

基于非共价键作用的二嵌段共聚物/均聚物超分子体系的 自组装行为^{*}

庄 莹 王立权 林嘉平^{**}

(华东理工大学材料科学与工程学院 上海市先进聚合物材料重点实验室 上海 200237)

摘 要 采用实空间求解的自洽场理论,研究了二亲性二嵌段共聚物(AB)/均聚物(C)超分子体系在溶液中的自组装行为,其中 B 疏水嵌段的自由末端与 C 均聚物的一个末端形成可逆的非共价键。在稀溶液中,AB/C 超分子聚合物体系通过自组装形成了一系列不同形貌的胶束,如核-壳-冠的三层胶束和蠕虫状胶束等。研究发现,胶束形貌受到非共价键强度和初始配比的影响。随着非共价键强度的增加,超分子 ABC 三嵌段共聚物的含量相应地增加,而胶束形貌由三层结构向蠕虫状结构转变。此外,初始配比的改变也会引起胶束形貌的极大改变。

关键词 非共价键, 自洽场理论, 超分子, 胶束

通过氢键或金属配位等作用^[1-3],不同种类的聚合物链段之间可以形成较强的非共价键,从而得到一类具有超分子构型的聚合物。非共价键的可逆性和高度协同作用使得基于非共价键的聚合物材料具有优秀的功能性和响应性^[4,5]。近年来,基于非共价键作用的超分子聚合物的溶液自组装研究得到了广泛的关注。基于非共价键的两亲性超分子体系能够在选择性溶剂中自组装形成具有超分子结构的胶束^[6-8]。Jiang 等研究了端羧基聚苯乙烯/聚 4-乙烯基吡啶体系在溶液中的自组装行为,其中端羧基聚苯乙烯和聚 4-乙烯基吡啶通过氢键相连^[9,10]。这一超分子体系可以形成非共价键胶束,其中胶束的核与壳是通过氢键连接起来的。此外,O'Reilly 等用金属配位的方式制备了聚丙烯酸-*b*-聚甲基丙烯酸酯-Pd-聚苯乙烯(PAA-*b*-PMA-Pd-PS)的超分子胶束^[8],其中端基化的 PMA 和 PS 通过与 Pd 形成金属配位键而连接起来。与二组分体系相比,这一多组分非共价键胶束的结构更为复杂,是一类以 PAA 为冠、PMA 为壳、PS 为核的三层胶束。此外,Liu 等利用 B 链段的自由末端间的氢键作用,制备了由 AB/BC 二嵌段共聚物混合体系自组装形成的超分子胶束^[11]。通过改变 AB/BC 嵌段共聚物的混合比,得到了一系列有趣的胶束,如 Janus 胶束和花型胶

束等。这些实验证明,超分子胶束具有很好的环境响应性,如 pH 值响应性和温度响应性等,因此可以在新型纳米技术和生物仿真中得到应用。

由于基于非共价键作用的超分子体系在溶液中的自组装研究较为复杂,其研究参数比较多,因而模拟和理论对研究该体系起到了重要的作用^[12-16]。自洽场理论(self-consistent field theory, SCFT)是研究聚合物体系热力学行为的一个有效工具,它可以用来研究两亲性共聚物的稀溶液自组装行为^[16-27]。例如,Liang 等用 SCFT 研究了二嵌段共聚物在稀溶液中自组装形成的囊泡^[18,19]。此外,Yang 和 Jiang 等通过 SCFT 计算发现 ABC 三嵌段共聚物在选择性溶剂中可以形成多舱胶束,如核-壳-冠三层胶束、汉堡包状胶束和蠕虫状胶束等^[20-23]。在先前的工作中,本课题组也利用 SCFT 研究了接枝共聚物、嵌段共聚物/纳米粒子混合体系以及线型 ABC 三嵌段共聚物在溶液中的自组装行为^[27-30]。研究发现,SCFT 的计算结果与实验现象基本吻合。SCFT 还被用来研究基于非共价键作用的超分子体系的微相分离行为。Fredrickson 等研究了基于非共价键作用的 AB 二嵌段和 ABA 三嵌段超分子体系的微相行为^[31,32]。其中,超分子体系的组分含量由非共价键强度、嵌段间的不相容性和相对混合比例等因

^{*} 2011-01-24 收稿,2011-04-08 修稿;国家自然科学基金(基金号 50925308)资助项目; ^{**} 通讯联系人,E-mail:jplinlab@online.sh.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.11017

素控制.但是,在理论方面,目前对基于非共价键作用的超分子聚合物在溶液中的自组装研究还鲜有报道.本文用自洽场理论研究了基于非共价键作用的 AB 二嵌段共聚物/C 均聚物超分子体系在溶液中的自组装行为,并探讨了非共价键强度和组分分配比对胶束形貌的影响.

1 理论部分

在正则系综中,体积为 V 的体系中有 n_{AB} 个 AB 二嵌段共聚物、 n_C 个 C 均聚物和 n_S 个溶剂分子. AB 二嵌段共聚物由聚合度为 N_A 的 A 链和聚合度为 N_B 的 B 链构成,其总聚合度为 N_{AB} ($N_{AB} = N_A + N_B$),而 C 均聚物的聚合度为 N_C .那么,超分子 ABC 三嵌段共聚物的聚合度为 $N = N_{AB} + N_C$,其中各链段的体积分数分别为 $f_A = N_A / (N_{AB} + N_C)$, $f_B = N_B / (N_{AB} + N_C)$ 和 $f_C = N_C / (N_{AB} + N_C)$,且 f_{ABC} 满足 $f_{ABC} = f_A + f_B + f_C = 1$.每一聚合物链节都具有不可压缩的体积 ρ_0^{-1} .体系中 AB 嵌段共聚物和 C 均聚物所占的体积分数分别为 $v_{AB,tot}$ 和 $v_{C,tot}$,因此 S 溶剂的体积分数为 $v_S = 1 - v_{AB,tot} - v_{C,tot}$.

