

对称 AB 两嵌段共聚物在均聚物 C 中的自组装

夏彬凯 李卫华* 邱枫*

(复旦大学高分子科学系 聚合物分子工程国家重点实验室 上海 200433)

摘要 通过自洽平均场理论计算, 对对称 AB 两嵌段共聚物在均聚物 C 中形成的胶束进行了研究. 在 C 对 A、B 组分没有选择性相互作用的情况下, 我们观察到了两嵌段共聚物所形成的胶束形状为各向异性的、由间隔 A/B 层相区构成的类椭球结构. 我们系统考察了胶束的长短径之比与胶束体积、组分间相互作用、均聚物长度之间的关系. 结果表明, 当固定组分间相互作用时, 胶束的长短径之比随体积变大而减小; 当体积增大至一临界值, 胶束层数增加, 长短径之比发生突变并增大. 给定胶束的结构和体积, 增加两嵌段共聚物的不相容性, 胶束长短径之比增加并且最终趋于平缓; 当固定相互作用及胶束体积时, 均聚物的长度越小, 长短径之比越大.

关键词 嵌段共聚物; 自组装; 自洽场理论; 胶束; 长短径之比

Self-assembling Behaviors of Symmetric Diblock Copolymers in C Homopolymers

Xia, Binkai Li, Weihua* Qiu, Feng*

(Department of Macromolecular Science, State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract The micelle formation of AB symmetric diblock copolymers in C homopolymers (or solvents) is studied by means of the calculations of the self-consistent field theory. Under the condition that C homopolymer has no preferential interaction for any of the two blocks, anisotropic ellipsoidal micelles, which are composed of segmented layers of A/B domains with a normal direction along the major axis of ellipsoid, are observed. The length ratio, the ratio of the major axis of an ellipsoidal micelle to its minor axis, is used to quantify the extent of anisotropy. We systematically study the formation of a single micelle in our calculations, through focusing on the length ratio as functions of the volume of micelles, the A/B interactions as well as the length of homopolymer, instead of considering a huge system consisting of a number of micelles with variable volumes. Our results are presented through three main conclusions. First, with fixed interactions, the length ratio of micelles decreases as increasing the micellar volume. When the micellar volume is raised to some critical extent, one more layer of A or B domains is added into the micelle, which leads to a sudden jump of the major axis, thereby inducing a corresponding increase of the length ratio. Second, for a given micellar structure with fixed volume, the length ratio of micelle continuously rises up as adding the incompatibility of the two blocks. While the incompatibility rises up to high enough, the length ratio varies more mildly because the energy arising from the packing frustration has overwhelmed the interfacial energy between block copolymers and homopolymers. Third, for a micelle with fixed interaction and volume, the length ratio increases as reducing the length of homopolymer. In a limit case of small molecule solvent, the length ratio goes up to an extremely large value, thereby forming a worm-like micelle. Our results are of great interest for the understanding of the response of the micelles with segmented layers of A/B domains to environmental conditions, including temperature (incompatibility), homopolymer (or solvent), and shearing (volume).

Keywords block copolymer; self-assembly; self-consistent field theory; micelle; the length ratio

1 引言

在过去的几十年里, 嵌段共聚物自组装形成的有序结构由于在生物医药、光电等材料领域具有巨大的应用潜力^[1]而受到研究者广泛深入地研究. 在本体中, 人们对最简单的两嵌段共聚物形成的微观相结构已经有了很好的理解^[2]. 热力学上稳定的相, 包括层状相、六角排列的柱状相、体心立方排列的球状相、双连续的 gyroid

和 O^{70} 相^[3], 都已经被理论和实验研究所认知. 而在溶液中, 一方面由于大分子和溶剂小分子的弛豫时间差别大、获得平衡态的弛豫时间长等原因, 在实验室时间尺度上不容易得到稳定的热力学平衡态^[4]; 另一方面相对本体而言, 溶液体系由于参数显著增加, 其复杂性大大增加使得理论模拟或计算更加困难. 因此在溶液中嵌段共聚物的自组装研究相对还不够透彻.

尽管如此, 研究者还是得到了一系列的研究成果.

* E-mail: weihuali@fudan.edu.cn, fengqiu@fudan.edu.cn

Received August 27, 2013; published October 24, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21174031).

项目受国家自然科学基金(No. 21174031)资助.

