

# PEO-PPO-PEO 和 PPO-PEO-PPO 三嵌段共聚物在水溶液中相行为的自洽场理论研究

蒋润, 金庆华, 李宝会, 丁大同, 史安昌

南开大学物理系, 天津 300071

关键词: 自洽场理论 三嵌段共聚物 相行为

由交替的 PEO 和 PPO 嵌段构成的双亲三嵌段共聚物在选择性溶剂(水)中具有丰富的相行为。大量的实验和理论贡献于 PEO - PPO - PEO 序列(商业名称: Pluronic)的研究<sup>[1][2]</sup>, 而对于 PPO - PEO - PPO 序列(商业名称: Pluronic R)的研究则较少<sup>[3]</sup>。

为了研究不同序列的分子结构对相行为的影响, 我们选择了对称和非对称两组三嵌段共聚物, 并对其在水溶液中的相行为做了研究。这两组三嵌段共聚物分别为: (1) P75:  $(EO)_{24}(PO)_{36}(EO)_{24}$  和 25R5:  $(PO)_{18}(EO)_{48}(PO)_{18}$  (分别具有平均分子量 4150 和 4250 以及 50% 的 EO 含量); (2) P84:  $(EO)_{19}(PO)_{43}(EO)_{19}$  和 31R4:  $(PO)_{21}(EO)_{38}(PO)_{21}$  (分别具有平均分子量 4200 和 4150 以及 40% 的 EO 含量)。我们在这个工作中采用的平均场理论是基于 Noolandi 等人<sup>[2]</sup>早期发展的一个理论模型。这个模型适用于描述具有内部自由度的多组分嵌段共聚物的混合体系。就我们目前的研究体系来说, EO 和 PO 链节分别被分为两个内部构型态: 一个是极性态, 另一个是非极性态。极性态在低温是有利的而非极性态则在高温有利。为了计算体系的配分函数, 平均场近似被采用, 其结果是多条相互作用的链近似为一条处于其它链产生的外场(平均场)中, 同时产生一套需要数值自洽求解的平均场方程<sup>[4]</sup>。最终可以计算平均场自由能密度。通过比较相对自由能的大小可以得到浓度-温度相图。

理论计算结果如图 1(a)-(d)所示。随着聚合物平均体积分数的增加, 九种可能的相依次转变: 富水无序相 ( $L_1$ )  $\rightarrow$  立方球状相 ( $I_1$ )  $\rightarrow$  六角相 ( $H_1$ )  $\rightarrow$  Gyroid 相 ( $G_1$ )  $\rightarrow$  层状相 ( $L_\alpha$ )  $\rightarrow$  反 Gyroid 相 ( $G_2$ )  $\rightarrow$  反六角相 ( $H_2$ )  $\rightarrow$  反立方球状相 ( $I_1$ )  $\rightarrow$  富聚合物无序相 ( $L_2$ )。这九种相已经由 Alexandridis 等人针对于 P84/水/油三组分体系在 25<sup>o</sup>C 时的实验所实现<sup>[1]</sup>。我们的 P84/水两组分体系的计算相图

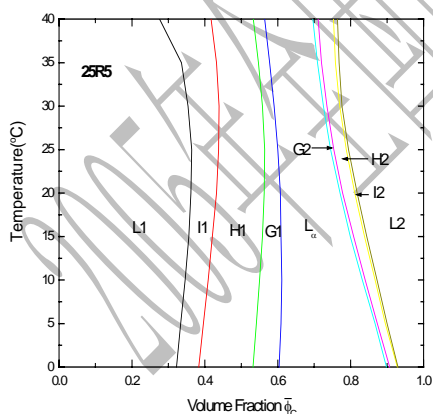
- 受到教育部南开大学、天津大学科技合作基金项目、自然科学基金项目(No. 20474034, 20374031, 20373029)、高等学校骨