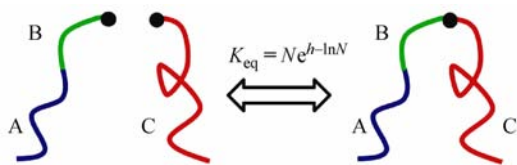


Fig. 1 Schematic representation of AB diblock copolymer/C homopolymer mixture in which terminal hetero-complementary bonding groups on B and C blocks can reversibly bind to form a supramolecular ABC triblock copolymer

在本模型中,通过在 AB 二嵌段共聚物中 B 嵌段的自由末端与 C 均聚物的一个末端之间形成非共价键,得到了一类线型的超分子 ABC 三嵌段共聚物,如图 1 所示.键合反应的化学平衡表示如下^[31]

$$\frac{v_{ABC}}{\frac{v_{AB}}{f_{AB}} \frac{v_{C,homo}}{f_C}} = \frac{K_{eq}}{N} = e^{h - \ln N} \quad (1)$$

式中, h 表示非共价键的作用能, $K_{eq} = \exp(h)$ 是平衡常数. v_{AB} 、 $v_{C,homo}$ 和 v_{ABC} 分别是反应达到平衡时未键合的 AB 二嵌段共聚物、未键合的 C 均聚物和超分子 ABC 三嵌段共聚物的体积分数.根据方程(1)和不可压缩性条件,键合反应达到平衡

时各组分含量分别为^[31]

$$v_{AB} = \frac{f_{AB} \cdot f_C \cdot (1 - v_{C,homo})}{f_{AB} \cdot f_C + \exp(h - \ln N) \cdot v_{C,homo}} \quad (2)$$

$$v_{ABC} = \exp(h - \ln N) \cdot \frac{v_{AB}}{f_{AB}} \cdot \frac{v_{C,homo}}{f_C} \quad (3)$$

式中 $v_{C,tot} = v_{C,homo} + f_C \cdot v_{ABC}$.

在 SCFT 中,不同组分间的相互作用是由一组有效化学势场 $\omega_K(\mathbf{r})$ ($K = A, B, C, S$) 决定,而势场与密度场 $\phi_i(\mathbf{r})$ 相关.这一体系的自由能密度(以 $k_B T$ 为单位)表示为^[15, 18~20, 27]

$$\begin{aligned} \frac{F}{nk_B T} = & -\frac{v_{AB}}{f_{AB}} \ln \frac{f_{AB} Q_{AB}}{v_{AB} V} - \frac{v_{C,homo}}{f_C} \ln \frac{f_C Q_{C,homo}}{v_{C,homo} V} - \\ & v_{ABC} \ln \frac{Q_{ABC}}{v_{ABC} V} - v_S N \ln \frac{Q_S}{v_S V} \\ & + \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i,j=A,B,C,S} \chi_{ij} N \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) - \right. \\ & \left. \sum_{i=A,B,C,S} \omega_i(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) - \xi(\mathbf{r}) \left[1 - \sum_{i=A,B,C,S} \phi_i(\mathbf{r}) \right] \right\} \quad (4) \end{aligned}$$

其中, k_B 是 Boltzmann 常数, T 是温度, χ_{ij} 表示 i 和 j 链段之间的 Flory-Huggins 相互作用参数, ξ 是 Lagrange 乘子. Q_S 是溶剂分子的配分函数,其表达式为 $Q_S = \int d\mathbf{r} \exp \left(-\frac{\omega_S(\mathbf{r})}{N} \right)$ ^[28]. AB 二嵌段共

聚物、C 均聚物和超分子 ABC 三嵌段共聚物的单链配分函数分别为 Q_{AB} 、 $Q_{C,homo}$ 和 Q_{ABC} .配分函数 Q_i 可以由传播子 $q_i(\mathbf{r}, s)$ 表出,其中 $i = AB, C, homo, ABC$.传播子 $q_i(\mathbf{r}, s)$ 是处于势场 ω_i 中连续的高斯链在位置 $\mathbf{r}$ 处 s 链节的静态计量.所有单链的配分函数为 $Q_i = \int d\mathbf{r} q_i(\mathbf{r}, s) q_i^+(\mathbf{r}, s)$,其中传播子 $q_i(\mathbf{r}, s)$ 满足如下扩散方程^[15, 18, 20]

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_{AB}(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = & \nabla^2 q_{AB}(\mathbf{r}, s) - \omega_i q_{AB}(\mathbf{r}, s), \\ \omega_i = & \begin{cases} \omega_A, & 0 \leq s < f_A \\ \omega_B, & f_A \leq s \leq f_{AB} \end{cases} \quad (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_{C,homo}(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = & \nabla^2 q_{C,homo}(\mathbf{r}, s) - \omega_C q_{C,homo}(\mathbf{r}, s), \\ & 0 \leq s \leq f_C \quad (6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_{ABC}(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = & \nabla^2 q_{ABC}(\mathbf{r}, s) - \omega_i q_{ABC}(\mathbf{r}, s), \\ \omega_i = & \begin{cases} \omega_A, & 0 \leq s < f_A \\ \omega_B, & f_A \leq s < f_{AB} \\ \omega_C, & f_{AB} \leq s \leq 1 \end{cases} \quad (7) \end{aligned}$$

其初始条件为 $q_i(\mathbf{r}, 0) = 1$. 共轭传播子 $q_i^+(\mathbf{r}, s)$ 同样满足方程(5)、(6)和(7), 而其初始条件为 $q_i^+(\mathbf{r}, f_i) = 1$ ($i = \text{AB}, \text{C}, \text{homo}, \text{ABC}$).

将自由能 F 相对于 $\phi_i(\mathbf{r})$ 、 $\omega_i(\mathbf{r})$ 和 $\xi(\mathbf{r})$ 求极小值, 得到如下自洽场方程组^[15, 18, 20]:

$$\omega_A(\mathbf{r}) = \chi_{AB} N \phi_B(\mathbf{r}) + \chi_{AC} N \phi_C(\mathbf{r}) + \chi_{AS} N \phi_S(\mathbf{r}) + \xi(\mathbf{r}) \quad (8)$$

$$\omega_B(\mathbf{r}) = \chi_{AB} N \phi_A(\mathbf{r}) + \chi_{BC} N \phi_C(\mathbf{r}) + \chi_{BS} N \phi_S(\mathbf{r}) + \xi(\mathbf{r}) \quad (9)$$

$$\omega_C(\mathbf{r}) = \chi_{AC} N \phi_A(\mathbf{r}) + \chi_{BC} N \phi_B(\mathbf{r}) + \chi_{CS} N \phi_S(\mathbf{r}) + \xi(\mathbf{r}) \quad (10)$$

$$\omega_S(\mathbf{r}) = \chi_{AS} N \phi_A(\mathbf{r}) + \chi_{BS} N \phi_B(\mathbf{r}) + \chi_{CS} N \phi_C(\mathbf{r}) + \xi(\mathbf{r}) \quad (11)$$

