

·研究简报·

星形胶束自由能和聚集数的理论分析*

陈枫 吴大诚**

(四川大学纺织学院 成都 610065)

关键词 二嵌段共聚物, 星形胶束, 微相分离, 聚集数

AB型嵌段聚合物在选择性溶剂中将发生微相分离, 形成一种球形胶束^[1]. 所谓选择性溶剂是指此溶剂仅能溶解共聚物中某一链段, 而对另一链段则为不良溶剂. 对这一体系的实验研究是从80年代兴起的, 主要采用现代测试技术来表征形成胶束的回转半径^[2], 动力学半径^[3]、聚集数^[4]和临界胶束浓度^[5]. 从分子图景上看来, 这种球形胶束包括两部分, 内核(Core)为密堆砌的链段A; 壳层(Corona)为溶胀的链段B. Helfand等^[6]最早利用数值计算法来研究嵌段聚合物在本体中的微相分离的问题; Leibler等^[7]将此方法引入嵌段聚合物/均聚物体系. 此后, Noolandi等^[8]和 Nagarajan等^[9]对这一理论进行了改进, 用于研究嵌段聚合物/溶剂体系. 然而, 在他们的理论中, 均假定壳层链段B的浓度是均匀的. 但实验结果表明, 当链段B的长度远大于链段A时, 壳层中链段B的浓度与星形聚合物在良溶剂中一样, 随着与胶束中心距离增大而逐渐减小, 称为星形胶束(图1)^[10].

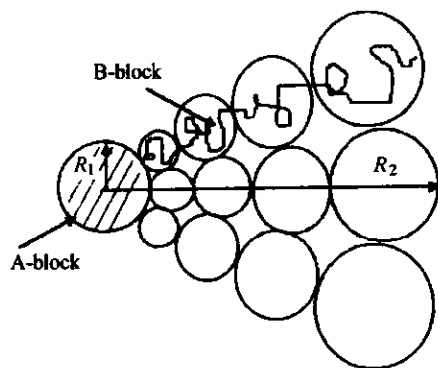


Fig. 1 A representation of star-shaped micelles R_1 is the radius of the core and R_2 is the radius of the corona

考虑到星形胶束壳层链段的浓度分布的不均

匀性, 我们建议用比较精确的数值计算方法来探讨嵌段聚合物在选择溶剂中发生微相分离的问题. 如果已知某一体系中共聚物的分子量和组成、溶剂种类和体系温度, 采用本文的理论可直接计算出这种胶束核的尺寸 R_1 和壳层的尺寸 R_2 (图1), 壳层中链段B的体积分数和单个胶束中所包含共聚物的数目. 同时, 对这一理论与相应实验结果进行了比较, 发现两者较好吻合.

1 星形胶束的自由能

AB型嵌段聚合物在选择溶剂中聚集而形成的胶束时, 外层的链段均与核层表面接触, 如同许多的聚合物分子吸附在球形粒子上, 形成球形胶束. 根据 de Gennes^[1]提出的胶束理论, 胶束的自由能可以表示成:

$$F_{\text{micelle}} = F_{\text{surface}} + F_{\text{core}} + F_{\text{corona}} \quad (1)$$

式中 F_{micelle} , F_{core} , F_{surface} , F_{corona} 分别表示胶束总的自由能、核内分子链A的自由能、壳层与核层的界面能和壳层中可溶链段B和溶剂的自由能.

1.1 胶束核层与壳层的界面能 嵌段聚合物在形成胶束时, 在胶束壳层和核层之间产生一个界面. 由于壳层由溶剂S和可溶链段B组成, 此界面的自由能在整个胶束形成过程中起着非常重要的作用, 界面能由胶束核的比表面积和界面张力确定:

$$F_{\text{surface}} = 4\pi R_1^2 \gamma \quad (2)$$

式中 γ 为胶束核与壳层界面张力.