Eisenberg 等^[5]对两嵌段共聚物在溶液中的自组装行为进行了大量的开创性研究工作. 他们使用对于每种组分均为良溶剂的共溶剂将两亲性高分子溶解, 然后往溶液中缓慢地滴加选择性溶剂. 当选择性溶剂含量超过临界含量时, 他们观察到了胶束的形成, 并通过改变嵌段共聚物的性质^[5a,5b]以及溶液环境^[5c], 调控嵌段共聚物在溶液中自组装形成胶束的形状, 观察到了一系列形状各异的胶束, 包括球状胶束、棒状胶束、囊泡^[5d]等. Lodge 等通过研究三嵌段星形高分子提出了制备多隔段胶束的方法, 打破了两嵌段高分子只能形成两个相区而导致所形成的胶束结构有限的这一限制. 蠕虫形结构^[6]、卷起型结构^[7]和各向异性的多层结构^[8]等不同胶束结构已经被实验探知. 理论模拟方面, 自洽场理论^[9]、蒙特卡洛模拟^[10]、布朗动力学模拟^[11]、耗散粒子动力学^[12]等模拟方法已经被用来模拟嵌段共聚物在溶液中的自组装, 并取得了丰富的结果. 李宝会^[13]、林嘉平^[14]等课题组通过对不同体系的考察, 模拟发现了大量已经被实验证实的结构, 并构建了这些体系的相图^[13,14b].

但是一方面, 无论在实验上还是在理论上, 人们的研究重点都侧重于描绘出特定体系的相图、寻找嵌段共聚物所形成的丰富相结构^[15], 缺乏针对特定复杂胶束结构性质的深入理解, 特别是复杂胶束结构的性质对所处环境的响应: 包括胶束的尺寸、内部结构等; 这限制了这些胶束结构的具体应用. 另一方面, 两嵌段共聚物形成的简单胶束仅含一个被亲水层包围的均匀憎水核心, 在运用于药物运输的过程中, 这种结构只能提供单一区间来进行药物的装载和释放. 而在自然界的许多生物体系中, 比如人血清蛋白能够同时装载和释放不同物质^[16]. 20世纪90年代, Laschewsky 等^[17]提出了一种新型的由一个水溶性壳层和一个具有隔段结构的憎水核心组成的所谓多隔段胶束的概念. 由于多隔段胶束具备模拟生物体系中真核细胞的可能性, 研究者越来越关注于具有多隔段复杂结构的胶束. 这些胶束的憎水核发生微观相分离, 形成丰富的结构, 例如各向异性的多层结构. 虽然通过增加组分和嵌段的手段可以制备该结构, 但是组分的增加导致体系参数增多, 大大增加了体系的复杂性; 而更简单的两嵌段共聚物在没有选择性的溶剂中也能自组装形成这一令人感兴趣的结构. 因此为了能更系统地理解嵌段共聚物在溶液中形成这种复杂胶束的自组装行为, 我们以两嵌段共聚物在均聚物或溶剂中的自组装体系为例, 研究了特定复杂胶束对环境响应的行为. 虽然该体系是一个理想模型、在实验上较难实现, 但我们希望通过该体系的研究为理解更复杂体系中这种多层胶束结构的自组装行为提供理论基础. 目前, 对胶束形状的模拟研究存在两种模式: 一种模式是计算机模拟中常用的模式, 研究一个较小体系, 体系中自发形成一个或两个胶束, 并观察胶束的结构和形状^[13b,18]. 另外一种模式更加接近实验办法, 即研究一个很大的体系, 在体系中存在多个不同大小和结构的胶束. 该方法通常可

以通过自洽场理论计算实现^[19]; 但是, 由于体系很大, 自洽场理论计算过程中很难保证每一个胶束达到平衡态; 此外, 每一个胶束的体积也是不可控制的, 无法研究特定大小的胶束的性质. 在这里, 我们使用特殊初始化方法, 在自洽场理论准谱计算方法中预先设定胶束的体积, 系统地研究胶束的结构和形状与胶束体积的关系, 从而理解实验中不同大小胶束的结构和形状.

在我们的体系中, 高分子相区和溶剂相区界面的不均匀性会导致胶束外形呈现非球形、可以近似为椭球形状; 椭球形胶束的长短径之比是一个关键的物理量, 它可以定量地表征胶束各向异性的程度. 显然, 胶束的形状和嵌段共聚物本身的性质以及胶束所处的环境参数有密切的关系, 包括 A/B 嵌段之间的相互作用、溶剂的性质、环境的温度和胶束的体积等因素. 在该论文中, 我们系统地研究了胶束体积、A/B 嵌段之间的相互作用以及溶剂分子量分别对长短径之比的影响. 为了研究体系中溶剂分子量对胶束形成的影响, 我们用均聚物 C 来代替溶剂从而引入了溶剂分子量大小的因素.

