# 计算机模拟多嵌段高分子链在条纹图案表面上 的吸附研究

## 施浩文

温州大学计算机与人工智能学院,浙江 温州

收稿日期: 2025年4月3日; 录用日期: 2025年5月2日; 发布日期: 2025年5月13日

## 摘要

本研究通过计算机模拟构建三维立方格点模型模拟多嵌段高分子链在条纹表面的动态吸附过程。模拟研 究基于动态蒙特卡罗方法,系统分析了温度、嵌段长度和条纹宽度对吸附机制的影响。模拟研究发现, 相较于均质链在异构表面,多嵌段高分子链在条纹表面的吸附行为与之存在许多差异。多嵌段高分子链 以及条纹表面的特殊结构使得高分子链吸附到表面的机会受到影响,对比于均质链,多嵌段链存在更多 更加复杂的构象情况,低温下多嵌段链通过选择性吸附形成"U形"和"拉链"等特殊构象,其临界吸附 温度与嵌段序列及表面图案的匹配性密切相关,揭示了嵌段长度与条纹宽度的协同作用对吸附行为的非 线性调控机制。

## 关键词

多嵌段高分子链,条纹表面,临界吸附,计算机Monte Carlo模拟

# Computer Simulation of Adsorption of Multi-Block Polymer Chains on the Surface of Striped Patterns

#### Haowen Shi

School of Computing and Artificial Intelligence, Wenzhou University, Wenzhou Zhejiang

Received: Apr. 3<sup>rd</sup>, 2025; accepted: May 2<sup>nd</sup>, 2025; published: May 13<sup>th</sup>, 2025

#### Abstract

In this study, a three-dimensional lattice point model was constructed to simulate the dynamic adsorption process of multi-block polymer chains on stripe surfaces. Based on the dynamic Monte Carlo method, the effects of temperature, block length and stripe width on the adsorption mechanism were systematically analyzed. The simulation results show that the adsorption behavior of multi-block polymer chains on stripe surface is different from that of homogeneous chains on heterogeneous surface. The special structure of the multi-block polymer chain and the striped surface affects the adsorption chance of the polymer chain to the surface. Compared with the homogeneous chain, the multi-block chain has more and more complex conformations. At low temperature, the multi-block chain forms special conformations such as "U-shape" and "zipper" through selective adsorption, and the critical adsorption temperature is closely related to the matching of block sequence and surface pattern. The nonlinear mechanism of the synergistic effect of block length and stripe width on adsorption behavior was revealed.

## **Keywords**

Multi-Block Polymer Chains, Stripe Surface, Critical Adsorption, Computer Monte Carlo Simulation

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

# 1. 引言

高分子在图案化表面(如补丁图案、条纹表面)的吸附过程涉及复杂的构象演化与动态响应,其相关机 制显著区别于均质表面体系,高分子材料在图案表面的自组装也是最近相关研究的热点[1]-[3]。条纹表面 是图案化表面中较为常见的类型,其基本组成为周期重复的分布于基底表面的条纹图案,不同的条纹表 面对于不同的高分子单体有着或吸引或排斥的作用[4]。目前,对于均质高分子链在图案表面,如条纹表 面的情况已经得到了较为充分的研究[5],而嵌段尤其是多嵌段高分子链在图案表面的相关机制还未明确。 部分研究指出,高分子链位于条纹表面附近的自组装行为与条纹宽度、表面与高分子相互作用的强度有 较大关联。但通过实验室环境研究单个多嵌段高分子链在周期性条纹表面的吸附与相关动力学性质还较 为困难,因此采用计算机模拟方法对了解多嵌段高分子在条纹表面的相关机制与基本的物理过程相当重 要[6]-[8]。

多嵌段高分子链的临界吸附点(CAP)是表征其从脱附态向吸附态转变的关键参数,其数值由链的嵌段 序列特性与表面特性共同决定[9][10]。当表面吸附势能达到 CAP 时,多嵌段链通过嵌段选择性吸附触发 构象相变,这一过程不仅受链内嵌段间相互作用和嵌段 - 表面相互作用调控,还与表面条纹的周期性分 布密切相关。相较于线性链,多嵌段链的 CAP 展现出了独特的特性:嵌段序列的拓扑差异会诱导多样化 吸附构象。尽管线性链在均质/条纹表面的 CAP 规律已较明确,但多嵌段链在图案化界面上的 CAP 机制 仍需结合粗粒化模拟深入探索。

