

文章编号:2095-6134(2018)03-0314-06

# 衬底表面选择性对胶束排空吸引效应的调控\*

周婧郁<sup>1</sup>, 张兴华<sup>2</sup>, 苗兵<sup>1†</sup>

(1 中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 100049; 2 北京交通大学理学院, 北京 100044)

(2017 年 4 月 7 日收稿; 2017 年 4 月 26 日收修改稿)

Zhou J Y, Zhang X H, Miao B. Regulating depletion interaction between micelle and selective substrate[J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2018, 35(3): 314-319.

**摘要** 采用自洽场理论研究球状胶束和平面衬底间由高分子溶剂诱导的排空效应。这一体系中由二嵌段共聚物形成胶束, 而均聚物作为溶剂起到排空效应引发剂作用, 当球形胶束接近平面衬底时排空效应将使胶束吸附于衬底表面附近。提出通过改变衬底表面的吸引相互作用调控衬底和本体间的界面结构, 从而实现对排空效应的调控。

**关键词** 排空效应; 自洽场模拟; 胶束; 衬底

中图分类号: O631.1 文献标志码: A doi:10.7523/j.issn.2095-6134.2018.03.005

## Regulating depletion interaction between micelle and selective substrate

ZHOU Jingyu<sup>1</sup>, ZHANG Xinghua<sup>2</sup>, MIAO Bing<sup>1</sup>

(1 College of Materials Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

2 School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

**Abstract** In this paper, self-consistent field theory is used to study the depletion interaction between spherical micelles and planar substrate induced by polymer solvents. In this system, diblock copolymers form micelles and homopolymer solvents act as depletion initiators. When the spherical micelle approaches the planar substrate, the depletion interaction will allow the micelle to be adsorbed near the substrate. The structure between the substrate and the bulk is controlled through adjusting the amplitude of the attractive interaction of the substrate, which results in the regulation of the depletion interaction.

**Keywords** depletion interaction; self-consistent field theory; micelle; substrate

1954 年, 排空效应 (depletion) 第一次被 Oosawa 和 Asakura<sup>[1]</sup> 提出。排空效应是基于体积排斥效应, 设想胶体体系中含有两种直径相差很大的胶球, 大球数量少体积大, 小球数量多体积小。物质的自由能是  $F = E - TS$ ,  $E$  是内能,  $T$  是温度,  $S$  是熵, 对于软物质来说, 内能  $E$  比  $TS$  小很

多, 在热平衡条件下自由能主要由熵  $S$  来决定, 而小球对熵起主要贡献。在大胶球周围有一层排空层 (depletion layer) 不容许小球进入。当两个大胶球彼此靠近时, 其排空层产生重叠的部分  $v$ , 小球因此获得额外的自由体积  $v$  来运动, 这导致小球的熵增, 体系自由能的下降。在小球熵的驱动下,

\* 国家自然科学基金 (21574011, 21544007, 21104094) 资助

† 通信作者, E-mail: bmiao@ucas.ac.cn

大球有团聚或靠近容器壁的趋势。这样的体积排斥被称为排空效应。

胶体排空作用在自组装结构制备、胶体系统稳定性调控等方面有着重要的应用,因而一直是理论、模拟和实验的研究者们关注的研究热点。在理论模拟领域,尽管对排空力的精确求解是相当困难的,但研究者们仍做了许多工作。有研究者使用直接模拟的接受比率法,计算台阶附近的排空相互作用<sup>[2]</sup>、硬墙对于一个椭球的排空力与排空力矩<sup>[3]</sup>、硬棒胶体对于胶体球的排空相互作用<sup>[4]</sup>。有研究者使用直接模拟方法的 Wang-Landau 方法,模拟计算椭球之间的排空力<sup>[5]</sup>。相对于定量计算的精确求解,还可以通过定性近似得到许多有意义的排空物理图像:用 Asakura-Oosawa (AO) 近似可以得到胶球在弯曲表面(凸面和凹面)附近的排空效应<sup>[6]</sup>,通过 Derjaguin 近似可以得到小球与大球都具有排空层时大球的排空相互作用<sup>[7-10]</sup>,细棒胶体在硬墙之间的排空相互作用<sup>[4,11-13]</sup>,薄盘胶体在硬墙之间的排空相互作用<sup>[14-17]</sup>等。实验上对于排空效应的探讨在文献[18]中也已经有很详细的介绍。

