

接枝在六面体和球形表面的聚电解质刷 相行为对比研究*

谭红革[†] 刘理祥 夏刚 李泽朋
(中国民航大学理学院, 300300, 天津)

摘要 采用分子动力学方法模拟了接枝在六面体和球形纳米粒子表面的聚电解质刷. 研究了3价抗衡离子条件下, 2种形状的聚电解质刷在不良溶剂中的相行为. 通过对比三维相图、二维等密度图和刷高, 分析讨论了2种刷的状态. 结果表明, 接枝表面曲率均匀与否, 对其上的聚电解质刷相行为有很大影响. 计算了聚电解质刷的链间关联函数, 同时统计了3价抗衡离子的链内和链间关联作用, 定量证明曲率不均匀会增强链间的关联效应, 导致2种聚电解质刷的相行为出现差异.

关键词 曲率; 聚电解质刷; 链间关联

中图分类号 O631

DOI: 10.12202/j.0476-0301.2020163

在功能表面领域, 聚电解质刷得到广泛应用, 如防污、控制润湿性、附着力和表面润滑^[1-3]等. 通过改变环境参数可以控制聚电解质刷的相行为, 从而改变其表面结构和性能. 影响聚电解质刷相行为的因素有很多, 如接枝密度、链的带电分数、盐的浓度、抗衡离子化合价、溶液性质和接枝表面曲率等. 如何利用上述参数对聚电解质刷相行为进行调控, 是科研需要解决的基本问题.

在没有其他因素影响下, 良溶剂中聚电解质链会呈现出一种较为伸展的构象, 而不良溶剂与聚电解质相互排斥, 从而造成聚电解质链的收缩; 因此溶剂性质不同, 聚电解质刷呈现的状态也不同. Tagliazucchi等^[4-5]使用分子理论方法, 发现平板刷在不同溶剂条件和pH下会形成一系列结构, 像micelles、stripes、holes和与孤立链共存的micelles. Günther等^[6]通过实验发现, 不良溶剂条件下平板刷形成了bundle结构, bundle结构的数量随着溶剂从渗透体系到盐刷体系的转变而减少.

多价离子的加入也会改变聚电解质刷的状态, 使聚电解质刷坍塌并发生横向微观相分离. 这主要是因为2方面的原因: 一是由于1个3价抗衡离子取代了3个1价抗衡离子, 从而使抗衡离子的渗透压降低; 二是3价抗衡离子对于聚电解质链有强静电关联作用. Brettmann等^[7]通过一个理论模型展示平板

聚电解质刷的坍塌. 由于多价抗衡离子的“桥接”作用, 他们发现在添加多价离子时, 伸展刷会坍塌成pinned micelles或者cylindrical bundles结构. Yu等^[8]通过中子反射和表面力仪等技术手段研究Ba²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺和Y³⁺多价盐离子对接枝在平板表面的聚苯乙烯磺酸钠的影响, 发现当2价离子的浓度超过某个标准值时, 刷将从伸展结构转变为坍塌结构, 并且这种坍塌通过加入更多的1价盐离子进行逆转, 而3价离子的存在, 即使浓度很低, 刷也会呈现出大幅度的坍塌.

如果接枝表面发生改变, 聚电解质刷的相行为也不一样. Quan等^[9]采用SCF理论方法, 研究了良溶剂条件下接枝聚电解质刷的胶体球半径对刷高的影响, 结果表明当球的曲率足够小时, 平均刷高与接枝密度都成线性的标度关系, 而当球的曲率足够大时, 刷高随接枝密度呈先增加、后趋向平缓趋势. 因此也有不少工作关注接枝表面曲率均匀的球刷, 但是理论和模拟研究很少关注接枝表面曲率不均匀的聚电解质刷.

目前实验已经可以制作各种曲率不均匀的纳米粒子. 最近, Cordeiro等^[10]在实验中通过改变温度和汽化速率, 研究了接枝在CeO₂(立方和多面体纳米粒子)上油酸酯的自组装行为, 发现不同的纳米粒子刷形成了各种有趣的结构. Choueiri等^[11]的实验也发

* 天津市教委科研计划重点资助项目(2019ZD19)

