嵌段共聚物胶束的形态转变：对等孔膜的启示

有序化

Nicolas Moreno[1*], Suzana Nunes[2], 以及 Victor Calo[3]1. 巴斯克应用数学中心（BCAM），

Alameda de Mazarredo 14，西班牙毕尔巴鄂 48400 2. 阿卜杜拉国王科技大学（KAUST）生物与环境科学与工程部先进膜与多孔材料中心，沙特阿拉伯图瓦尔 23955-6900 3. 科廷大学电气工程、计算与数学科学学院，Kent Street，Bentley，珀斯，西澳大利亚州 6102，澳大利亚

* nmoreno@bcamath.org

arXiv:2304.03900v1 [cond-mat.soft] 8 Apr 2023

摘要

由二嵌段共聚物制成的等孔膜有多种应用，包括水处理和蛋白质分离，并且在受控条件下已成功实现实验室规模制备。然而，由于涉及现象的复杂性，实现最佳膜制备条件仍然是一项挑战。实验研究表明，共聚物在溶液中的自组装会显著影响最终膜结构。尽管已有大量研究，但对形成其特征形态的多尺度现象的理解仍不充分。为弥补这一认知空白，我们采用介观尺度计算模拟，研究选择性溶剂中共聚物的自组装过程，使其与等孔膜制备条件相一致。我们重点关注熵相互作用与焓相互作用之间的相互影响，以及它们对溶液中胶束聚集体形态的影响。我们的计算结果与实验依据相符，揭示了随着聚合物浓度和溶剂亲和性变化，聚集体会发生形态转变。我们提出了不同的相参数，用于表征溶液中单分散球形胶束的形成，并采用刚性球近似描述平头胶束的有序化。本研究为优化等孔膜制备中的二嵌段共聚物自组装提供了有价值的见解。

1 引言

通过非溶剂诱导相分离法，可利用二嵌段共聚物自组装制备高度有序的等孔膜 [1, 2, 3, 4, 5, 6]。膜的制备是一个涉及不同阶段的多尺度过程。该过程始于将嵌段共聚物增溶于选择性溶剂的混合物中，随后浇铸聚合物溶液，之后部分溶剂蒸发。最后，将溶液薄膜浸入水中以诱导完全相分离，从而形成最终的膜。这些膜的成孔机制结合了溶液中的嵌段共聚物自组装和溶剂交换引起的宏观相分离。完全蒸发溶剂制备薄膜时，原始溶液中的结构会逐渐消失，并趋近于平衡体相形态。相转化成膜的优势在于，浇铸溶液中的结构会被固定，从而形成特征性孔隙。

溶液中的胶束有序性对于制备具有纳米级分辨率的等孔膜至关重要。不同研究表明，溶液中胶束的排列会直接影响膜最终的孔结构 [1, 2, 3, 4, 7, 8, 9]。因此，溶液中的有序类型与最终膜中的结构相对应 [3, 4, 8]。溶液中胶束呈六方或体心立方（BBC）状排列时，制得的膜中会形成相应的反转结构（即类六方多孔结构）。

由于溶液中胶束的有序化是等孔形成的前提，因此，确定有序态出现的参数空间（即聚合物浓度（w）、嵌段共聚物组成（f_A），以及聚合物-聚合物和聚合物-溶剂相互作用），有助于进一步理解和控制膜制备过程。据报道，在高聚合物浓度下，二嵌段共聚物胶束在溶液中会形成长程有序结构，并对此进行了合理解释 [10]。在这些条件下，嵌段的相对长度比决定了体心立方到面心立方（FCC）的有序转变，而二嵌段共聚物的多分散性会对有序-无序转变产生重要影响 [11]。然而，就等孔膜而言，溶液中胶束有序性的主导因素仍不清楚。

在此，我们从几何约束出发，阐明胶束组装的形成机制，并利用介观模拟估算组装形貌的相图。基于这些几何考量，我们研究聚合物浓度、溶剂-聚合物相互作用以及嵌段共聚物分子量的影响。在以下各节中，我们首先定义所研究的聚合物体系，并阐述决定溶液中有序化的几何条件。接下来，我们介绍计算模型的构建。最后，我们提出一组相参数，用以描述相图对体系不同熵变量和焓变量的依赖关系。

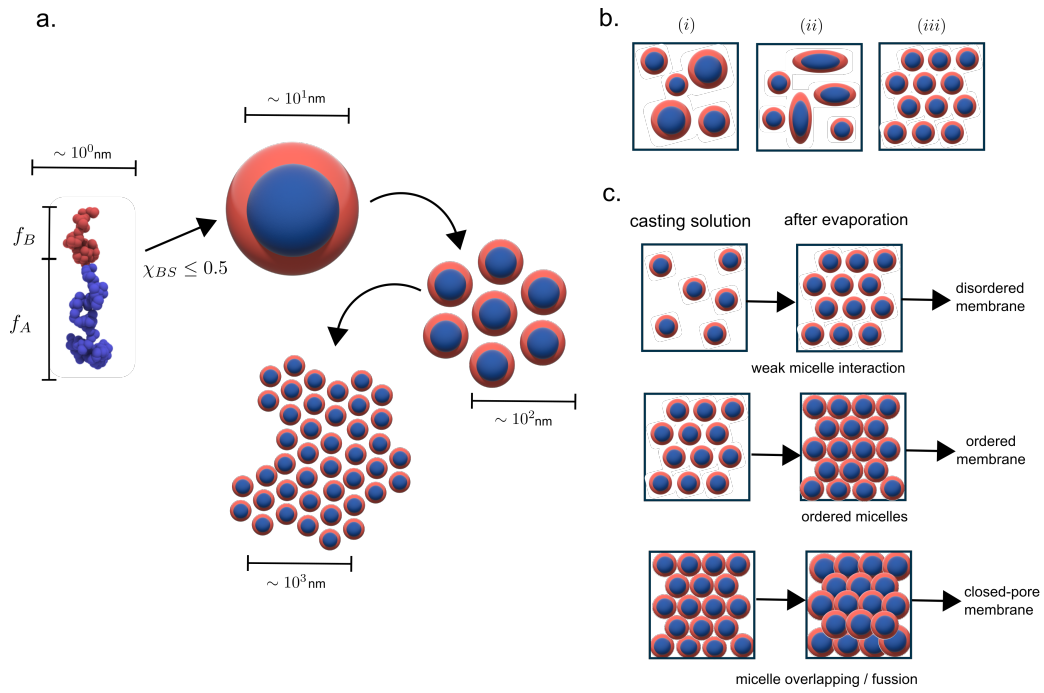


图1：a）嵌段共聚物在溶液中的层级自组装示意图。b）不同嵌段组成和溶剂选择性下平头胶束的示意图。热力学条件的变化会导致胶束形成不同的形貌。c）在蒸发阶段之后，可用不同情形描述胶束浓度对浇铸溶液中胶束有序化的影响。

2 嵌段共聚物的层级自组装

我们可以通过考察各组分的相对体积分数来描述嵌段共聚物在体相或熔体中的自组装*i*-组分（f_i）、嵌段共聚物的聚合度（N）以及 [12]（χ_{ij}）*i*-组分与*j*-组分之间的 Flory-Huggins相互作用参数。在半稀聚合物溶液中，可能出现溶致液晶态，因此需要引入额外的浓度相关参数 [13]。等孔膜浇铸溶液中具有长程有序的介观结构的形成，需要嵌段共聚物分层组装成亚单元（即胶束），它们构成介观聚集体的构筑单元，如图1.a所示。诸如冠层与核的相对长度比 [10, 14], 以及二嵌段共聚物的多分散性 [11] 等因素会对有序-无序转变产生重要影响。

了解系统的自由能后，便可分析嵌段共聚物的自组装过程，以及有序胶束形成的条件。然而，由于混合物具有多组分特性，且聚合物溶液随浓度变化呈非线性，因此不存在唯一确定的自由能表达式，文献中也存在多种不同表述。这些自由能表达式主要关注稀溶液系统中的胶束化过程 [15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23], , 只有少数研究考虑了胶束-胶束相互作用的影响 [24]。标度理论被广泛用于描述嵌段共聚物的体相行为，也为理解层级组装提供了另一种途径。文献中的不同标度律描述了平头胶束和星形胶束的组装；这些标度相区（幂律关系）描述介观相的尺寸如何取决于嵌段的相对体积分数以及 χ_{AB}。特别是，我们预计几何约束会影响各微区（即A和B）的N_i-标度。这些标度方法根据聚合物的总聚合度和核-冠层界面张力来表示胶束的尺寸（$R \propto \gamma^{\delta} N_A^{\alpha} N_B^{\beta}$）和聚集数（$Z \propto N_A^{\Gamma} N_B^{\Lambda}$）$\gamma$。指数 δ、 α、 β、 Γ和 Λ 的大小是各类胶束的特征。这些标度理论仅能反映在聚合物-溶剂相互作用固定时嵌段共聚物分子量的影响。针对不同偏析强度的标度参数已有研究，但其对χ_{ij} 的显式依赖关系仍不清楚。例如，对于平头胶束，这些标度关系 [25]已经存在

$$R_C \approx \gamma^{1/3} N_A^{2/3} v_A^{1/3} \qquad Z \approx \gamma N_A. \tag{1}$$

该标度模型假设核中的链均匀伸展，且形成冠层的嵌段处于良溶剂中。在这些条件下，胶束的聚集数仅取决于形成核的嵌段的聚合度， N_A。对于溶液中的嵌段共聚物，经过少量修正后，适用于体相的标度关系同样适用 [13]，可将两亲性嵌段共聚物的聚集数描述为 $Z \approx Z_0 N_B^{-0.8} N_A^2$，其中 Z_0 表示嵌段共聚物的堆积参数。在半稀溶液中的嵌段共聚物体系中，

