

对 pluronic 水溶液介观相分离的理论模拟研究

李有勇 侯廷军 王凯旋 郭森立 徐筱杰*

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

摘要 用一种新的动力学密度泛函方法(介观动力学)对 pluronic(P85)水溶液的介观相分离动力学进行了模拟研究.该方法可以直接给出水溶液体系中不规则三维微观形貌的动力学形成过程.在动力学模拟中,热力学参数通过平均场密度泛函方法计算得到,共聚物分子则用高斯链作为模型进行模拟研究.高斯链的最小结构单元是被抽象为键连的珠子体,代表实际体系高聚物分子中的一个单体或几个单体.研究了 pluronic 水溶液体系的动力学演变历程并讨论了嵌段共聚物中不同组分长短以及共聚物浓度等因素对溶液微观形貌和体系性质的影响.和其它平衡态模拟方法相比较,介观动力学方法可以给出介观相分离的时间演变过程,有助于加深对很多工业加工处理过程和生理过程机理的理解.

关键词 pluronic, 介观动力学, 密度泛函, 高斯链

Theoretical Study of the Mesoscopic Morphology of the Pluronic Water Mixtures

LI You - Yong HOU Ting - Jun WANG Kai - Xuan GUO Sen - Li XU Xiao - Jie*

(College of the Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing, 100871)

Abstract A new dynamic density functional method (mesodynamics) was used to simulate microphase separation kinetics of the aqueous solution of the triblock polymer surfactant (ethylene oxide)₂₇ (propylene oxide)₃₉ (ethylene oxide)₂₇. We used the method of reference 12 to perform the parameterization. Each polymer chain was substituted by a Gaussian chain. The dynamic evolution process of the system was investigated, which is hard to be determined by experiments now. We discussed the influence of relative block sizes and the concentration of the polymer on the morphology and the property of the mixtures. The simulation results show that the morphology of the pluronic water mixture is sensitive to the length of the PPO chain. The results also indicate that the dynamic evolution process can be divided into two stages.

Keywords pluronic, mesodynamics, density functional, Gaussian chain

在当前科学技术高速发展和相互渗透的过程中,化学科学中出现了很多新型研究领域.作为软凝聚态高分子材料的制备和加工过程常常涉及聚合物复杂流体体系,包括聚合物熔体、聚合物与溶剂及其

它聚合物溶解或混合而成的悬浮液、乳化液等体系.这些体系既不是纯粹的固体体系,也不是纯粹的液体体系.它们有着共同的特点,即它们是存在于微观尺度和宏观尺度之间的介观体系.介观动力学的特

* E-mail: xiaojxu@chemms.chem.pku.edu.cn

收稿日期:1999-06-17,修回日期:1999-11-13,定稿日期:1999-12-05,国家自然科学基金(29992590-2)重大项目资助

(Received June 17, 1999. Revised November 13, 1999. Accepted December 5, 1999)

点是在快速分子尺度的动力学和慢速宏观尺度的热力学之间架起联系的桥梁.在微观领域,体系的性质可以通过建立基于分子细节的模型进行研究,具体方法类似于分子动力学和蒙特卡罗模拟等等.在宏观领域,体系的性质可以通过对体系的状态方程和相图的分析进行研究.在介观领域,区域浓度场可以作为体系的描述变量,对体系中的自组装结构进行描述.

pluronic 化合物是 PEO - PPO - PEO 类嵌段共聚物的商品名.它作为一类非离子型表面活性剂,广泛应用于清洗剂、泡沫形成剂、分散稳定剂、润滑剂以及药物传输.pluronic 的高浓度溶液作为软凝聚态中的一种有着蓬勃发展前景的领域,正受到越来越广泛的重视^[1~5]. pluronic 化合物的应用性质很大程度上决定于整个系统的介观形貌.其中包括胶束以及凝胶形貌.胶束和凝胶还可以细分,如凝胶体系中包括两相连续、六方相以及层状相等.决定这些微观形貌的因素有很多,诸如温度、共聚物浓度、共聚物中不同组分链节的长短等等.本文详细探讨了共聚物中不同组分的链节的长短和共聚物浓度对体系形貌的影响以及这些体系的动力学演变过程.

