DOI:10.19789/j.1004-9398.2017.06.006

两性三嵌段共聚物溶液共混体系的相行为*

张彦泽 乔 婷 韩向刚** 王 石
(内蒙古科技大学理学院,内蒙古 包头 014010)

摘 要

利用格子自洽场方法,研究在选择性溶液体系中两亲性对称三嵌段共聚物混合比例对聚集性质的影响,并在不同浓度下构建了作用参数与混合比例的相图. 计算结果表明: 在聚合物浓度较低时,胶束出现的最小作用参数出现在ABA(A为疏水嵌段,B为亲水嵌段)两亲性嵌段共聚物混合比例较大时; 在聚合物浓度较高时,胶束出现的最小作用参数出现在BAB两亲性嵌段共聚物混合比例较大时,上述结果说明分子链结构对两亲性嵌段共聚物聚集性质产生显著影响,并且这种影响与浓度有关.

关键词: 两亲性嵌段共聚物,胶束,自洽场理论.
中图分类号: O411

两亲性嵌段共聚物是由疏水单体和亲水单体组成的一种高分子. 在一定的温度下,嵌段共聚物会在选择性溶液中自组装成胶束,其中疏水部分自组装形成胶束的核心,亲水部分形成溶剂层. 聚合物胶束具有典型的纳米核壳结构,在药物载体[1]、废物处理与综合利用[2]和工业技术[3]等方面都有着广泛的应用.

近些年,在两亲性嵌段共聚物方面的研究得到了广泛的关注[4-5]. 研究中发现,存在一个临界温度. 当温度在临界温度以下时,嵌段共聚物会在选择性溶液中自组装成胶束,溶液的温度、浓度和聚合物链结构都对聚合物的性质有影响. 在临界温度以上一个一定宽度的温度范围内,存在大量的自由单体和嵌段共聚物,这些单体和聚合物具体是怎样形成核壳结构的,至今还没有彻底地弄明白.

自洽平均场理论[6-7]是研究嵌段共聚物相行为使用最多和最有效的理论. 目前,自洽场理论已经用在有关聚合物的众多方面. 在此,我们将利用该种理论系统地研究温度和分子链对以BAB和ABA两种对称两亲性三嵌段共聚物为共混体系的聚集物性质的影响.

收稿日期: 2016-11-30
* 国家自然科学基金(21564011).
**通讯作者.

1 模型与理论

本文研究的是一个由不可压缩性溶液组成的系统,该系统由 n_p 条BAB型和 n_{p1} 条ABA型对称两亲性三嵌段共聚物高分子链以及选择性溶液组成. BAB型高分子链由一个粘性的中间嵌段和两个对称非粘性末端嵌段组成,每个末端嵌段含有 N_{ns} 个B种单体(代表非粘性单体),中间嵌段含有 N_{st} 个A种单体(代表粘性单体),这两种单体均分布在格子中. ABA型高分子链由一个非粘性的中间嵌段和两个对称粘性末端嵌段组成,每个末端嵌段含有 N_{st} 个A种单体(代表粘性单体),中间嵌段含有 N_{ns} 个B种单体(代表非粘性单体),这两种单体分布在格子中. 因此,BAB两亲性三嵌段共聚物高分子链长是 $N = N_{st} + 2N_{ns}$,ABA两亲性三嵌段共聚物高分子链长是. 系统中总的格点数是 N_L,高分子占的格点除外,剩余的 n_h 个格点由溶剂分子所占据. 除此之外,我们假设A、B单体和溶剂分子有相同的尺寸,并且每一个单体或溶剂分子占据一个格点,因此有 $N_L = n_h + n_p N + n_{p1} N_1$. 吸引作用 $-\varepsilon(\varepsilon > 0)$ 存在于粘性单体的最近邻对之间,它是本系统存在的唯一非键相互作用,在这样的系统中A种嵌段是疏水嵌段,B种嵌段为亲水嵌段. 这时系统的近似相互作用能[8]为:

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$$\frac{U}{k_B T} = -\chi \sum_r \hat{\phi}_{st}(r)\hat{\phi}_{st}(r), \quad (1)$$