由于胶束壳层由链段B和溶剂S组成, 界面可理想化为链段B与链段A的界面和溶剂S与链段A界面. 此时界面张力可近似为纯溶剂S与链段A界面张力和链段A与链段B界面张力的几何迭加. 因此:

$$\gamma = \phi \gamma_{AB} + (1 - \phi) \gamma_{AS} \quad (3)$$

式中 ϕ 是壳层中链段 B 的体积分数, γ_{AB} 和 γ_{AS} 分别为链段 B 与溶剂 S 的界面张力和链段 A 与链段 B 的界面张力。

根据 Helfand 等^[6]的研究, γ_{AB} 和 γ_{AS} 均可用如下的函数形式表示:

$$\gamma_{AK} = (kT/a_K^2)(\chi_{AK}/6)^{1/2} \quad (4)$$

式中 K 为壳层中某一组分(B 或 S), γ_{AK} 为组分 K 与链段 A 的相互作用参数, a_K^3 为组分 K 的重复单元体积。

1.2 胶束核内链段 A 的受限能 现有的聚合物胶束理论在计算核内链段 A 的受限能时, 通常假定链段 A 的两端分别处于胶束核的中心和表面。根据理想链的受限能理论, 每个链的受限能可以写为:

$$\frac{F_{\text{core}}}{kT} = \frac{R_1^2}{R_0^2} \quad (5)$$

式中 R_0 为链段 A 无扰均方末端距。

实际上, 为了使整个胶束核的体积被链段 A 均匀填充, 并不需要所有链段 A 端基处于胶束的中心, 相反, 当单个胶束核中链段 A 的数目比较大时, 由于密度均匀性的限制, 在胶束核的中心区域, 链段 A 端基的数目远小于单个胶束中共聚物的数目。因此, F_{core} 的计算值与实际值之间存在较大的偏差。根据 Semenov^[11]的研究:

$$\frac{F_{\text{core}}}{KT} = \frac{3\pi^2}{80} f \frac{R_1^2}{R_0^2} \quad (6)$$

1.3 星形胶束壳层的自由能 星形胶束壳层主要由链段 B 和溶剂 S 组成, 随着溶剂强度的不同, 链段 B 呈现不同的构象。但都具备一个基本的特征, 即在星形胶束壳层中链段 B 被拉长, 且链段的浓度在整个胶束壳层内分布并不均匀^[10]。因此, 胶束壳层的自由能可分为两个部分, 链段 B 的弹性能和链段 B 与溶剂的混合能。

根据 Halperin^[10]的研究, 当溶剂是链段 B 的良溶剂, 壳层中单个分子链 B 弹性能可近似为:

$$\frac{F_{\text{el}}}{kT} = n_{\text{blob}} \quad (7)$$

式中 n_{blob} 为单个受限链中链滴的数目。

为计算单个受限链中链滴的数目, 在 Witten-Pinucus^[12]方法的基础上, 经修正计算后我们得出:

$$n_{\text{blob}} = \frac{\ln(R_2/R_1)}{\ln \omega} \approx \frac{f^{1/2}}{4} \ln(R_2/R_1) \quad (8)$$

因此, 可得壳层链段 B 的弹性能为:

$$\frac{F_{\text{el}}}{kT} = f n_{\text{blob}} = \frac{1}{4} f^{2/3} \ln(R_2/R_1) \quad (9)$$

壳层的链段自由能除了链段 B 的弹性能以外, 还有溶剂与链段的混合能。根据 Flory-Huggins 格子模型^[13,14]:

$$\frac{F_{\text{mix}}}{kT} = \frac{1}{2} \phi^2 (1 - 2\chi_{BS}) \quad (10)$$

因此整个壳层链段 B 与溶剂的混合能可写为:

$$\frac{F_{\text{mix}}}{kT} = \int \frac{4\pi r^2}{a_S^3} \frac{1}{2} \phi^2 (1 - 2\chi_{BS}) dr \quad (11)$$

式中 $\phi(r)$ 为胶束壳层中链段 B 的体积分数。

通过简单的计算即可得到, 当溶剂为良溶剂时, 壳层链段 B 与溶剂混合能为:

$$\frac{F_{\text{mix}}}{kT} = 3 \times 4^{-1/6} \pi^{-1} \frac{a_B^6}{a_S^3 a_2^{10/3}} (1 - 2\chi_{BS}) f^{4/3} (R_2^{1/3} - R_1^{1/3}) \quad (12)$$

以上详细地列出了胶束各部分的自由能和总自由能。根据相平衡理论, 当胶束在溶液中形成稳定结构时, 胶束相中单个嵌段聚合物的自由能应该最小。通过自由能最小化条件, 即可从理论上计算形成稳定胶束时胶束的聚集数。为了定量地模拟实际的体系, 并且便于与实验结果进行对比, 我们选取了下列两个体系作为研究对象: a) 聚甲基丙烯酸肉桂酰基乙酯-聚苯乙烯嵌段聚合物/环戊烷体系 (PS-PCEMA/环戊烷); b) 聚-4-乙烯基吡啶-聚苯乙烯嵌段聚合物/甲苯体系 (P4VP-PS/甲苯)。