# 2. 模型与方法

本文模拟采用三维格点模型,对应三维坐标设为x轴、y轴和z轴,模拟盒的尺寸为 $L_x \times L_y \times L_z$ ,在 模拟盒 Z 轴的两端,分别放置不可穿透且无限延伸的平面。为消除模拟盒的有限尺寸效应,分别在x和 y水平方向设置周期性边界条件.以两近邻格点的距离作为单位长度,且嵌段高分子链的单体分布在格 点上。嵌段高分子链由长度为n的两种嵌段A、B 重复r次组成,可表示为( $A_nB_n$ ), 即总链长为 N = 2\*n\*r。

在本模拟中取模拟盒大小为160×160×50,Z轴两端放置两个不可穿透且无限延伸的表面,用以将 嵌段高分子链限制在特殊表面附近,模拟高分子链在特殊表面附近的性质。在Z=0的表面上具有对高分 子链不同嵌段具有吸引或排斥作用的条纹,周期性的吸引或排斥嵌段高分子链。如图 1 所示,对高分子 嵌段 A 具有吸引作用且对高分子嵌段 B 具有排斥作用的条纹表面标记为 C,对高分子嵌段 A 具有排斥作 用且对高分子嵌段 B 具有吸引作用的条纹表面标记为 D,条纹 C、D 的宽度都设为 L。考虑高分子与表面的邻近相互作用,当高分子链的单体接触表面时,即 Z = 1 时, $\varepsilon_{AC}$ 、 $\varepsilon_{AD}$ 分别为嵌段单体 A 接触到条 纹表面 C 与条纹表面 D 时的作用势能, $\varepsilon_{BC}$ 、 $\varepsilon_{BD}$ 为嵌段单体 B 接触到条纹表面 C 与条纹表面 D 时的作用势能, $\varepsilon_{BC}$ 、 $\varepsilon_{BD}$ 为嵌段单体 B 接触到条纹表面 C 与条纹表面 D 时的作用势能, $\varepsilon_{AC}$  = -1、 $\varepsilon_{AD}$  = 0、 $\varepsilon_{BC}$  = 0和 $\varepsilon_{BD}$  = -1;在 Z = 50 的表面,单体接触表面时只存在体积排斥作用而没有吸引作用,因此 $\varepsilon$  = 0.这些相互作用能均以 $k_{B}T$ 为单位,其中 $k_{B}$ 为玻尔兹曼因子,T 为绝对温度。

嵌段高分子链采用自回避模型,即单体之间有排除体积作用,每个格点不能同时被两个或两个以上 的单体占据。采用高分子链的长涨落模型对链的微松弛运动进行模拟,高分子单体之间的键长取值限制 为1,√2 和√3。嵌段高分子链在条纹表面的示意图如图1所示。



**Figure 1.** Diagram of a block polymer chain on a surface with a periodic stripe pattern 图 1. 嵌段高分子链在周期性条纹图案表面的示意图

# 3. 结果与讨论

## 3.1. 临界吸附

由于在实际模拟中并未考虑高分子链单体间的相互作用,并且模拟中对吸引作用能量的定义为 1,因此单体与表面之间相互作用所产生的能量即可表达整个高分子链构象所具有的总体能量  $E = N_{AS} = N_{AC} + N_{BD}$ 。高分子链构象的整体能量与高分子链的表面接触数密切相关且表面接触数的大小能够更加直观反映相应温度下高分子单体被表面吸引的难易程度,因此对于表面接触数需要进行详细探讨。图 2 给出了链长 N = 200,嵌段长度 n = 10 即  $(A_{10}B_{10})_{10}$ 的多嵌段高分子链表面接触数均值  $N_{as} = N_{AC} + N_{BD}$ 与温度 T 之间的关系,其中条纹宽度 L 取值为 2,4,5,10,20 和 40。随着温度 T 的降低,表面接触数均值  $N_{as}$ 逐渐增加。当温度 T 降低到 1.3 附近时,可以发现与嵌段长度 n=10 相近的条纹宽度 L = 4,5,10 的表面接触数均值  $N_{as}$ 率先开始增加,而与嵌段长度距离较大的条纹宽度如 L = 2,40 则需要温度 T 进一步降低到 1.1 附近,表面接触数均值  $N_{as}$ 才开始增加。直到温度 T 降低至 0.2 附近,表面接触数均值  $N_{as}$  承先开始增加。直到温度 T 降低至 0.2 附近,表面接触数均值  $N_{as}$  承先开始增加。直到温度 T 降低至 0.2 附近,表面接触数均值  $N_{as}$  承示是一味的随着条纹宽度的增加而增大,而是接近一半嵌段长度  $\frac{n}{2}$ 的条纹宽度 L 会得到较大的表面接触数均 值 $N_{as}$ 。