干教师资助计划(GG-703-10055-1008)资助

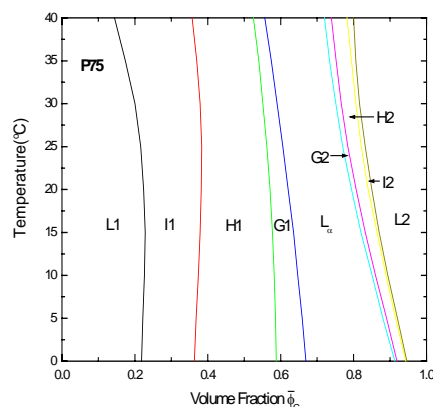
(图 1(d)) 在 25°C 时的结果和实验相比较可以看出在相的出现次序是一致的, 同时各个相的相对宽度和实验能定性的符合。另外, 计算结果表明体系有利于正相(油在水中)的形成。反相(水在油中)的相区很窄且它们之间的自由能相差很小, 因此理论预测反相在实验中不易观测到。这在实验中得到肯定, 在那里, 体系必须加入适量百分比的“油”才能观测到反相。

为了考察分子结构的不同对相行为的影响, 我们可以比较图 1(a)和(b) (对称情形) 或图 1(c)和(d) (非对称情形)。由于四个共聚物的平均分子量差异很小, 因此可以排除分子量的效果。结果表明, 无论对称还是非对称, 即使分子结构不同, 但反相的相区是非常相似的。具有 PEO - PPO - PEO 序列的体系具有较宽的正相相区, 表明它有利于正相的形成。而具有 PPO - PEO - PPO 序列的体系除了 H1 和  $L_{\alpha}$  的相区较宽外, 其余都很窄。对 25R4/水两组分体系的实验研究肯定了我们的理论结果<sup>[3]</sup>。在实验中形成的有序相仅有 H1 和  $L_{\alpha}$  相。

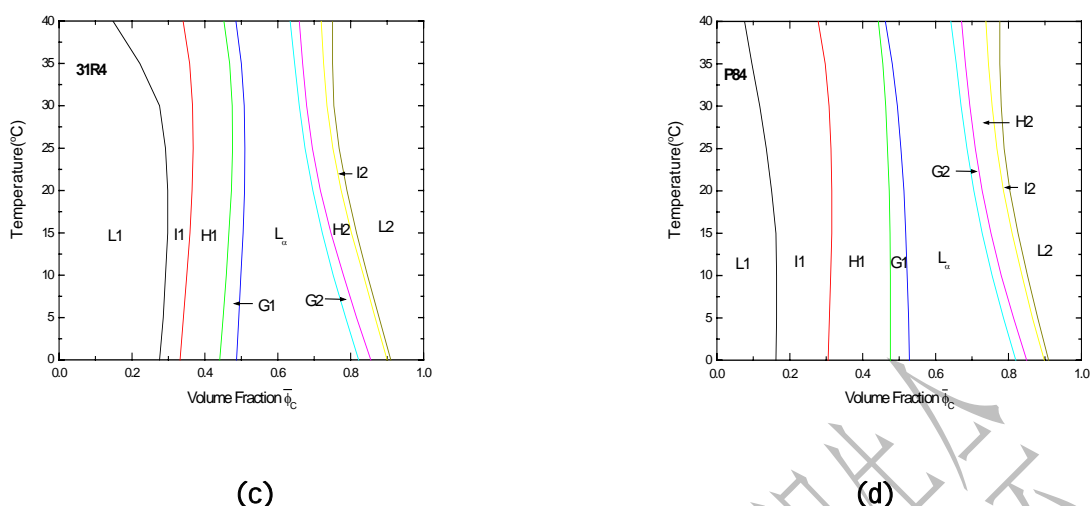
对图 1(a)和(c)或图 1(b)和(d)的比较可知即使分子结构相同, EO/PO 的相对大小也是影响相行为的重要因素。在这里 EO/PO 值分别为: 1.33 (25R5) \ 0.9 (31R4) \ 1.33 (P75) \ 0.88 (P84)。高的 EO/PO 值(对称情形)将有利于正相(油在水中)的形成, 而较低的 EO/PO 值(非对称情形)将有利于反相(水在油中)的形成。