2 胶束的聚集数

根据第一节结果, 在胶束中每个共聚物分子的自由能, 由核内链段 A 的弹性能 F_{core} 、胶束壳层的链段 B 的弹性能 F_{el} 、链段 B 与溶剂的混合能 F_{mix} 和胶束核和壳层之间的界面能 F_{surface} 共四部分组成。图 2 列出了 PS-PCEMA/环戊烷体系, 胶束相中每个共聚物分子的自由能和各分项随聚集数 f 的变化情况, 自由能的单位为 kT 。图中曲线 2~4 分别表示胶束相中单个共聚物分子的核-壳界面能、链段 B 的弹性能和链段 A 的受限能, 虚线为壳层链段 B 与溶剂混合能。从图 2 中可看出, 随聚集数的增大, 胶束相中单个共聚物分子的自由能先减小, 然后增大。当聚集数 f 为某一值 (f_{min}) 时, F_{single} 的值最小, 根据能量最低原则, 此时形成的胶束在热力学上最稳定。假定在实验研究中, 胶束化过程均能达到平衡, 用实验方法所测得的胶束聚集数即为当胶束相中单个共聚物

分子自由能最低时的聚集数 $f_{\min}$.

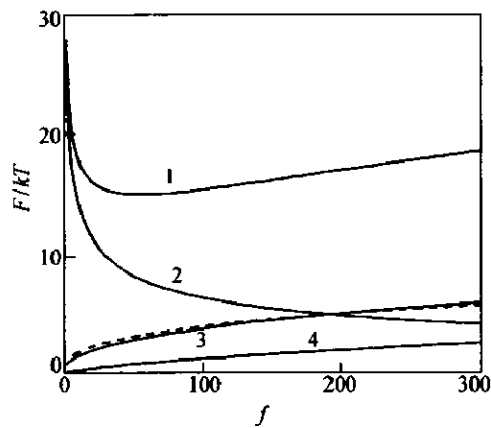


Fig. 2 Contributions to the free energy of micellization of PS-PCEMA diblock copolymer ($N_A = 22$; $B_B = 267$) in cyclopentane
(—): 1) Net free energy; 2) Interfacial energy of formation of core/corona interface; 3) Elastic energy of deformation of B-block; 4) Elastic energy of deformation of A-block; (---) Mixing energy of B-block and solvent

从以上的分析可知,胶束的平衡性质(聚集数和尺寸)主要依赖于胶束相中单个共聚物分子自由能.首先,由于溶剂与链段A的不相容性,链段A与溶剂界面具有较大的界面能,促使共聚物聚集.但是随着聚集数的增大,受体系的不可压缩性限制,链段将被拉伸,构象熵减小,在热力学上阻止胶束的聚集数进一步增大.

3 理论结果与实验的对比

为了验证我们对嵌段聚合物胶束过程的理论研究的合理性,本文将理论结果与近期的某些实验结果进行了对比. Forster 等^[15]曾合成了不同组成的 PS-P4VP 二嵌段聚合物,并通过静态和动态光散射方法研究了 PS-P4VP 在甲苯中所形成胶束的结构,包括胶束的聚集数、动力学尺寸和回转半径.表 1 列出了此体系胶束聚集数的理论与实验结果.表中的结果显示,当胶束的聚集数较大时,理论结果与实验结果比较吻合;而当胶束聚集数比较小时,理论所得的聚集数与实验结果有较大的偏差,这可能是由于当聚集数较小时,实验所得的聚集数误差较大.例如,试样 PS-2,2 的两链段长度分别为 65 和 292,胶束聚集数为 40,而试

样 PS-4,1 的不溶链段长度为 67,与 PS-2,2 相近,链段 B 的长度为 585,是 PS-2,2 的两倍,其聚集数却比 PS-2,2 大,这种现象在理论上难以解释,显然是由于实验误差造成的.