[†] 通信作者: 谭红革(1975—), 女, 教授, 硕士生导师. 研究方向: 高分子物理与化学. E-mail: hgtan@cauc.edu.cn

收稿日期: 2020-05-05

现,在不良溶剂中,接枝在立方纳米银粒子和其他形状纳米银粒子的 thiol-terminated polystyrene 刷形成了 patches 结构. 到目前为止,接枝表面曲率均匀与否、对聚电解质刷的相分离有何影响的理论和模拟研究工作,尤其是考虑多价离子静电关联的影响下的工作,并没有完全展开. 本文采用分子动力学模拟,对末端接枝在六面体和球形纳米颗粒表面的聚电解质刷在不良溶剂条件下的微观相分离行为进行对比研究. 为了考虑多价离子的静电关联效应,固定抗衡离子价态为 3 价. 通过改变接枝密度,从而得到不同参数下聚电解质刷的静态行为,探索研究接枝表面曲率均匀与否对聚电解质刷相行为的影响.

1 模型和模拟方法

在模拟中,聚电解质链采用的是粗粒化模型,链上的单体通过共价键连接. 链的一端接枝在六面体或球胶体表面. 胶体是通过直径为 σ 的粒子紧密排列而成的. 在六面体每个面上,接枝点以正方格点排列. 在球胶体表面上,接枝点均匀排列. 在六面体和球体表面都接枝了 $M=56$ 根链,并且每根链上都有 $N=60$ 个单体. 聚电解质链上的单体都带 1 个单位的负电荷. 抗衡离子都是随机分布在整个模拟盒子中,其价态为 3 价. 为了保证系统的整体电中性,抗衡离子的总电荷和聚电解质刷的总电荷相等. 带电单体和抗衡离子的直径均为 σ .

系统中所有粒子之间的对相互作用采用 Lennard-Jones (LJ) 势:

$$U_{\text{LJ}}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon_{\text{LJ}} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 + \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} + \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right], & r \leq r_c, \\ 0, & r > r_c, \end{cases} \quad (1)$$

其中粒子之间能量参数设置为 $\varepsilon_{\text{LJ}} = 1.5k_{\text{B}}T$, 对应的是不良溶剂条件^[12-13]. 粒子之间的截断半径设置为 $r_c = 2.5\sigma$. 溶剂粒子按隐性溶剂来处理.

聚电解质链上相邻单体之间通过有限伸长非线性弹性 (finite extensible nonlinear elastic, FENE) 势能来连接^[14-15]:

$$U_{\text{bond}}(r) = -\frac{1}{2}k_{\text{spr}}R_{\text{max}}^2 \ln \left[\left\{ 1 - \left(\frac{r}{R_{\text{max}}} \right)^2 \right\} \right], \quad (2)$$

式中 $k_{\text{spr}} = 30\varepsilon_{\text{LJ}}/\sigma^2$ 为弹性常数, $R_{\text{max}} = 1.5\sigma$ 为最大键长.

带电荷为 q_i 和 q_j 的 2 个粒子之间的静电相互作用可以通过库仑势能来表示:

$$U_{\text{Coul}}(r_{ij}) = k_{\text{B}}T \frac{\lambda_{\text{B}} q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (3)$$

其中 $\lambda_{\text{B}} = e^2/(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r k_{\text{B}}T)$ 是 Bjerrum 长度, ε_0 和 ε_r 分别是真空介电常数和溶剂的相对介电常数. 式(3)的参数说明参考文献 [16].

采用由美国 Sandia 国家实验室开发的开源软件 LAMMPS 进行模拟计算. 在正则系综下进行,系统的温度由 Langevin 热浴控制,所有粒子的运动满足 Langevin 方程

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = -\nabla U_i - \xi \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} + \mathbf{F}_i^R(t), \quad (4)$$

式(4)的详细说明参考文献 [16]. 模拟中所有的物理量统一采用 LJ 单位制,即以长度 σ 、能量 $k_{\text{B}}T$ 和时间 τ 为基本单位,将各物理量进行无量纲化.

对于六面体,接枝密度 σ_{g} 的定义为 $M/(6l^2)$; 对于球胶体, $\sigma_{\text{g}} = M/(4\pi R^2)$. 通过分别改变六面体的边长 l 和球的半径 R 从而改变 σ_{g} . 其接枝密度对应的边长和半径如表 1 所示.