1 理论方法

介观动力学中用的方法基于时间相关金斯伯格 - 朗道模型 (time - dependent Ginzburg - Landau model).金斯伯格 - 朗道模型通常包括基于密度的自由能的现象扩展,可用于模拟体系中的热动力学力和一套随机扩散方程或修正的南维 - 斯托克斯方程,从而预测体系的时间演变过程.数值计算包括对朗之万 (Langevin) 泛函方程的积分,从而给出高斯密度泛函和内在化学势的反向关系.区域非理想的相互作用能可通过一个平均场来计算.介观噪音可以通过变动分散定理 (fluctuation - dissipation theorem) 直接给出^[6~10].

介观动力学方法是基于平均场密度泛函理论的计算方法.它的基本思想是非均相态体系的自由能 F 是区域密度函数 ρ 的函数,而所有的热力学函数可以从自由能得出,从而研究体系的各种性质.平均场密度泛函理论的基本假设是在系统的分布函数、密度、外加势场之间存在一一对应关系.

在粗粒时间尺度, $\rho_i^0(r)$ 被定义为珠子类型 I 在

某一时刻的密集度场并用为参考值.体系中珠子的分布函数定义为 $\Psi(R_{11}\cdots, R_{\gamma s}\cdots, R_{nN})$, 其中 $R_{\gamma s}$ 是链 γ 中珠子 s 的空间位置. N 和 n 分别是珠子类型数和高分子链数根据分布函数 Ψ , 我们可以定义所有链中

珠子 s 的密集度场值:

$$\rho^I[\Psi](r) \equiv \sum_{\gamma=1}^n \sum_{s=1}^N \delta_{I_s}^K Tr \Psi \delta(r - R_{\gamma s}) \quad (1)$$

其中 $\delta_{I_s}^K$ 是克罗内克函数,当珠子 s 是类型 I 时为 1, 反之为 0.若假设在缓慢弛豫液体中相互作用力与时间无关,则对于坐标空间的积分可以简化为:

$$Tr(O) \equiv \frac{1}{n! \Lambda^{3nN}} \int_V^{nN} (O) \prod_{r=1}^n \prod_{s=1}^N dR_{rs} \quad (2)$$

其中 $n!$ 代表了高分子链间的不可分辨性, Λ 是热波长 $\Lambda = (h^2 \beta / 2\pi m)^{1/2}$, m 是珠子的质量^[11]. Λ^{3nN} 是保证分布函数 Ψ 无量纲的归一化因子.

在 $\rho_i[\Psi](r) = \rho_i^0(r)$ 的限制条件下,我们可以定义一个分布函数集.

$$\Omega = \{ \Psi(R_{11}, \dots, R_{nN}) \mid \rho_i[\Psi](r) = \rho_i^0(r) \} \quad (3)$$

集 Ω 中所有分布函数 Ψ 都得到同一个密度场值 $\rho_i^0(r)$. 在这个分布函数集基础上,可以定义一内在自由能泛函:

$$F[\Psi] = Tr(\Psi H^{id} + \beta^{-1} \Psi \ln \Psi) + F^{mid}[\rho^0] \quad (4)$$

第 1 项是高斯链间相互作用的哈密顿平均值:

$$H^{id} = \sum_{\gamma=1}^n H_{\gamma}^G \quad (5)$$

其中 H_{γ}^G 是链 γ 的高斯链哈密顿算符.系数 α 是高斯链键长.

$$\beta H_{\gamma}^G = \frac{3}{2\alpha^2} \sum_{s=2}^N (R_{\gamma s} - R_{\gamma, s-1})^2 \quad (6)$$

自由能泛函中的第 2 项代表分布函数 $-\ln \Psi$ 的吉布斯熵.第 3 项 $F^{mid}[\rho^0]$ 是平均场非理想项.