在之前的理论模拟中,无论是大球、小球还是墙平面,所有的研究对象都是坚硬的。因为对于模拟计算来说,硬颗粒间的相互作用更加简单清晰易于建模。而在实际的工业生产和日常生活中,胶体中的颗粒以软胶球居多,例如牛奶中的蛋白质胶球。因此我们想要对软胶球的排空相互作用进行探究,研究当体系中的大颗粒、小颗粒还有墙平面都是软结构时的排空相互作用。我们采用

自洽场方法(SCFT; self-consistent field theory),以由 A 均聚物和 AB 二嵌段共聚物组成的共混物为研究对象。A 和 AB 具有相同的链长  $N$ , 体系中 AB 的浓度刚好达到临界胶束浓度(CMC; critical micelle concentration),多个 AB 高分子会自组装成以 B 嵌段为核心、A 嵌段为外壳的 AB 胶束,可以被看作是大颗粒软胶球,而单个的 A 高分子会缠结成为 A 链团,可以被看作是小颗粒软胶球。此外,体系中还有一块高分子无法穿过的坚硬衬底平面,并且平面可以带上选择性。当平板带上对 A 组分的选择性时,会吸引体系中 A 均聚物,形成 A 软膜层;而当平板带上对 B 组分的选择性时,会吸引体系中的 AB 二嵌段共聚物,形成 AB 高分子刷软膜层。通过调控平板选择性,可以探究软胶球与不同软平面间的排空相互作用。

## 1 模型与理论

本文中考虑由二嵌段共聚物 AB 在均聚物 A 溶剂中形成的球状胶束和一个平面衬底间的排空相互作用。AB 是不对称二嵌段共聚物,A 嵌段较长,长度分数为  $p_A = 0.7$  ( $p_B = 1 - p_A$ )。并且 AB 和 A 具有相同的链长  $N$ 。当共聚物 AB 的浓度达到临界胶束浓度时,就会在溶液中形成以 B 嵌段为核心,以 A 嵌段为外壳的胶束,半径为  $0.8\sqrt{Nb}$  ( $b$  为库恩长度,本文以  $\sqrt{Nb}$  为长度单位)。而均聚物 A 通过高斯链近似,形成半径为  $0.4\sqrt{Nb}$  的 A 链团(图 1(a))。AB 胶束和 A 链团的体积比约为 8:1,二者都在溶液中均匀连续分散,可以看作胶体体系。

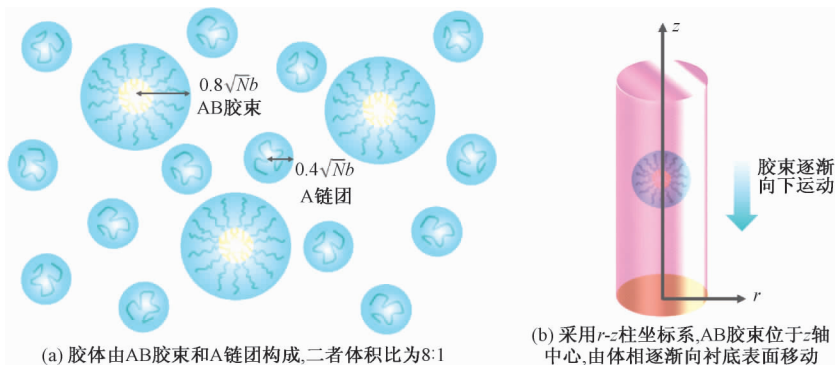


图 1 理论模型

Fig. 1 Theoretical model

取一个 AB 胶束作为研究对象,使用柱坐标系  $r = (r, z)$ , 将 AB 胶束中心放置在  $z$  轴上(图 1(b)), 则胶束相对于  $z$  轴具有旋转对称性。除胶