**Figure 2.** The relationship between mean surface contact number  $N_{as}$  and temperature T 图 2. 表面接触数均值  $N_{as}$  与温度 T 的关系图



**Figure 3.** Diagram of predicting the critical adsorption temperature when the stripe width L = 4 图 3. 条纹宽度 L = 4 时,预测临界吸附温度的示意图

临界吸附温度(Critical Adsorption Temperature,  $T_c$ )是高分子链从脱附态向吸附态转变的关键阈值,其 对于研究多嵌段高分子链的热力学性质有着重要意义。本文主要通过高分子链构象总能量涨落波动的最 大值,即总能量的方差 $D(E) = E^2 - E^2$ 对临界吸附温度 $T_c$ 进行界定。如图 3 左图所示,对于不同的嵌段 长度 n,总能量方差 $D(N_{as})$ 均从温度T = 1.7附近开始升高,并且随着温度 T 的进一步降低,将会产生一 个峰值并在温度 T 达到 0.2 后逐渐下降到稳定态,并且不同的嵌段长度对应的稳定态总能量方差 $D(N_{as})$ 处于 50~250 之间。图中紫色菱形标志所代表的曲线为嵌段长度n = 10,可以观察到其总能量方差 $D(N_{as})$ 峰值所处位置代表的临界吸附温度 $T_c$ 最大,并且处于临界吸附温度 $T_c$ 下所有的总能量方差 $D(N_{as})$ 也是 最大,这与之前所发现的当条纹宽度 L 接近一半嵌段长度 $\frac{n}{2}$ ,表面接触数均值  $N_{as}$ 最大所吻合。表明了 此条件下,条纹表面对于多嵌段高分子链的吸引较强,并且多嵌段高分子链的运动较为活跃。图 3 右图 展示了不同嵌段长度 n 和临界吸附温度  $T_c$ 的关系。可以发现,基本上随着嵌段长度 n 的不断增加,不同 多嵌段高分子链的临界吸附温度  $T_c$ 均呈现上升趋势。这说明随着嵌段数量的不断减少,不同嵌段被不同 条纹吸引进而产生的对多嵌段高分子链转变为吸附态的影响在逐渐减弱,表现为临界吸附温度  $T_c$ 的不断 增加。从纵向来看,当嵌段长度 n 较小时,较小的条纹宽度反而会有更高的临界吸附温度  $T_c$ ,这是因为 当嵌段长度 n 较小时,对于较大的条纹宽度 L,多嵌段高分子链的跨条纹吸附行为会因为受限于嵌段长 度 n 而受到阻碍,导致了临界吸附温度  $T_c$ 的降低。而当嵌段长度 n > 20 后,此时多嵌段高分子链的临界 吸附温度  $T_c$ 会随着条纹宽度的增加而增加。因此,当嵌段宽度 n 与条纹宽度 L 无限大,即 $n \to \infty$  且  $L \to \infty$ 时,多嵌段高分子链的临界吸附温度  $T_c$ 将与均质链在均质表面相同。

#### 3.2. 构象性质

本文使用了高分子链的接触条纹数均值  $N_s$ 从单条纹到多条纹接触的跨度用以区分高分子的构象性质。为了对低温下高分子的吸附状态做出更细致的区分,本文绘制了多嵌段高分子链构象三种状态的相图,三种状态分别为单条纹吸附态(接触条纹数均值  $N_s = 1$ )、过渡态(接触条纹数均值  $1 < N_s \le 2$ )、多条纹吸附态(接触条纹数均值  $N_s > 2$ ),具体如图 4 所示,图中两条直线为过度态到多条纹吸附态的分界拟合。低温状态下的二维相图可以较为直观的看出不同的嵌段长度 n 与条纹宽度 L 对高分子吸附构象的影响。有限尺寸下,在条纹宽度 L 较小时,嵌段长度 n 对于多嵌段高分子的吸附构象影响较小,只有当嵌段长度 n =1 的极端条件下,多嵌段高分子的吸附构象有机会收缩到单条纹吸附态。随着条纹宽度 L 逐渐增加,多嵌段高分子链的吸附构象进一步收缩,出现过渡态。而随着条纹宽度增加到较大值的时候,此时多嵌段高分子链的吸附构象将达到单条纹吸附态。较为有趣的一点是,在低温状态下,小嵌段长度 n (如 n = 1)