式中,

$$\varphi_A(\mathbf{r}) = \frac{V_{AB}}{Q_{AB}} \int_0^{f_A} ds q_{AB}(\mathbf{r}, s) q_{AB}^+(\mathbf{r}, s) + \frac{V_{ABC}}{Q_{ABC}} \int_0^{f_A} ds q_{ABC}(\mathbf{r}, s) q_{ABC}^+(\mathbf{r}, s) \quad (12)$$

$$\varphi_B(\mathbf{r}) = \frac{V_{AB}}{Q_{AB}} \int_{f_A}^{f_{AB}} ds q_{AB}(\mathbf{r}, s) q_{AB}^+(\mathbf{r}, s) + \frac{V_{ABC}}{Q_{ABC}} \int_{f_A}^{f_{AB}} ds q_{ABC}(\mathbf{r}, s) q_{ABC}^+(\mathbf{r}, s) \quad (13)$$

$$\varphi_C(\mathbf{r}) = \frac{V_{C, \text{homo}}}{Q_{C, \text{homo}}} \int_0^{f_C} ds q_{C, \text{homo}}(\mathbf{r}, s) q_{C, \text{homo}}^+(\mathbf{r}, s) + \frac{V_{ABC}}{Q_{ABC}} \int_{f_{AB}}^1 ds q_{ABC}(\mathbf{r}, s) q_{ABC}^+(\mathbf{r}, s) \quad (14)$$

$$\varphi_S(\mathbf{r}) = \frac{V_S}{Q_S} \exp\left[-\frac{\omega_S(\mathbf{r})}{N}\right] \quad (15)$$

$$\varphi_A(\mathbf{r}) + \varphi_B(\mathbf{r}) + \varphi_C(\mathbf{r}) + \varphi_S(\mathbf{r}) = 1 \quad (16)$$

自洽场理论的计算在具有周期性边界条件的 128×128 二维格子中进行. 链的轮廓步长为 0.01. 采用 Fredrickson 等提出的实空间方法求解 SCFT 方程^[33, 34], 计算从符合高斯分布的初始均匀溶液开始, 然后通过迭代逐步找到最优解. 迭代在相邻两步间的自由能差异小于 10^{-6} 并满足不可压缩性条件时终止. 为了确保得到的聚集体形貌不受初始密度涨落的影响, 计算采用了相同的初始密度涨落 (10^{-4}). 在自洽场计算过程中, 用不同的初始状态和随机数重复 10~20 次, 以确保观察到的结果不是偶然现象^[20].

2 结果与讨论

在计算中, 聚合物的总浓度 ($v_{AB, \text{tot}} + v_{C, \text{tot}}$) 设为 0.10. 超分子 ABC 三嵌段共聚物的链长 N 为

28, 其中每一嵌段所占的体积分别为 $f_A = 0.07$, $f_B = 0.64$ 和 $f_C = 0.29$. A 链段为亲水链段, 其溶解度设为 $\chi_{AS} N = -7.50$, 而 B 和 C 链段为疏水链段, 其溶解度分别设为 $\chi_{BS} N = 45.0$ 和 $\chi_{BC} N = 30.0$. 嵌段间的相互作用设为 $\chi_{AB} N = \chi_{AC} N = \chi_{BC} N = 30.0$. 本文采用无量纲的 $h/\chi N$ 来描述超分子体系的非共价键强度^[31], 其中 χN 取 BC 链段之间的相互作用能, 即 $\chi N = \chi_{BC} N = 30.0$.

2.1 非共价键强度的影响

在 AB 二嵌段共聚物/C 均聚物超分子体系中, 非共价键的强度将直接影响到溶液中各聚合物组分的含量. 为了掌握非共价键强度对组分含量的具体影响, 本文研究了在 $v_{C, \text{tot}} = 0.029$ 条件下非共价键强度与组分的关系, 其结果如图 2 所示. 在 $v_{C, \text{tot}} = 0.029$ 时, AB 二嵌段共聚物与 C 均聚物的摩尔数量比为 1:1, 符合化学计量比. 当 $h/\chi N = 0$, AB 二嵌段共聚物和 C 均聚物之间不能形成非共价键, 因而超分子 ABC 三嵌段共聚物的含量为零. 当 $h/\chi N > 0$, 超分子 ABC 三嵌段共聚物逐渐形成, 其含量随着非共价键强度的增加而增加, 而 AB 二嵌段共聚物和 C 均聚物的浓度相应地减少. 当 $h/\chi N$ 达到 0.20 后, 超分子 ABC 三嵌段共聚物成为了超分子体系的主要成分. 当 $h/\chi N$ 超过 0.40 后, 绝大部分 AB 二嵌段共聚物与 C 均聚物形成了超分子 ABC 三嵌段共聚物, 因而超分子 ABC 的含量接近于最大值, 而 AB 二嵌段共聚物和 C 均聚物的含量几乎为零.

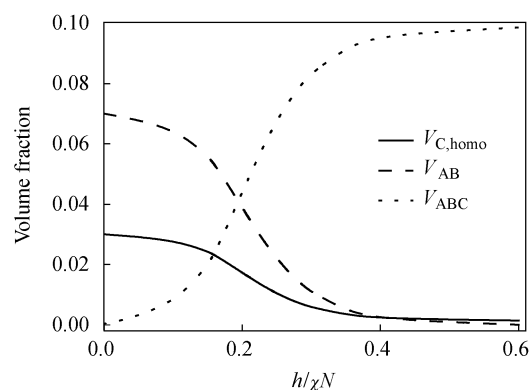


Fig. 2 Volume fraction of the three constituent polymers as a function of the bonding strength $h/\chi N$ in selective solvents at $v_{C, \text{tot}} = 0.029$