上式中 χ 表示溶液体系的 Flory-Huggins 相互作用参数,为 $\frac{z}{2k_B T}\varepsilon$, z 表示所使用格子的配位数,从 χ 定义式可以看出,它在本模型中与温度成反比, $\sum_r$ 表示对系统中所有的格点求和,$\hat{\phi}_{st}(r) = \sum_j \sum_{s\in st} \delta_{r,r_{j,s}}$ 表示 r 格点上粘性单体的体积分数,j 和 s 分别代表高分子链的指标和链上的单体指标. $s \in st$ 表示高分子链中粘性单体的具体位置. 设系统在正则系综下进行模拟计算,则定义系统自由能 F[8] 为:

$$\frac{F[\omega_+,\omega_-]}{k_B T} = \sum_r \left\{\frac{1}{4\chi}\omega_-^2(r)\right\} - n_P \ln Q_P[\omega_{st},\omega_{ns}] - n_h \ln Q_h[\omega_h] - n_{pl}\ln Q_{pl}[\omega_{st},\omega_{ns}], \quad (2)$$

上式中,Q_h 是在外场 $\omega_h(r) = \omega_+(r)$ 作用下溶剂分子的单分子配分函数,表示为 $Q_h = \frac{1}{n_h}\sum_r \exp[-\omega_h(r)]$. Q_P 和 Q_{PI} 是嵌段共聚物高分子在两种外场作用下分别作用于粘性单体 $\omega_{st}(r) = \omega_+(r) - \omega_-(r)$ 和作用于非粘性单体 $\omega_{ns}(r) = \omega_+(r)$ 的单链配分函数.

把自由能泛函 F 对 $\omega_-(r)$ 和 $\omega_+(r)$ 求导,可以得到下面的鞍点方程组:

$$\begin{cases}\omega_-(r) = 2\chi\phi_{st}(r)\\ \phi_{st}(r) + \phi_{ns}(r) + \phi_h(r) = 1\end{cases}. \quad (3)$$

其中

$$\phi_{st}(r) = \phi_{st}(r) + \phi_{stl}(r), \quad (4)$$

$$\phi_{ns}(r) = \phi_{ns}(r) + \phi_{nsl}(r), \quad (5)$$

$$\phi_{st}(r) = \frac{1}{N}\frac{1}{z}\frac{n_p}{Q_p}\sum_{s\in st}\sum_{\alpha_s}\frac{G^{\alpha_s}(r,s|1)\,G^{\alpha_s}(r,s|N)}{G(r,s)}, \quad (6)$$

$$\phi_{stl}(r) = \frac{1}{N_1}\frac{1}{z}\frac{n_{pl}}{Q_{pl}}\sum_{s\in st}\sum_{\alpha_s}\frac{G^{\alpha_s}(r,s|1)\,G^{\alpha_s}(r,s|N_1)}{G(r,s)}, \quad (7)$$

$$\phi_{ns}(r) = \frac{1}{N}\frac{1}{z}\frac{n_p}{Q_p}\sum_{s\in ns}\sum_{\alpha_s}\frac{G^{\alpha_s}(r,s|1)\,G^{\alpha_s}(r,s|N)}{G(r,s)}, \quad (8)$$

$$\phi_{nsl}(r) = \frac{1}{N_1}\frac{1}{z}\frac{n_{pl}}{Q_{pl}}\sum_{s\in ns}\sum_{\alpha_s}\frac{G^{\alpha_s}(r,s|1)\,G^{\alpha_s}(r,s|N_1)}{G(r,s)}, \quad (9)$$