束外其他位置均填充溶剂 A, 可看作大颗粒胶束 AB 周围充斥着小颗粒链团 A。将圆柱底部设为衬底硬表面, 无法被聚合物分子穿透, 因此在表面

附近时总密度逐渐趋于零。因此,定义表面附近的总密度  $\phi_0$  分布

$$\phi_0(r, z) = \begin{cases} 1 & \tau < z < Nz \\ \tanh^2\left(\frac{2\tau z}{\tau^2 - z^2}\right) & 0 \leq z \leq \tau \end{cases}, \quad (1)$$

聚合物总密度  $\phi_0$  除表面附近之外均为 1, 在靠近表面的短距离  $\tau$  内从 1 迅速减小到 0。这里  $\tau$  是表面层的特征长度,  $\tau = 0.15\sqrt{Nb}$  (图 2)。

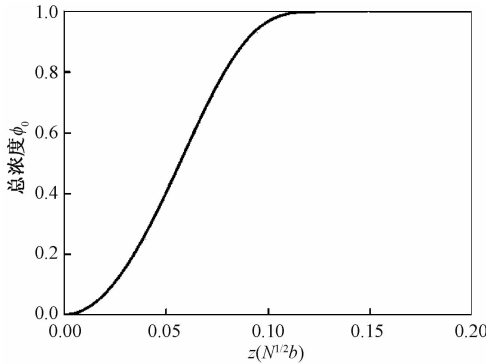


图 2 接近表面处的总浓度曲线

Fig. 2 Total concentration curve near the surface

底部硬表面同时对于 A/B 组分具有选择性, 并能够通过选择性吸附改变表面结构形成软膜层。定义表面场为  $H(r, z)$ , 其作用范围也为  $\tau$

$$H(r, z) = \begin{cases} 0 & \tau < z < Nz \\ \Lambda\left(1 - \frac{z}{\tau}\right) & 0 \leq z \leq \tau \end{cases}. \quad (2)$$

常数  $\Lambda$  代表表面的选择性, 当  $\Lambda > 0$  时 (即平板  $H > 0$ ), 代表对 A 单体有吸引力, 排斥 B 单体; 当  $\Lambda < 0$  时 (即平板  $H < 0$ ), 则代表对 B 单体有吸引力, 排斥 A 单体; 当  $\Lambda = 0$  时, 表面不具有选择性, 是中性的。

将 AB 胶束的初位置放置在距离平板  $4\sqrt{Nb}$  处, 可以认为此时胶束距离平板足够远, 处在体相中。让胶束沿  $z$  方向准静态地逐渐下移, 计算不同位置时收敛后的体系自由能。

采用自洽场方法进行计算, 体系体积为  $V_0$ 。将 AB 和 A 看作高斯链, 它们具有相同的链长  $N$ , 且都具有不可压缩性, 二者的单体体积统一为  $\rho_0^{-1}$ , 单体长度统一为库恩长度  $b$ , 采用  $\sqrt{Nb}$  (均方根末端距) 作为长度单位, 用  $k_B T$  作为能量单位。A/B 单体间的相互作用用标准 Flory-Huggins 参数  $\chi$  定义, 且  $\chi N = 20$ 。在巨正则系综下进行计算, 以共聚物 A 的化学势  $\mu_c$  作为控制参数, 体现为活度  $Z_c = \exp(\mu_c)$ 。体相中嵌段共聚物 AB 的浓度  $\phi_c^{\text{bulk}}$

