学生创新训练计划项目(项目编号: 201710755096)资助。

参考文献

- [1] Gupta, A., Eral, H. B., Hatton, A. and Doyle, S.P. (2016) Nanoemulsions: Formation, Properties and Applications. *Soft Matter*, **12**, 2826-2841. <https://doi.org/10.1039/C5SM02958A>
- [2] Zhang, K., Yu, X.L., Gao, L., Chen, Y.M. and Yang, Z.Z. (2008) Mesostructured Spheres of Organic/Inorganic Hybrid from Gelable Block Copolymers and Arched Nano-objects Thereof. *Langmuir*, **24**, 6542-6548. <https://doi.org/10.1021/la800096w>
- [3] Deng, R.H., Liu, S.Q., Li, J.Y., Liao, Y.G., Tao, J. and Zhu, J.T. (2012) Mesoporous Block Copolymer Nanoparticles with Tailored Structures by Hydrogen-Bonding-Assisted Self-Assembly. *Advanced Materials*, **24**, 1889-1893. <https://doi.org/10.1002/adma.201200102>
- [4] Rahikkala, A., Soininen, A., Ruokolainen, J., Mezzenga, R., Raula, J. and Kauppinen, E. (2013) Self-Assembly of PS-b-P4VP Block Copolymers of Varying Architectures in Aerosol Nanospheres. *Soft Matter*, **9**, 1492-1499. <https://doi.org/10.1039/C2SM26913A>