动力学密度泛函的基础是在粗粒时间尺度,分布函数 Ψ 需保证自由能泛函 $F[\Psi]$ 最小.从而分布函数 Ψ 与系统演变的历史无关,只与密度分布和外部约束有关.对密度场的外部约束可通过外加势场 U 来实现.在此基础上,可以得出密度、分布函数、外加势场之间的一一对应关系,可以表示为:

$$\beta F[\rho] = n \ln \Phi + \beta^{-1} \ln n! - \sum_I \int USI(r) \rho SI(r) dr + \beta F^{mid}[\rho] \quad (7)$$

链间非理想化的相互作用可以定义为 Flory - Huggins 型的相互作用.

$$F^{\text{mid}}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \epsilon_{AA}(|r-r'|) \rho_A(r) \rho_A(r') + \epsilon_{AB}(|r-r'|) \rho_A(r) \rho_B(r') + \epsilon_{BA}(|r-r'|) \rho_B(r) \rho_A(r') + \epsilon_{BB}(|r-r'|) \rho_B(r) \rho_B(r') dr dr' \quad (8)$$

其中 $\epsilon_{IJ}(|r-r'|)$ 是珠子 I 位于 r 和珠子 J 位于 r' 之间的平均场能量相互作用。

$$\epsilon_{IJ}(|r-r'|) \equiv \epsilon_{IJ}^0 \left(\frac{3}{2\pi a^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{2}{3a^2}(r-r')^2} \quad (9)$$

平均场内在化学势可以很容易通过对自由能泛函的微分得到:

$$\mu_I(r) = \delta F / \delta \rho_I(r) \quad (10)$$

在平衡态, $\mu_I(r) = \text{const}$, 从此可以导出熟悉的自洽场方程. 通常情况下, 这些方程有很多解, 其中一个为能量最小态, 而其它的皆为亚稳态. 如果体系未达到平衡, $-\nabla \mu_I(r)$ 则是热动力学驱动力, 它可以通过对密度泛函方程的逆变换得到. 通过这些方程, 我们可以建立时间相关金斯伯格-朗道模型理论的基本框架.

体系的扩散动力学的导出是基于这样一个假设: 对每种珠子 I, 区域通量正比于区域珠子浓度和区域热动力学驱动力: $J_I = -M \rho_I \nabla \mu_I + J_I'$. 其中 J_I' 是随机通量(与热噪声有关). 连续性方程为:

$$\frac{\partial \rho_I}{\partial t} + \nabla \cdot J_I = 0 \quad (11)$$

从而可以推导出具有高斯分布噪声的密度场中的简单对角泛函朗之万方程(随机扩散方程):

$$\frac{\partial \rho_I}{\partial t} = M \nabla \cdot \rho_I \nabla \mu_I + \eta_I \quad (12)$$

2 结果与讨论

本文用介观动力学方法对 pluronic(P85)高浓度水溶液的介观相分离动力学进行了模拟研究. 在介观动力学模拟方法中, 高聚物分子用一条高斯链代替, 并将分子分成若干小块, 分别用高斯珠子替代. 这个替代工作是具有重要探讨意义的主题. 首先, 对 pluronic(P85)的单个分子进行了蒙特卡罗模拟. 模拟过程中, 除两面角以外的分子其它的自由度都被固定. 对于蒙特卡罗模拟中的每一个构象, 都在梯度很小的外场下计算了分子的势能, 得到分子单链在某些频率下的结构因子. 然后用 RPA(Random Phase Approximation)方法计算出不同组成的高斯链的结构因子^[12]. 对每种高斯链, 都调整高斯链键长, 使得高斯链和聚合物分子单链结构因子的最小点相吻合.

计算结果表明, pluronic(P85)高聚物分子可以用具有链长 1.2nm 的高斯链 A8B12A8 很好的替代. 其中珠子 A 代替 3~4 个 PEO 单体, 珠子 B 代替 3~4 个 PPO 单体.

溶剂和聚合物的相互作用参数以及聚合物中不同组分间的相互作用参数的得到有多种途径. 在 Cerius 2 软件包中提供了三种方法, 分别是 Synthia 模块中的 QSPR, Blends 模块中的成对接触能的 Monte Carlo 模拟以及利用 Polymer Builder 和 Amorphous Builder 加开放力场或 Discover 的分子力学. Synthia 模块中的 QSPR 方法用的是经验公式, 准确性不是很高. 另外两种方法对力场的选取很敏感, 通过不同力场计算得到的结果差异很大.