可以用  $\mu_c$  表达如下

$$\mu_c = \ln \frac{\phi_c^{\text{bulk}}}{1 - \phi_c^{\text{bulk}}} + p_B \chi N (1 - 2p_B \phi_c^{\text{bulk}}). \quad (3)$$

在自洽场框架下, 链间相互作用由一个理想高斯链与多链相互作用产生的有效平均场之间的相互作用代替。哈密顿量可以由局域密度场  $\{\phi\}$  和共轭场  $\{\omega\}$  来写出:

$$\begin{aligned} \frac{NF}{k_B T \rho_0} = & \iint 2\pi r dr dz [\chi N \phi_A(r, z) \phi_B(r, z)] - \\ & \iint 2\pi r dr dz [\omega_A(r, z) \phi_A(r, z) + \omega_B(r, z) \phi_B(r, z)] - \\ & \iint 2\pi r dr dz H(r, z) [\phi_A(r, z) - \phi_B(r, z)] - \\ & \iint 2\pi r dr dz \xi(r, z) [\phi_0(r, z) - \phi_A(r, z) - \phi_B(r, z)] - \\ & z_c Q_c - Q_h. \end{aligned} \quad (4)$$

式中: 第 1 行是分子间的相互作用能; 第 2 行是密度场与共轭场的耦合能; 第 3 行是表面相互作用能, 其中  $H(r, z)$  是表面场; 第 4 行是不可压缩性条件, 通过引入拉格朗日乘子  $\xi(r, z)$  保证局部的总密度固定为  $\phi_0(r, z)$ ; 第 5 行是由单链配分函数体现的构型熵,  $Q_c, Q_h$  分别对应于共聚物和均聚物的单链配分函数。共聚物单链配分函数为  $Q_c = \iint dr dz q_c(r, z, s) q_c^+(r, z, s)$ , 其中  $s$  是由链长归一化的链围线长度, 可以从 0 取到 1;  $q_c(r, z, s)$  和  $q_c^+(r, z, s)$  是末端积分传播子, 分别满足如下修正的扩散方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial s} q_c(r, z, s) &= \frac{1}{6} N b^2 \nabla^2 q_c(r, z, s) - \\ & \omega(r, z) q_c(r, z, s), \\ \frac{\partial}{\partial s} q_c^+(r, z, s) &= -\frac{1}{6} N b^2 \nabla^2 q_c^+(r, z, s) + \\ & \omega(r, z) q_c^+(r, z, s). \end{aligned} \quad (5)$$

外场的形式如下:

$$\omega(r, z) = \begin{cases} \omega_A(r, z) & 0 < s < p_A \\ \omega_B(r, z) & p_A < s < 1 \end{cases}. \quad (6)$$

传播子的初始条件分别是  $q_c(r, z, 0) = 1$  和  $q_c^+(r, z, 1) = 1$ 。均聚物单链配分函数  $Q_h = \iint dr dz q_h(r, z, 1)$ , 其中  $q_h(r, z, s)$  是均聚物末端积分传播子, 满足类似于  $q_c(r, z, s)$  的方程 (5), 区别是在  $0 < s < 1$ , 外场  $\omega(r, z, s) = \omega_A(r, z, s)$ 。

由于该场论模型中哈密顿量的复杂性, 采用平均场近似处理, 等价于使用鞍点技术求解自由能。在该近似下, 通过求解

$$\frac{\delta F}{\delta \phi_\alpha} = \frac{\delta F}{\delta \omega_\alpha} = \frac{\delta F}{\delta \xi} = 0 \quad (7)$$