**Figure 4.** Phase diagram of adsorption state of multi-block polymer chain 图 4. 多嵌段高分子链吸附状态的相图

图 5 展示了大嵌段长度 n=100 与小嵌段长度 n=1 在坐标轴方向上的均方回转半径分量  $R_{g_x}^2$ ,  $R_{g_y}^2$ ,  $R_{g_z}^2$ 关于温度 T 的示意图及其相应构象示意图,其中条纹宽度分别为L=5和L=2。其代表的多嵌段高分子链构象在低温下均处于单条纹吸附态,从图中均方回转半径在 Z 轴的分量  $R_{g_z}^2$  可以看出,随着温度 T 逐渐降低,多嵌段高分子链构象从脱附态逐渐转变为吸附态。均方回转半径在 X 轴的分量  $R_{g_x}^2$ 逐渐降低且趋于 0 并且均方回转半径在 Y 轴的分量  $R_{g_y}^2$ 逐渐上升成为均方回转半径  $R_{g_z}^2$ 的主要部 分,在温度 T = 0.2 附近逐渐达到峰值的平衡态,显然对于此时的多嵌段高分子链的单条纹吸附,其构象 呈现出了在 Y 轴不断延伸的状态。图 5 中的构象示意图展示了低温下,多嵌段高分子链单条纹吸附态的 两种不同构象。嵌段长度 n 较小的情况下,此时多嵌段高分子链构象呈现出一种"拉链态",即多嵌段 高分子链的两种不同单体 A 和 B 沿着 Y 轴方向上,条纹图案 C 与条纹图案 D 的分界线不停交替式吸附。 而对与嵌段长度 n 较大的情况下,多嵌段高分子链的吸附构象呈现"U 字形",即多嵌段高分子链相同 单体的嵌段将会均匀的吸附到条纹图案 C 与条纹图案 D 的分界线两侧。这说明,对于嵌段长度的两端取 值,低温下且经过充足运动的多嵌段高分子链将趋向于吸附在单组条纹上,这解释了单条纹吸附态下, 均方回转半径  $R_{g}^{2}$ 几乎等于均方回转半径在 Y 轴分量  $R_{g}^{2}$ ,的情况。



**Figure 5.** Schematic diagram of rotation radius component and conformation of multi-block polymer chain 图 5. 多嵌段高分子链回转半径分量及其构象的示意图



Figure 6. Diagram of the relationship between form factor A and temperature T 图 6. 形状因子 A 与温度 T 的关系示意图

本文还对多嵌段高分子链的形状因子 A 进行了研究,如图 6 所示,绘制了三条不同多嵌段高分子链的形状因子 A 与温度 T 关系的示意图。从图中可以看出,随着温度 T 的逐渐降低,所有多嵌段高分子链的形状因子都开始上升,此时多嵌段高分子构象从三维脱附状态逐渐开始向三维半球开始转变,而对于嵌段长度 n 适中(*n*=50)的情况,形状因子上升到顶峰后逐渐下降,如前文所述,这是因为多嵌段高分子链出现跨条纹吸附,不同条纹块对不同嵌段所具有的吸引力相互竞争后所产生的结果,最后多嵌段高分子链出现跨条纹吸附,不同条纹块对不同嵌段所具有的吸引力相互竞争后所产生的结果,最后多嵌段高分子链出现跨条纹吸附,不同条纹块对不同嵌段所具有的吸引力相互竞争后所产生的结果,最后多嵌段高分子链出现跨条纹吸附,不同条纹块对不同嵌段所具有的吸引力相互竞争后所产生的结果,最后多嵌段高分子链出现跨条纹吸附,不同条纹块对不同嵌段所具有的吸引力相互竞争后所产生的结果,最后多嵌段高分子