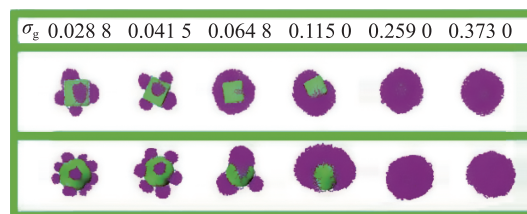
表 1 六面体边长和球半径对应的接枝密度

l	18	15	12	9	6	5
R	12.44	10.36	8.29	6.23	4.15	3.50
σ_{g}	0.0288	0.0415	0.0648	0.1150	0.2590	0.3730

设置六面体和球胶体都是固定在模拟盒子的中心,而模拟盒子边长为 $L = 200\sigma$, 并且 x 、 y 、 z 方向都设置为周期性边界条件. 初始模型中所有链都垂直于接枝表面. 首先通过软势^[16]将重叠的粒子推开产生无序结构,然后通过 LJ 势将系统平衡 2×10^6 步长,再运行 2×10^6 步进行取样平均.

2 结果与讨论

为了对比分析六面体刷和球刷相结构,制作了六面体刷和球刷在不同接枝密度下的三维立体形貌图(图 1).



立方体和球代表接枝聚电解质链的胶体,胶体外围的团簇是接枝的聚电解质链.

图 1 六面体刷和球刷在不同接枝密度下的三维形貌

从图 1 可以看出,六面体刷和球刷都在一定的接枝密度范围内发生了横向相分离,出现了 patches 结构. 这种相分离主要来自于溶剂效应和 3 价抗衡

离子的关联效应. 不良溶剂会造成刷内单体相互靠近, 而3价抗衡离子的强关联作用, 即每个3价抗衡离子能结合3个带电单体, 而这3个带电单体可以来自相同链或者不同链, 也造成链间或链内单体相互吸引. 2种效应联合导致链的坍塌, 同时使链与链之间相互吸引, 形成了 patches 结构. 随着接枝密度的增大, 2种形状的刷中 patches 个数都随之减少. 这是由于接枝密度的增大, 意味着链与链之间的距离减少, 3价抗衡离子使链与链之间的吸引作用越来越强造成的. 当接枝密度增加到很大时, patches 连在一起, 形成各种有趣的一团结构, 如接枝密度 $\sigma_g = 0.0648$ 时, 六面体刷形成了露出六面体2个相对面的环形刷; 在接枝密度 $\sigma_g = 0.1150$ 时, 六面体刷和球刷都形成了只露出胶体粒子一小部分的一个非对称团; 当接枝密度继续增大时, 2种刷都形成了均匀包裹层, 体积排斥作用占主导, 并且其均匀层厚度越来越厚.

值得注意的是, 六面体刷和球刷也有很大的不同. 首先当接枝密度 $\sigma_g < 0.1150$, 六面体刷和球刷在相同接枝密度下形成的具体相结构完全不同. 很明显在相同接枝密度下六面体刷形成的 patches 数量比球刷要少很多. 这说明在此接枝密度范围内, 六面体刷的横向关联效应要比球刷强很多. 因而对于曲率不均匀的六面体, 抗衡离子倾向于在曲率大的地方聚集. 因为曲率大的地方有更大的自由体积, 抗衡离子可以获得更大的平动熵. 而3价抗衡离子又会吸引附近的链单体, 通过强的横向关联效应, 使链倾向于在曲率高的地方聚集. 由于六面体链的聚集有倾向性, 导致组成单个 patch 的链的数量多, 使得单个 patch 的体积大, patch 的总数量少. 而球的表面曲率均匀, 抗衡离子的聚集没有倾向性, 导致其横向关联效应就弱, 因此球刷更倾向于形成少链而多数量的 patches 结构. 而 $\sigma_g > 0.1150$ 时, 对应的胶体粒子的体积很小, 立方胶体和球胶体曲率差异产生的影响相应变小, 所以2种刷对应的相结构也近似回归一致.

为了更好地研究和对比六面体刷和球刷的结构, 本文给出了聚电解质单体向胶体表面投影的等密度图. 将所有单体的笛卡儿坐标 (x, y, z) 转换成球坐标 (r, θ, φ) . 以方位角 φ 为横坐标、仰角 θ 为纵坐标画出单体横向等密度图, 如图2所示. 为了方便对比, 选了3种典型结构, 对应的接枝密度分别为0.0288、0.0648和0.1150.