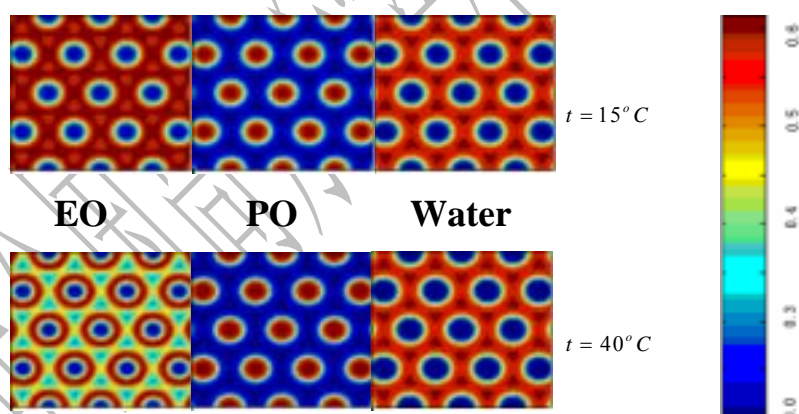
(a)



(b)



**Figure 1.** Calculated binary concentration-temperature phase diagram in aqueous solution for (a)25R5; (b)P75; (c) 31R4; (d)P84. L1 refers to a disordered polymer-poor solution, I1 the ordered cubic phase, H1 the hexagonal phase, G1 the gyroid phase,  $L_\alpha$ , the lamellar phase, H2, the inverse hexagonal phase, G2 the inverse gyroid phase, I2 the inverse cubic phase, and L2 a disordered polymer-rich solution.



**Figure 2.** Volume fractions of monomeric components for P84, hexagonal phase (H1), at  $t=15^\circ\text{C}$  and  $t=40^\circ\text{C}$ , with an overall volume fraction of copolymer  $\bar{\phi}_c = 0.4$ .

各个组分的体积分数随空间的分布情况是理论计算的直接结果。以 P84 形成的六角相（平均体积分数  $\bar{\phi}_c = 0.4$ ）为例，我们考察了温度对分布的影响。如图 2 所示。在低温（ $15^\circ\text{C}$ ）时，柱畴中心具有相对高的 PO 含量和相对低的 EO 含量，而水趋于处于 EO 畴中，这是由于在此温度下，水对于 EO 是良溶剂。当温度升高到  $40^\circ\text{C}$  时，EO 开始变得不再亲水，它试图退到 PO 畴中以避开和水的接触，但由于 PO 和 EO 不兼容，因此 EO 只能折衷地处于 PO 和水之间从而形成一个环状。

---

## References and Notes

- [1] Alexandridis, P., Olsson, U., Lindman, B. *Langmuir*. **1998**, *14*, 2627.
- [2] Noolandi, J., Shi, A.-C., Linse, P. *Macromolecules*. **1996**, *29*, 5907
- [3] D'Errico, G., Paduano, L., Khan, A. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *279*, 379
- [4] M.W. Matsen and M. Schick, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 2660.

# Self-Consistent-Field Theoretical Study on the Phase behavior of PEO-PPO-PEO and PPO-PEO-PPO Triblock Copolymers in Aqueous Solutions

*Run Jiang*, *Qinghua Jin*, *Baohui Li*, *Datong Ding*, *An-chang Shi*

College of Physics, Nankai University, Tianjin, 300071,

**Keywords:** Self-consistent mean-field theory Triblock copolymer Phase behavior

## Abstract

The phase behavior of amphiphilic copolymers constituted by three alternate blocks of poly(ethylene oxide)(PEO) and poly(propylene oxide)(PPO) in aqueous solutions is studied theoretically, using the self-consistent mean-field theory for polymer systems with internal degrees of freedom. A variety of lyotropic liquid crystalline phases is found. The concentration-temperature phase diagrams of P75, 25R5, P84 and 31R4 in water are calculated theoretically. The effects of temperature, copolymer concentration, the block (EO/PO) ratio and the chain architecture are investigated. Good agreements were found between experimental results and model calculations. Moreover, the model provides the volume fraction profiles for the PEO, PPO, water components in the self-assembled microstructures, information which is not readily accessible from experiments.