由图 2 可知, 非共价键强度的变化改变了溶液中各聚合物的含量, 而组分含量的改变会引起自组装体形貌的变化. 图 3 是当 $v_{C, \text{tot}} = 0.029$ 时, 由 AB 二嵌段共聚物/C 均聚物超分子体系在不

同非共价键强度下形成的胶束. 在图中, 胶束的冠(外层)、壳(中间)和核(内层)分别对应于 A、C 和 B 嵌段富集的区域. 当 $h/\chi N = 0.10$ 时, 非共价键强度很弱, 体系中含有少量的 ABC 三嵌段共聚物和较多的 AB 二嵌段共聚物和 C 均聚物(图 2). 在此情形下, 该超分子体系自组装形成具有核-壳-冠三层结构的胶束, 如图 3(a) 所示. 由于 C 嵌段的疏水性比 B 嵌段的疏水性小 ($\chi_{CS}N < \chi_{BS}N$), 所以 C 嵌段会富集到亲/疏界面上. 随着非共价键强度的增加, 超分子 ABC 三嵌段共聚物的含

量也相应增多. 从图 3(a) ~ 3(c) 中看到, 当 $h/\chi N$ 值分别为 0.10、0.18 和 0.20 时, 溶液中胶束的数量随着 $h/\chi N$ 值的增加而增加, 而胶束的尺寸相应地减小. 当 $h/\chi N$ 值大于 0.20, 超分子 ABC 三嵌段共聚物成为了主要成分, 蠕虫状胶束开始形成. 随着 $h/\chi N$ 值的进一步上升, 蠕虫状胶束变长, 数量也相应地增加, 如图 3(d) ~ 3(f) 所示. 当 $h/\chi N$ 值达到 0.30 后, 聚合物的组分基本不受非共价键强度的影响(图 2), 同时胶束的形态也不再发生变化.

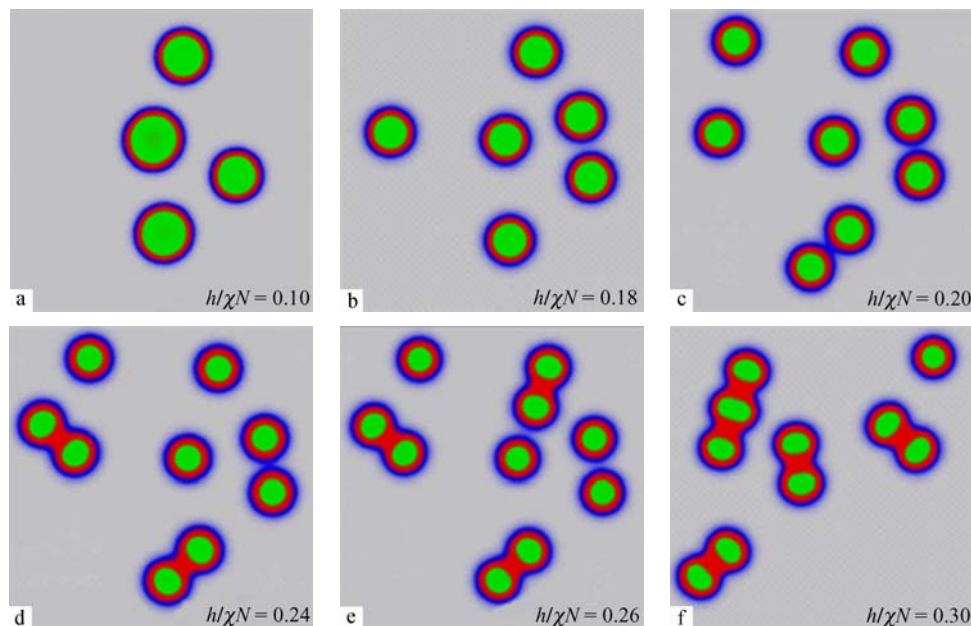


Fig. 3 Aggregate morphologies self-assembled from supramolecular AB diblock copolymer/C homopolymer mixture in selective solvents with various $h/\chi N$: 0.10 (a), 0.18 (b), 0.20 (c), 0.24 (d), 0.26 (e) and 0.30 (f) at $v_{C, \text{tot}} = 0.029$

The corona (outer), shell (middle), and core (inner) of the aggregates are mainly formed by A, C, and B components, respectively.

通过分析不同嵌段在胶束中的一维密度分布, 可以进一步了解非共价键强度对胶束形貌的影响. 图 4 是各组分在弱、中、强 3 种非共价键强度下形成的胶束中的一维密度分布曲线. 当 $h/\chi N = 0.10$ 时(图 4(a)), 亲水的 A 链段形成胶束的冠, 疏水的 C 链段富集到亲/疏界面上, 而疏水的 B 链段形成核, 构成了一个类似于 A-C-B 三层结构的胶束. 由于受到分子拓扑结构的影响, AB 嵌段共聚物的 B 嵌段分布在核的中心, 而 ABC 嵌段共聚物的 B 嵌段分布在核的外侧. 在壳中, ABC 三嵌段共聚物的 C 嵌段由于非共价键的作用而分布在核-壳界面, 而未键合的 C 均聚物由于较弱的疏水性而分散在溶液中. 对于这种结构的胶束来说, C 链段分布在壳上对聚合物构象熵是不利的; 对于 ABC 三嵌段共聚物来说, C 链段在壳上

分布有利于熵的减少, 但同时牺牲了聚合物构象熵; 而对于 C 均聚物, C 链段未在胶束壳上分布有利于熵的优化, 但同时增加了相互作用熵. 当 $h/\chi N = 0.20$ 时, 相互连接的胶束开始出现(图 4(b)). 核中 B 嵌段的分布仍然呈现了与单个胶束相同的特征, 但未键合的 B 链段的含量明显减少了, 而键合的 B 链段增多了. 由于非共价键连接的 ABC 三嵌段共聚物含量上升, ABC 三嵌段聚合物在三层结构中的构象熵损失大大增加, 使得三层结构变得不稳定. 而 C 链开始段趋向于在胶束之间分布, 使得其相互作用熵大大减少, 因而 C 链段在胶束间呈现出双峰状分布. 此时, 少量的均聚物也开始分布到胶束之间的区域. 在这种胶束中, 胶束间仍旧有 A 亲水链段的存在. 从 A 和 C 嵌段的分布可以看出, 这两个胶束还没有完全地