通过观察图2可以发现, 在六面体刷中绝大多数 patch 的确靠近曲率大的地方, 而且 patch 的体积

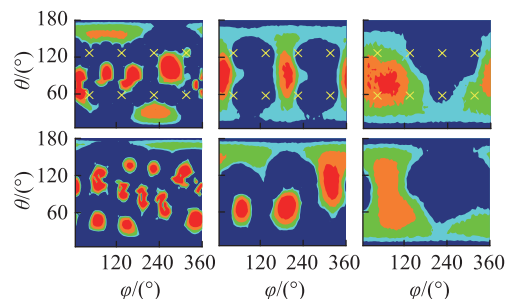


图2 六面体刷和球刷单体横向等密度
橙色、绿色和浅蓝色代表聚电解质刷单体, 其等密度值按颜色依次降低, 深蓝色代表接枝的表面. 符号“x”表示六面体顶点的位置.

图2 六面体刷和球刷单体横向等密度

比球刷中 patch 的体积大. 图2定量证实了本研究的观点, 即粒子倾向于聚集在曲率大的地方, 导致六面体刷中 patch 的体积比球刷中的大, patch 的数量比球刷中的少. 此外, 当接枝密度 $\sigma_g = 0.0648$ 时, 六面体刷形成了环形层, 露出六面体的2个面, 而球刷此时却形成了3个 patches 的结构. 这也表明六面体会促进抗衡离子的强横向关联效应. 当接枝密度增加到 $\sigma_g = 0.1150$ 时, 这2种形状刷的等密度图差别不大, 说明界面对刷结构的影响渐渐削弱.

此外, 还计算了不同接枝密度下六面体和球刷的刷高. 六面体刷高 H_1 的计算式为

$$H_1 = \frac{2 \int_0^{(L-l)/2} D_1 \cdot 24 \left(D_1 + \frac{l}{2} \right)^2 \rho(D_1) dD_1}{\int_0^{(L-l)/2} 24 \left(D_1 + \frac{l}{2} \right)^2 \rho(D_1) dD_1}, \quad (5)$$

式中 D_1 是单体到接枝表面的垂直距离, $\rho(D_1)$ 是沿垂直表面方向的单体密度. 为了完成刷高计算, 整个空间被划分为与接枝表面平行的若干个嵌套的立方体, $24(D_1 + l/2)^2$ 代表任意一个立方体的表面积.

球刷的刷高 H_2 计算式为

$$H_2 = \frac{2 \int_0^{L/2-R} D_2 \cdot 4\pi D_2^2 \rho(D_2) dD_2}{\int_0^{L/2-R} 4\pi D_2^2 \rho(D_2) dD_2}, \quad (6)$$

式中 D_2 是单体到球表面的垂直距离, $\rho(D_2)$ 是沿着垂直球表面方向的单体密度. 为了完成刷高计算, 整个空间被划分为若干同心球, $4\pi D_2^2$ 代表任意一个球的表面积.

2种形状的聚电解质刷高随接枝密度变化如图3所示. 从图3看出, 六面体刷和球刷的刷高都随接枝密度非线性变化, 但二者的变化趋势却不相同. 六面体刷先膨胀, 接着在大范围内保持坍塌状态, 最后又膨胀, 而球刷则是先大范围不断膨胀后微弱坍

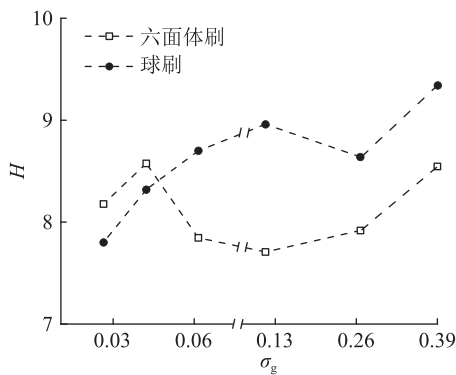


图 3 六面体刷和球刷刷高 H 随接枝密度变化

缩, 最后又膨胀. 六面体刷的这种显著的坍塌-膨胀现象, 会对材料的刺激响应实验提供帮助.