溶剂和聚合物的相互作用参数直接用纯聚合物水溶液的蒸汽压数据通过 Flory-Huggins 公式计算得到:

$$\chi_U = \theta^{-2} \{ \ln p/p^0 - \ln(1-\theta) - [(1-(1/N))\theta] \} \quad (13)$$

其中 p 是蒸汽压, θ 是聚合物的体积分数, N 是高斯链长. 计算结果得到的 Flory-Huggins 参数为 $\chi_{AW} = 1.4$, $\chi_{BW} = 1.7$. 对于聚合物中两组分的相互作用参数, 由于无确切的实验数据, 用了估计值 $\chi_{AB} = 4.0$. 噪音参数设为 $\Omega = 100$, 压缩率设为 $\kappa = 10.0$ ^[13,14].

以上是对 pluronic(P85)高浓度水溶液模拟体系的参数化过程. 接着就需选取合适的动力学模拟步长和模拟总步数. 通过对一些初步模拟结果的探索和对计算机硬件计算能力的考虑, 设定动力学模拟步长为 50ns, 模拟总步数为 1000 步. 模拟温度设为 298K.

首先, 为探讨 PPO 疏水段的长度对体系的介观形貌以及体系宏观性质的影响, 我们模拟了和 P85 结构类似但 PPO 疏水段长度不同的一组 pluronic 化合物. 图 1 给出了对四种高聚物表面活性剂溶液进行介观动力学模拟的结果. 依左上、右上、左下、右下的顺序, 它们用高斯链分别表示为 A8B12A8, A8B10A8, A8B8A8, A8B6A8. 四种高聚物溶液中的高聚物的体积分数皆为 0.50. 图 1 中给出的是 1000 步 50 ns 动力学模拟后四种 pluronic 水溶液中珠子 B 即 PO 组分的等密度面图, 图中的等密度值为 $\theta_{PO} = 0.50$.

对比图 1 中的 4 个小图, 可以看出, 随着聚合物中 PPO 组分的减少, 体系的介观形貌从凝胶向胶束逐渐过渡, 并有从介观相分离体系向均一相体系过渡的趋势. 以上结果表明, pluronic 高浓度水溶液的介观形貌对共聚物中 PPO 组分的多少很敏感, PPO 组分的减少使得溶液体系中的疏水成分减少, 这样

介观结构中的疏水核就越难形成,介观相分离就越难发生,从而倾向于形成均相体系.就定性而言,这一结果和实验结论基本吻合^[15].

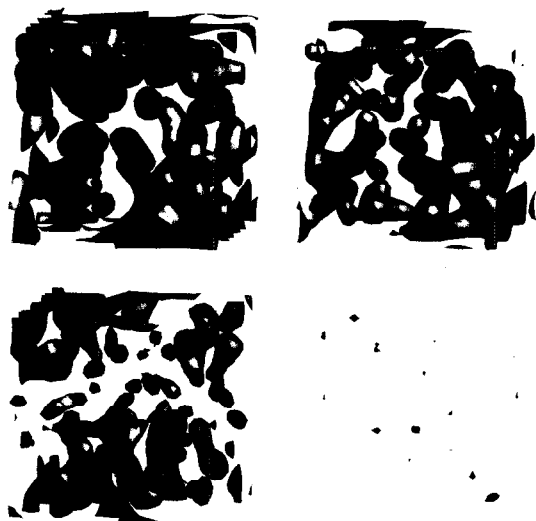


图1 不同 PPO 长度聚合物溶液体系中 PO 组分在 $\theta_{PO} = 0.50$ 时的等密度面
左上、右上、左下、右下分别对应高斯链 A8B12A8, A8B10A8, A8B8A8, A8B6A8

在图 2 中给出了体积分数为 0.50 的 P85 的水溶液体系在介观动力学模拟 1000 步以后,组分 PO 和 EO 在 $\theta_{PO} = 0.50, \theta_{EO} = 0.50$ 下的等密度面图.其中黑色和灰色分别代表 PO 和 EO 的等密度面图.图 2 和图 1 中的左上图给出的是同一体系动力学模拟的结果,只是在图 2 中加入了 EO 的等密度面图.从图 2 中,不难看出,pluronic 高浓度水溶液的介观结构的特点.黑色的 PO 组分形成了疏水核,灰色的 EO 组分在 PO 疏水核外形成屏蔽层,在 PO 疏水核和水溶剂之间形成过渡层.可以认为,这是体系为降低内能的必然结果.