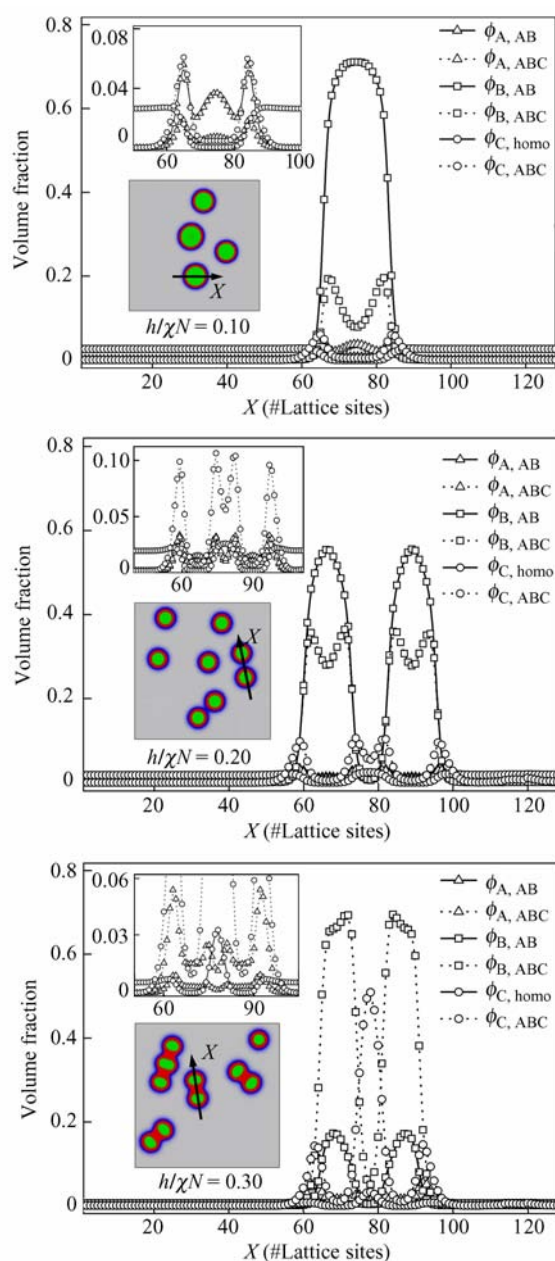


Fig. 4 Density profiles of A blocks of AB diblock copolymers $\phi_{A,AB}$, A blocks of ABC supramolecules $\phi_{A,ABC}$, B blocks of AB diblock copolymers $\phi_{B,AB}$, B blocks of ABC supramolecules $\phi_{B,ABC}$, C homopolymers $\phi_{C,homo}$, C blocks of ABC supramolecules $\phi_{C,ABC}$ on a cross section of aggregates marked with an arrow in the inset at $v_{C,tot} = 0.029$: (a) $h/\chi N = 0.10$, (b) $h/\chi N = 0.20$ and (c) $h/\chi N = 0.30$. The insets show a two-dimensional distribution and an enlarged profile of $\phi_{A,AB}$, $\phi_{A,ABC}$, $\phi_{C,homo}$ and $\phi_{C,ABC}$.

连接在一起. 当 $h/\chi N = 0.30$ 时, 由于非共价键作用的进一步增强, 两个胶束已经完全连在了一起, 形成了蠕虫状的胶束 (图 4(c)), 而连接两个胶束的 C 嵌段含量急剧上升并呈现了单峰分布. 胶

束之间的 C 嵌段的含量要远大于壳-冠界面上的 C 嵌段的含量, 而较多的 C 均聚物也分布到胶束之间. 胶束以这种蠕虫状形式存在是有利于熵的优化的. 此外, 亲水 A 链段已不能存在于两个胶束间, 只能分布在与溶剂形成的界面上. 通过比较 3 种不同非共价键强度下的胶束结构可知, 非共价键作用的增强有利于蠕虫状胶束的形成.

2.2 初始配比的影响

初始配比是影响超分子体系中组分变化的另一重要因素. 图 5 是在强 ($h/\chi N = 0.30$)、中 ($h/\chi N = 0.20$) 和弱 ($h/\chi N = 0.10$) 非共价键强度下组分含量与 C 链总浓度的关系. C 链总浓度 $v_{C,tot}$ 的改变对应于初始配比的改变. 随着 $v_{C,tot}$ 的增加, 未键合的 AB 二嵌段共聚物的体积分数下降, 而超分子 ABC 三嵌段共聚物的体积分数先上升达到一个最大值然后下降. 如图 5(a) ~ 5(b) 所示, 在较强的非共价键作用下, 组分区间可以分成 3 个区域: 未键合的 AB 二嵌段共聚物的富集区域 I、超分子 ABC 三嵌段共聚物的富集区域 II 和未键合的 C 均聚物的富集区域 III. 当非共价键强度比较小时, 组分区间只包含两个部分. 如图 5(c) 所示, 当 $h/\chi N = 0.10$ 时, 区域 II 没有出现, 这说明只有很少量的超分子 ABC 三嵌段共聚物形成. 在较强的非共价键作用下, 超分子 ABC 三嵌段共聚物的含量在化学计量比附近达到最大值. 而且, 在超分子 ABC 三嵌段共聚物的含量达到最大值时所对应的 $v_{C,homo}$ 和 $v_{C,tot}$ 值都随着非共价键强度的降低而增大.