### 4. 总结

本文采用计算机蒙特卡罗模拟方法模拟了多嵌段高分子在周期性条纹表面的相关性质。研究发现当 条纹宽度与嵌段长度足够时,对于不同条件下的多嵌段高分子,其在低温稳定吸附态时所拥有的表现与 均值表面的均值高分子链类似。并且当温度与嵌段长度一定时,表面接触数并未随着条纹宽度增加而单 调增加,这是因为嵌段长度与条纹宽度对于多嵌段高分子链的吸附存在一定的竞争关系,当嵌段长度与 条纹宽度趋近无限大时,多嵌段高分子链的表现会与均质链在均值表面相似。本文通过接触条纹数研究 了多嵌段高分子链在条纹表面的模式识别,温吸附状态下,接触条纹数的峰值与嵌段长度和条纹宽度存 在一定关系,即当*n*≈*L*时,接触条纹数较为容易达到峰值。并且当嵌段长度极小,接触条纹数普遍收缩。 对于不同情况下的单条纹吸附进行具体分析发现虽然在均方回转半径不同坐标轴分量的表现上相似,但 是在构象上存在截然不同的两种吸附形态, "U 形"和"拉链形"。虽然对于单条纹吸附最终都呈现杆 状,即形状因子 A 接近 1,但当嵌段长度较短,在吸附过程中存在跨条纹吸附对单条纹吸附的竞争关系, 导致其在中间态的表现更加接近多条纹吸附。

综上所述,这些研究结果对多嵌段高分子链的吸附机制提供了一定的理论依据,加深了对多嵌段高 分子在异构表面的吸附运动的理解,指出了临界吸附温度与嵌段序列及表面图案的匹配性密切相关,揭 示了嵌段长度与条纹宽度的协同作用对吸附行为的非线性调控机制。

## 参考文献

- Raeburn, J., Zamith Cardoso, A. and Adams, D.J. (2013) The Importance of the Self-Assembly Process to Control Mechanical Properties of Low Molecular Weight Hydrogels. *Chemical Society Reviews*, 42, 5143-5156. <u>https://doi.org/10.1039/c3cs60030k</u>
- [2] Wang, J., Liu, K., Xing, R. and Yan, X. (2016) Peptide Self-Assembly: Thermodynamics and Kinetics. Chemical Society Reviews, 45, 5589-5604. <u>https://doi.org/10.1039/c6cs00176a</u>
- [3] Aliprandi, A., Mauro, M. and De Cola, L. (2015) Controlling and Imaging Biomimetic Self-Assembly. *Nature Chemistry*, 8, 10-15. <u>https://doi.org/10.1038/nchem.2383</u>
- [4] Law, K.L. and Narayan, R. (2021) Reducing Environmental Plastic Pollution by Designing Polymer Materials for Managed End-Of-Life. *Nature Reviews Materials*, 7, 104-116. <u>https://doi.org/10.1038/s41578-021-00382-0</u>
- [5] Karimi, K. and Taherzadeh, M.J. (2016) A Critical Review on Analysis in Pretreatment of Lignocelluloses: Degree of Polymerization, Adsorption/Desorption, and Accessibility. *Bioresource Technology*, 203, 348-356. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.12.035
- [6] Zhao, J., Wu, L., Zhan, C., Shao, Q., Guo, Z. and Zhang, L. (2017) Overview of Polymer Nanocomposites: Computer Simulation Understanding of Physical Properties. *Polymer*, 133, 272-287. <u>https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.10.035</u>
- [7] Mavrantzas, V.G. (2021) Using Monte Carlo to Simulate Complex Polymer Systems: Recent Progress and Outlook. *Frontiers in Physics*, 9, Article 661367. <u>https://doi.org/10.3389/fphy.2021.661367</u>
- [8] Gu, Z., Yang, R., Yang, J., Qiu, X., Liu, R., Liu, Y., et al. (2018) Dynamic Monte Carlo Simulations of Effects of

Nanoparticle on Polymer Crystallization in Polymer Solutions. *Computational Materials Science*, **147**, 217-226. <u>https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.02.009</u>

- [9] Prasad, D. and Mitra, N. (2025) Adsorption Mechanisms in Polymer-Ceramic Interfaces: DFT Investigation. *The Journal of Physical Chemistry C*, **129**, 4597-4613. <u>https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c07240</u>
- [10] Kamal, M.S., Sultan, A.S., Al-Mubaiyedh, U.A. and Hussein, I.A. (2015) Review on Polymer Flooding: Rheology, Adsorption, Stability, and Field Applications of Various Polymer Systems. *Polymer Reviews*, 55, 491-530. https://doi.org/10.1080/15583724.2014.982821