

均聚物添加对棒/线嵌段共聚物胶束性质的影响

张慧,朱孟瑶,韩向刚

(内蒙古科技大学 理学院,内蒙古 包头 014010)

摘要:采用自洽平均场方法,探讨了均聚物存在对棒/线嵌段共聚物溶液胶束形成的影响.通过计算热容等物理量发现,贫化作用对胶束重排的影响与疏水棒嵌段长度有关.对于中等长度的棒嵌段,体系贫化作用不但促进胶束结构重排,还促进了胶束(临界点附近)初期生长;当棒嵌段较长时,贫化作用抑制了胶束的结构重排.结果有助于进一步理解贫化作用驱动嵌段共聚物自组装的内在机制.

关键词:棒/线两亲性三嵌段共聚物;均聚物;自洽平均场方法;胶束;重排

中图分类号: O411

文献标志码: A

文章编号: 1000-2367(2026)02-0053-06

嵌段共聚物在选择性溶剂中通过微相分离行为能够形成多种纳米结构,包括球形和蠕虫状胶束、囊泡等^[1-3],这些自组装结构的出现与嵌段的比例和序列等因素有关.从本质上来讲,这类自组装结构的形成源于疏水/亲水界面能与共聚物构象熵之间平衡.这些结构可应用于工业生产的薄膜材料^[4]、药物输送^[5-7]、催化^[8]等很多领域.

添加均聚物为柔性嵌段共聚物自组装提供了一种新的调节策略.实验发现,在均聚物 A 和 A/B 二嵌段共聚物熔体的共混体系中,均聚物的长度和浓度能够改变胶束结构^[9-10].相对于熔体,均聚物对嵌段共聚物溶液的自组装影响更为显著.理论模拟研究表明,在 A/B 二嵌段共聚物溶液中,添加均聚物 C 系统发生胶束/囊泡转变.与二嵌段共聚物相比,同等条件下三嵌段共聚物溶液受到均聚物的影响更小,只有在均聚物浓度较高的条件下系统出现了球状/蠕虫胶束转变^[11].均聚物的添加不但可以引起胶束结构转变,还能影响胶束结构的稳定性.在 A/B 嵌段共聚物溶液中,随着均聚物 A 浓度的增加,胶束的聚集数出现先增加后减小的非单调性变化,这与单分子/胶束平衡机制有关^[12].另外,实验结果表明,在 A/B 嵌段共聚物溶液中,添加均聚物 C 诱导了胶束的融合行为^[13].上述均聚物对自组装的影响都源于分子链贫化作用(Depletion; 等效为嵌段共聚物间的吸引作用)的结果^[14].目前,有关贫化作用对自组装影响的研究主要集中在柔性嵌段共聚物体系.

在含刚性嵌段的嵌段共聚物溶液体系中,分子链刚性的引入使系统产生丰富的相行为^[15].耗散分子动力学方法模拟结果表明,线/棒/线 BAB 两亲性三嵌段共聚物溶液出现了共聚物囊泡^[16]和穿孔囊泡^[15]等复杂胶束结构.这些结果的出现与棒嵌段的熵性质密切相关.利用自洽平均场方法研究发现,在类似体系中胶束生长过程出现了丰富的重排行为,当低浓度时胶束重排与胶束形貌的改变和胶束的溶解有关;而当高浓度时结构重排与协同性生长机制有关^[17].在低浓度嵌段共聚物体系中均聚物的贫化作用对自组装的影响依赖于疏水棒嵌段的长度,对于不长的棒嵌段共聚物体系,通过胶束的平均聚集程度或者胶束核体积的变化影响胶

收稿日期: 2024-11-20; **修回日期:** 2024-12-12.

基金项目: 国家自然科学基金(22163005).

作者简介: 张慧(1997-),女,内蒙古乌兰察布人,内蒙古科技大学硕士研究生,研究方向为软凝聚态物理, E-mail: zh19970422@163.com.

通信作者: 韩向刚(1979-),男,教授,硕士生导师,研究方向为软凝聚态物理, E-mail: xghan0@163.com.

引用本文: 张慧,朱孟瑶,韩向刚.均聚物添加对棒/线嵌段共聚物胶束性质的影响[J].河南师范大学学报(自然科学版), 2026,54(2): 53-58. (Zhang Hui, Zhu Mengyao, Han Xianggang. The effect of homopolymer addition on the micellar properties in rod/coil block copolymer solutions [J]. Journal of Henan Normal University (Natural Science Edition), 2026, 54(2): 53-58. DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2024.11.20.0003.)

束的形成过程^[18].研究表明,在柔性共聚物溶液体系中均聚物的添加对自组装的影响与共聚物浓度有关^[11],那么在棒/线嵌段共聚物高浓度体系,均聚物的贫化作用如何影响胶束的性质,这有待进一步研究才能回答.