Table 1 Comparison of theoretical predictions with experimental values of the aggregation numbers (f) for PS-P4VP in toluene

Samples	N_A	N_B	Aggregation number f	
			Experimental	Predicted
PS-1,1	142	960	75	107
PS-1,2	262	960	199	221
PS-2,1	25	29	6	26
PS-2,2	65	293	40	80
PS-2,3	116	293	222	164
PS-3,1	23	122	14	36
PS-3,2	35	122	34	61
PS-3,3	45	122	54	85
PS-3,4	63	122	123	132
PS-4,1	67	583	66	58
PS-4,2	105	583	122	97
PS-4,3	135	583	199	161
PS-4,4	185	583	217	193
PS-5,1	180	768	194	185

Table 2 Comparison of theoretical predictions with experimental values of the aggregation numbers (f) for PS-PCEMA in cyclopentane

Samples	N_A	N_B	Aggregation number f	
			Experimental	Predicted
1	59	813	97	102
2	22	267	52	54
3	34	342	70	81
4	12	122	44	38
5	22	204	52	62

表 2 为 PS-PCEMA 嵌段聚合物在环戊烷中胶束聚集数的理论和实验结果. Tao 等^[16]合成了一系列不同分子量和组成的 PS-PCEMA 共聚物,并将聚合物溶解于环戊烷,待形成稳定胶束后进行了表征,所得的结果列于表 2. 从表中可以看出,理论所得的结果与实验的结果非常接近. 胶束聚集数受链段 B 长度的影响明显比链段 A 的小,甚至在 N_A 一定时,实验未能测得聚集数随链段 B 的增大而变化.

REFERENCES

- 1 De Gennes P G. Solid State Physics, Suppl 14. Liebert L eds. New York: Academic Press, 1978. 23~45
- 2 McConnell G A, Gast A P, Huang J S. Phys Rev Lett, 1993, 71: 2102~2105
- 3 Bluhm T L, Whitmore M D. Can J Chem, 1985, 63: 249~252
- 4 Antonietti M, Heinz S, Schmidt M. Macromolecules, 1994, 27: 3276~3281
- 5 Gao Z, Eisenberg A. Macromolecules, 1993, 26: 7353~7360
- 6 Helfand E, Wasserman Z R. Macromolecules, 1976, 9: 879~888
- 7 Lieber L, Oriand H, Wheeler J. J Chem Phys, 1983, 79: 3550~3557
- 8 Noolandi J, Hong M H. Macromolecules, 1983, 16: 1443~1456
- 9 Nagarajan R, Ganesh K. J Chem Phys. 1989, 90: 5843~5856
- 10 Halperin A. Macromolecules, 1987, 20: 2943~2946
- 11 Semenov A N. Sov Phys, JETP, 1985, 61: 733~742
- 12 Witten T A, Pincus P A. Macromolecules, 1986, 19: 2509~2513
- 13 De Gennes P G. Scaling Concepts in Polymer Physics. New York: Cornell University Press, 1979. 69~97
- 14 Wu Dacheng (吴大诚), Hsu S L. Scaling and Reptation Theory for Polymers (高分子的标度和蛇形理论). Chengdu (成都): Sichuan Edu. Press (四川教育出版社), 1989. 60~87
- 15 Forster S, Zisenis M. J Chem Phys, 1996, 104: 9956~9973
- 16 Tao J, Stewart S. Macromolecules, 1997, 30: 2738~2745

THEORETICAL PREDICTIONS OF FREE ENERGY AND AGGREGATION NUMBER FOR STAR-SHAPED MICELLES

CHEN Feng, WU Dancheng

(Textile College, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Considering the inhomogeneity of the concentration distribution in the corona of a star-shaped micelle, an equation system of free energy components was suggested in order to predict the micro-phase separation of the diblock copolymer in selective solvents. All energetic and entropic contributions to the free energy of micellization were included in equations for the micellar solution, which was composed of the diblock copolymers with certain molecular weights and the solvent with special characters at a giving temperature. The minimization of free energy produced the equilibrium size and aggregation number of the micelle. The corona and core size of the micelle, the concentration profile of the soluble block in corona and the value of the aggregation number were obtained based on the present theory. Moreover, the theoretical predictions of the aggregation number were in good agreement with the experimental data for systems of polystyrene-poly(2-cinnamoyl ethyl methacrylate)/cyclopentane and poly(4-vinylpyridine)-polystyrene/toluene.

Key words Di-block copolymer, Star-shaped micelle, Micro-phase separation, Aggregation number