此外, 在低接枝密度范围 ($\sigma_g < 0.0415$), 六面体刷和球刷的刷高都随接枝密度增大而增加, 且曲线的斜率近似相同, 说明在此范围内体积排斥效应占主导. 由于六面体曲率不均匀, 造成 patches 的体积比球刷的大, 所以在此范围六面体刷的刷高略微高于球刷. 当接枝密度 > 0.0415 , 六面体刷的刷高开始明显下降, 并近似保留这种坍塌状态, 直到 $\sigma_g = 0.1150$. 这表明在此范围内 3 价离子的静电关联作用占主导, 导致刷高降低. 而球刷却没有出现明显的坍塌情况, 它的刷高在 $0.0648 < \sigma_g < 0.1150$ 范围内, 变化不大. 这说明球刷在此范围静电关联并未占主导地位, 而是与体积排斥相互近似抵消, 导致刷高未明显

改变. 这也表明球刷的静电关联效应不如立方体刷强, 未能明显地占据主导地位. 再增加接枝密度 $0.1150 < \sigma_g < 0.3730$, 六面体刷和球刷的刷高都随接枝密度增大而增加, 而且在此范围曲线的斜率又近似相同, 说明在此范围, 2 个体系都是体积排斥效应重占主导. 虽然二者在此范围体积排斥效应占主导, 但是球刷的刷高始终高于立方体刷. 这表明即使是高接枝密度范围内, 球刷的 3 价静电关联效应仍不及立方体刷强, 导致链比六面体刷更伸展一些.

为了验证前面的讨论, 定量比较了 2 种刷各自的关联效应, 作了链间关联函数. 对于六面体刷和球刷, 不同链上的聚合物单体与单体之间的对关联函数 $g(d)$ 的定义分别为

$$g(d) = \frac{L^3 - l^3}{4\pi d^2 N(N-60)} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq n_i}^N \delta(d - d_{ij}) \right\rangle, \quad (7)$$

$$g'(d) = \frac{L^3 - 4\pi R^3/3}{4\pi d^2 N(N-60)} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq n_i}^N \delta(d - d_{ij}) \right\rangle, \quad (8)$$

式中 d 表示粒子与粒子之间的距离, N 分别表示聚合物单体总个数, L 是模拟盒子的大小, l 是六面体边长, R 是球半径, n_i 代表第 i 个单体对应的链上所有单体序号. 为了方便说明, 选了六面体刷和球刷在低中高 3 个接枝密度下的链间关联函数作图, 如图 4 所示.

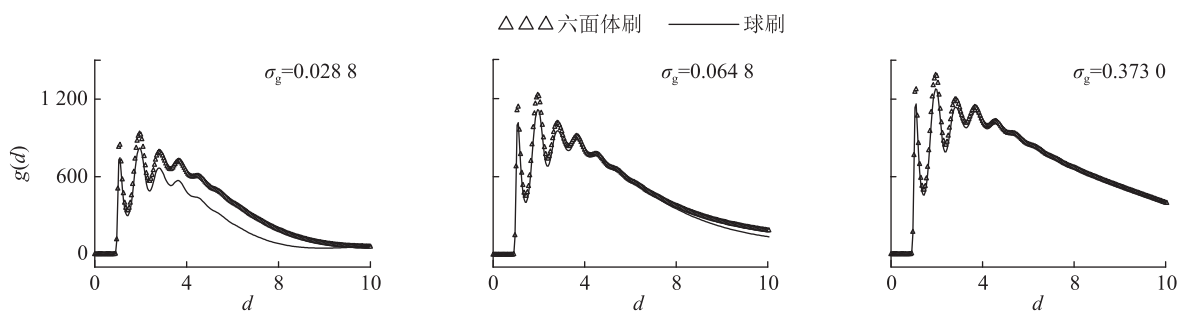


图 4 六面体刷和球刷不同接枝密度下的链间关联函数对比

不良溶剂条件下, 2 种形状刷都在 $d = 1.0$ 处产生峰值. 这说明链与链之间单体有最近邻的有序性. 此外, 3 价抗衡离子的静电桥接效应使得链间单体与单体之间的距离在 $d = 2.0$ 处, 其关联峰达到最高. 同时还发现, 接枝密度的增加, 使得链与链之间的距离减小, 导致关联作用越来越强, 链间短程和长程有序越来越强.

值得注意的是, 2 种形状刷的链间关联也有区别. 通过比较发现, 六面体刷的链间关联的确要比球刷强. 接枝密度越小, 这种差别越大, 接枝密度越

大, 这种差别越小. 这是因为接枝密度越小, 对应的纳米粒子的体积越大, 表面曲率不均匀的影响也最大, 导致 2 种刷的链间关联差别也大. 而且从图 4 也可以看出, 即使接枝密度很高, 曲率不均匀的影响也未完全消失, 所以 2 种刷在高接枝密度下, 即使三维貌图没有明显区别了, 但刷高也不相同. 图 4 从定量角度证明, 纳米粒子表面曲率越均匀, 链间的单体关联效应越弱.