当出现长程晶格结构时，Birshtein及其同事 [26] 提出，壳层尺寸和核尺寸的标度律不受浓度影响，其指数为2/3。

3 溶液中自组装的几何描述

我们将用于膜制备的浇铸溶液定义为两亲性二嵌段共聚物AB 在一种对 B 嵌段具有选择性的溶剂 S （或溶剂混合物）中的半稀溶液（$\chi_{AS} > 0。5 \geq \chi_{BS}$）。在这种情况下，嵌段共聚物会形成聚集体，并在微观尺度上发生相分离，形成富含 A–和 B–的区域。 N_i 链段构成每个 i嵌段，总链段数为 $N = N_A + N_B$。我们将A嵌段的组成表示为 $f_A = N_A/N$。通常，膜由不对称嵌段共聚物（$N_A > N_B$）制备，这类共聚物倾向于形成核壳胶束 [27]。根据体系的能量平衡，溶剂分子可能存在于胶束的核和壳层中。我们分别用 w 和$w_S = 1 - w$表示溶液中聚合物和溶剂的体积分数。为简化起见，假设两个嵌段及以一个链段表示的溶剂（$v_A = v_B = v_S$）具有相同的链段体积 v_i。特定聚合物团簇的聚合度（Khun长度）可用于表征链段和聚合物链的尺寸。这里，我们将链段对应于用于构建聚合物链的介观珠子。具体而言，我们采用耗散粒子动力学方法 [28, 29, 30]。

在总体积为 V、含有 M 个胶束的浇铸溶液中，胶束的数密度为 $\rho_M = M/V$。我们假设，每个胶束由 $\langle Z \rangle$ 条嵌段共聚物链组成，并与溶剂粒子处于平衡状态，其中 $\langle Z \rangle$ 表示每个胶束的平均聚集数 Z。为简便起见，下文提及胶束的性质时，省略 $\langle \cdot \rangle$。不过，除非另有说明，它们始终指组装体的平均值。对于系统中的嵌段共聚物和溶剂分子，样品体积为 $V = (N_A v_A + N_B v_B) + N_S v_S$，其中 N_S 为溶剂粒子的总数。类似地，聚合物链组装后， V 可改写为所形成胶束的体积：

$$V = V_M M + l v_S, \tag{2}$$

其中， V_M 为胶束的平均体积， l 为未直接与胶束内嵌段共聚物结合的自由溶剂分子数。对于具有核壳形貌的聚集体 $V_M = V_{core} + V_{shell}$， V_{core}和 V_{shell} 分别为胶束核和壳层的体积。由于胶束与溶剂处于平衡状态，我们将胶束核和壳层中局部存在的溶剂量分别记为 j 和 k。因此，溶剂粒子的总数为 $N_s = l + j + k$。

考虑共聚物中的嵌段比例（f_A 和 f_B）以及溶剂的选择性，我们预计聚集体会呈现平头形态 [31, 32], ，其特征是较大且溶剂选择性较低的嵌段 A形成致密核，而较短的共聚物嵌段 B 形成组装体的壳层（或冠层） [2] （见图 1.a）。我们针对不同的嵌段间亲和性（χ_{AB}）和溶剂选择性（χ_{AS}， χ_{BS}）构建系统相图，以验证平头形态。我们确认，在相关的膜制备条件下，最稳定的聚集体为平头胶束。

3.1 刚性胶束的堆积

可以通过将溶液中的胶束视为处于平衡状态的聚合物-溶剂拟相，从几何角度分析胶束的堆积。胶束的典型堆积方式取决于其形状、尺寸分布以及系统中的浓度。在图1.b中，我们展示了三种可能的胶束形状和尺寸分布情形，每种情形对堆积的影响各不相同。图*(i)* 1.b中的情形对应于含有处于平衡状态的多分散球形胶束的系统。由于组装后的胶束尺寸差异显著，溶液中的有序化在熵的作用下受到抑制。因此，文献报道的六方最密堆积（HCP）或体心立方晶格 [2, 3] 无法稳定存在。图*(ii)* 1.b中的情形（ii）是指溶液中含有单分散非球形胶束，这同样会产生熵约束，阻碍胶束形成六方最密堆积构型。最后，图*(iii)* 1.b中的情形（iii）是指单分散球形胶束在溶液中组装。在这种情况下，只要胶束浓度适当，就能形成密堆积构型。

我们将图*1*中的情况 iii （b）里胶束的有序排列解释为刚性球体的堆积。卡尔·弗里德里希·高斯证明，对于密堆积构型（即 HCP 和面心立方（FCC）），单分散刚性球体的最高体积分数（w_{max}）约为 0.74。因此，若单分散球体形成 HCP 或 FCC 排列，系统中的胶束体积分数 w_M以及游离溶剂的体积分数（$w_S^o = 1 - w_M$）应接近 $w_{max} = 0.74$。我们利用这一体积约束来界定系统聚集状态之间的转变。例如，在含有半径为 R_M的平衡单分散胶束的嵌段共聚物溶液中，体积分数大于 w_{max} 会导致胶束融合。系统中的胶束密度（ρ_M）在胶束互不重叠的情况下由 $\rho_M = w_{max}/V_M$ 给出，其中 $V_M = 4/3\pi R_M^3$ 是胶束的平均体积。我们将胶束视为刚性球体，而 w_{max} 近似表示融合发生前的最大胶束体积分数。在真实系统中，胶束冠层可以相互重叠而不使胶束核融合；因此，我们采用的 w_{max}可能略低于真实实验条件下的数值。尽管如此，使用这种刚性球体

近似可以帮助我们识别有序转变。假设胶束呈球形，核壳区域的体积分别为

$$V_c = \frac{4}{3}\pi R_c^3 = v_A N_A Z + j v_s, \tag{3}$$

and,

$$V_s = \frac{4}{3}\pi((R_c + R_s)^3 - R_c^3) = v_B N_B Z + k v_s, \tag{4}$$

其中， R_c 和 R_s 分别为核半径和壳层半径。与胶束处于平衡状态的溶剂量由变量 j 和 k表示。

确定胶束重叠的临界条件，有助于找到等孔膜制备所需的聚合物浓度区域。将聚合物溶液浇铸成膜时，部分溶剂会蒸发，使聚合物浓度略有升高。蒸发时间决定聚合物浓度升高的程度。然而，由于蒸发过程所用时间较短，随着溶剂组成发生变化，聚合物并未达到平衡；相反，可能发生的形貌变化在动力学上受浇铸溶液先前平衡状态的控制。对于聚合物浓度的影响，我们分析了三种不同情况。首先，当胶束的体积分数远小于紧密堆积条件 $w_M \ll w_{max}$时，溶液中的有序结构不稳定，形成弱相互作用胶束；在这种情况下，经过非溶剂相分离后，胶束的有序排列无法保持，因此会形成无序膜。第二种区域中，胶束体积分数虽更接近但仍小于 w_{max} ($w_M \lesssim w_{max}$)。当接近w_{max}时，胶束接近其有序条件，因此蒸发后仍保持有序，并发生强烈相互作用。胶束间的这种强缔合，确保膜浸入水中时仍能保持特定的孔分布。第三种浓度区域为 $w_M > w_{max}$。较大的 w_M 会导致胶束融合并改变其堆积；此外，随着蒸发进行，胶束会完全重叠，膜的有序结构无法维持。在图1c中，我们展示了胶束密度对溶液中有序排列及最终膜中预期有序结构的影响。

用于描述浇铸聚合物浓度影响的情形已得到实验验证 [4]。对于由溶剂混合物中不同初始嵌段共聚物（PS-P4VP）浓度制备的膜，该体系中，低于 16% 的初始聚合物浓度适用于等孔膜制备。溶剂蒸发后，聚合物浓度的增加足以使胶束紧密堆积，同时不会破坏其有序排列。相比之下，浇铸聚合物浓度高于 17% 时，溶剂蒸发后胶束无法维持堆积状态。因此，在水浸泡之前，胶束融合形成层状结构。由此，孔不再呈六方有序排列，而是出现了细长且更大的孔洞。

4 方法

考虑到前述几何约束和系统描述，我们采用耗散粒子动力学（DPD）[29,30] 方法进行介观模拟。DPD 已广泛用于模拟复杂的介观流体和软物质体系。例如，在高分子科学中，DPD 常用于研究嵌段共聚物的自组装 [4, 33, 34, 35, 36, 37], ，因为它能够研究分子模拟无法实现的大尺度和长时间尺度过程。此外，DPD 可以模拟溶剂介导相互作用，因此适用于模拟聚合物在溶液中的行为。DPD 能够纳入聚合物-溶剂相互作用的影响，并已被证明可以再现聚合物线团在溶液中的构象线团特征 [38, 39]。DPD 的近期应用包括研究受限几何结构中聚合物的动力学 [40], 、嵌段共聚物和表面活性剂在溶液中的自组装 [28, 35, 41, 42, 43, 44], 、纳米颗粒 [36, 45, 46], 、凝胶 [47] 及乳液的行为。DPD 也被用于研究生物系统，例如脂质双层 [48], 、蛋白质 [49], 的动力学，以及红细胞 [50, 51]的行为。

在 DPD模拟中，流体被表示为相互作用并与周围环境相互作用的粒子。这些相互作用基于耗散力和随机力建模：耗散力表示由黏度和热涨落引起的能量耗散，随机力则表示粒子的热涨落。在 DPD 中，粒子的运动学演化和线性动量平衡由下式给出

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i, \tag{5}$$

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{f}_i = \sum_{j \neq i} (\mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R), \tag{6}$$

其中， $\mathbf{r}_i$和$\mathbf{v}_i$ 分别表示粒子 i的位置和速度， m_i 表示其质量，而$\mathbf{f}_i$ 表示作用于粒子的合力。作用于每个粒子的力有三种不同的贡献：$\mathbf{F}_{ij}^C$ 是保守力，用于模拟粒子间的压力效应以及链模型中的弹簧相互作用。$\mathbf{F}_{ij}^D$则描述流体中的耗散（黏性）相互作用（即减小粒子间速度差异的摩擦力）。$\mathbf{F}_{ij}^R$是随机力（随机过程），用于模拟粒子间的随机碰撞。这种随机力近似描述了聚合物和胶体的布朗运动。从

