

P123 (PEO₂₀-PPO₇₀-PEO₂₀) 嵌段共聚物水溶液 物理凝胶化行为的耗散粒子动力学模拟

赵 英, 谢 宇, 吕中元, 孙家锺

(吉林大学理论化学研究所, 理论化学计算国家重点实验室, 长春 130023)

摘要 采用耗散粒子动力学(Dissipative particle dynamics, DPD)方法研究了 P123(PEO₂₀-PPO₇₀-PEO₂₀)嵌段共聚物水溶液常温下的物理凝胶化行为. 在体积分数(2%~10%)较低时, P123 在水溶液中形成球形胶束. 当 P123 的水溶液体积分数升高到 20% 时, 会形成柱状胶束. 在 P123 的水溶液体积分数为 30% 和 40% 时, 观察到具有三维网络结构的凝胶. 这些模拟结果不仅与实验结果一致, 而且证明了耗散粒子动力学方法是一种非常适合研究物理凝胶化行为的重要方法. 另外, 在 P123 的水溶液体积分数为 40% 时, 研究了凝胶随着时间发展的形成过程.

关键词 P123(PEO₂₀-PPO₇₀-PEO₂₀)嵌段共聚物; 物理凝胶; 耗散粒子动力学模拟

中图分类号 O641; O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)12-2455-05

近十几年来, PEO-PPO-PEO 三嵌段共聚物水溶液体系形成胶束化结构和凝胶化的行为得到了越来越多的关注^[1-5]. PEO-PPO-PEO 由亲水的 PEO 和疏水的 PPO 链段组成, 是一类分子链柔软, 亲水性好, 无毒, 生物安全性好的聚醚, 具有表面活性剂的特征. 当浓度较低且 PPO 嵌段足够长时, PEO-PPO-PEO 分子在水溶液中会形成胶束. 在浓度较高时, 该嵌段共聚物的水溶液会形成凝胶, 这种凝胶能在体温下成为温敏性物理凝胶, 并且具有可逆性. 很多研究者利用这些特点, 将 PEO-PPO-PEO 三嵌段共聚物应用于药物释放体系以提高药物在体内的渗透性^[6], 以及采用溶胶-凝胶转化法以 PEO-PPO-PEO 三嵌段共聚物为模板合成介孔材料等^[7]. 因此, 深入理解 PEO-PPO-PEO 三嵌段共聚物及其水溶液的物理凝胶化行为甚为必要.

本文采用耗散粒子动力学(DPD)方法研究了 P123(PEO₂₀-PPO₇₀-PEO₂₀)嵌段共聚物水溶液常温下的物理凝胶化行为, 通过所获得的结果可以为从分子水平上深入了解 P123 的凝胶化机理提供帮助.

1 DPD 模拟方法

在 20 世纪 90 年代初, Hoogerbrugge 等^[8]和 Koelman 等^[9]发展了一种全新的介观模拟方法——耗散粒子动力学(DPD). 在 DPD 模型^[10]中, 一个 DPD 粒子代表一些原子的集合, 所有相互作用粒子的运动都遵循牛顿运动方程:

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{v}_i, \quad \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \sum_{j \neq i} (\vec{F}_{ij}^C + \vec{F}_{ij}^D + \vec{F}_{ij}^R + \vec{F}_{ij}^S) = \vec{f}_i$$

式中, \vec{r} 和 \vec{v} 分别是粒子的坐标矢量和速度. 粒子所受的力包括: 保守力 F^C 、耗散力 F^D 、随机力 F^R 以及弹簧力 F^S .

$$\vec{F}_{ij}^C = \alpha_{ij}(1 - r_{ij})\vec{e}_{ij}, \quad \vec{F}_{ij}^D = -\gamma w^D(r_{ij})(\vec{e}_{ij} \cdot \vec{v}_{ij})\vec{e}_{ij}, \quad \vec{F}_{ij}^R = \sigma w^R(r_{ij})\theta_{ij}\vec{e}_{ij}, \quad \vec{F}_{ij}^S = Cr_{ij}\vec{e}_{ij}$$

式中, $\alpha_{ij} = \alpha_{ii} + 3.497\chi_{ij}(\rho = 3)$, $\alpha_{ii} = 25$, w^D 和 w^R 是 2 个依赖于 r 的权重函数, 分别描述了这 2 个

收稿日期: 2009-02-23.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20774036)、霍英东教育基金(批准号: 114018)以及吉林大学“985 工程”研究生创新基金(批准号: 20080224)资助.