$$\phi_h(r) = \frac{1}{N_L}\frac{n_h}{Q_h}\exp\{-\omega_h(r)\}, \quad (10)$$

式(6)和式(7)分别是 A 种单体(粘性单体),式(8)和式(9)是 B 种单体(非粘性单体)在 r 点的平均体积分数,式(10)是溶剂分子在 r 格点的平均体积分数. BAB 型高分子链的单链配分函数 Q_P 为 $Q_P = \frac{1}{N_L}\frac{1}{z}\sum_{r_N}\sum_{\alpha_N} G^{\alpha_N}(r,N|1)$. 其中 r_N 和 α_N 分别表示高分子链的第 N 个链段所有可能的位置和方向, $\sum_{r_N}\sum_{\alpha_N}$ 表示对高分子链的第 N 个链段的所有可能的位置和方向求和. Q_{pl} 是 ABA 型高分子链的单链配分函数,也有类似的表达式. $G^{\alpha_s}(r,s|1)$ 和 $G^{\alpha_s}(r,s|N)$ 是高分子链的第 s 个单体的末端链段分布函数(权重),$G(r,s)$ 表示自由链段分布函数(权重).

根据 Schentiens 和 Leermakers 提供的方案[9], $G^{\alpha_s}(r,s|1)$ 是高分子链的第 S 个单体的末端链段分布函数,利用下面的迭代关系可以对它进行求解:

$$G^{\alpha_s}(r,s|1) = G(r,s)\sum_{r'_{s-1}}\sum_{\alpha_{s-1}}\lambda^{\alpha_s-\alpha_{s-1}}_{r_s-r'_{s-1}}(r',s-1|1), \quad (11)$$

上式中,$G(r,s)$ 是自由链段分布函数,它为 $G(r,s) = \begin{cases}\exp[-\omega_{st}(r_s)], s\in st\\ \exp[-\omega_{ns}(r_s)], s\in ns\end{cases}$. 对于所有 α_1 值的初始条件为: $G^{\alpha_1}(r,s|1) = G(r,1)$. 式(11)中,$\lambda^{\alpha_s-\alpha_{s-1}}_{r_s-r'_{s-1}}$ 取决于所使用的链模型. 此处我们使用的是柔性链,因此假设 $\lambda^{\alpha_s-\alpha_{s-1}}_{r_s-r'_{s-1}} = \begin{cases}0, \alpha_s = \alpha_{s-1}\\ 1/(z-1), \text{otherwise}\end{cases}$. 高分子链的另一个末端分布函数 $G^{\alpha_s}(r,s|N)$ 可以进行下面的迭代关系求解:

$$G^{\alpha_s}(r,s|N) = G(r,s)\sum_{r'_{s+1}}\sum_{\alpha_{s+1}}\lambda^{\alpha_{s+1}-\alpha_s}_{r'_{s+1}-r_s}G^{\alpha_{s+1}}(r',s+1|N). \quad (12)$$

对于所有 α_N 值的初始条件为: $G^{\alpha_N}(r,N|N) = G(r,N)$. 这里对 λ 取值的假定意味着高分子链被表述为一个不能没有直接折返的随机行走链. 虽然一个链的自相交是不被允许的,但应该充分考虑排除体积效应.

鞍点是根据 Fredrickson 等人提出的赝动力学演化过程方程确定的[7]. 此处我们采用数值模拟——计算中通过随机选择 $\omega_-(r)$ 和 $\omega_+(r)$,直到两个自由能之间的差异迭代次数小于 10^{-5},计算结束,得到鞍点. 通过判断在不同初值场下得到的末态鞍点的自由能,判断系统末态的相对稳定性,并确定

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

系统的稳定态.

2 结果与讨论

这里我们假定两种嵌段共聚物分子链的长度和嵌段比例保持不变. 本文重点关注聚合物浓度和作用参数χ对均匀溶液/胶束转变的影响. 需要强调的是,作用参数χ表征的是嵌段共聚物疏溶剂单体间的吸引相互作用程度,是本系统唯一的非键相互作用,因此,嵌段共聚物的亲溶剂单体和溶剂可以看成是同一种组分. 如图 1 所示,构建了不同浓度下以转变作用参数χ_t和聚合物 BAB 混合比例f_{BAB}为坐标的相图,它们给出了均匀溶液/胶束转变的作用参数χ随聚合物混合比例的变化. 胶束是一种核壳结构(如图 3、4 所示),中间的核是由疏水嵌段聚集而成,周围的壳部分是亲水嵌段组成的壳层. 在不同浓度下胶束表现出不同的形状.