图 6 描述了在弱 ($h/\chi N = 0.10$)、中 ($h/\chi N = 0.20$)、强 ($h/\chi N = 0.30$) 三类非共价键强度下, 胶束形貌与 $v_{C,tot}$ 值的关系. 如图 6(a) 所示, 当 $h/\chi N = 0.10$ 时, 随着 $v_{C,tot}$ 值依次增加 (从左至右), 该超分子体系只形成了核-壳-冠的三层胶束. 当 $h/\chi N = 0.20$ 时, 所形成的胶束较为复杂, 如图 6(b) 所示. 当 $v_{C,tot}$ 较小时, 未键合的 AB 二嵌段共聚物是主要成分, 形成了分散的核-壳-冠的三层胶束 (图 6(b1), (b2)). 当 $v_{C,tot} = 0.03$ 时, 超分子 ABC 三嵌段共聚物成为主要成分, 而所形成的相邻胶束逐渐连在一起 (图 6(b3)). 当 $v_{C,tot}$ 进一步增加到 0.04, 超分子 ABC 三嵌段共聚物的体积分数达到了最大值, 此时共混体系形成了蠕虫状胶束和核-壳-冠胶束的混合 (图 6(b4)). 此时, C 均聚物趋向于分布到对能量较为有利的胶束之间. 当 $v_{C,tot}$ 继续增加, C 均聚物含量随之增加 (图 5

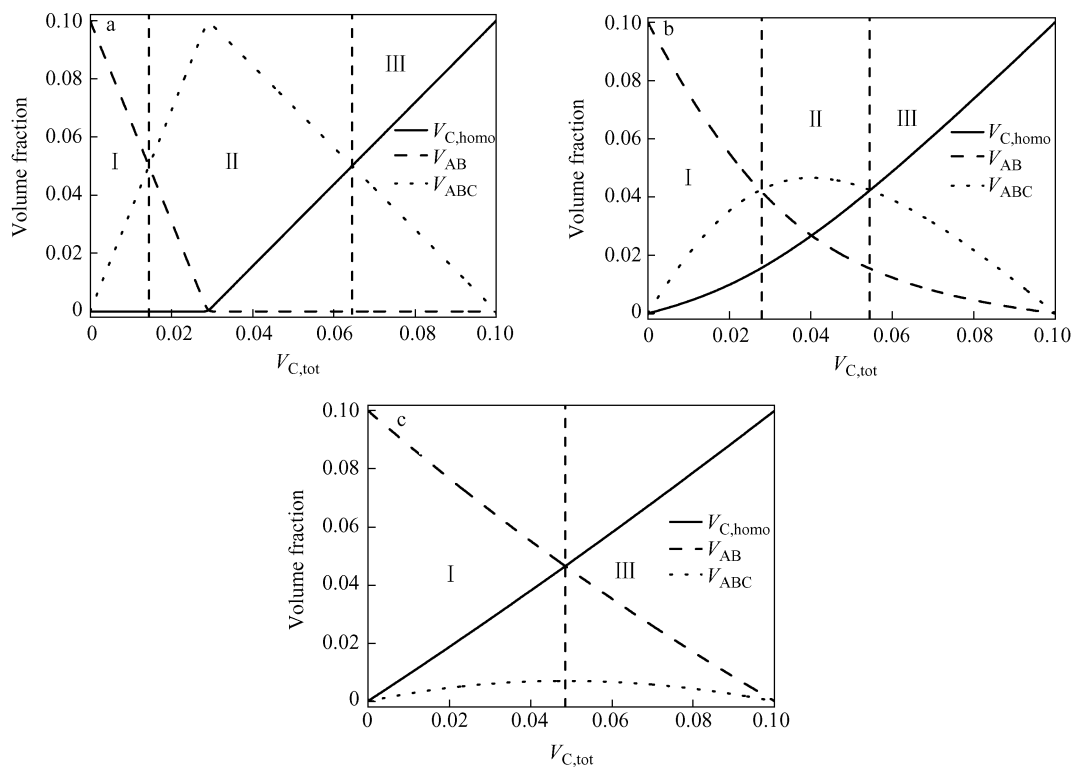


Fig. 5 Volume fraction of the three constituent polymers as a function of the total C-block volume fraction for the supramolecular AB/C mixtures in dilute solution at (a) $h/\chi N = 0.30$, (b) $h/\chi N = 0.20$, and (c) $h/\chi N = 0.10$

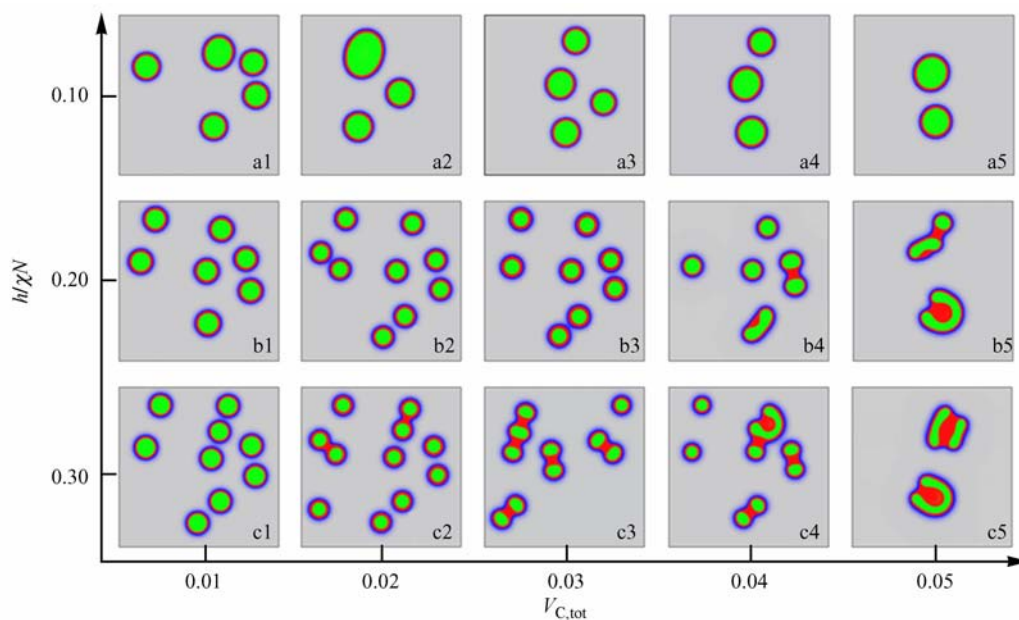


Fig. 6 Aggregate morphologies self-assembled from supramolecular AB diblock copolymer/C homopolymer mixtures in selective solvents with various $h/\chi N$ and $v_{C,tot}$

The corona (outer), shell (middle), and core (inner) of the aggregates are mainly formed by A, C and B components, respectively.