联系人简介: 吕中元, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事高分子凝聚态物理及计算机模拟方面的研究.

E-mail: luzhy@jlu.edu.cn

力随着粒子间距离增加时的衰减情况. γ 和 σ 为 2 个前置系数, 分别描述 2 个作用力的大小. 在一般情况下, 根据文献[10], 取其简单形式:

$$w^D(r_{ij}) = [w^R(r_{ij})]^2 = (1 - r_{ij})^2, \sigma^2 = 2\gamma K_B T$$

式中的参数选择主要参考文献[10,11], 即 $\sigma = 3.67$, $C = 4.0$. 通过计算 DPD 粒子之间的弹簧力 F^S , 模拟高分子链键合部分的相互作用力. 为了模拟方便, 在 DPD 模型中以粒子质量 m 、粒子半径 R_c 以及 $K_B T$ 为单位, 其中 $T = 298$ K. 采用 Velocity-Verlet 积分算法^[9] 求解上述运动方程, 时间步长选为 0.06 DPD 时间单位, $1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^5$ 步积分可以使体系达到平衡.

2 结果与讨论

2.1 DPD 粒子体积和粒子间相互作用参数的获得

虽然 DPD 方法是一种简单有效的介观尺度模拟方法, 但计算成本仍然是一个限制性的因素. 因此, 我们采用空间域分解方法^[12,13] 和标准的消息传递模型进行了并行化. 并行 DPD 程序不仅具有非常高的并行效率, 而且可以模拟更大的体系^[14,15]. 模拟箱的大小为 $40 \times 40 \times 40$, 具有周期性边界条件. DPD 粒子的数密度 $\rho = 3$, 模拟箱中包含了 192000 个 DPD 粒子.

首先应得到对应真实 P123 体系的 DPD 粒子大小及相互作用参数. 水的摩尔体积约为 $18 \text{ cm}^3/\text{mol}$, 所以一个水分子的体积约为 0.03 nm^3 . 相似地可以得到 PEO 单体的体积约为 0.065 nm^3 , PPO 单体的体积约为 0.117 nm^3 . 如果把 20 个水分子看作 DPD 模拟中的一个粒子, 则一个 DPD 粒子的体积为 0.6 nm^3 , 它大约相当于 9 个 PEO 分子或 5 个 PPO 分子的体积. 如此, 在 DPD 模型中, $\text{O}_2\text{P}_{14}\text{O}_2$ 将近似地代表真实的 P123 ($\text{PEO}_{20}\text{-PPO}_{70}\text{-PEO}_{20}$) 分子, 这里 O 代表 PEO 嵌段, P 代表 PPO 嵌段. 根据公式 $\alpha_{ij} = \alpha_{ii} + 3.497\chi_{ij}(\rho = 3)$, 其中 $\alpha_{ii} = 25.0$ ^[10], 不同 DPD 粒子间的相互作用参数可以从 Flory-Huggins 相互作用参数 χ 计算得到. 因为 PEO 与水可以任意比例混合, 所以选择了 $\chi(\text{PEO-water}) = 0.3$, 这与 Groot 和 Rabone^[16] 得到的 χ 值一致, 也与其它文献所采用的

χ 值相同^[17,18]. 在文献[18,19]中, $\chi(\text{PEO-PPO}) = 3.0$ 对应于粒子体积为 0.15 nm^3 . 在我们的模拟中, 根据粒子体积为 0.6 nm^3 , 选择了 $\chi(\text{PEO-PPO}) = 12.0$. 相似地, 根据文献[18], 选择了

$\chi(\text{PPO-water}) = 8.4$, 对应于粒子体积为 0.6 nm^3 . 得到的 DPD 粒子间相互作用参数列在表 1 中.