得出如下的平均场方程组:

$$\begin{aligned} \phi_A(r, z) &= \int_0^1 ds q_h(r, z, s) q_h(r, z, 1-s) + \\ & z_c \int_0^{\rho_A} ds q_c(r, z, s) q_c^+(r, z, s), \\ \phi_B(r, z) &= z_c \int_{\rho_A}^1 ds q_c(r, z, s) q_c^+(r, z, s), \\ \omega_A(r, z) &= \chi N \phi_B(r, z) - H(r, z) + \xi(r, z), \\ \omega_B(r, z) &= \chi N \phi_A(r, z) + H(r, z) + \xi(r, z), \\ \phi_0(r, z) &= \phi_A(r, z) + \phi_B(r, z). \end{aligned} \quad (8)$$

通过迭代方法解出该方程组。将解得的结果代入方程(4)中,得到体系在平均场近似下的自由能  $F$ 。

## 2 结果与讨论

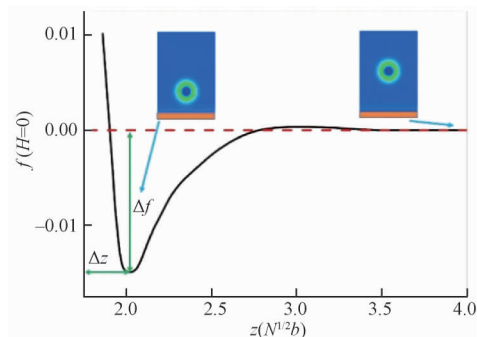
让胶束从体相( $4\sqrt{Nb}$ 处)中逐渐接近衬底平板,通过体系自由能的变化来表征排空效应,并探究平板的表面结构对排空效应的影响。

### 1) 中性表面——坚硬表面

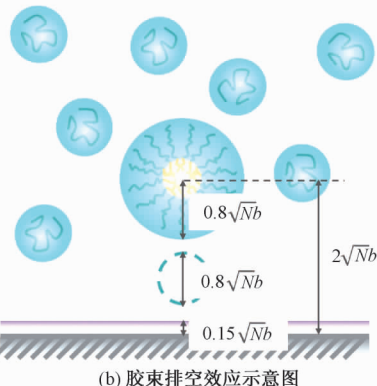
设平板  $H = 0$ ,则平板是中性表面,并不吸附任何组分,是一个硬平面。研究在胶束接近衬底表面过程中体系的自由能变化。将  $4\sqrt{Nb}$  位置看作 AB 胶束处在体相中,其自由能为  $F_{\text{bulk}}$ ,定义  $f(z) = F(z) - F_{\text{bulk}}$ 。图 3(a) 给出球状胶束逐渐靠近衬底过程中自由能曲线。可以看出,胶束在不断靠近平面的过程中,自由能首先恒定不变,然后开始缓慢下降,达到一个最小值后开始迅速升高。自由能曲线形成一个吸引势阱,最小值出现在距离平面  $2\sqrt{Nb}$  的位置处。

势阱的产生是由于均聚物高分子 A 的平动熵引发的排空效应,分析如下:1) 从图 3(a) 插图的浓度图中可以看出,胶束在势阱处和在体相处时的形貌都是球形,并没有发生形变,所以体系自由能的变化并非来自形变;2) 如图 3(b),胶束中心距离平面  $2\sqrt{Nb}$ ,远大于表面作用的影响范围  $\tau = 0.15\sqrt{Nb}$ ,而刚好可以容纳一个高分子链团(直径  $0.8\sqrt{Nb}$ );3) 此时表面的吸附相互作用势为 0,所以自由能的变化一定是由均聚物 A 诱导的排空效应所导致的。如图 3(a),定义势阱最低点到衬底表面的距离为排空位置  $\Delta z$ ,定义最低点到本体自由能的距离  $\Delta f$  为排空势。