为了更好地研究抗衡离子对于 2 种形状聚电解质刷所起的作用, 将抗衡离子按功能分为 4 种状态:

孤立、最近邻凝聚、链内关联和链间关联. 其定义为: 以每一个抗衡离子为球心画半径 $r = 2^{1/6}$ 的球, 在球范围内, 当抗衡离子周围没有 1 个带电单体的时候, 抗衡离子就是孤立的(iso); 当抗衡离子周围有 1 个单体时, 抗衡离子就属于最近邻凝聚(con); 当抗衡离子周围 2 个以上的单体都来自同一根链上的

时, 抗衡离子就是属于链内关联(intra); 当抗衡离子周围有来自不同链上的单体, 抗衡离子属于链间关联(inter).

根据定义, 计算出了在 2 种形状聚电解质刷体系中, 抗衡离子在不同接枝密度下的状态变化, 如图 5 所示.

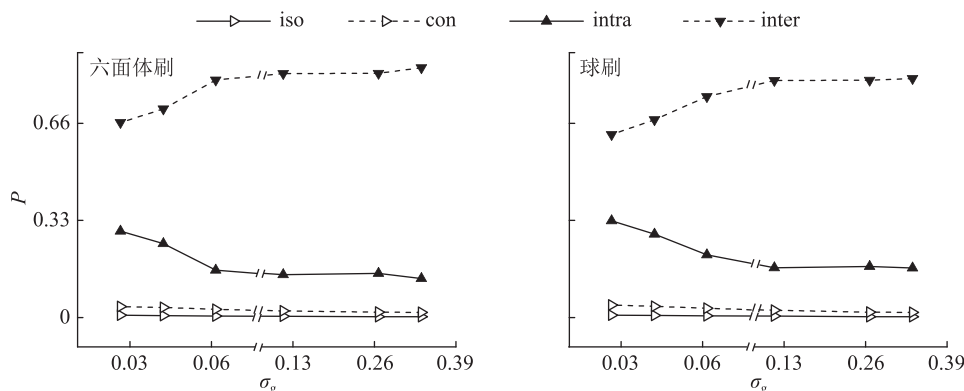


图 5 抗衡离子 4 种状态比例 P 随接枝密度变化

由于 3 价的抗衡离子能结合 3 个带电单体, 所以无论六面体刷还是球刷, 离子的链内和链间静电关联效应比较明显, 而孤立和最近邻凝聚的抗衡离子几乎为 0. 随着接枝密度的增加, 链与链之间的距离减小, 导致链间关联作用更容易, 所以起链间关联作用的离子增多, 而离子总数不变, 相对应的起链内关联作用的抗衡离子越来越少. 整体来看, 链间关联的离子总比链内关联的离子数多, 所以相对于链内关联, 链间关联对聚电解质刷的作用更大.

值得注意的是, 通过对比, 发现静电关联在 2 个体系中的不同. 首先球刷体系的抗衡离子的链间静电关联作用要小于六面体刷. 链间静电关联作用强会导致链间的横向吸引加强, 所以在图 1 发现六面体刷的 patches 数量要远小于球刷, 而且六面体刷会在比球刷更低的接枝密度处优先横向连成一团. 由于链间静电关联对刷的行为起主导作用, 而六面体刷的链间关联强, 导致刷高坍塌比球刷体系明显很多. 其次球刷体系抗衡离子的链内静电关联作用要高于六面体刷. 这导致球刷体系单个 patch 内部链的个数少, patch 的数量多. 图 5 定量解释了 2 种形状聚电解质刷的相行为.

3 结论

对比研究了不良溶剂中, 接枝在六面体和球表面的聚电解质刷在 3 价抗衡离子条件下的相行为, 发现 2 种形状的聚电解质刷都发生了横向相分离, 形成了 patches 结构. 但在相同接枝密度下六面体刷

形成的 patches 数量比球刷少, 六面体刷形成的 patches 倾向于往曲率高的地方聚集, 而且六面体刷在比球刷更低的接枝密度下优先横向连成一团. 研究发现, 二者刷高随接枝密度的变化情况也不完全相同. 与球刷相比, 六面体刷有明显的刷高降低现象. 这些都表明, 刷表面曲率均匀与否对刷的相行为有重要影响. 表面曲率不均匀会加强链间的关联效应. 通过计算二者的链间关联函数和抗衡离子 4 种离子状态, 定量证实六面体刷的链间关联效应要强于球刷. 此外, 六面体刷受接枝密度的刺激响应出现的典型收缩-膨胀现象, 为研究材料的刺激响应提供有益的帮助.