统计力学的角度来看，$\mathbf{F}_{ij}^{D}$和$\mathbf{F}_{ij}^{R}$密切相关，其关系需满足涨落耗散定理，该定理可表示为福克-普朗克方程 [30]。保守力可写为$\mathbf{F}_{ij}^{C}=\mathbf{F}_{ij}^{B}+\mathbf{F}_{ij}^{S}$，其中$\mathbf{F}_{ij}^{B}$和$\mathbf{F}_{ij}^{S}$分别表示珠子间相互作用和珠子-弹簧相互作用（粒子相连时） [52]。用势能u_{ij}表示时，珠子间和珠子-弹簧相互作用的贡献可表示为

$$\mathbf{F}_{ij}^{B}=-\frac{\mathrm{d}u_{ij}^{B}}{\mathrm{d}r_{ij}}\frac{\mathbf{r}_{ij}}{|r_{ij}|}, \tag{7}$$

$$\mathbf{F}_{ij}^{S}=-\delta_{ij}\frac{\mathrm{d}u_{ij}^{S}}{\mathrm{d}r_{ij}}\frac{\mathbf{r}_{ij}}{|r_{ij}|}, \tag{8}$$

其中 $\mathbf{r}_{ij}=\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j$且 $r_{ij}=|\mathbf{r}_{ij}|$。 $\delta_{ij}=1$若粒子 i与 j相连，则为 $\delta_{ij}=0$；否则为 [52, 53], 。在文献中，最常用的珠子-弹簧势能是谐弹簧势和有限伸展非线性弹性弹簧 [52, 53], ，不过也可以采用其他方案 [53]。对于珠子间相互作用，通常选择软排斥势作为最简单的选项 [28], ，但也可以使用其他势能 [54, 55]。我们采用经典珠子间势 [56, 57]和谐弹簧势来模拟珠子-弹簧相互作用，使得

$$u_{ij}^{B}=\frac{a_{ij}}{2r_c}(r_{ij}-r_c)^2, \tag{9}$$

$$u_{ij}^{S}=\frac{K_s}{2}(r_{ij}-r_o)^2, \tag{10}$$

其中 a_{ij} 是相互作用（排斥作用）参数， K_s 是弹簧常数， r_o 对应粒子之间的平衡平均距离。其余力定义为

$$\mathbf{F}_{ij}^{D}=-\gamma\omega^{D}(r_{ij})\left(\frac{\mathbf{r}_{ij}}{|r_{ij}|}\cdot\mathbf{v}_{ij}\right)\frac{\mathbf{r}_{ij}}{|r_{ij}|}, \tag{11}$$

$$\mathbf{F}_{ij}^{R}=\sigma\omega^{R}(r_{ij})\zeta\Delta t^{-1/2}\frac{\mathbf{r}_{ij}}{|r_{ij}|}, \tag{12}$$

其中 γ 是摩擦系数，用于确定耗散项的整体大小； σ 是噪声振幅，用于缩放随机贡献； ω^{D} 和 ω^{R} 是权重函数，用于设定粒子间相互作用的范围； ζ 是均值为零、方差为一的随机数。不同的力满足牛顿第三定律，并守恒线动量和角动量。根据 Español 和 Warren [30], ，由涨落耗散定理可知，耗散力与随机力相互耦合，并要求 $\omega^{D}(r_{ij})=[\omega^{R}(r_{ij})]^2$和 $\sigma^2=2\gamma k_BT$，其中 k_B是玻尔兹曼常数， T是平衡温度。权重函数 $\omega^{R}(r_{ij})$（因此 $\omega^{D}(r_{ij})$ ）由 $\omega^{D}(r_{ij})=[\omega^{R}(r_{ij})]^2=(1-r_{ij}/r_c)^2$ （当 $r_{ij}<r_c$时）给出，而 $\omega^{D}(r_{ij})=0$ （当 $r_{ij}\geq r_c$时）。

我们使用 LAMMPS [58]进行模拟。系统演化了 $1e10^6$ 个时间步，时间步长为 0.04τ ，以控制温度波动。按照 Groot 和 Warren [28]的方法，我们将模拟中的长度单位定义为 $r_c=1$、质量单位定义为 $m=1$、能量单位定义为$\epsilon=k_BT=1$、时间单位定义为 $\tau=1$ ，粒子数密度定义为 $\rho_n=3$ particles/r_c^3。我们使用尺寸为 $L_{box}=131r_c$的立方区域，并施加周期性边界条件。盒子尺寸为未受扰动回转半径 R_g^o的 13 倍，使有序结构的特征尺寸与该盒子尺寸相称。我们采用弹簧珠模型，弹簧常数为 $K_s'=50k_BT$，平衡长度为 $r_o=0$。8。本文中的结果可视化与分析由内部编写的代码和软件 OVITO [59, 60]完成。

模拟分为两个阶段：*i)* 初始化阶段，将嵌段共聚物与所需溶剂混合；*ii)* 生产阶段，系统在该聚合物-溶剂条件下达到平衡形态。我们进行模拟时，假设嵌段共聚物起初处于对两个嵌段均为非热溶剂的环境中（$\chi_{ij}=\chi_{ii}$），并使系统平衡1x10^5 个时间步。随后，在5x10^5 个时间步内逐渐增大较难溶嵌段与溶剂之间的相互作用参数，直至达到所需的溶剂条件。完成初始化阶段后，所有模拟均运行1x10^6 个时间步。我们在模拟中采用初始化步骤，以模拟浇铸溶液的实验制备过程；该过程通常需要数小时。

Flory-Huggins相互作用参数表示溶剂对各嵌段的相对亲和力， χ [12]，并据此确定耗散粒子动力学方法的相互作用参数，a_{ij}。除了使用Flory-Huggins 参数定性表征溶剂亲和性外，还可以通过验证聚合物线团尺寸是否遵循特征标度定律$R_g\propto N^{\nu}$ [61]来确定，其中聚合物-溶剂亲和性决定了 ν的大小。预计 $\chi\approx0.5$（$\nu\approx1/2$）的取值对应θ溶剂， $\chi\gg0.5$（$\nu\approx1/3$）对应劣溶剂，而 $\chi<0.5$（$\nu\approx3/5$）对应良溶剂 [61]。计算得到的 χ 有助于确定溶剂质量，但二嵌段共聚物最终的相分离（例如胶束形成）取决于 χN的大小。我们根据聚合物线团构象转变 [49], ，定义A嵌段（χ_{AS}）与溶剂之间的相互作用参数以及嵌段间的相互作用参数（χ_{AB}），并按照Groot等人提出的映射方法，为DPD模拟计算有效的 $(\chi_{ij}N)_{eff}$ [62]。

$$(\chi_{ij}N)_{eff}=\frac{0.306(a_{ij}-a_{ii})N}{1.+3.9N^{-0.51}}, \tag{13}$$

其中 $a_{ii} = 25.0$。我们采用 Moreno 等人 [39], 提出的a_{ij} 区间，该区间界定了良溶剂（$a_{ij} < 27.5$）、非热溶剂、θ溶剂（$a_{ij} \approx 27.5$）和劣溶剂（$a_{ij} > 27.5$）之间的转变。该区间适用于我们构建共聚物时所采用的链长和弹簧势。若已知溶剂混合物与系统各组成嵌段之间的相对亲和力，该方法便可构建能够模拟嵌段线团尺寸和构象的DPD模型。我们构建了每条链含 $N = 192$ 个珠子的嵌段共聚物，以利用相互作用参数表征线团构象转变。嵌段共聚物的嵌段组成固定为$f_A = N_A/N = 0.75$。

研究溶液中的胶束有序化，通常需要使用规模为 O $\gg R_g \approx N^{\nu}$ 的模拟盒。因此，受计算成本限制，用于表征聚合物构象的线团分辨率（$N = 192$）使得我们难以全面探索该聚合物体系的相行为。在此，我们采用精细尺度模拟（$N = 192$）表征各嵌段的缩放（ν），并采用聚合物模型降阶方法 [39] 构建可处理的聚合物体系。

精细尺度（ν_i'）下的构象和各嵌段（i）的珠子数量（N_i），从几何上限制了可采用的粗粒化级别（$\phi = N_i|_{\text{fine}}$ 尺度/$N_i|_{\text{coarse}}$ 尺度），同时还需保留聚合物线团的构象特征 [39]。由于A嵌段和B嵌段的尺寸不同，两者可达到的最大降阶级别（ϕ_{max}）也不同，因此我们采用两个嵌段中较小者，本例中即B嵌段。所有模拟均采用同一粗粒化级别 $\phi = 14$。5（附录总结了用于构建粗粒化聚合物模型的缩放函数）。对于所有粗粒化线团，缩放后的DPD势均包含一个键角常数为 $K_{a,\ ref} = 9k_bT$ 的谐和键角势。

5 结果

溶液中各物种之间相互作用参数的平衡决定了嵌段共聚物的微相分离。因此，胶束内部嵌段的取向预计取决于χ_{ij}的相对大小。我们通过考察不同溶剂，并将各嵌段的相互作用参数（χ_{AS} 和 χ_{BS}）从不良溶剂条件调整到良溶剂条件，验证嵌段共聚物是否组装成平头胶束。我们还考察了四种嵌段间亲和力不同的嵌段共聚物（χ_{AB}）。图2 展示了弱嵌段间相互作用（$\chi_{AB} = 0.9$）下的相图。我们证实，当溶剂对最短嵌段具有选择性时，平头形态比星形聚集体更有利（$\chi_{AS} > \chi_{BS}$）。我们发现，即使A嵌段和B嵌段之间的排斥作用较弱，A嵌段仍会因尺寸较大而定位于组装体内部。对于非热A-B相互作用（$\chi_{AA} = \chi_{BB} = \chi_{AB}$），不会发生微相分离，两个嵌段均匀分散在聚合物团簇中。物种之间两两相互作用的平衡决定了组装体中最有利的嵌段定位。嵌段定位的变化可与A-B-S三相接触点处的能量平衡进行比较，其中物种间的表面张力决定了接触角；见图2。