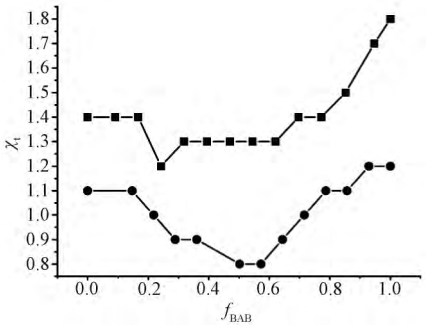


图 1 浓度为$\bar{\phi}_p = 0.3$(方形)和$\bar{\phi}_p = 0.8$(圆)时两亲性三嵌段共聚物系统相图

由图 1 可知,在一定浓度下,随着体系 BAB 混合比例增加,转变作用参数χ_t减小,即胶束临界温度升高;当χ_t达到最小值之后,随着体系 BAB 混合比例增加,转变作用参数χ增加,即胶束临界温度降低. 由此看出两种两亲性嵌段共聚物以合适的比例混合才有利于胶束的出现. 在聚合物浓度为较低时(0.3),转变作用参数最小值出现在$f_{BAB} = 0.2$,然而聚合物浓度较高时(0.8),转变参数的最小值出现$f_{BAB} = 0.6$,这样的结果说明两种分子链结构对聚集的不同影响. 在低浓度时,不同分子链碰撞的几率比较小,粘性单体在链端的 ABA 嵌段共聚物浓度较大更有利于胶束的出现,因此 ABA 嵌段共聚物聚集起主导作用,所以最容易出现胶束的混合比例出现在 ABA 嵌段共聚物混合比例较大时候;当浓度较高时,不同分子链碰撞几率显著增加,ABA 嵌段共聚物分子链的优势影响减小,然而 BAB 嵌段共聚物分子链的粘性单体分布在同一个嵌段上,这样有利于胶束的聚集,因此转变作用参数显著出现在 BAB 嵌段共聚物混合比例较大的时候.

在不同聚合浓度下,胶束结构的平均聚集程度随温度的变化快慢是不同的. 由图 2 可知,胶束的平均聚集程度在低浓度是随作用参数增加的更快,然而在高浓度时相对较慢,这是由于在不同浓度条件下胶束结构有所不同造成的. 如图 3 所示,在低浓度体系形成的胶束为近球形胶束,不同胶束直接关联较弱,然而在高浓度时(图4),形成的胶束为蠕虫状

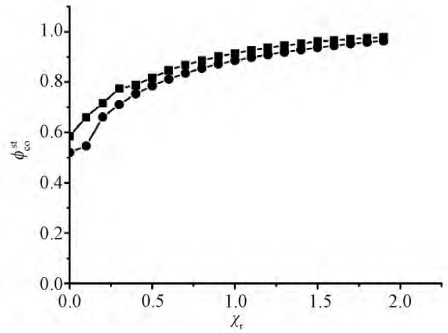


图 2 浓度为$\bar{\phi}_p = 0.3$(方形)和$\bar{\phi}_p = 0.8$(圆)时胶束聚集程度$\bar{\phi}_{co}^{st}$随相对作用参数χ_r($=\chi - \chi_t$)的变化