图2 P85 水溶液体系中 PO 组分和 EO 组分在 $\theta = 0.50$ 的等密度面图

为了更详细地探讨影响 pluronic 高浓度水溶液介观形貌的因素,本文对高斯链为 A8B10A8 在不同体积浓度下进行了介观动力学模拟.图 3 给出了模拟结果.依左上、右上、左下、右下的顺序,分别对应于聚合物体积分数为 0.30, 0.40, 0.50, 0.60 的

pluronic 水溶液中 PO 组分在 $\theta_{PO} = 0.50$ 下的等密度面.对比图 3 中的模拟结果,可以得出与上面类似的结论.随着 pluronic 高浓度水溶液中聚合物组分的减少,体系的介观形貌从凝胶向胶束逐渐过渡,并有从介观相分离体系向均一相体系过渡的趋势.定性的来说,这里介观动力学模拟的结果和实验结果相一致^[16].这一模拟结果也是比较容易理解和接受的,随着 pluronic 水溶液中聚合物浓度的减少,溶液必然呈现向理想溶液过渡的趋势.

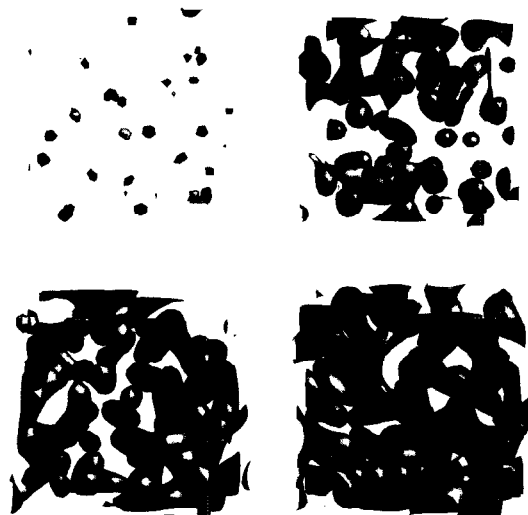


图3 不同聚合物体积分数的溶液体系中 PO 组分在 $\theta_{PO} = 0.50$ 时的等密度面
左上、右上、左下、右下分别对应体积分数 0.30, 0.40, 0.50, 0.60

以上讨论的都是进行 1000 步介观动力学模拟的结果.为了进一步探讨 pluronic 高浓度水溶液介观形貌的形成过程,在图 4 中给出了 A8B10A8 体系在



图4 不同动力学模拟步数后溶液体系中 PO 组分在 $\theta_{PO} = 0.50$ 时的等密度面
从左到右分别对应动力学模拟 100 步、500 步、1000 步后体系的介观形貌

不同模拟时间后的介观形貌.从左到右,分别对应动力学模拟 100 步、500 步、1000 步后体系的介观形貌.比较这三个图,可以得出结论,pluronic 水溶液介观形貌的形成可以分为两个阶段.第一阶段,溶液体系中很快形成凝胶或胶束形貌;第二阶段,溶液体系中凝胶或胶束形貌不断发生微变,如胶团的尺寸大小不断发生变化,以使体系的能量不断降低,获得最稳定的状态.

另外,介观动力学模拟结果给出的体系的有序参数时间演变图证实了上面的结论.图 5 给出了图 4 体系三种组分(A,B,水)在动力学模拟过程中有序参数的时间演变图.有序参数 P 的定义如下:

$$P = V^{-1} \int \theta_i^2(r) dr - \sum (\theta_i^0)^2 \quad (14)$$

从图 5 可以定性看出,在动力学模拟的前 200 步内,体系的有序参数 P 变化很快,这同时表明,体系中各组分发生了较大的相对位移变化,从一开始的均相体系快速向凝胶或胶束体系过渡.这个阶段约耗时 $1.0 \mu s$.但是 200 步以后,有序参数变化的幅度变得很小,体系处于逐步向平衡态过渡的阶段.这一阶段耗时较长,比前一阶段高 1~2 个数量级.