5.1 胶束组装相图

鉴于在浇铸溶液条件下会形成平头胶束，我们研究了聚合物-溶剂相互作用和聚合物浓度对嵌段共聚物溶液中组装体形状和尺寸分布的影响。我们的目标是确定有利于形成单分散球形胶束的参数空间。我们采用几何堆积解释来分析相变。基于熵贡献（f_A、 N、 w_i）和焓贡献（χ_{ij}），我们提出了用于描述实验条件的相参数，并以无量纲形式表述单分散球形胶束的实验条件。类比于体相嵌段共聚物的有序-无序相图，我们提出了嵌段共聚物溶液的相图，用于预测有序、无序及组装形态的形成条件。

我们通过计算胶束数密度、各嵌段的线团尺寸、平均聚集数以及胶束尺寸，表征模拟系统的聚集态。由于我们的目标是确定有利于形成单分散球形胶束的参数空间，因此采用组装体的多分散指数（PdI）量化尺寸分布。相比之下，聚集数 Z 表征胶束的球形度。PdI 定义为组装体的数均（Mn）分子量与重均（Mw）分子量之比，即 PdI $= Mw/Mn$。为体现胶束的球形特征，我们将 Z 归一化，所用基准为体积相同且仅含嵌段共聚物的球形胶束的最大聚集数（Z_{max}）。图3.a 展示了两种 R_M不同的嵌段共聚物中，尺寸为 N的球形胶束的聚合物组成随聚集数的变化。恒定体积下的最大聚集数对应于纯嵌段共聚物球形胶束（内部不含溶剂，即 $j = k = 0$）。只有当胶束形状不再为球形时，聚集数才可能进一步增加。

我们通过采用图 3.b 所示的相图表示，简化了结果的呈现。这种表示方式使我们能够展示胶束的 PdI 和球形度的变化。在图中，标记的颜色表示系统的 PdI，而标记的大小对应于比值 Z/Z_{max}。因此，非球形组装体以较大的标记表示。由于我们仅关注形成 crew-cut 形态的条件，因此在构建的所有相图中，均将溶剂建模为B嵌段的良溶剂（$\chi_{BS} \leq 0.5$）。

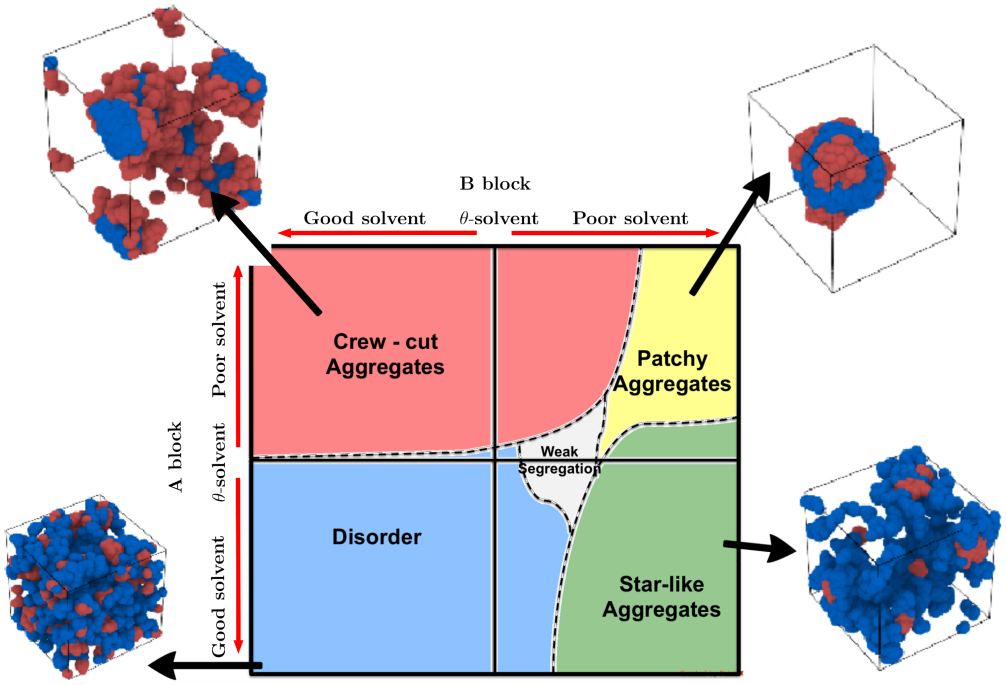


图 2：不同聚合物-溶剂相互作用下胶束的形态转变。蓝色粒子对应 A嵌段，粉色粒子对应 B嵌段。为便于可视化，图中省略了溶剂粒子。在适当的溶剂条件下，可以稳定存在短冠层胶束和星形胶束。在两个嵌段均处于劣溶剂条件时，会出现斑块状聚集体。图中根据模拟结果示意了不同相之间的转变，并不对应形态发生变化时的确切溶剂相互作用。

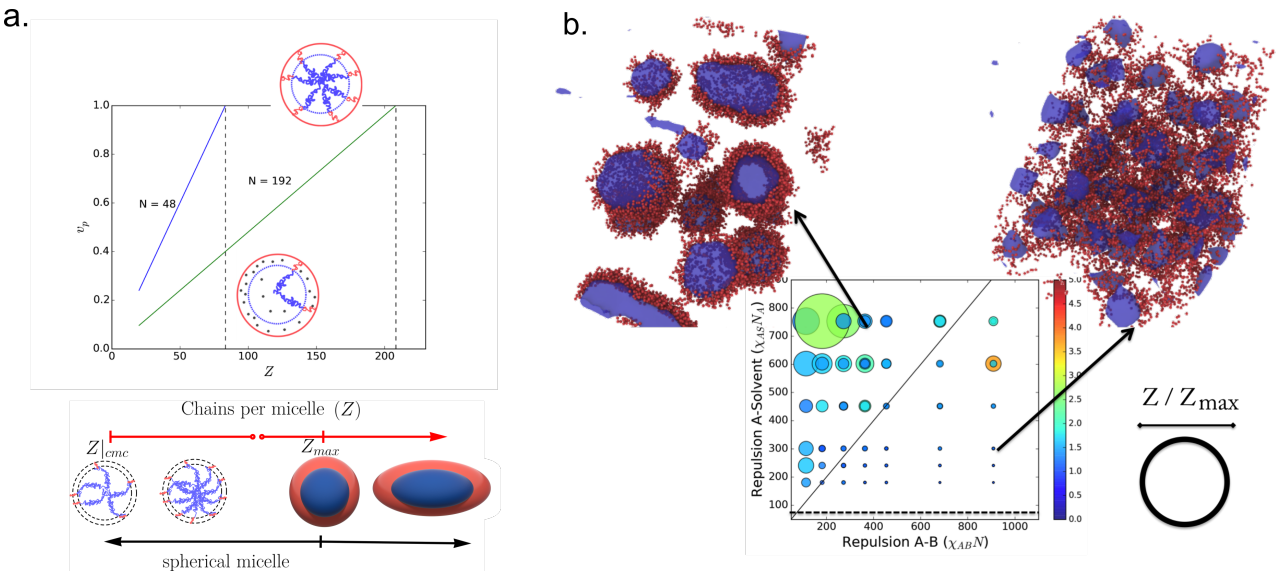


图 3：a.）随着聚集数增加，球形胶束的聚合物组成（$v_P = (NZ/\rho_M)/V_M$）。虚线表示仅当嵌段共聚物链形成胶束时， Z 的大小。b.）相图描述。图中坐标轴表示 A嵌段与溶剂之间的相互作用 χ_{AS}，相对于嵌段间相互作用 χ_{AB} 的关系。形成冠层的嵌段与溶剂之间的相互作用 χ_{BS} 固定不变。标记的颜色表示聚集体的多分散指数，大小由比值 Z/Z_{max} 表示。虚线表示有序-无序转变（ODT）。该转变表示发生嵌段共聚物链自组装时的临界 A-溶剂相互作用。A嵌段形成的区域以表面形式呈现，而冠层中的 B嵌段则以粒子表示的方式展示。图中省略了溶剂粒子

对于所有 对于聚合物系统，存在一个临界的溶剂-核相互作用，它决定了系统的有序-无序转变 er
有序-无序转变（ODT） 见图2）。图3.b 中，虚线表示这一临界条件。我们通过以下方式考虑这种 OD T
（

定义一个渐近相参数，写作

$$\mathcal{F}_{ODT} = \frac{\chi_\theta N}{\chi_{AS} N}, \tag{14}$$

其中， χ_θ 是θ条件下的Flory–Huggins相互作用参数。遵循Flory的传统方法，$\chi_\theta = 0.5$。对于ODT以下的 A-溶剂相互作用，F_{ODT} 等于或大于零；当 A 嵌段发生相分离并形成组装体时，$F_{ODT} < 0$ 。因此，胶束形成溶液的F_{ODT}必须为负值。

在图3.b中，我们强调了相图中两个相区的存在：第一个相区对应于条件$\chi_{AS} > \chi_{AB}$ ，在该条件下会出现大型组装体；而当 $\chi_{AS} < \chi_{AB}$时，则以较小的胶束为主。焓相互作用 χ_{AS} 和 χ_{AB} 通过以下方式解释了相图中的这一转变：

$$\mathcal{F}_{contact} = \frac{\chi_{AS} f_A N - \chi_{AB} N}{\chi_\theta N}. \tag{15}$$