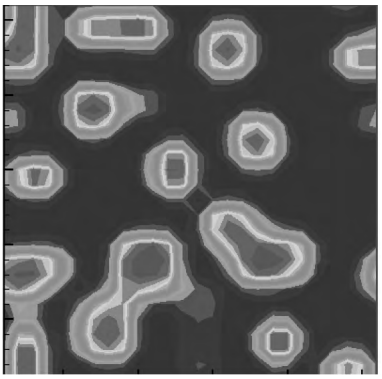


图 3 胶束形貌$\bar{\phi}_p = 0.3$,$f_{BAB} = 0.24$,$\chi = 1.5$

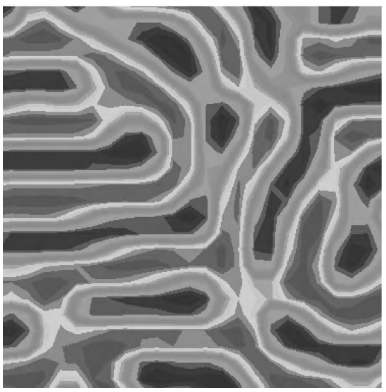


图 4 胶束形貌$\bar{\phi}_p = 0.8$,$f_{BAB} = 0.50$,$\chi = 1.2$

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

胶束,不同胶束之间关联很强,这就阻碍了胶束结构的进一步调整. 因此,与低浓度时相比,在高度时胶束结构的平均聚集程度随温度变化更慢.

3　结　论

本文利用格子自洽场方法,通过计算系统相图,模拟了在不同聚合物浓度下混合比例对高分子溶液体系聚集性质影响. 研究发现,两种聚合物以恰当比例混合时才有利于胶束结构的出现. 在聚合物浓度较低时,ABA 两亲性嵌段共聚物浓度较大时有利于胶束的出现,在浓度较大时,BAB 两亲性嵌段共聚物浓度较大时有利于胶束的出现,这说明疏水嵌段在分子链上对粘性单体聚集有着明显的影响.

参　考　文　献

[1] 强涛涛,张国国,王学川. 两亲性超支化聚合物研究进展[J]. 化工进展,2013,32(3):666 - 670.

[2] 谢辉玲,叶红齐,曾坚贤. 膜分离技术在重金属废水处理中的应用[J]. 化学与生物工程,2005(5):41 - 43.

[3] 邱维清,李秀灵,陈二丁,等. 聚合物胶束钻井液在盐 227-4HF 井的应用[J]. 钻井液与完井液,2014,31(5):39 - 42.

[4] 谢宇,吕中元,孙昭艳,等. 17R4/F127 混合水溶液的凝胶结构[J]. 高等学校化学学报,2013,34(6):1521 - 1526.

[5] 谢宇,吕中元,孙昭艳,等. PEO-PPO-PEO 水溶液体系胶束化及凝胶化行为的耗散粒子动力学模拟[J]. 高等学校化学学报,2013,34(6):1454 - 1459.

[6] Matsen M W,Schick M. Stable and unstable phases of a diblock copolymer melt[J]. Phys Rev Lett,1994,72(16):2660 - 2663.

[7] Drolet F,Fredrickson G H. Combinatorial screening of complex block copolymer assembly with self-consistent field theory[J]. Phys Rev Lett,1999,83(21):4317 - 4320.

[8] Wang R,Tang P,Qiu F,et al. Aggregate morphologies of amphiphilic ABC triblock copolymer in dilute solution using self-consistent field theory[J]. J Phys Chem B,2005,109(36):17120 - 17127.

[9] Leermakers F A M,Scheutjens J M H M. Statistical thermodynamics of association colloids. I. Lipid bilayer membranes[J]. J Chem Phys,1988,89(5):3264 - 3274.

The Phase Behavior for Amphiphilic Triblock Copolymer Blend

Zhang Yanze　Qiao Ting　Han Xianggang　Wang Shi

(School of Mathematics and Physics,Inner Mongolia University of Science and Technology,Baotou Inner Mongolia　014010)

Abstract

Using lattice self-consistent field theory,the effect of the proportion of blend on aggregation properties for symmetrical amphiphilic triblock copolymer in selective solution system is studied through calculating phase diagram given a fixed concentration. The results show that,at low concentration,the minimum of Flory-Huggins interaction parameter for the micelle appearance occurs when the blend proportion of ABA(A is hydrophobic block,B is hydrophilic block) triblock copolymer is large; at high concentration,the corresponding value of interaction parameter occurs when the blend proportion of BAB triblock copolymer is large. The above results demonstrate the effect of the chain architecture on the aggregation is notable in amphiphilic triblock copolymer and related to the copolymer concentration.

Key words: amphiphilic block copolymer, micelle, self-consistent field theory.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net