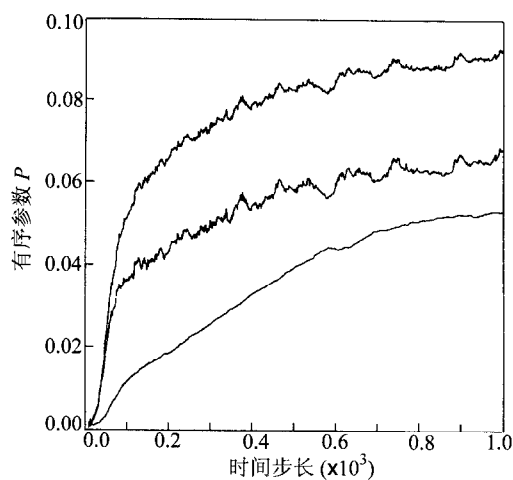


图 5 同图 4 溶液体系中三种组分(A,B,水)的有序参数 P 的时间演变图

模拟结果表明,pluronic 高浓度水溶液体系的介观形貌对 PPO 疏水段的长度很敏感.体系中 PPO 组分的减少使得疏水成分减少,这样介观结构中的疏

水核就越难形成,介观相分离就越难发生,溶液体系呈现由凝胶向胶束介观形貌过渡的趋势.这一定性结果和实验结论相一致^[15]. pluronic 高浓度水溶液中聚合物组分的多少对体系的介观形貌也有着类似的影响.聚合物组分的减少,使得体系的介观形貌从凝胶向胶束逐渐过渡,并有从介观相分离体系向均一相体系过渡的趋势.定性的来说,这一结果和实验结果基本吻合^[16].模拟结果同时还表明,pluronic 水溶液介观形貌的动力学形成过程可以分为两个阶段.第一阶段,溶液体系很快形成凝胶或胶束的初步形貌;第二阶段,溶液体系中凝胶或胶束形貌不断发生微变,缓速使体系的能量降低,达到稳定状态.

References

- 1 Z. Tuzar, P. Kratochvil, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1976**, 6, 201.
- 2 Z. Zhou, B. Chu, *Macromolecules*, **1987**, 20, 309.
- 3 Z. Zhou, B. Chu, *J. Colloid Interface Sci.*, **1998**, 126, 171.
- 4 W. Brown, K. Schillen, M. Almgren, S. Hvidt, P. Bahadur, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 1850.
- 5 C. Wanka, H. Hoffmann, W. Ulbricht, *Colloid Polym. Sci.*, **1990**, 268, 101.
- 6 T. Valls, J. E. Farrell, *Phys. Rev.*, **1993**, E47, R36.
- 7 T. Kawakatsu, K. Kawasaki, M. Furusaka, H. Okabayashi, T. Kanaya, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 99, 8200.
- 8 A. Shinozaki, Y. Oono, *Phys. Rev.*, **1993**, E48, 2622.
- 9 M. C. Cross, P. C. Hohenberg, *Rev. Mod. Phys.*, **1993**, 65, 851.
- 10 B. Schmittmann, R. K. P. Zia, "Phase Transitions and Critical Phenomena", ed. by C. Domb, J. Lebowitz, Academic Press, London, **1994**.
- 11 D. Chandler, "Introduction to Modern Statistical Mechanics", Oxford University Press, New York, **1987**.
- 12 N. M. Maurits, J. G. E. M. Fraaije, *J. Chem. Phys.*, **1997**, 106 (16), 6730.
- 13 N. M. Maurits, J. G. E. M. Fraaije, *J. Chem. Phys.*, **1997**, 107 (15), 5879.
- 14 J. G. E. M. Fraaije, B. A. C. van Vlimmeren, N. M. Maurits, M. Postma, O. A. Evers, C. Hoffmann, P. Altevogt, G. Goldbeck - Wood, *J. Chem. Phys.*, **1997**, 106 (10), 4260.
- 15 W. Brown, K. Schillen, S. Hvidt, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 6038.
- 16 P. Alexandridis, U. Olsson, B. Lindman, *Macromolecules*, **1995**, 28, 7700.

(Ed. SHEN Hong)

(DONG Hua - Zhen)