(b)). 均聚物含量的进一步增加使其无法在蠕虫状胶束中相邻胶束之间的有限区域存在. 为了降低体系的总自由能, 球形胶束开始向片状胶束转

变, 使均聚物可以分布于空间更大的片状胶束之间, 如图 6(b5) 所示. 这一胶束类似于汉堡包, 故称之为汉堡包状胶束. 当 $h/\chi N = 0.30$ 时, 随着

$v_{C, \text{tot}}$ 增加, 胶束形貌发生如下转变: 分散的核-壳-冠三层胶束 $\rightarrow$ 蠕虫状胶束 $\rightarrow$ 汉堡包状胶束. 其过程与 $h/\chi N = 0.20$ 时类似, 但胶束发生形貌转变时的 $v_{C, \text{tot}}$ 值较小.

分散的核-壳-冠三层胶束 $\rightarrow$ 蠕虫状胶束 $\rightarrow$ 汉堡包状胶束的转变是由体系的相互作用焓和构象熵共同决定的. 以 $h/\chi N = 0.30$ 为例, 当 $v_{C, \text{tot}}$ 较小时, 超分子体系形成了核-壳-冠三层胶束 (图 6(c1)), 此时 C 链段分布到壳上以降低相互作用焓, 但同时牺牲了构象熵; 由于此时超分子 ABC 三嵌段共聚物的含量较少, 因此焓的减小可以弥补构象熵的损失, 有利于总自由能的优化. 随着 $v_{C, \text{tot}}$ 增加 (图 6(c2), (c3)), 超分子三嵌段共聚物含量急剧上升, 由 C 链段分布到壳上所引起的构象熵损失大大增加, 使得核-壳-冠三层胶束无法维持, 因而转变为蠕虫状胶束; 在蠕虫状胶束中, C 链段可以分布在相邻胶束之间, 大大减小了体系中的相互作用焓 (非常不利的 B/S 界面减少), 同时不致于构象熵过度减小, 优化了总自由能. 当 $v_{C, \text{tot}}$ 增加到 0.04 时 (图 6(c4)), 过量的 C 均聚物的存在使其无法在胶束的有限区域存在, 进而转变为汉堡包状的片状胶束; 在汉堡包状的片状胶束中, C 链段可分布在胶束内较大的空间中, 在减小相互作用焓同时, 一定程度上弥补了熵的损失, 从而降低体系的总自由能.

由上述研究可知, 当 AB 二嵌段共聚物为主要成分时, 基于非共价键的超分子体系在溶液中自组装形成的是核-壳-冠三层的胶束; 非共价键强度增加或均聚物的加入使超分子 ABC 三嵌段共聚物成为主要成分时, 胶束被连接起来而形成蠕虫状的胶束; 而均聚物的进一步增加则偏向于汉堡包状胶束的形成.

在实验方面, 文献中有少量关于由非共价键连接的 AB 二嵌段共聚物/C 均聚物共混体系在稀溶液中的自组装行为的报道^[8, 35]. 例如, O'Reilly 通过金属配位的方法制备了三嵌段的聚丙烯酸-*b*-聚甲基丙烯酸酯-Pd-聚苯乙烯络合物^[8]. 在水溶液中, 该超分子体系可以自组装形成核-壳-冠的三层胶束. 在我们的计算中, 也得到了由非共价键连接形成的 ABC 三嵌段共聚物自组装形成的三层胶束. 当非共价键强度很强时, 超

分子体系含有大量的 ABC 三嵌段共聚物, 而 AB 二嵌段共聚物和 C 均聚物几乎没有. 在这种情况下, 共混体系的自组装行为与单一的线型 ABC 三嵌段共聚物的自组装行为相似, 而计算得到的蠕虫状胶束也与实验中由线型 ABC 三嵌段共聚物形成的蠕虫状胶束类似^[36, 37].

自洽场理论的计算结果能够很好地重复实验现象, 而且能够得到实验上很难得到的信息, 如胶束中的链段分布情况等, 同时可以预测许多尚未观察到的现象, 为进一步的实验研究提供依据. 但这一理论手段尚有很多发展的空间^[28, 29]. 比如, 目前仅能定性重复实验结果等. 最近, Wang 等采用通过给定初始结构对称性并计算吉布斯自由能的方法, 研究了线型-梳状嵌段共聚物在极稀溶液中的自组装行为^[38]. 该方法将有可能更好地研究聚合物的稀溶液自组装行为.

这种通过非共价键连接得到多组分聚合物的方式具有很多优点: 一方面可以克服共价键连接的多组分多嵌段共聚物制备上的困难; 另一方面, 非共价键的可逆性使得材料具有很好的响应性. 例如, 通过调节 pH 值和温度等来改变非共价键的强度可以达到控制胶束形貌的目的, 因而在功能化材料和纳米反应器等方面具有很好的应用前景. 本工作有助于进一步理解非共价键作用对胶束形貌的影响.

3 结论

利用自洽场理论, 研究了基于非共价键的 AB 二嵌段共聚物/C 均聚物超分子体系在溶液中的自组装行为. 计算得到了一系列不同形貌的胶束, 如核-壳-冠的三层胶束和蠕虫状胶束等. 胶束的形貌受到非共价键强度和初始配比的影响. 随着非共价键强度的增加, 超分子 ABC 三嵌段共聚物的含量增加, 而相应的胶束形貌由三层胶束逐渐向蠕虫状胶束转变. 当非共价键达到一定强度后, 聚合物的组成变化非常微小, 而胶束的形态也维持在蠕虫状. 在相同的非共价键强度下, 改变初始配比也能引起胶束形貌的转变. 在实践中, 由超分子聚合物形成的胶束具有一定的响应性, 可以应用于新型纳米材料的制备等.