4 参考文献

- [1] AL-JAF O, ALSWIELEH A, ARMES S P, et al. Nanotribological properties of nanostructured poly(cysteine methacrylate) brushes[J]. *Soft Matter*, 2017, 13(10): 2075
- [2] KOBAYASHI M, TERAYAMA Y, YAMAGUCHI H, et al. Wettability and antifouling behavior on the surfaces of superhydrophilic polymer brushes[J]. *Langmuir*, 2012, 28(18): 7212
- [3] RAVIV U, GIASSON S, KAMPF N, et al. Lubrication by charged polymers[J]. *Nature*, 2003, 425(6954): 163
- [4] TAGLIAZUCCHI M, DE LA CRUZ M O, SZLEIFER I. Self-organization of grafted polyelectrolyte layers via the coupling of chemical equilibrium and physical interactions[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2010, 107(12): 5300

- [5] TAGLIAZUCCHI M, CALVO E J, SZLEIFER I. Molecular modeling of responsive polymer films[J]. *AIChE Journal*, 2010, 56(8): 1952
- [6] GÜNTHER J U, AHRENS H, FÖRSTER S, et al. Bundle formation in polyelectrolyte brushes[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(25): 258303
- [7] BRETTMANN B, PINCUS P, TIRRELL M. Lateral structure formation in polyelectrolyte brushes induced by multivalent ions[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(3): 1225
- [8] YU J, MAO J, YUAN G C, et al. Structure of polyelectrolyte brushes in the presence of multivalent counterions[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(15): 5609
- [9] QUAN G Y, WANG M L, TONG C H. A numerical study of spherical polyelectrolyte brushes by the self-consistent field theory[J]. *Polymer*, 2014, 55(25): 6604
- [10] CORDEIRO M A L, LEITE E R, STACH E A. Controlling the formation and structure of nanoparticle superlattices through surface ligand behavior[J]. *Langmuir*, 2016, 32(44): 11606
- [11] CHOUERI R M, GALATI E, THÉRIEN-AUBIN H, et al. Surface patterning of nanoparticles with polymer patches[J]. *Nature*, 2016, 538(7623): 79
- [12] JACKSON N E, BRETTMANN B K, VISHWANATH V, et al. Comparing solvophobic and multivalent induced collapse in polyelectrolyte brushes[J]. *ACS Macro Letters*, 2017, 6(2): 155
- [13] CARRILLO J M Y, DOBRYNIN A V. Polyelectrolytes in salt solutions molecular dynamics simulations[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(14): 5798
- [14] GREST G S, KREMER K, WITTEN T A. Structure of many-arm star polymers: a molecular dynamics simulation[J]. *Macromolecules*, 1987, 20(6): 1376
- [15] GHELICHI M, QAZVINI N T. Self-organization of hydrophobic-capped triblock copolymers with a polyelectrolyte midblock: a coarse-grained molecular dynamics simulation study[J]. *Soft Matter*, 2016, 12(20): 4611
- [16] TAN H G, XIA G, LIU L X, et al. Morphologies of a polyelectrolyte brush grafted onto a cubic colloid in the presence of trivalent ions[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(36): 20031

A comparison of the phase behavior of polyelectrolyte brushes grafted on hexahedral and spherical surfaces

TAN Hongge[†] LIU Lixiang XIA Gang LI Zepeng

(College of Science, Civil Aviation University of China, 300300, Tianjin, China)

Abstract Polyelectrolyte brushes grafted on the surface of hexahedron and spherical nanoparticles were simulated here by molecular dynamics. The phase behavior of two types of polyelectrolyte brushes in poor solvent and trivalent counterions was studied. Three-dimensional phase diagrams, two-dimensional isodensity contours and brush height were compared to examine the state of these two types of brushes. Uniformity in surface curvature was found to have major influence on their phase behavior. The inter-chain correlation functions were calculated, intra-chain and inter-chain correlation effects of trivalent counterions were also investigated. These data prove quantitatively that non-uniform curvature enhances inter-chain correlation effect, leading to the difference in phase behavior of the two polyelectrolyte brushes.

Keywords curvature; polyelectrolyte brush; inter-chain correlation

【责任编辑: 武 佳】