2 理论与模型

考虑一个由 AB 两嵌段共聚物和均聚物 C 组成的共混体系. 体系的体积为 V , 总链段数为 N 的 AB 两嵌段共聚物所占的平均体积分数为 ϕ_{AB} , 其中 A, B, C 三种不同组分的链段数分别为 $f_A N$, $f_B N$, $f_C N$, 且满足 $f_A + f_B = 1$. 我们考虑一种理想的体系, 也就是完全对称的 AB 两嵌段共聚物在没有选择性的均聚物 C 中形成各向异性的多层胶束结构; 因此选择相应的参数为 $f_A = f_B = 0.5$, $\chi = \chi_{AC} = \chi_{BC}$.

在标准的自洽平均场理论中, 一条柔性高分子链可以近似为理想高斯链, 它的链构型行为由链段分布函数 $q_\alpha(\mathbf{r}, s)$ ($\alpha = AB$ 或者 C) 进行描述, 它代表从一个自由端出发在位置 \mathbf{r} 找到第 s 个链段的几率. 通常一个共轭的链段分布函数被用来描述从另外一个自由端出发的链段几率 $q_\alpha^\dagger(\mathbf{r}, s)$, 但是对于对称两嵌段共聚物或者均聚物: $q_{AB}^\dagger(\mathbf{r}, s) = q_{AB}(\mathbf{r}, 1-s)$ 或 $q_C^\dagger(\mathbf{r}, s) = q_C(\mathbf{r}, f_C - s)$, 因此我们只需要计算其中一组分布函数, 比如 $q_\alpha(\mathbf{r}, s)$. 分布函数满足修正的扩散方程:

$$\frac{\partial q_{AB}(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = \nabla^2 q_{AB}(\mathbf{r}, s) - [\gamma_A(s)\omega_A(\mathbf{r}) + \gamma_B(s)\omega_B(\mathbf{r})]q_{AB}(\mathbf{r}, s) \quad (1)$$

$$\frac{\partial q_C(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = \nabla^2 q_C(\mathbf{r}, s) - \omega_C(\mathbf{r})q_C(\mathbf{r}, s) \quad (2)$$

其中, 当 s 属于 K 组分 (K 等于 A 或者 B), $\gamma_K(s)$ 的值为 1, 否则为 0. 我们以 AB 嵌段共聚物的均方回转半径 R_g 作为长度单位. 该偏微分方程的初始条件为:

$$q_{AB}(\mathbf{r}, 0) = 1, \quad q_C(\mathbf{r}, 0) = 1 \quad (3)$$

根据链段分布函数, 就可以直接计算单链配分函

数, $Q_{AB} = \frac{1}{V} \int dr q_{AB}(r, 1)$ 或者 $Q_C = \frac{1}{V} \int dr q_C(r, f_C)$. 在基于理想高斯链模型的自洽场理论中, 体系的自由能可以写为:

$$\begin{aligned} \frac{F}{kT} = & -\bar{\phi}_{AB} \ln Q_{AB} - \frac{1-\bar{\phi}_{AB}}{f_C} \ln Q_C + \\ & \frac{1}{V} \int dr (\chi_{AB} N \phi_A \phi_B + \chi_{AC} N \phi_A \phi_C + \\ & \chi_{BC} N \phi_B \phi_C) - \frac{1}{V} \int dr (\omega_A \phi_A + \omega_B \phi_B + \\ & \omega_C \phi_C) - \frac{1}{V} \int dr \xi (1 - \phi_A - \phi_B - \phi_C) \end{aligned} \quad (4)$$

其中, $\phi_K(\mathbf{r})$ 和 $\omega_K(\mathbf{r})$ 分别表示组分 K 的密度分布函数和其它组分所施加的外场 (K 为 A, B 或者 C); $\xi(\mathbf{r})$ 是一个拉格朗日乘子函数, 用来保证整个体系的密度满足不可压缩条件. 对稳态相结构, 需要极小化体系自由能, 也就是将自由能泛函对 $\phi_A(\mathbf{r})$, $\phi_B(\mathbf{r})$, $\phi_C(\mathbf{r})$, $\omega_A(\mathbf{r})$, $\omega_B(\mathbf{r})$, $\omega_C(\mathbf{r})$, $\xi(\mathbf{r})$ 进行泛函求导并使泛函倒数等于 0, 获得以下的自洽场方程组:

$$\omega_A(\mathbf{r}) = \chi_{AB} N \phi_B(\mathbf{r}) + \chi_{AC} N \phi_C(\mathbf{r}) + \xi(\mathbf{r}) \quad (5)$$

$$\omega_B(\mathbf{r}) = \chi_{AB} N \phi_A(\mathbf{r}) + \chi_{BC} N \phi_C(\mathbf{r}) + \xi(\mathbf{r}) \quad (6)$$

$$\omega_C(\mathbf{r}) = \chi_{AC} N \phi_A(\mathbf{r}) + \chi_{BC} N \phi_B(\mathbf{r}) + \xi(\mathbf{r}) \quad (7)$$

$$\phi_A(\mathbf{r}) = \frac{\bar{\phi}_{AB}}{Q_{AB}} \int_0^{f_A} ds q_{AB}(\mathbf{r}, s) q_{AB}(\mathbf{r}, 1-s) \quad (8)$$

$$\phi_B(\mathbf{r}) = \frac{\bar{\phi}_{AB}}{Q_{AB}} \int_{f_A}^1 ds q_{AB}(\mathbf{r}, s) q_{AB}(\mathbf{r}, 1-s) \quad (9)$$

$$\phi_C(\mathbf{r}) = \frac{1-\bar{\phi}_{AB}}{f_C Q_C} \int_0^{f_C} ds q_C(\mathbf{r}, s) q_C(\mathbf{r}, f_C-s) \quad (10)$$

$$\phi_A(\mathbf{r}) + \phi_B(\mathbf{r}) + \phi_C(\mathbf{r}) = 1 \quad (11)$$

通过自洽的迭代过程, 求解以上自洽场方程组就可以获得体系的平衡态相结构和它们的自由能, 比较不同结构的自由能就可以分析它们的相对稳定性.

3 结果和讨论

对于 AB 两嵌段共聚物在均聚物 C 的共混体系, 嵌段共聚物形成的胶束与均聚物 C 之间存在界面张力, 并且界面张力 γ 近似正比于 $\chi^{1/2}$, 因此在固定 χ 的前提下, 该界面能主要由胶束表面积决定, 与胶束表面积近似成正比. 为了使该界面能最小, 胶束倾向于形成球形结构, 也就是长短径之比趋向于一. 同时, 由于均聚物对两个嵌段没有选择性, 胶束喜欢形成 A、B 圆盘间隔堆叠而成的多层结构; 不同层的圆盘间体积的不相等会导致链段排列的受挫. 从减小链段排列受挫程度考虑, 最理想的胶束形状是柱状, 也就是形成 A/B 间隔层构成的柱状胶束结构, 其长短径之比趋向于无穷大. 因此, 胶束与均聚物 C 之间的界面能和受挫的链段排列形成一对影

响胶束结构形成的主要竞争因素, 当它们的竞争达到一个细致的平衡时, 就会导致介于球状和柱状之间的胶束形状, 也就是各向异性的类椭球形. 类椭球的长短径之比, σ , 直接定量地描述了胶束形状各向异性的程度. 除了上述两个因素, 还存在另外一个重要的影响胶束结构的因素: 胶束中嵌段共聚物的链段拉伸程度, 它对胶束的主轴长度的变化施加了限制, 也就是 A/B 层的厚度只能在一个合理的微小范围内变化. 首先我们固定 $\chi_{AB} N = 12$, $\chi_{AC} N = \chi_{BC} N = 8$ 和 $f_C = 0.5$ 考察胶束体积对胶束结构的影响. 当胶束的体积变化范围为 $900 \sim 2000 R_g^3$ 时, 我们主要得到了 3 种不同的相结构, 如图 1 所示. 它们是具有不同层数的类椭球结构. 胶束体积越大, 层数越多. 图 2 给出了胶束长短径之比随胶束体积变化的曲线. 从图中可以看出, 对于层数相同的胶束, 长短径之比随胶束体积的增大而减小; 当胶束体积增大到一定程度时, 胶束所包含的结构层数会增加, 并导致长短径之比突然增大. 这是由于随着体积逐渐变大, 在胶束层数不变的情况下, 由于层厚受链段拉伸限制而变化非常有限, 因此胶束在垂直层方向长度变化很小, 而在层结构方向变化更明显, 从而导致其长短径之比逐渐减小; 随着长短径之比逐渐减小, 链排列受挫程度加剧从而导致自由能大幅升高, 迫使体系增加结构的层数来降低链排列的受挫程度, 并伴随长短径之比的突变. 随着体积不断增大, 该演变过程重复发生. 这预示着随着胶束体积增加胶束的形状会趋向于球形, 但是当 A/B 层面积很大时, 由于缺陷的产生, 在动力学上很难获得理想的圆盘形状.