2.2 浓度对凝胶形成的影响

通过并行 DPD 模拟, 可以观察到当 P123 的体积分数为 2% 时, P123 三嵌段共聚物自组装成以疏水的 PPO 链段为内核, 以亲水的 PEO 链段为外壳的球形胶束结构[图 1(A)], 这与 Chaibundit 等^[20,21] 的实验结果一致. 当 P123 的体积分数增加到 10% 时, 我们观察到了比 2% 体积分数时更大的球形胶束[图 1(B)]. 这是因为在 P123 水溶液浓度处于较低的范围时, 共聚物 P123 含量的增加使得球形胶束的数目增多, 胶束之间碰撞频率增加. 为了达到热力学的稳定态, 更多的小胶束进一步融合成大胶束. 当 P123 的体积分数为 20% 时, 随着 P123 的含量进一步的增加, 球形胶束结构不能满足热力学稳定态的要求, 因而它们之间经过碰撞进一步融合成热力学稳定的柱状结构. 因此, 在图 1(C)中不仅可以看到球形胶束, 还观察到了自组装的柱状胶束^[22]. 当 P123 体积分数增加到 30% 和 40% 时, 共聚物 P123 形成了具有一定晶格结构的三维网络状的凝胶^[20,21,23,24] [图 1(D)和(E)].

为了进一步研究凝胶的结构, 分别计算了不同浓度下 PEO 和 PPO 链段的结构因子. 某一时刻的结构因子可以由下面公式计算得到^[14].

$$S(\vec{q}) = \left\langle \frac{\rho_A(\vec{q})\rho_A(-\vec{q})}{N_A} \right\rangle$$

$$\rho(\vec{q}) = \sum_{i=1}^N \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_i)$$

Table 1 Interaction parameters between DPD beads*

DPD bead	Water	O	P
Water	25.00	26.05	54.37
O	26.05	25.00	66.96
P	54.37	66.96	25.00

O: PEO block; P: PPO block.

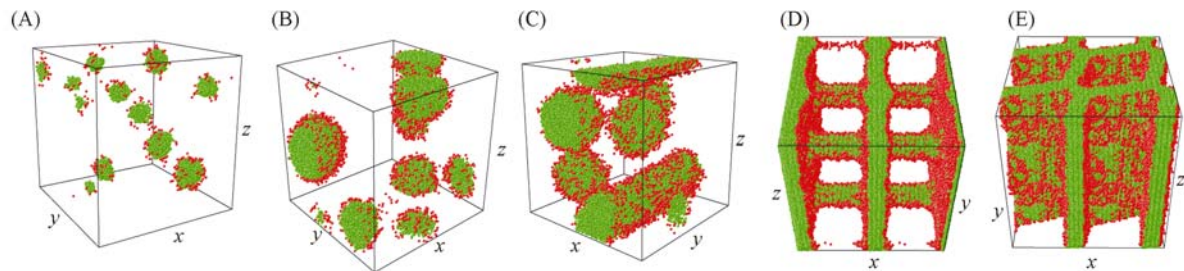


Fig. 1 Morphologies of P123 aqueous solution with increasing concentration

Volume fraction of P123: (A) 2%; (B) 10%; (C) 20%; (D) 30%; (E): 40%. For simplicity, the water beads are omitted. Block O, red and block P, green. It should be noted that the simulation box is duplicated in x , y , and z directions to show the networks structures of gels in (D) and (E).

从图2和图3可以看到, P123水溶液的体积分数为10%时, 在 $q=0.11$ 处, PEO和PPO嵌段均出现了一个较高的峰值, 而且PPO的峰值 $S(q)=3580.9$, 比PEO的峰值 $S(q)=98.2$ 大. 在体积分数为20%时, PEO嵌段在 $q=0.079$ 处出现了 $S(q)=134.3$ 的强峰, 在 $q=0.2\sim 0.4$ 之间还出现了一些小峰. 同时, PPO嵌段在 $q=0.079$ 处出现了 $S(q)=3706.9$ 强峰, 同时出现了另一个峰 $S(q)=3699.4$. 因为结构因子给出了粒子之间的相互关联度, 其中主峰代表了胶束的形成, 次峰代表了粒子在长程范围内仍具有很高的关联度^[25], 所以对比图2和图3可以发现, P123都形成了球形胶束结构. 另外, 20%体系的双峰说明出现了柱状胶束^[26].