### 2) 选择性表面——软膜表面



(a) AB胶束靠近表面过程中的自由能曲线



(b) 胶束排空效应示意图

图 3 中性表面的排空效应

Fig. 3 Depletion effect of the neutral surface

当平板带上选择性吸附相互作用后,衬底附近的界面结构就发生了改变,从硬表面变成软膜表面。改变平板的选择性  $H$ ,当  $H < 0$  代表平板吸附 B 组分,排斥 A 组分,  $H > 0$  则代表吸附 A 组分,排斥 B 组分,且  $H$  的绝对值越大吸附(或排斥)作用越强。如图 4,其中  $\phi_{AP}$ 、 $\phi_{AC}$ 、 $\phi_{BC}$  分别代表均聚物 A、二嵌段共聚物的 A 嵌段、B 嵌段的浓度分布。当  $H = -6$  时,平板强烈吸附 B 组分,此时 AB 二嵌段共聚物在平板上密集排列形成一层高分子刷层(图 4(a)),而当  $H = 6$  的时候,平板强烈吸附 A 组分,在平板上就密集排列一层均聚物 A 分子层(图 4(b))。由 AB 嵌段共聚物构成的高分子刷层的结构和由均聚物 A 构成的高分子层结构虽然都是以组分 A 作为表面与溶液相接触,但是它们的结构和对排空效应的调控有着很大的差异。嵌段共聚物吸附在选择性表面上( $H < 0$ )时,衬底吸附的 B 嵌段形成较薄的膜层,而衬底表面不吸附的 A 嵌段向本体伸展形成高分子刷。相反,衬底选择性吸附均聚物 A( $H > 0$ )时,整个均聚物 A 吸附于衬底表面成非常薄的膜层。这种由表面性质变化带来的衬底附近高分子链的分布情况的改变将导致排空效应的变化。

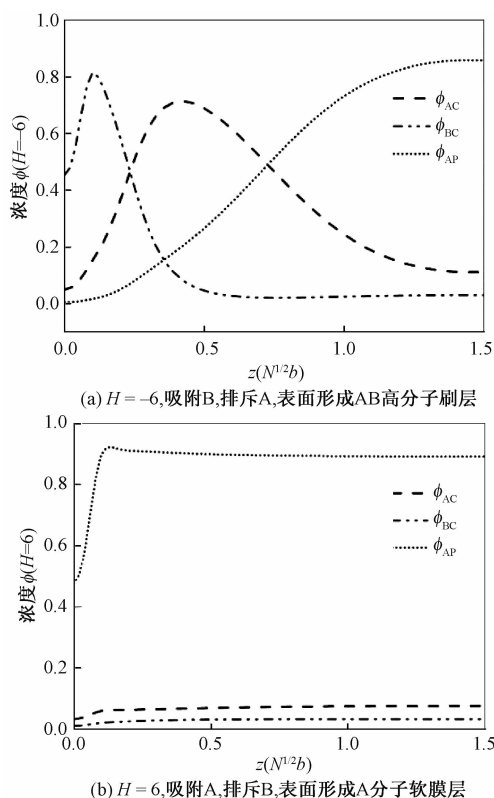


图 4 选择性平板附近软膜层结构

Fig. 4 Soft membrane structure near the selective surface

在  $H < 0$  时, 平面上形成一层 AB 高分子刷层, 球状胶束靠近衬底时, 当胶束和高分子刷表面距离接近均聚物 A 的  $R_g$  大小时发生排空效应, 这使得排空位置变远  $\Delta z$  增大, 而软球胶束在软平面上的排空效应也非常弱, 势阱  $\Delta f$  非常小。

当  $H > 0$  时, 平板表面结构由硬平面变成软膜层平面, 此时相应的排空效应也发生改变。例如  $H = 3$  时, 平面吸附着一层 A 分子软膜层(图 5)。当胶束从体相中逐渐接近平面时, 先是排空自由的均聚物 A 高分子链团, 自由能曲线上产生第 1

个势阱; 紧接着胶束挤压到 A 分子软膜层引起自由能的升高; 再之后 AB 胶束又将吸附在平板上 A 分子软膜层排空, 自由能曲线出现第 2 个势阱。当平板对 A 组分的吸引更强, 例如  $H = 6$  时, 其自由能曲线中, 排空 A 链团的势阱变得不明显, 只有排空 A 分子膜层的势阱。