我们将$F_{contact}$ 解释为核形成嵌段的选择性参数。在ODT以上，溶剂对 A 嵌段和 B 嵌段的选择性决定了组装体的特征。如果溶剂与 A 嵌段之间的亲和力低于 A 与 B之间的亲和力，则会形成聚集数更大的聚集体，以减少与溶剂的相互作用。这种强烈的核偏析会带来与 A 嵌段拉伸相关的熵惩罚。另一方面，随着 A-B 亲和力降低（$\chi_{AS} < \chi_{AB}$），聚集数较低的聚集体可以得到稳定。胶束的合并需要增加 A 与 B之间的局部接触；因此，这种增长是不利的。此外，溶剂与核形成嵌段之间相对较弱的相分离允许更大程度的核溶胀，从而减小核拉伸程度。$F_{contact} < 0$ 的值必须是具有单分散胶束的溶液所特有的。

除球形胶束外，在单分散条件下，聚集体还可能呈现不同形状（$F_{contact}$ <0）。核-冠界面的曲率决定了球形胶束出现的实验条件。在 A 嵌段的弱相分离条件下， A 嵌段与 B 嵌段之间的排斥作用决定了界面的能量。因此， A 与 B 之间较弱的排斥作用会形成弥散界面，其弯曲能相对较小，并促进非球形组装体的形成。相反，随着核-冠排斥作用增强，界面会变得更加清晰，从而稳定小型球形胶束。简言之，$F_{contact}$ 体现了溶液的单分散性。我们还引入相参数$F_{corona-core}$ ，通过以下方式考察嵌段间界面相互作用的影响：

$$\mathcal{F}_{corona-core} = \frac{\chi_\theta N - \chi_{AB} N}{\chi_\theta N}. \tag{16}$$

与前述相参数类似，我们将$F_{corona-core}$ 的负值定义为球形聚集体的特征。与θ点附近细长胶束相关的嵌段间弱相互作用会使$F_{corona-core} \approx 0$。

5.1.1 冠层-溶剂相互作用效应

图2 表明，对于 B 嵌段，良溶剂和近 θ 溶剂都会诱导形成平头形态。然而，这些平头结构会根据冠层溶胀程度呈现不同形状。在良溶剂中，与 B 嵌段的有利相互作用会增强溶胀。图4 展示了 B 嵌段共聚物在良溶剂和 θ 溶剂中的相图变化。溶剂对冠层的选择性越强，球形胶束稳定区域越大；而在 θ 条件下，稳定形态（层状结构、球形结构、囊泡）的种类增多。

在均聚物中，强烈的溶剂分离会导致形成大型聚集体，以尽量减少其与周围溶剂的接触。我们发现，嵌段共聚物也呈现出类似趋势：当$\chi_{AS} > 0.5$.时，聚集数会增加。然而，冠层-溶剂相互作用的平衡对于稳定聚集体并限制其尺寸增长至关重要。在 B 嵌段的良溶剂中，冠层更大程度的溶胀可维持聚集体的核，并限制胶束生长。溶剂选择性定位于冠层中，避免已形成的核彼此接触，从而对胶束合并造成熵惩罚。另一方面，随着冠层区域内溶剂含量降低（溶剂对 B的选择性减弱）， A 与 B富集域之间的界面能降低，从而促进胶束合并，并形成囊泡和薄膜等双层聚集体。只有当嵌段间的排斥作用较强时，这种界面能降低才会得到补偿。在这种条件下，核与冠层之间的有效界面张力由嵌段分离主导，组装体呈现较低的聚集数，如图3.b所示。

总之，我们发现，对冠层具有高度选择性的溶剂有助于形成单分散的球形胶束。我们从以下方面解释这一效应： χ_{BS} as

$$\mathcal{F}_{corona-solvent} = \frac{\chi_{BS}(1-f_A)N - \chi_\theta(1-f_A)N}{\chi_\theta N}. \tag{17}$$

当溶剂对 B 嵌段而言是劣溶剂时，参数 $F_{corona-solvent}$ 取正值；当溶剂是良溶剂时，则取负值。因此，$F_{corona-solvent} < 0$ 表征具有单分散球形胶束的系统。

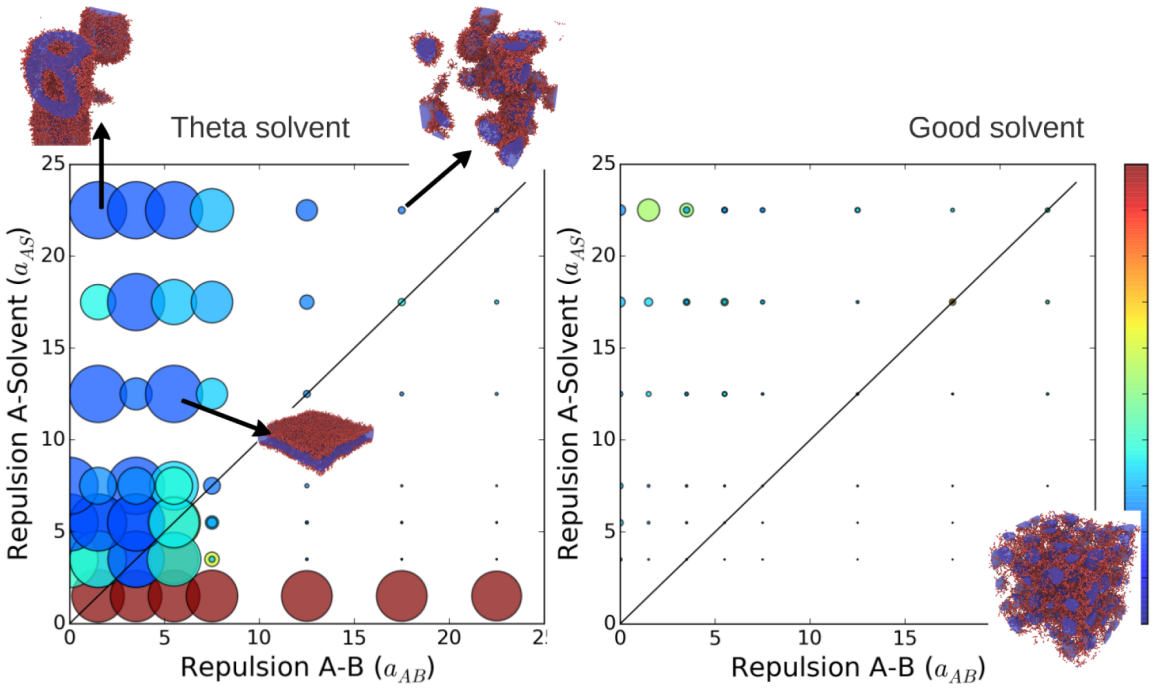


图 4：冠层溶胀对组装体尺寸分布和形状的影响。相图显示了在 a）θ 溶剂和 b）良溶剂条件下，B 嵌段形成的聚集体的多分散性（颜色映射）和形状（标记大小）。A嵌段以实体表面表示，B 嵌段采用粒子表示，并省略溶剂珠子以便于可视化。形成冠层的嵌段处于 θ 溶剂中时会产生多种形貌，包括层状结构和囊泡。B 嵌段处于良溶剂中时，冠层会在溶剂中溶胀，从而有利于形成稳定的平头形态。

5.1.2 聚合物浓度效应

迄今为止，我们确定了溶剂与嵌段共聚物之间能够确保溶液中形成单分散球形胶束的能量条件，并提出了一组用于表征这些有利条件的参数。现在，我们评估聚合物浓度对胶束有序性的影响。聚合物浓度的影响与胶束体积分数有关。根据所用的聚合物-溶剂溶液，浇铸溶液中的聚合物浓度通常为 15% 至 25%。图 5展示了四种不同聚合物浓度（15%、17%、20% 和 25%）下的相图。总体而言，在核形成嵌段强偏析的相图区域内，提高聚合物浓度会促进胶束聚集数增加。在弱偏析核的系统中，由于胶束具有单分散性，随着浓度增加，系统仍能保持均一性。

在含有单分散球形胶束的溶液中，当体积浓度小于 v_{max} 时，浓度增加会改变胶束的堆积，但不会影响其尺寸。图 5 显示，在相图中胶束尺寸较小且分布均匀的区域，聚合物浓度增加不会显著改变胶束的形状和聚集数。相反，在存在多分散胶束的区域，随着聚合物浓度升高，会出现更大的簇。图 6 展示了在两种不同的核偏析条件（Z）下，随着聚合物浓度变化，χ_{AS}的变化；其中嵌段间的偏析强度（χ_{AB}）各不相同。形成球形单分散胶束的系统中，随着聚合物浓度增加，胶束尺寸仅略有增大，直至达到某一阈值，此时开始形成大型簇。我们将这一临界浓度定义为 w_{max}，此时胶束尚未发生重叠。图 6中，强核偏析系统（多分散体系）的阈值要低得多，因为这类系统更易形成大型聚集体。

我们引入熵相参数 F_{pack}，用于描述胶束的堆积条件。我们对该参数进行构造，使得当胶束的体积分数接近密堆积条件时，$F_{pack} < 0$。F_{pack} 可表示为

$$\mathcal{F}_{pack} = \bar{w}_M \ln \bar{w}_M + (1 - \bar{w}_M)\ln(1 - \bar{w}_M), \tag{18}$$

其中 $\bar{w}_M = w_M - (1 - w_{max})$。根据（18），$\mathcal{F}_{pack}$ 的最小值出现在 t 的体积分数 he 胶束等于 t 至刚性球紧密堆积的最大值。