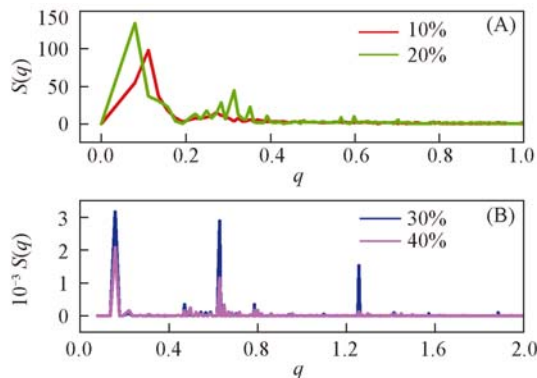


Fig. 2 Structure factors of PEO block at different volume fractions

(A) 10%, 20%; (B) 30%, 40%.

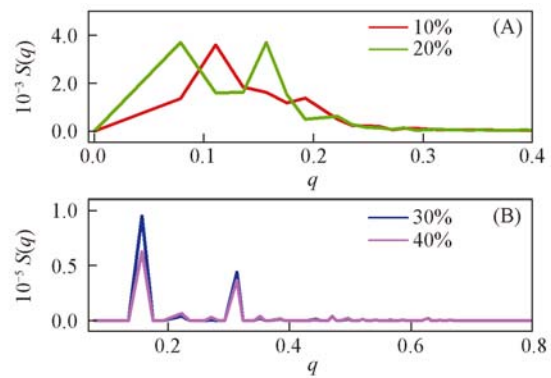


Fig. 3 Structure factors of PPO block at different volume fractions

(A) 10%, 20%; (B) 30%, 40%.

在图2和图3中还可以观察到, P123水溶液的体积分数为30%时, 在 $q=0.16, 0.63$ 和 1.26 处, PEO链段的结构因子分别出现了 $S(q)=3168.7, 2897.5$ 和 1545.8 的强峰. 同时, 在 $q=0.16$ 和 0.31 处, PPO链段的结构因子分别出现了 $S(q)=95447.8$ 和 44308.4 的强峰. 这充分说明了共聚物P123的粒子之间具有很高的关联度, 即形成凝胶结构. 结合图1(D)可以更加确定30% P123水溶液形成了具有一定晶格结构的凝胶. 从图2和图3的结构因子还可以发现, 40% P123水溶液的PEO和PPO嵌段的结构因子中也产生了2个主要的峰, 而且峰值位置与30% P123相同. 这说明40% P123水溶液也形成凝胶, 其结构没有30% P123形成的凝胶完善[图1(E)].

2.3 40% P123水溶液形成凝胶的过程

由于物理凝胶的多样性和复杂性, 目前人们对于物理凝胶的凝胶化机理的认识并不统一. 为了从分子水平上深入了解P123水溶液凝胶化的机理, 我们研究了40% P123水溶液随时间发展形成凝胶的过程. 通过并行DPD模拟可以看到, 在初始阶段, 即当 $t=300$ 步时, P123水溶液是均一的溶液[图4(A)]. 因为体系的浓度较高, 各处同时形成以PPO为核, PEO为壳的球状胶束并且球形胶束之间具有非常高的碰撞频率, 因此, 球状胶束逐渐被柱状胶束或者椭圆状的胶束所取代[图4(B)]. 当 t 增加到5000步时, 大量的柱状胶束之间仍然具有很高的碰撞频率, 开始进一步的融合, 疏水的PPO嵌段形

成更大的区域,而亲水的 PEO 嵌段为了保护 PPO 嵌段不与水接触而包裹在 PPO 嵌段的外面,凝胶开始形成[图 4(C)]. 随着时间的继续发展,当 P123 三嵌段共聚物形成具有一定晶格结构[图 4(E)]时,体系达到了热力学的稳定态.