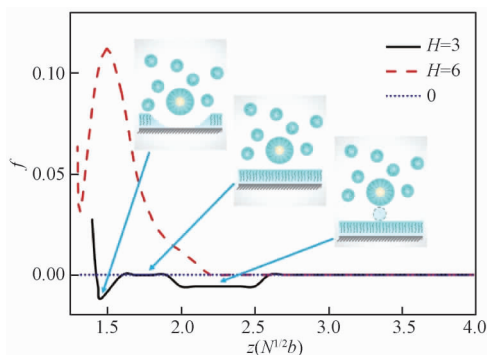


图 5 AB 胶束靠近有 A 软膜层的表面的自由能曲线

Fig. 5 Free energy curve of AB micelle approaching the A-homopolymer soft membrane

图 6 给出表面选择性吸引相互作用对排空效应的调控作用。可以看出由于衬底吸引所形成的软膜层将降低排空相互作用的强度。在  $H < 0$  时, 平板上形成 AB 高分子刷层, 分子刷上方的 A 链团排空效应非常微弱,  $\Delta f \approx 0$ 。同时, 因为有分子刷的存在,  $\Delta z$  不再仅取决于均聚物的  $R_g$ , 同时还受到高分子膜层厚度的影响。随着  $H \rightarrow 0$ , 平板趋向于中性, 不吸附分子, 变成光滑坚硬平板, 自由的 A 链团排空效应渐渐明显, 势阱  $\Delta f$  渐渐增大, 而因为 AB 软膜层的消失,  $\Delta z$  渐渐减小。当  $H > 0$  并继续增大后, 平板开始吸附 A 分子, 平板表面上有一层 A 软膜层, 此时 A 链团排空效应又变得渐渐微弱,  $\Delta f$  很小; 因为有软膜层的存在,  $\Delta z$  变大。在球状胶束靠近衬底的过程

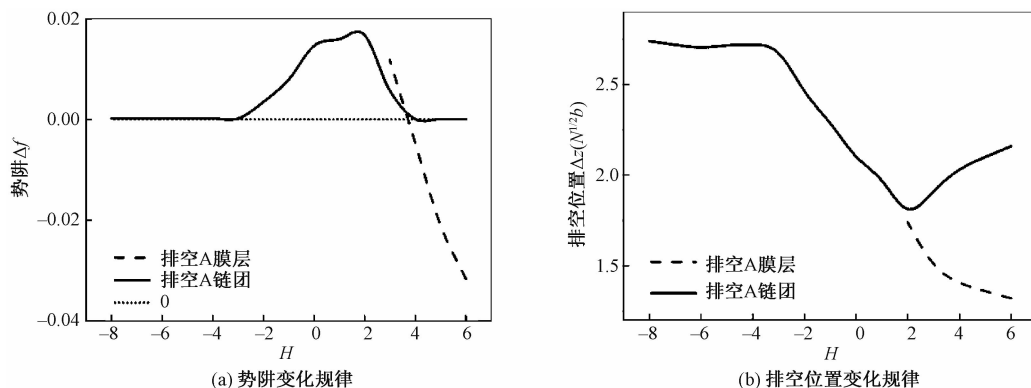


图 6 表面相互作用对排空效应的调整

Fig. 6 Effects of surface interaction on the depletion

程中先排空自由的均聚物 A 链团后,随着距离的减低又继续排空吸附在衬底表面的 A 软膜层, $H$  越大,软膜层越致密,厚度越薄,则排空位置越靠近平板, $\Delta z$  越小;而  $H$  越大,排空软膜层耗能越高, $\Delta f$  渐渐为负。