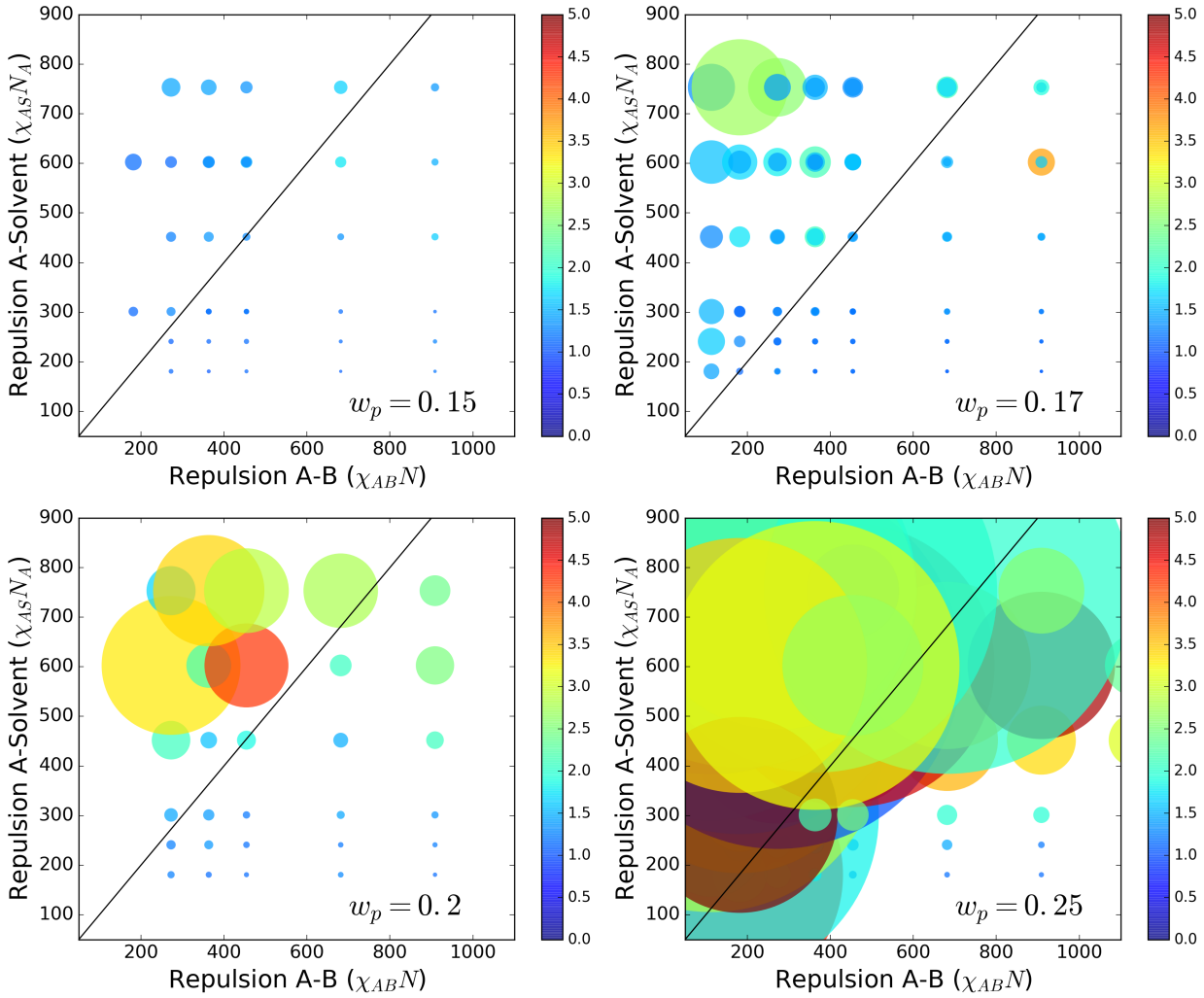


图 5：聚合物浓度对组装体尺寸分布和形状的影响。在核形成嵌段强偏析的相图区域，浓度增加有利于形成大型组装体。相比之下，弱偏析核更可能在浓度增加时保持组装体的均一性。

5.2 相图的推广

嵌段与溶剂之间熵相互作用和焓相互作用的平衡决定了胶束的相平衡。我们在所有流延溶液模拟中都证实了这些转变。根据组装后的嵌段共聚物的相行为，我们提出了一个广义表达式，用以描述本文所呈现的形态转变。因此，我们引入全局相位参数 F，将聚集体形态的变化描述为上述所有相参数共同作用的结果。由此，F 是一个唯象参数；随着胶束体系变得更加球形、单分散且密堆积，其值会降低。我们计算 F 的大小如下：

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_{contact} + \mathcal{F}_{corona-solvent} + \mathcal{F}_{corona-core} + \mathcal{F}_{ODT} + K_{pack}\mathcal{F}_{pack}. \tag{19}$$

其中 $K_{pack} = 100$ 是一个常数，用于将$\mathcal{F}_{pack}$ 的影响缩放到与其他参数相同的数量级。F 的负值表征含有单分散球形胶束的溶液。在方程（19）中，前三项表示界面的能量。将各界面项替换为其定义后，我们将$\mathcal{F}$ 改写为

$$\mathcal{F} = \frac{(\chi_{AS}f_A N - \chi_{AB}N) + (\chi_{BS}(1-f_A)N - \chi_{AB}N)}{\chi_\theta N} + \mathcal{F}_{ODT} + K_{pack}\mathcal{F}_{pack}. \tag{20}$$

图 7 展示了不同聚合物-溶剂相互作用下全局相位参数的变化。全局相位参数的这种变化与相图中的形态转变一致。

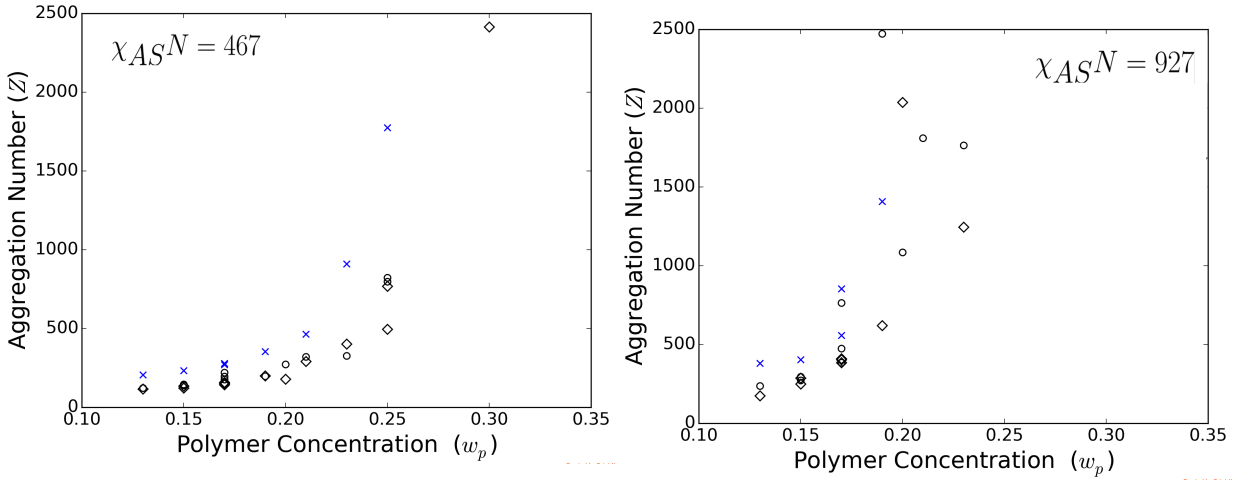


图 6：对于两种不同的 A-溶剂相互作用（χ_{AS}）以及嵌段间不同的偏析强度，聚集数（Z）随聚合物浓度（w_P）的变化：(x) $\chi_{AB}N$ = 371；(∘) $\chi_{AB}N$ = 464；(⋄) $\chi_{AB}N$ =695。呈现球形、单分散胶束的聚集条件下，随着聚合物浓度增加，胶束尺寸略有增大；达到某一浓度阈值后，则会形成大型簇。在多分散体系中，这一阈值要低得多，因为核形成嵌段的强偏析有利于大型聚集体形成。