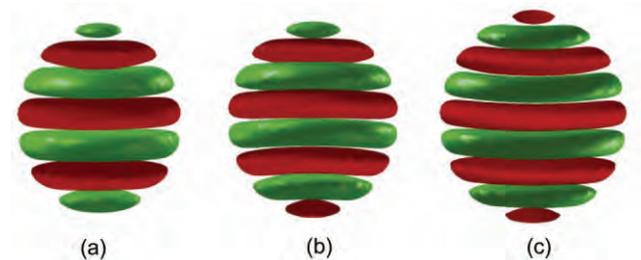


图 1 当 $\chi_{AB} N = 12$, $\chi_{AC} N = \chi_{BC} N = 8$, $f_C = 0.5$ 时, 不同胶束体积对应的平衡态胶束结构

Figure 1 Isosurface plots of the equilibrium shapes of micelles at different volumes with fixed $\chi_{AB} N = 12$, $\chi_{AC} N = \chi_{BC} N = 8$ and $f_C = 0.5$

(a) $995 R_g^3$, (b) $1280 R_g^3$, (c) $1650 R_g^3$. Black and grey colours indicate the A and B domains, respectively, while the domain of homopolymer C is not shown.

我们在胶束相结构转变附近将不同结构作为初始条件, 在相同参数下计算不同胶束结构的自由能, 通过比较它们的大小, 估算不同胶束结构之间的相转变点 (由图 2 中的点划线给出).

显然在图 2 中, 胶束的长短径之比存在一定大小的计算误差. 误差主要由以下两个方面原因造成的. 第一, 溶剂体系的自洽场理论计算收敛较慢. 在计算中, 我们

进行了长时间的迭代直到满足给定的收敛条件——不可压缩性达到 10^{-5} 并且自由能在数百步之内的变化小于 10^{-8} , 但是在不同的胶束结构之间存在收敛性的差异, 从而导致胶束形状的细微涨落; 第二, 胶束的长短径之比首先是通过 Matlab 程序中的 isosurface 函数计算出胶束的界面形状、然后测量得到的; isosurface 函数在拟合等密度面时不可避免地会引入一定的误差, 该误差和计算所使用的格点距离有关. 通过对相同参数进行多次计算, 我们估计长短径之比的绝对误差为 ± 0.01 .

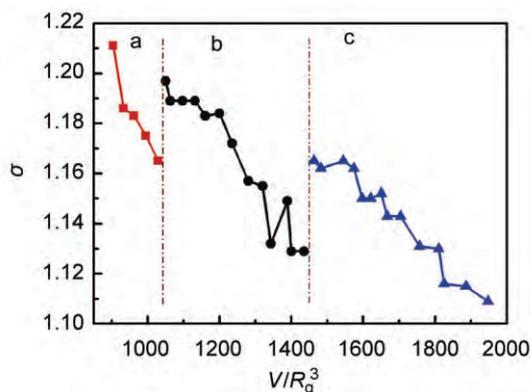


图2 在图1的参数条件下, 胶束的长短径之比随胶束体积变化的曲线

Figure 2 Length ratio of ellipsoidal micelles as a function of the micellar volume with the same parameters in Figure 1

The dot dashed lines indicate the transition volume between different micelles. The red, black and blue symbols indicate the data of micelles (a), (b), (c) in Figure 1, respectively

在固定胶束体积和均聚物长度的情况下, 我们通过改变 A/B 嵌段之间的相互作用, 研究胶束形状对 $\chi_{AB}N$ 改变的响应行为. 虽然在我们计算的 $\chi_{AB}N$ 范围内, 图3中的结构并不总是稳态结构(当 $\chi_{AB}N$ 为 14~20 时, 稳态结构为一种波浪状的层结构), 但是为了能更直接地聚焦 $\chi_{AB}N$ 的改变对胶束长短径之比的影响, 我们在这里不考虑相结构的转变, 因此, 将图3所示的结构作为目的结构进行研究. 计算结果表明, 当 $\chi_{AB}N$ 较小时, 随着 $\chi_{AB}N$ 增大, 胶束的长短径之比单调增大. 这是由于随着 $\chi_{AB}N$ 变大, 高分子链的拉伸强度增大, 也就是相应的层厚(体相中的周期)增大, 从而导致胶束“瘦长”; 同时, $\chi_{AB}N$ 增大也增加了链排列受挫的程度, 和嵌段共聚物/均聚物的界面能相比它对胶束形状的影响变得更加占主导, 这同样也会导致更“瘦长”的胶束结构. 但当 $\chi_{AB}N$ 增大到一定程度时, 链排列受挫程度加剧导致的自由能升高已经在总自由能中占主导地位; 此时再进一步增大 $\chi_{AB}N$, 其对总自由能中不同贡献之间比重的改变有限, 因此胶束的长短径之比变化开始变得平缓.