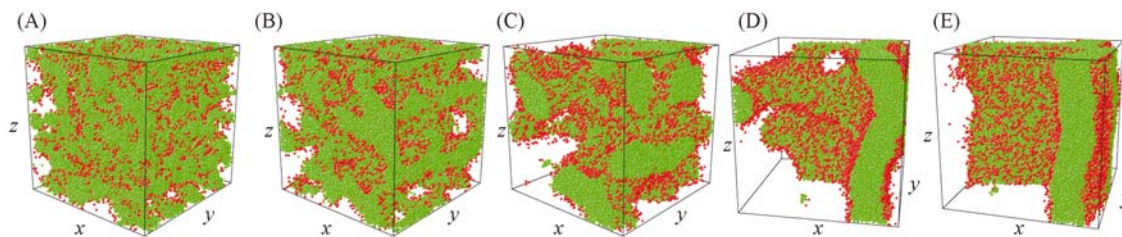


Fig. 4 Process of gels formed from 40% P123 water solution

(A) 300 steps; (B) 3000 steps; (C) 5000 steps; (D) 10000 steps; (E) 30000 steps.

For simplicity, the water beads are omitted. Block O; red; block P; green.

为了更好地了解凝胶的结构,分别计算了 40% P123 水溶液体系在 DPD 模拟中 300, 5000, 8000 和 30000 步时的结构因子. 从图 5 和图 6 可以看到,在初始阶段,即 300 步时,没有峰值产生,说明此时 P123 水溶液是均一的. 当时间发展到 5000 步时,无论 PEO 嵌段还是 PPO 嵌段结构因子都出现了 2 个以上的峰值,充分表明凝胶在此时开始形成. 在 8000 步时,结构因子最高峰和次高峰的峰值强度都有明显的增加. 直到 30000 步时,结构因子峰值达到最高,形成了具有三维网络结构的凝胶.

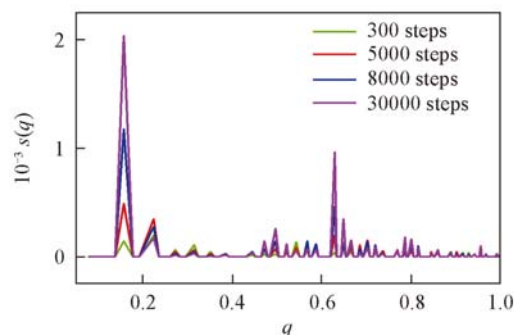


Fig. 5 Structure factors of PEO block at 40% P123 water solution with different DPD time steps

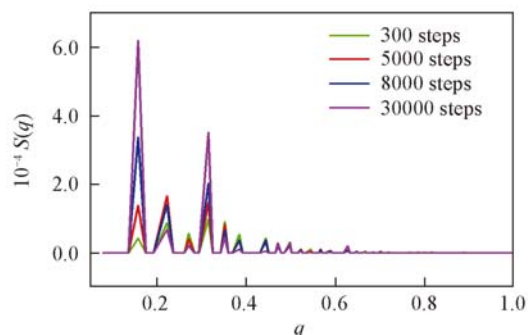


Fig. 6 Structure factors of PPO block at 40% P123 water solution with different DPD time steps

综上所述,利用耗散粒子动力学方法可以有效地研究高分子溶液物理凝胶化行为. 高分子溶液随浓度增加发生凝胶化的模拟结果与实验结果一致. 利用计算机模拟手段研究凝胶的形成过程,可以从分子水平上深入了解高分子溶液凝胶化的机理.

参 考 文 献

- [1] Nakashima K., Bahadur P.. *Adv. Colloid Interface Sci.* [J], 2006, **123**: 75—96
- [2] Yang L., Alexandridis P.. *Langmuir* [J], 2000, **16**: 4819—4829
- [3] Booth C., Attwood D., Price C.. *Phys. Chem. Chem. Phys.* [J], 2006, **8**: 3612—3622
- [4] Anderson J. A., Travesset A.. *Macromolecules* [J], 2006, **39**: 5143—5151
- [5] Li Y., Shi T., Sun Z., *et al.* *J. Phys. Chem. B* [J], 2006, **110**: 26424—26429
- [6] Bromberg L. E., Ron E. S.. *Adv. Drug Deliv. Rev.* [J], 1998, **31**: 197—221
- [7] LI Zhi-Ping (李志平), ZHAO Rui-Hong (赵瑞红), GUO Fen (郭奋), *et al.* *Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报)* [J], 2008, **29**(1): 13—17
- [8] Hoogerbrugge P. J., Koelman J. M. V. A.. *Europhys. Lett.* [J], 1992, **19**: 155—160
- [9] Koelman J. M. V. A., Hoogerbrugge P. J.. *Europhys. Lett.* [J], 1993, **21**: 363—368
- [10] Groot R. D., Warren P. B.. *J. Chem. Phys.* [J], 1997, **107**: 4423—4435
- [11] Groot R. D., Madden T. J.. *J. Chem. Phys.* [J], 1998, **108**: 8713—8724
- [12] Boryczko K., Dzwiniel W., Yuen D. A.. *Concurrency Computat; Pract. Exper.* [J], 2002, **14**: 137—161
- [13] Sims J. S., Martys N. J.. *Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* [J], 2004, **109**: 267—277