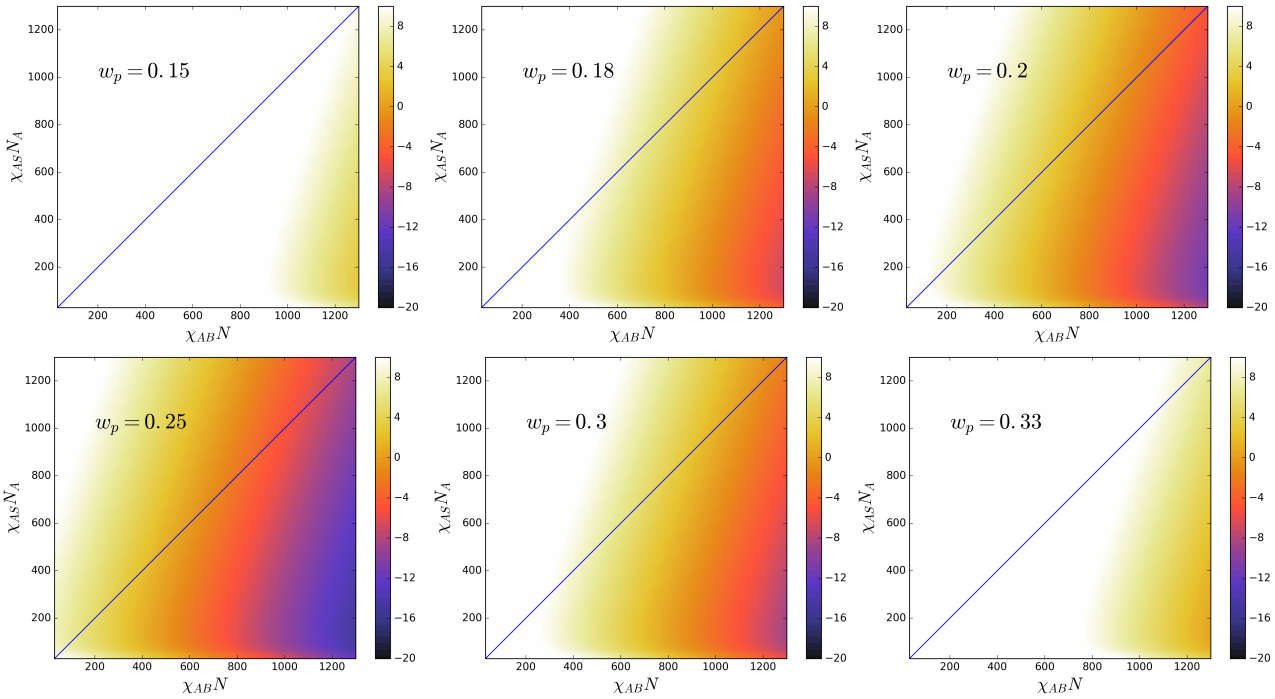


图 7：不同聚合物浓度的溶液中，全局相位参数 F 随 $\chi_{AB}N$和 $\chi_{AS}N_A$的变化

结论

总之，我们对刚性球堆积进行了几何分析，能够有效描述二嵌段共聚物在溶液中的自组装。我们的方法缩小了能够在溶液中获得胶束有序化的浓度和聚合物-溶剂相互作用的实验条件范围。我们发现，最大嵌段的弱溶剂分离对于稳定单分散组装体并促使其在溶液中有序化起着关键作用。另一方面，如果溶剂与核形成嵌段的亲和力导致强烈的相分离，就会形成更大且具有多分散性的聚集体，以尽量减少物种间不利的焓相互作用。核-冠界面的曲率对于决定球形胶束形成的实验条件也起着重要作用。界面能由 *A* 嵌段与 *B* 嵌段之间的排斥作用决定，而较弱的 *A*-*B* 相分离则会促进具有弥散界面且弯曲能相对较小的非球形组装体形成。

如果已知各物种的 Flory-Huggins 参数，则新的全局相位参数可用作预测溶液中有序化的初始指标。然而，由于 Flory-Huggins 模型固有的简化，以及用于表征组装的胶束所采用的刚性球近似，计算所得参数可能存在一定偏差。该方法的主要应用是缩小浇铸溶液制备中的相互作用参数浓度空间，从而显著减少膜制备过程中所采用的反复试错方法，节省时间和资源。本研究深入揭示了溶液中二嵌段共聚物自组装所涉及的多尺度现象，并可能在等孔膜以外的多个领域得到应用。

贡献声明

N.M、S.N 和 V.C 共同构思了本研究。N.M 撰写了论文初稿，所有作者共同完成了论文最终版本。N.M 进行了模拟、实验和数据处理。所有作者共同讨论并分析了结果。所有作者均批准了论文最终版本。

数据可用性

支持本文研究结果的数据可向通讯作者索取。

利益冲突声明

作者声明，他们不存在可能影响本文研究工作的已知经济利益冲突或个人关系。

致谢

作者感谢巴斯克政府通过 BERC 2022-2025 计划以及科学与创新部提供的支持：BCAM Severo Ochoa 认证 CEX2021-001142-S / MICIN / AEI / 10.13039/501100011033。N.M 感谢欧盟通过地平线 2020 计划下的玛丽·斯克沃多夫斯卡-居里个人奖学金（资助编号 101021893，简称 ViBRheo）提供的支持。

A 缩放函数，用于构建粗粒化模型

精细尺度表示的 DPD 参数经过缩放，以构建更粗粒化的聚合物表示。表 1 列出了用于构建嵌段共聚物粗粒化模型的缩放函数。该方法的主要特点是在原始精细尺度（ν'）与粗粒化表示（$\bar{\nu}$）之间明确保持链构象。键角势的使用通过熵效应控制粗粒化尺度的构象。

表1：粗　粒化参数 A_{coarse} 和缩放函数 $\psi(\phi)$，用于对具有 cha 的系统进行粗粒化　ins.

A_{coarse}	$\psi(\phi)$
$\bar{m}$	ϕ
$\bar{N_T}$	ϕ^{-1}
$\bar{r}_c$	$N'^{\nu'-\bar{\nu}}\phi^{\bar{\nu}}$
$\bar{\nu}$	$(N'^{(\nu'-\bar{\nu})}\ \phi^{\bar{\nu}})^3$
$\bar{\nu}$	$\frac{1}{3}\frac{(3\nu'\ln N'-\ln\phi)}{(\ln N'-\ln\phi)}$
$\bar{\tau}$	$N'^{(\nu'-\bar{\nu})}\ \phi^{\bar{\nu}}$
$\bar{\epsilon}$	ϕ
$\bar{a}_{ij}$	$\phi^{1-\bar{\nu}}N'^{(\bar{\nu}-\nu')}$
$\bar{K}_s$	$(N'+\phi-1)\phi^{1-2\bar{\nu}}N'^{2(\nu'-\bar{\nu})-1}$
$\bar{\gamma}$	$\phi^{1-\bar{\nu}}N'^{(\bar{\nu}-\nu')}$
$\bar{\sigma}$	$\phi^{1-\frac{\bar{\nu}}{2}}N'^{\frac{(\bar{\nu}-\nu')}{2}}$
$\bar{K}_a$	$(N'+\phi-2)\ \frac{\phi}{N'}$

参考文献

[1] Suzana P Nunes、Rachid Sougrat、Bobby Hooghan、Dalaver H Anjum、Ali Reza Behzad、Lan Zhao、Neekalanda Pradeep、Ingo Pinnau、Ulla Vainio 和 Klaus viktor Peinemann。通过嵌段共聚物胶束组装制备具有均匀纳米通道的超高孔隙率薄膜。*Macromolecules*，43：8079–8085，2010年。

[2] Suzana P Nunes、Madhavan Karunakaran、Neelakanda Pradeep、Ali Reza Behzad、Bobby Hooghan、Rachid Sougrat、Haoze He 和 Klaus-Viktor Peinemann。从选择性溶剂中的胶束超分子组装体到等孔膜。*Langmuir :* 美国化学会表面与胶体期刊，27：10184–90，2011年8月。[3] Rachel Mika Dorin、Debora Salomon Marques、Hiroaki Sai、Ulla Vainio、William a. Phillip、Klaus-Viktor Peinemann、Suzana P. Nunes 和 Ulrich Wiesner。溶液小角X射线散射作为制备非对称嵌段共聚物膜的筛选和预测工具。《美国化学会大分子快报》，1：614–617，2012年5月。[4] Debora Salomon Marques、Ulla Vainio、Nicolas Moreno Chaparro、Victor Manuel Calo、Ali Reza Bezahd、Jed W. Pitera、Klaus-Viktor Peinemann 和 Suzana P. Nunes。嵌段共聚物膜浇铸溶液中的自组装。《软物质》，9：5557，2013年5月。[5] Sofia Rangou、Kristian Buhr、Volkan Filiz、Juliana Isabel Clodt、Brigitte Lademann、Janina Hahn、Adina Jung 和 Volker Abetz。具有可定制孔径的自组织等孔膜。《膜科学杂志》，2013年。

[6] Haizhou Yu、Xiaoyan Qiu、Nicolas Moreno、Zengwei Ma、Victor M. Calo、Suzana P. Nunes 和 Klaus viktor Peinemann。自组装非对称嵌段共聚物膜：连接超滤与纳滤之间的鸿沟。《应用化学》，2015年。

[7] William A Phillip、Rachel Mika Dorin、Jorg Werner、Eric M V Hoek、Ulrich Wiesner 和 Menachem Elimelech。调控梯度三嵌段三元共聚物基介孔与杂化薄膜的结构和性质。《纳米快报》，11:2892–900，72011。

[8] Liat Oss-Ronen、Judith Schmidt、Volker Abetz、Aurel Radulescu、Yachin Cohen 和 Yeshayahu Talmon。嵌段共聚物自组装的表征：从溶液到纳米多孔膜。*Macromolecules*，45:9631–9642，2012年12月。

[9] Debora Salomon Marques、Rachel Mika Dorin、Ulrich Wiesner、Detlef-M. Smilgies、Ali R. Behzad、Ulla Vainio、Klaus-Viktor Peinemann 和 Suzana P. Nunes。嵌段共聚物膜形成的时间分辨掠入射小角X射线散射与冷冻显微镜技术表征。*Polymer*，55：1327–1332，2014年3月。

[10] GlenA. McConnelland Alice P. Gast. 高浓度二嵌段共聚物溶液中有序阵列的熔化与形状转变。《Macromolecules》，30:435–444，1997年2月。