为了进一步研究胶束体积对胶束结构的影响, 我们选定了另一组相互作用参数: $\chi_{AB}N=24$, $\chi_{AC}N=\chi_{BC}N=12$. 当胶束体积的变化范围为 900~2000 R_g^3 时, 我们主

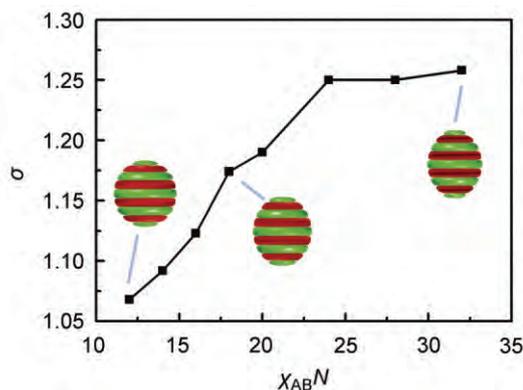


图3 固定胶束体积为 1343 R_g^3 时, 胶束的长短径之比随 A/B 嵌段间相互作用变化的曲线

Figure 3 Length ratio of micelles as a function of the interaction between A and B blocks with fixed micellar volume $V=1343 R_g^3$, $\chi_{AC}N=\chi_{BC}N=12$ and $f_c=0.5$.

要得到了图4中的3种结构: (d)、(e)和(f). 可以看出, 与(d)和(e)结构不同的是, (f)结构的一端出现了穿孔B层结构. 如图5所示, 我们同样可以得出层数相同的椭球, 长短径之比随体积增加而减小的这一普遍规律. 比较图2与图5, 显然, 同一体积下后者的长短径之比更大. 这是因为虽然 $\chi_{AC}N=\chi_{BC}N=12$ 比图2中的 $\chi_{AC}N=\chi_{BC}N=8$ 有一定的增加, 但是 $\chi_{AB}N=24$ 比图2中 $\chi_{AB}N=12$ 增加更大. 因此与界面能相比, 链的构象熵在自由能中所占的比重增加更多. 因此为了使自由能最小, 体系会拉伸胶束、减小链排列受挫引起的自由能升高. 另一方面, $\chi_{AB}N$ 的增大使得体系的拉伸更剧烈、分离更彻底. 这就导致了整个胶束的长短径之比更大. 同样, 我们估算了图4参数下获得的不同胶束结构的相转变体积(图5中的点划线所示).

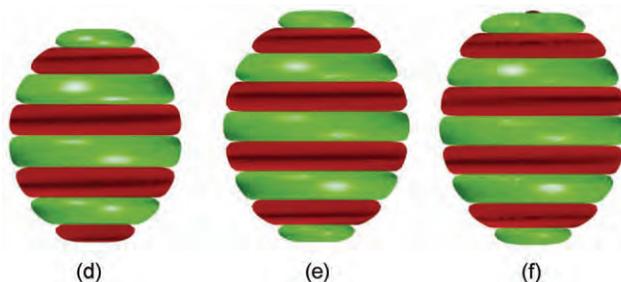


图4 固定 $\chi_{AB}N=24$, $\chi_{AC}N=\chi_{BC}N=12$, $f_c=0.5$ 时, 不同胶束体积对应的平衡态胶束结构

Figure 4 Isosurface plots of the equilibrium shapes of micelles at different volumes with fixed $\chi_{AB}N=24$, $\chi_{AC}N=\chi_{BC}N=12$, $f_c=0.5$ (d) 962 R_g^3 , (e) 1343 R_g^3 , (f) 1597 R_g^3

为了考察胶束形状对溶剂分子量变化时的响应行为, 我们研究了均聚物长度对胶束长短径之比的影响. 图6所示为计算结果. 增大均聚物长度, 胶束的长短径之比变小. 这是由于均聚物长度增加, 均聚物链的平动熵减小, 均聚物和嵌段共聚物的界面更趋于明显. 而界