- [5] Lu, Z.H., Liu, G.J. and Liu, F.T. (2001) Block Copolymer Microspheres Containing Intricate Nanometer-Sized Segregation Patterns. *Macromolecules*, **34**, 8814-8817. <https://doi.org/10.1021/ma0108463>
- [6] Lim, C.S., Heo, J.H., You, M.S., Im, S.H. and Chae, K.J. (2014) Synthesis of PS-*b*-P2VP Di-Block Copolymer Particles with Internal Structure via Simple Reprecipitation Method. *Macromolecules Research*, **22**, 324-328. <https://doi.org/10.1007/s13233-014-2047-4>
- [7] Qin, S., Li, H., Yuan, W.Z. and Zhang, Y.M. (2012) Fluorine-Containing Block Copolymer Particles with Surface and Internal Hierarchical Microphase Separation Structures. *Soft Matter*, **8**, 2471-2476. <https://doi.org/10.1039/c2sm07088j>
- [8] Zhang, K., Gao, L., Chen, Y.M. and Yang, Z.Z. (2008) Onionlike Spherical Polymer Composites with Controlled Dispersion of Gold Nanoclusters. *Chemistry of Materials*, **20**, 23-25. <https://doi.org/10.1021/cm7028118>
- [9] Jeon, S.J., Yi, G.R., Koo, C.M. and Yang, S.M. (2007) Nanostructures Inside Colloidal Particles of Block Copolymer/Homopolymer Blends. *Macromolecules*, **40**, 8430-8439. <https://doi.org/10.1021/ma0712302>
- [10] Jeon, S.J., Yi, G.R. and Yang, S.M. (2008) Cooperative Assembly of Block Copolymers with Deformable Interfaces: Toward Nanostructured Particles. *Advanced Materials*, **20**, 4103-4108. <https://doi.org/10.1002/adma.200801377>
- [11] Okubo, M., Saito, N., Takekoh, R. and Kobayashi, H. (2005) Morphology of Polystyrene/polystyrene-block-poly(methylmethacrylate)/poly(methyl methacrylate) Composite Particles. *Polymer*, **46**, 1151-1156. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.057>
- [12] Tanaka, T., Saito, N. and Okubo, M. (2009) Control of Layer Thickness of Onionlike Multilayered Composite Polymer Particles Prepared by the Solvent Evaporation Method. *Macromolecules*, **42**, 7423-7429. <https://doi.org/10.1021/ma901100n>
- [13] Deng, R.H., Liang, F.X., Li, W.K., Yang, Z.Z. and Zhu, J.T. (2013) Reversible Transformation of Nanostructured Polymer Particles. *Macromolecules*, **46**, 7012-7017. <https://doi.org/10.1021/ma401398h>
- [14] Li, L., Matsunaga, K., Zhu, J.T., Higuchi, T., Yabu, H., Shimomura, M., Jinnai, H., Hayward, R.C. and Russell, T.P. (2010) Solvent-Driven Evolution of Block Copolymer Morphology under 3D Confinement. *Macromolecules*, **43**, 7807-7812. <https://doi.org/10.1021/ma101529b>
- [15] Yabu, H., Sato, S., Higuchi, T., Jinnai, H. and Shimomura, M. (2012) Creating Suprapolymer Assemblies: Nanowires, Nanorings, and Nanospheres Prepared from Symmetric Block-Copolymers Confined in Spherical Particles. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 7672-7675. <https://doi.org/10.1039/c2jm30236e>
- [16] Deng, R.H., Liang, F.X., Li, W.K., Liu, S.Q., Liang, R.J., Cai, M.L., Yang, Z.Z. and Zhu, J.T. (2013) Shaping Functional Nano-Objects by 3D Confined Supramolecular Assembly. *Small*, **24**, 4099-4103. <https://doi.org/10.1002/sml.201300271>
- [17] He, Y., Zhang, Y., Yan, N., Zhu, Y.T., Jiang, W. and Shi, D.A. (2017) A Comparative Study of MR Imaging Profile of Titanium Pedicle Screws. *Nanoscale*, **9**, 15056-15056. <https://doi.org/10.1039/C7NR04923D>
- [18] Ku, K.H., Kim, Y.J., Yi, G.R., Jung, Y.S. and Kim, B.J. (2015) Soft Patchy Particles of Block Copolymers from Interface-Engineered Emulsions. *ACS Nano*, **9**, 11333-11341. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05058>
- [19] Deng, R.H., Liang, F.X., Qu, X.Z., Wang, Q., Zhu, J.T. and Yang, Z.Z. (2015) Diblock Copolymer Based Janus Nanoparticles. *Macromolecules*, **48**, 750-755. <https://doi.org/10.1021/ma502339s>
- [20] Higuchi, T., Tajima, A., Motoyoshi, K., Yabu, H. and Shimomura, M. (2008) Frustrated Phases of Block Copolymers in Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, **120**, 8164-8166. <https://doi.org/10.1002/ange.200803003>
- [21] Higuchi, T., Motoyoshi, K., Sugimori, H., Jinnai, H., Yabu, H. and Shimomura, M. (2012) Three-Dimensional Observation of Confined Phase-Separated Structures in Block Copolymer Nanoparticles. *Soft Matter*, **8**, 3791-3797. <https://doi.org/10.1039/c2sm07139h>
- [22] Higuchi, T., Pinna, M., Zvelindovsky, A.V., Jinnai, H. and Yabu, H. (2016) Multipod Structures of Lamellae-Forming Diblock Copolymers in Three-Dimensional Confinement Spaces: Experimental Observation and Computer Simulation. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **54**, 1702-1709. <https://doi.org/10.1002/polb.24072>
- [23] Yan, N., Zhu, Y.T. and Jiang, W. (2016) Self-Assembly of AB Diblock Copolymer Confined in a Soft Nano-Droplet: A Combination Study by Monte Carlo Simulation and Experiment. *The Journal of Physical Chemistry B*, **120**, 12023-12029. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10170>
- [24] Kirkpatrick, S., Gelatt, C.D. and Vecchi, M.P. (1983) Optimization by Simulated Annealing. *Science*, **220**, 671-680. <https://doi.org/10.1126/science.220.4598.671>
- [25] Grest, G.S., Soukoulis, C.M. and Levin, K. (1986) Cooling-Rate Dependence for the Spin-Glass Ground-State Energy: Implications for Optimization by Simulated Annealing. *Physical Review Letters*, **56**, 1148-1151. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.1148>
- [26] Metropolis, N., Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M.N., Teller, A.H. and Teller, E. (1953) Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *The Journal of Chemical Physics*, **21**, 1087-1092. <https://doi.org/10.1063/1.1699114>

-
- [27] Carmesin, I. and Kremer, K. (1988) The Bond Fluctuation Method: A New Effective Algorithm for the Dynamics of Polymers in All Spatial Dimensions. *Macromolecules*, **21**, 2819-2823. <https://doi.org/10.1021/ma00187a030>
- [28] Larson, R.G. (1989) Self-Assembly of Surfactant Liquid Crystalline Phases by Monte Carlo Simulation. *The Journal of Chemical Physics*, **91**, 2479-2488. <https://doi.org/10.1063/1.457007>
- [29] Larson, R.G. (1992) Self-Assembly of AB Diblock Copolymer Confined in a Soft Nano-Droplet: A Combination Study by Monte Carlo Simulation and Experiment. *The Journal of Chemical Physics*, **96**, 7904-7918. <https://doi.org/10.1063/1.462343>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2168-6122, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: japc@hanspub.org