### 3 结论

采用自洽场方法,本文对平面衬底附近含有球状胶束和均聚物 A 的胶体体系进行理论计算。发现衬底表面吸附的选择性可以连续调控球状胶束和衬底间的排空相互作用。当 AB 胶束逐渐靠近硬平板时,通过自由能曲线的变化,观察到 AB 胶束对于 A 链团的排空作用。进一步,通过调节平板的选择性,在平板上构造 A 软膜层和 AB 高分子刷软膜层。观察到,当衬底上有软膜层出现后,胶束排空效应的势能减小,排空位置变远。本文关于软胶球与软平面间排空作用的结果对于进一步探讨胶体-高分子复合体系的相行为具有借鉴意义。

#### 参考文献

- [ 1 ] Oosawa F, Asakura S. Surface tension of high-polymer solutions[J]. J Chem Phys, 1954, 22(7):1 255.
- [ 2 ] Li W H, Ma H R. Entropic interactions on a colloidal sphere near the edge of a terrace[J]. Eur Phys J E, 2003, 12(2): 321-324.
- [ 3 ] Li W H, Ma H R. Depletion force and torque on an ellipsoid [J]. J Chem Phys, 2003, 119(1):585-589.
- [ 4 ] Li W H, Yang T, Ma H R. Depletion potentials in colloidal mixtures of hard spheres and rods[J]. J Chem Phys, 2008, 128(4):044 910.
- [ 5 ] Miao H, Li Y, Ma H R. Depletion interaction between two ellipsoids[J]. J Chem Phys, 2014, 140(15):154 904.
- [ 6 ] Li W H, Ma H R. Depletion potential near curved surfaces [J]. Phys Rev E, 2002, 66(6 Pt 1):061 407.
- [ 7 ] Glandt E D. Density distribution of hard-spherical molecules inside small pores of various shapes[J]. J Colloid Interf Sci, 1980, 77(2):512-524.
- [ 8 ] Mao Y, Cates M E, Lekkerkerker H N W. Depletion force in colloidal systems[J]. Physica A, 1995, 222(1-4):10-24.
- [ 9 ] Walz J Y, Sharma A. Effect of long range interactions on the depletion force between colloidal particles[J]. J Colloid Interf Sci, 1994, 168(2):485-496.
- [ 10 ] Biben T, Bladon P, Frenkel D. Depletion effects in binary hard-sphere fluids [J]. J Phys Condensed Mat, 1996, 8 (50):10 799-10 821.
- [ 11 ] Asakura S, Oosawa F. Interaction between particles suspended in solutions of macromolecules[J]. J Polym Sci, 1958, 33(126):183-192.
- [ 12 ] Mao Y, Cates M E, Lekkerkerker H N W. Depletion stabilization by semidilute rods[J]. Phys Rev Lett, 1995, 75 (24):4 548-4 551.
- [ 13 ] Mao Y, Cates M E, Lekkerkerker H N W. Theory of the depletion force due to rodlike polymers[J]. J Chem Phys, 1997, 106(9):3 721-3 729.
- [ 14 ] Mao Y, Bladon P, Lekkerkerker H N W, et al. Density profiles and thermodynamics of rod-like particles between parallel walls[J]. Molec Phys, 1997, 92(1):151-159.
- [ 15 ] Piech M, Walz J Y. Depletion interactions produced by nonadsorbing charged and uncharged spheroids[J]. J Colloid Interf Sci, 2000, 232(1):86-101.
- [ 16 ] Oversteegen S M, Lekkerkerker H N W. On the accuracy of the Derjaguin approximation for depletion potentials [J]. Physica A, 2004, 341(1):23-39.
- [ 17 ] Henderson J R. Depletion interactions in colloidal fluids: statistical mechanics of Derjaguin's analysis [J]. Physica A, 2002, 313(3/4):321-335.
- [ 18 ] Lekkerkerker H N W, Tuinier R. Colloids and the depletion interaction [ M ] // Lecture Notes in Physics, Springer Netherlands, 2011.