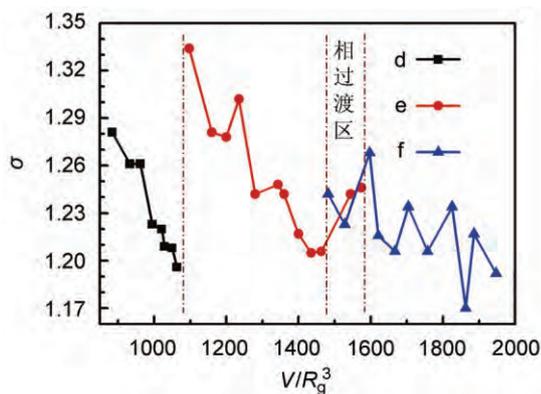


图5 在图4的参数条件下胶束的长短径之比随胶束体积变化的曲线
Figure 5 Length ratio of micelles as a function of the micellar volume with the same parameters in Figure 4

The dot dashed lines indicate the transition volume between different micelles. A intermediate phase region is observed when the micellar volume is among $1482 \sim 1574 R_g^3$. The black, red, blue symbols indicate the data of micelles (d), (e), (f) in Figure 4, respectively

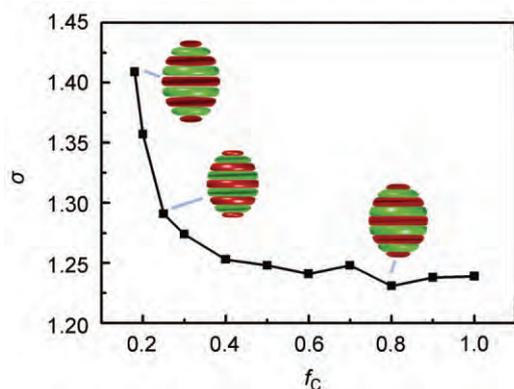


图6 固定 $\chi_{AB}N=24$, $\chi_{AC}N=\chi_{BC}N=12$, $V=1343 R_g^3$ 时胶束的长短径之比随均聚物链节数变化的曲线

Figure 6 Length ratio of micelles as a function of the number of the homopolymer segments with fixed $\chi_{AB}N=24$, $\chi_{AC}N=\chi_{BC}N=12$, $V=1343 R_g^3$. The parameter f_c denotes the ratio of the number of the homopolymer segments to that of the copolymer segments.

面能的大小与界面分子的浓度梯度有关; 浓度梯度越大, 界面能也越大. 因此增大均聚物长度, 界面能在总能量中占有的比例也相应增大, 从而使胶束结构倾向于具有更小的表面积, 即具有更小的长短径之比. 对小分子溶剂, f_c 趋向于 0, 胶束的长短径之比将迅速增大, 胶束呈现为类蠕虫形结构.

4 结论

通过自洽场理论计算, 我们系统地研究了 AB 两嵌段共聚物在没有选择性的均聚物或溶剂环境下的自组装行为. 我们主要计算了胶束的体积和两嵌段共聚物组分间的不相容性以及均聚物分子量对所形成胶束形状的影响. 计算结果表明: (1) 在固定相互作用的情况下, 随着胶束体积的增加, 具有相同层数的胶束的长短径之比减小; 当体积增加到一定程度, 胶束为了缓解链排列受挫的程度, 会增加其结构的层数, 从而导致胶束的长

短径之比突然增加. (2) 对于固定体积的胶束, 增加两嵌段共聚物的不相容性 $\chi_{AB}N$, 链的构象熵相对于胶束和均聚物之间的界面能变得越来越占主导, 从而导致胶束的长短径之比增加; 当 $\chi_{AB}N$ 增加到一定程度时, 胶束的长短径之比变化趋于平缓. (3) 固定相互作用以及胶束体积的情况下, 均聚物的长度越小, 共聚物中包含的均聚物浓度越大, 界面张力越小, 椭球的长短径之比越大. 以上胶束形状对环境响应行为的系统研究可以帮助理解间隔 A/B 层类椭球复杂胶束的自组装机理, 从而有助于在实验上控制这种复杂胶束的结构和形状、并拓宽该胶束的应用.