REFERENCES

- 1 Brunsveld L, Folmer B J B, Meijer E W, Sijbesma R P. *Chem Rev*, 2001, 101:4071 ~ 4098
- 2 Fustin C A, Guillet P, Schubert U S, Gohy J F. *Adv Mater*, 2007, 19:1665 ~ 1673
- 3 Fraser C L, Smith A P, Wu X. *J Am Chem Soc*, 2000, 122:9026 ~ 9027
- 4 Gerhardt W, Crne M, Weck M. *Chem Eur J*, 2004, 10:6212 ~ 6221
- 5 South C R, Burd C, Weck M. *Acc Chem Res*, 2007, 40:63 ~ 74
- 6 Chen D, Jiang M. *Acc Chem Res*, 2005, 38:494 ~ 502
- 7 Guillet P, Fustin C A, Mugemana C, Ott C, Schubert U S, Gohy J F. *Soft Matter*, 2008, 4:2278 ~ 2282
- 8 Moughton A O, Stubenrauch K, O'Reilly R. *Soft Matter*, 2009, 5:2361 ~ 2370
- 9 Liu S Y, Zhang G Z, Jiang M. *Polymer*, 1999, 40:5449 ~ 5453
- 10 Guo M, Jiang M. *Soft Matter*, 2009, 5:495 ~ 500
- 11 Hu J, Liu G. *Macromolecules*, 2005, 38:8058 ~ 8065
- 12 Zhang Q, Ma Y. *J Phys Chem B*, 2006, 110:26279 ~ 26285
- 13 Xin J, Liu D, Zhong C. *J Phys Chem B*, 2007, 111:13675 ~ 13682
- 14 Guo Z, Zhang G, Qiu F, Zhang H, Yang Y. *Phys Rev Lett*, 2008, 101:028301-01 ~ 028301-04
- 15 He X, Schmid F. *Phys Rev Lett*, 2008, 100:137802-01 ~ 137802-04
- 16 Ye X, Shi T, Lu Z, Zhang C, Sun Z, An L. *Macromolecules*, 2005, 38:8853 ~ 8857
- 17 Kou D, Jiang Y, Liang H. *J Phys Chem B*, 2006, 110:23557 ~ 23563
- 18 He X, Liang H, Huang L, Pan C. *J Phys Chem B*, 2004, 108:1731 ~ 1735
- 19 Jiang Y, Chen T, Ye F, Liang H, Shi A C. *Macromolecules*, 2005, 38:6710 ~ 6717
- 20 Ma J W, Li X, Tang P, Yang Y. *J Phys Chem B*, 2007, 111:1552 ~ 1558
- 21 Ma Z, Jiang W. *Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2009, 47:484 ~ 492
- 22 Wang R, Tang P, Qiu F, Yang Y. *J Phys Chem B*, 2005, 109:17120 ~ 17127
- 23 Ma Z, Yu H, Jiang W. *J Phys Chem B*, 2009, 113:3333 ~ 3338
- 24 Kong W, Li B, Jin Q, Ding D, Shi A C. *Langmuir*, 2010, 26:4226 ~ 4232
- 25 Kong W, Li B, Jin Q, Ding D, Shi A C. *J Am Chem Soc*, 2009, 131:8503 ~ 8512
- 26 Jiang Z, Wang R, Xue G. *Chinese J Polym Sci*, 2009, 27:583 ~ 592
- 27 Zhang L, Lin J, Lin S. *Macromolecules*, 2007, 40:5582 ~ 5592
- 28 Zhang L, Lin J, Lin S. *J Phys Chem B*, 2007, 111:9209 ~ 9217
- 29 Wang L, Lin J. *Soft Matter*, 2011, 7:3383 ~ 3391
- 30 Zhuang Y, Lin J, Wang L, Zhang L. *J Phys Chem B*, 2009, 113:1906 ~ 1913
- 31 Feng E H, Lee W B, Fredrickson G H. *Macromolecules*, 2007, 40:693 ~ 702
- 32 Lee W B, Elliott R, Katsov K, Fredrickson G H. *Macromolecules*, 2007, 40:8445 ~ 8454
- 33 Drolet F, Fredrickson G H. *Phys Rev Lett*, 1999, 83:4317 ~ 4320
- 34 Fredrickson G H, Ganesan V, Drolet F. *Macromolecules*, 2002, 35:16 ~ 39
- 35 Gohy J, Lohmeijer B G G, Varshney S K, Decamps B, Leroy E, Boileau S, Schubert U S. *Macromolecules*, 2002, 35:9748 ~ 9755
- 36 Dupont J, Liu G. *Soft Matter*, 2010, 6:3654 ~ 3661
- 37 Smart T, Lomas H, Massignani M, Flores-Merino M V, Perez L R, Battaglia G. *Nanotoday*, 2008, 3:38 ~ 46
- 38 Wang J, Guo K, An L, Müller M, Wang Z G. *Macromolecules*, 2010, 43:2037 ~ 2041

SELF-ASSEMBLY BEHAVIOR OF SUPRAMOLECULAR DIBLOCK COPOLYMER/HOMOPOLYMER MIXTURES WITH NON-COVALENT BONDING INTERACTIONS IN SELECTIVE SOLVENTS

ZHUANG Ying, WANG Liquan, LIN Jiaping

(Shanghai Key Laboratory of Advanced Polymeric Materials, School of Materials Science and Engineering,
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Self-assembly of supramolecular AB diblock copolymer/C homopolymer mixtures in selective solvents was examined by real-space self-consistent field theory. The non-covalent bond is formed between the free end of hydrophobic B block of amphiphilic AB diblock copolymer and one end of hydrophobic C homopolymer, and thereby the mixtures consist of unbonded AB diblock copolymers, unbonded C homopolymers and supramolecular ABC triblock copolymers. The constitutions of the mixtures are dependent on the non-covalent bonding strength and the initial AB/C mixing ratio, which are essential to the morphologies of the self-assembled micelles. The AB diblock copolymer/C homopolymer mixtures are self-assembled into a variety of micelles such as core-shell-corona micelles and wormlike micelles in selective solvents. With increasing the bonding strength, the volume fraction of supramolecular ABC triblock copolymers increases, and that of unbonded AB diblock copolymers and C homopolymers decreases. In this process, transitions from core-shell-corona micelles to wormlike micelles were observed. In the core-shell-corona micelles, the bonded C homopolymers are distributed at the hydrophobic/hydrophilic interface, while the unbonded C homopolymers are dispersed in solvents due to their weak hydrophobic property. In the wormlike micelles, most bonded C homopolymers localize between two cores in one micelle, while the unbonded C homopolymers transit to the center of C domains. With increasing the volume fraction of homopolymers, the volume fraction of supramolecular ABC triblock copolymers increases to a maximum and then decreases. The morphological transitions of these micelles were also observed as a function of the volume fraction of homopolymers. The work provided an insight into the effect of non-covalent bonds on the morphology of supramolecular micelles.

Keywords Non-covalent bond, Self-consistent field theory, Supramolecule, Micelle