[11] Nathaniel a. Lynd 和 Marc a. Hillmyer. 多分散性对嵌段共聚物熔体中无序–有序转变的影响。《Macromolecules》，40:8050–8055，2007年10月。[12] Paul J. Flory. 高分子溶液的热力学。《化学物理学杂志》，10:51，1942年1月。[13] Stephan Forster、Mathias Zisenis、Eckhard Wenz 和 Markus Antonietti. 强烈相分离的嵌段共聚物的胶束化。《化学物理学杂志》，104:9956，1996年6月。[14] Glen A. McConnell、Min Y. Lin 和 Alice P. Gast. 稳态剪切下聚合物胶束中的长程有序。《Macromolecules》，28:6754–6764，1995年9月。[15] R. Nagarajan 和 K. Ganesh. 选择性溶剂中的嵌段共聚物自组装：具有分离核的球形胶束。《化学物理学杂志》，90:5843，1989年5月。[16] M. D. Whitmore 和 J. Noolandi. 嵌段共聚物共混物的自洽理论：中性溶剂。《化学物理学杂志》，93:2946，1990年8月。[17] An-Chang Shi 和 Jaan Noolandi. 二元二嵌段共聚物混合物：别具一格的相图。《Macromolecules》，28:3103–3109，1995年4月。[18] Eric K. Lin、Alice P. Gast、An-Chang Shi、Jaan Noolandi 和 Steven D. Smith. 短二嵌段共聚物对大型二嵌段共聚物中间相内部界面的影响。《Macromolecules》，29:5920–5925，1996年1月。[19] R. Nagarajan. Pluronic（PEO–PPO–PEO）嵌段共聚物水溶液中烃类的增溶及由此产生的聚集体形状转变。《胶体与界面B：生物界面》，16:55–72，1999年11月。[20] Isaac LaRue、Mireille Adam、Ekaterina B. Zhulina、Michael Rubinstein、Marinos Pitsikalis、Nikos Hadjichristidis、Dimitri a. Ivanov、Raluca I. Gearba、Denis V. Anokhin 和 Sergei S. Sheiko. 可溶嵌段尺寸对球形二嵌段共聚物胶束的影响。《Macromolecules》，41:6555–6563，2008年9月。[21] Radina Hadgiivanova、Haim Diamant 和 David Andelman. 表面活性剂胶束化的动力学：一种自由能方法。《The journal of physical chemistry. B》，115:7268–80，2011年7月。[22] Grethe Vestergaard Jensen、Qing Shi、G Roshan Deen、Kristoffer Almdal 和 Jan Skov Pedersen. PEP–PEO嵌段共聚物胶束的结构：改变溶剂和PEO链长的影响及与热力学模型的比较。《Macromolecules》，2012年。[23] Ramanathan Nagarajan. “非平衡”玻璃态核嵌段共聚物胶束：基于平衡胶束理论的预测方法。《Journal of Colloid and Interface Science》，449:416–427，2014年12月。[24] Glen McConnell 和 Alice Gast. 预测聚合物胶束中的无序–有序相变。Physical Review E，54:5447–5455，1996年11月。[25] Maria Karayianni 和 Stergios Pispas Pispas.《含聚合物体系的荧光研究》，第16卷。Springer International Publishing，2016年。[26] T.M Birshtein、Yu.V Liatskaya 和 E.B Zhulina. 多分散嵌段共聚物超分子结构理论：1. 接枝链的平面层。《Polymer》，31:2185–2196，1990年11月。[27] Jacob N Israelachvili.《分子间力与表面力》。ACADEMIC PRESS INC，第3版，2011年。[28] Robert D Groot 和 Patrick B Warren. 耗散粒子动力学：连接原子级模拟与介观模拟。《Journal Chem. Phys.》，107:4423–4435，1997年。[29] P. J. Hoogerbrugge 和 J. M. V. A. Koelman. 用耗散粒子动力学模拟微观流体动力学现象。《欧洲物理快报》(EPL)，19:155–160，1992年。[30] Pep Espanol 和 Patrick B Warren. 耗散粒子动力学的统计力学。《欧洲物理快报》(EPL)，30:191–196，1995年。[31] Lifeng Zhang 和 Adi Eisenberg. 聚苯乙烯-b-聚（丙烯酸）二嵌段共聚物在水溶液中形成的多种形貌及“扫帚头”状胶束样聚集体的特征。《美国化学会志》，118:3168–3181，1996年1月。[32] Lifeng Zhang 和 Adi Eisenberg. 热力学与动力学方面对稀溶液中聚苯乙烯-b-聚（丙烯酸）嵌段共聚物自组装形成的“扫帚头”状聚集体及其形态转变的影响。《Macromolecules》，32:2239–2249，1999年4月。

[33] H. Yu, X. Qiu, N. Moreno, Z. Ma, V.M. Calo, S.P. Nunes, 和 K.-V. Peinemann。自组装非对称嵌段共聚物膜：弥合超滤与纳滤之间的差距。*Angewandte Chemie - International Edition*，54，2015年。[34] Y. Xie, N. Moreno, V.M. Calo, H. Cheng, P.-Y. Hong, R. Sougrat, A.R. Behzad, R. Tayouo, 和 S.P. Nunes。高孔隙率聚（：叔丁基丙烯酸酯）- b -聚砜- b -聚（叔丁基丙烯酸酯）非对称膜的合成。*PolymerChemistry*，7，2016年。[35] N. Moreno, S.P. Nunes, K.-V. Peinemann, 和 V.M. Calo。溶液中嵌段共聚物共混物组装体的拓扑结构与形状调控。*Macromolecules*，48，2015年。[36] Nicolas Moreno, Burhannudin Sutisna, 和 Eliot Fried。三嵌段三元共聚物基斑块状纳米粒子的熵效应与结构基元。*Nanoscale*，12:22059–22069，11 2020年。[37] Sousa Javan Nikkhah 和 Maria Sammalkorpi。聚合物混合物形成的单核与多核聚集体：一项耗散粒子动力学研究。*Journal of Colloid and Interface Science*，635:231–241，4 2023年。[38] Nicolas Moreno, Suzana Nunes, 和 Victor M. Calo。耗散粒子动力学中聚合物链模型降阶的局限性。*Procedia Computer Science*，29:728–739，2014年。[39] Nicolas Moreno, Suzana P. Nunes, 和 Victor M. Calo。耗散粒子动力学中溶液内聚合物链的一致性模型降阶：模型描述。*Computer Physics Communications*，196:255–266，6 2015年。[40] Kan Yang, Aleksey Vishnyakov, 和 Alexander V Neimark。聚合物通过纳米孔易位：一项DPD研究。*The journal of physical chemistry. B*，117:3648–58，4 2013年。[41] Wenjun Xiang, Zhaoju Zhu, Kun Wang, 和 Lvshan Zhou。化学图案化基底上梳形嵌段共聚物层状结构形态转变的介观模拟研究：从垂直到水平。*PhysicalChemistryChemical Physics*，21:641–649，1 2019年。[42] Zhikun Wang, Jianan Zhou, Jing Wang, Mengjia Wang, Qiang Lyu, Chunling Li, Shuangqing Sun, Roland Faller, 和 Songqing Hu。多种客体分子在嵌段共聚物胶束中的分布相互作用：一项耗散粒子动力学研究。*Journal of Colloid and Interface Science*，607:1142–1152，2 2022年。[43] Maria Panoukidou, Charlie Ray Wand, Annalaura Del Regno, Richard L. Anderson, 和 Paola Carbone。利用耗散粒子动力学构建月桂醇聚醚硫酸钠的相图。*JournalofColloid and InterfaceScience*，557:34–44，12 2019年。[44] Alberto Scacchi, Kourosh Hasheminejad, Sousa Javan Nikkhah, 和 Maria Sammalkorpi。通过调控共聚物嵌段长度比，控制亲水性多糖基底上的自组装共聚物涂层。*JournalofColloidandInterfaceScience*，640:809–819，6 2023年。[45] Houyang Chen 和 Eli Ruckenstein。嵌段共聚物双层中纳米颗粒的聚集。*JournalofColloidand InterfaceScience*，363:573–578，11 2011年。[46] Xiaodong Ma, Yaru Zhou, Liangshun Zhang, Jiaping Lin, 和 Xiaohui Tian。胶体纳米粒子自组装成超胶体聚合物的类聚合反应动力学。*Nanoscale*，10:16873–16880，9 2018年。[47] Aleksandr I. Buglakov 和 Valentina V. Vasilevskaya。两亲性聚合物通过共非溶剂效应实现纤维状凝胶自组装。*Journal of Colloid and Interface Science*，614:181–193，5 2022年。[48] Lianghui Gao, Julian Shillcock, 和 Reinhard Lipowsky。脂质双层的改进型耗散粒子动力学模拟。*The Journal of chemical physics*，126:015101，1 2007年。[49] Nicolas Moreno, Jairo E. Perilla, Coray M. Colina, 和 Martin Lisal。基于棒状介观模型的黏蛋白聚集。*MolecularPhysics*，113:898–909，3 2015年。[50] Nicolas Moreno, Philippe Vignal, Jun Li, 和 Victor M. Calo。血流的多尺度建模：将有限元与平滑耗散粒子动力学耦合。*Procedia Computer Science*，18:2565–2574，1 2013年。[51] Wenxiao Pan, Dmitry A Fedosov, Bruce Caswell, 和 George Em Karniadakis。血流动力学与流变学预测：红细胞多尺度模型与低维模型的比较研究。*MicrovascularResearch*，82:163–170，2011年。[52] Zbysek Posel, Bernard Rousseau, 和 Martin Lisal。非缠结熔体耗散粒子动力学中不同聚合物模型的标度行为。*Molecular Simulation*，第1–16页，1 2014年。

[53] Vasileios Symeonidis, George Em Karniadakis, 和 Bruce Caswell。聚合物链的耗散粒子动力学模拟：与DNA实验对比的标度律和剪切响应。*Physical Review Letters*，95:076001，8 2005年。[54] I. Pagonabarraga 和 D. Frenkel。相互作用系统的耗散粒子动力学。*TheJournalofChemicalPhysics*，115:5015，2001年。[55] Thomas Soddemann, Burkhard Dunweg, 和 Kurt Kremer。耗散粒子动力学：用于平衡态和非平衡态分子动力学模拟的实用恒温器。*Physical Review E*，68:1–8，10 2003年。[56] J. a. Backer, C. P. Lowe, H. C. J. Hoefsloot, 和 P. D. Iedema。耗散粒子动力学中的多重长度尺度。*The Journal of Chemical Physics*，123:114905，2005年。[57] Rudolf M Fuchslin, Harold Fellermann, Anders Eriksson, 和 Hans-Joachim Ziock。耗散粒子动力学中的粗粒化与标度。*The Journal of chemical physics*，130:214102，6 2009年。[58] Steve Plimpton。短程分子动力学的快速并行算法。*Journal of Computational Physics*，117:1–19，3 1995年。[59] Alexander Stukowski。利用OVITO——开放可视化工具对原子级模拟数据进行可视化与分析。*Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*，18:015012，1 2010年。[60] Alexander Stukowski。晶体原子级建模中的计算分析方法。*JOM*，66:399–407，12 2013年。[61] Michael Rubinstein 和 Ralph H. Colby。聚合物物理学。牛津大学出版社，第1版，2003年。[62] Robert D. Groot 和 Timothy J. Madden。二嵌段共聚物微相分离的动态模拟。*TheJournal of ChemicalPhysics*，108:8713，1998年。