- [14] Zhao Y. , Liu H. , Lu Z. Y. , *et al.* . Chin. J. Chem. Phys. [J] , 2008 , **21** : 451—456
- [15] Zhao Y. , Liu Y. T. , Lu Z. Y. , *et al.* . Polymer[J] , 2008 , **49** : 4899—4909
- [16] Groot R. D. , Rabone K. L. . Biophys. J. [J] , 2001 , **81** : 725—736
- [17] Ortiz V. , Nielsen S. O. , Discher D. E. , *et al.* . J. Phys. Chem. B[J] , 2005 , **109** : 17708—17714
- [18] Guo S. L. , Hou T. J. , Xu X. J. . J. Phys. Chem. B[J] , 2002 , **106** : 11397—11403
- [19] Vlimmeren B. A. C. V. , Maurits N. M. , Zvelindovsky A. V. , *et al.* . Macromolecules[J] , 1999 , **32** : 646—656
- [20] Chaibundit C. , Ricardo N. M. P. S. , Costa F. d. M. L. L. , *et al.* . Langmuir[J] , 2008 , **24** : 12260—12266
- [21] Chaibundit C. , Ricardo N. M. P. S. , Costa F. d. M. L. L. , *et al.* . Langmuir[J] , 2007 , **23** : 9229—9236
- [22] Mortensen K. , Pedersen J. S. . Macromolecules[J] , 1993 , **26** : 805—812
- [23] Wu C. , Graziano V. . Macromolecules[J] , 1997 , **30** : 4574—4583
- [24] Mortensen K. , Talmon Y. . Macromolecules[J] , 1995 , **28** : 8829—8834
- [25] Li Y. , Sun Z. , Shi T. , *et al.* . J. Chem. Phys. [J] , 2004 , **121** : 1131—1140
- [26] Vlimmeren van B. A. C. , Maurits N. M. , Zvelindovsky A. Z. , *et al.* . Macromolecules[J] , 1999 , **32** : 646—656

Dissipative Particle Dynamics Simulation of Physical Gelation Behavior of P123(PEO₂₀-PPO₇₀-PEO₂₀) Block Copolymer Aqueous Solution

ZHAO Ying, XIE Yu, LU Zhong-Yuan* , SUN Chia-Chung

(*State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry,
Jilin University, Changchun 130023, China*)

Abstract Dissipative particle dynamics (DPD) method was used to study the physical gelation behavior of P123(PEO₂₀-PPO₇₀-PEO₂₀) block copolymer aqueous solution at room temperature. P123 in aqueous solution forms spherical micelles at lower volume fractions (2%—10%). When the volume fraction of P123 is increased to 20%, cylindrical micelles are formed. The gels with three dimensional network structures are observed when the volume fraction of P123 are 30% and 40%. These simulation results are consistent with the experiments. We find that dissipative particle dynamics simulation method is an important and suitable method to study physical gelation behaviour.

Keywords P123 (PEO₂₀-PPO₇₀-PEO₂₀) block copolymer; Physical gel; Dissipative particle dynamics simulation

(Ed. : D, Z)

作者更正

本刊2008年第29卷第6期第1206页第9行中,“并按NiFe₂O₄和SiO₂的质量比为1:200加入泡化碱”应该改为“并按NiFe₂O₄和SiO₂的质量比为1:2加入泡化碱”。