References

- [1] (a) Smart, T.; Lomas, H.; Massignani, M.; Flores-Merino, M. V.; Perez, L. R.; Battaglia, G. *Nano Today* **2008**, *3*, 38. (b) Blanzas, A.; Armes, S. P.; Ryan, A. J. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 267. (c) Segalman, R. A. *Mater. Sci. Eng. R-Rep.* **2005**, *48*, 191.
- [2] (a) Khandpur, A. K.; Forster, S.; Bates, F. S.; Hamley, I. W.; Ryan, A. J.; Bras, W.; Almdal, K.; Mortensen, K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8796. (b) Matsen, M. W.; Bates, F. S. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1091. (c) Laradji, M.; Shi, A. C.; Noolandi, J.; Desai, R. C. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3242.
- [3] Tyler, C. A.; Morse, D. C. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 208302.
- [4] Mai, Y. Y.; Eisenberg, A. *Chem. Rev.* **2012**, *41*, 5969.
- [5] (a) Zhang, L. F.; Eisenberg, A. *Science* **1995**, *268*, 1728. (b) Zhang, L. F.; Eisenberg, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3168. (c) Zhang, L. F.; Yu, K.; Eisenberg, A. *Science* **1996**, *272*, 1777. (d) Discher, D. E.; Eisenberg, A. *Science* **2002**, *297*, 967. (e) Zhang, L. F.; Eisenberg, A. *Polym. Adv. Technol.* **1998**, *9*, 677.
- [6] Zhu, J. T.; Jiang, W. *Macromolecules* **2005**, *38*, 9315.
- [7] Kempe, K.; Hoogenboom, R.; Hoepfner, S.; Fustin, C. A.; Gohy, J. F.; Schubert, U. S. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6455.
- [8] Li, Z. B.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P. *Langmuir* **2006**, *22*, 9409.
- [9] (a) Jiang, R.; Jin, Q. H.; Li, B. H.; Ding, D. T.; Shi, A. C. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 860. (蒋润, 金庆华, 李宝会, 丁大同, 史安昌, 化学学报, **2007**, *65*, 860.) (b) Li, W.; Jiang, W. *Polym. Bull.* **2010**, *64*, 805.
- [10] Fan, J. J.; Han, Y. Y.; Jiang, W. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 2341. (樊娟娟, 韩媛媛, 姜伟, 化学学报, **2011**, *69*, 2341.)
- [11] Li, Y. L.; Lin, S. L.; He, X. H.; Lin, J. P.; Jiang, T. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 014102.
- [12] (a) Yuan, S. L.; Cai, Z. T.; Xu, G. Y. *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*, 241. (苑世领, 蔡政亭, 徐桂英, 化学学报, **2002**, *60*, 241.) (b) Xie, Y.; Lu, Z. Y.; Sun, Z. Y.; An, L. J. *Chem. J. Chin. Univ.* **2013**, *34*, 1454. (谢宇, 吕中元, 孙昭艳, 安立佳, 高等学校化学学报, **2013**, *34*, 1454.) (c) Huang, C. I.; Fang, H. K.; Lin, C. H. *Phys. Rev. E* **2008**, *77*, 031804. (d) Huang, C. I.; Liao, C. H.; Lodge, T. P. *Soft Matter* **2011**, *7*, 5638.
- [13] (a) Kong, W. X.; Li, B. H.; Jin, Q. H.; Ding, D. T.; Shi, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8503. (b) Kong, W. X.; Li, B. H.; Jin, Q. H.; Ding, D. T.; Shi, A. C. *Langmuir* **2010**, *26*, 4226. (c) Kong, W. X.; Jiang, W.; Zhu, Y. T.; Li, B. H. *Langmuir* **2012**, *28*, 11714.
- [14] (a) Wang, L. Q.; Lin, J. P.; Zhang, L. S. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1602. (b) Wang, L. Q.; Lin, J. P. *Soft Matter* **2011**, *7*, 3383.
- [15] Moughton, A. O.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **2012**, *45*, 2.
- [16] He, X. M.; Carter, D. C. *Nature* **1992**, *358*, 209.
- [17] (a) Laschewsky, A. *Curr. Opin. Colloid. Interface Sci.* **2003**, *8*, 274. (b) Lutz, J. F.; Laschewsky, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 813.
- [18] Chi, P.; Wang, Z.; Li, B. H.; Shi, A. C. *Langmuir* **2011**, *27*, 11683.
- [19] (a) Wang, R.; Tang, P.; Qiu, F.; Yang, Y. L. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17120. (b) Ma, J. W.; Li, X.; Tang, P.; Yang, Y. L. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 1552.
- [20] Kim, J. U.; Matsen, M. W. *Soft Matter* **2009**, *5*, 2889.

(Zhao, C.)