基于蠕虫链的自洽平均场方法能够用来研究棒/线嵌段共聚物的自组装^[19-20].考虑棒嵌段的方向序使求解蠕虫状链自洽场方程更具挑战性^[20].自洽平均场方法格子模型利用分立空间的各向异性特征近似处理刚性嵌段,它在模拟复杂体系时有强大的计算优势^[21],并且获得了与考虑各向异性相互作用方法相一致结果^[19].所以这里采用自洽平均场方法格子模型,探索在选择性溶剂中线/棒三嵌段共聚物和均聚物共混体系的胶束行为.研究表明,均聚物引起的贫化作用使体系聚集行为出现明显变化,这与疏水棒嵌段长度密切相关,棒嵌段长度决定了贫化作用对胶束生长的影响.

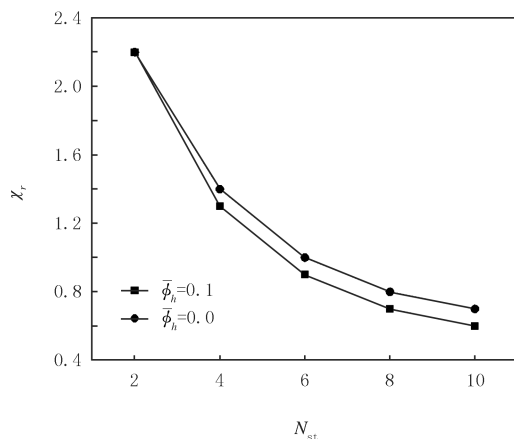
1 理论和模型

本体系是具有不可压缩性的共混体系,它包含 n_h 条链长为 N_h 柔性均聚物 B 和 n_b 条 BAB 线/棒/线对称三嵌段共聚物,以及 n_s 个溶剂分子.每条共聚物链包含 1 个由 N_{st} 个亲水单体组成嵌段 A 和 2 个分别由 N_{ns} 个非亲水单体构成的嵌段 B,即嵌段共聚物分子链长度为 $N_b = 2N_{ns} + N_{st}$.假设共聚物单体和溶剂分子大小相同,每个单体(或溶剂)都占 1 个格点.系统体积(格点总数) $N_L = n_h N_h + n_b N_b + n_s$.在模型中,亲水链段间只有体积排斥作用,它通过体系的不可压缩性来描述,疏水链段间除了体积排斥作用外,还存在吸引作用.2 个疏水链段间的吸引作用这里只考虑最近邻格点间相互作用,它是本系统唯一的非键相互作用,它的局域近似表达式为^[17,22] $\frac{U}{k_B T} = -\chi \sum_r \hat{\phi}_{st}^b(r) \hat{\phi}_{st}^b(r)$,其中,Flory-Huggins 参数 $\chi = \frac{z}{2k_B T}$ 表示体系疏水单体间的作用强弱, z 代表格子模型的配位数,其他理论细节详见文献^[18].

这里在周期性边界条件的简立方格子中利用实空间数值方法求解鞍点方程组.首先随机选择涨落势场 $\omega_+(r)$ 、 $\omega_-(r)$,根据自洽平均场方程组进行更新迭代,当相邻两次迭代步骤的自由能差值达到所要求精度 10^{-8} 时,即可获得系统亚稳态结构^[22].通过对比不同初值场的亚稳态自由能来确定系统的稳定自组装结构.

2 结果与讨论

在线/棒三嵌段共聚物和均聚物为溶质的选择性溶液中,本文只关注均聚物的贫化作用对高浓度体系胶束形成过程的影响,以及它与棒嵌段长度的关系,因此这里只有 Flory-Huggins 作用参数 χ 和棒嵌段长度 N_{st} 是变化的,其他参数都是保持不变的(具体参见图 1 的说明).需要指出的是,本文结果已考虑模拟计算尺寸大小的影响.如图 1 所示,对于确定的均聚物浓度,疏水棒嵌段长度的增加使溶液/胶束转变的临界参数降低.这说明疏水棒嵌段间的非键吸引作用有利于胶束的形成;当 N_{st} 不变时,均聚物的存在使胶束的临界作用参数 χ_c 变小.这说明均聚物的添加促进了均匀溶液/胶束转变.与溶剂分子相比,均聚物分子链可看作一个更大的球体,当嵌段共聚物聚集形成胶束时,由于体积排斥效应使均聚物更容易被排挤出共聚物富集的区域,即均聚物存在使嵌段共聚物间产生了等效吸引作用(即贫化作用).这在一定程度上促进了胶束的形成.需要注意的是,当棒嵌段特别短时($N_{st} = 2$),均聚物对胶束出现的影响是可以忽略的.



注:除相图的横纵坐标参数外,系统其他参数都保持不变,包括共聚物和均聚物分子链长度 $N_b (=20)$ 、 $N_h (=4)$,以及共聚物和均聚物的体积分数 $\bar{\phi}_b (=0.8)$ 、 $\bar{\phi}_h (=0.1)$,下图同.

图1 均聚物B和线/棒/线BAB三嵌段共聚物体系溶液/胶束转变曲线图
Fig. 1 The solutions/micelles transition curves for the homopolymer B and coil/rod/coil BAB triblock copolymer solutions

在均聚物和三嵌段共聚物溶液中,利用序参量和热容量来描述胶束形成过程^[17,25].定义序参量

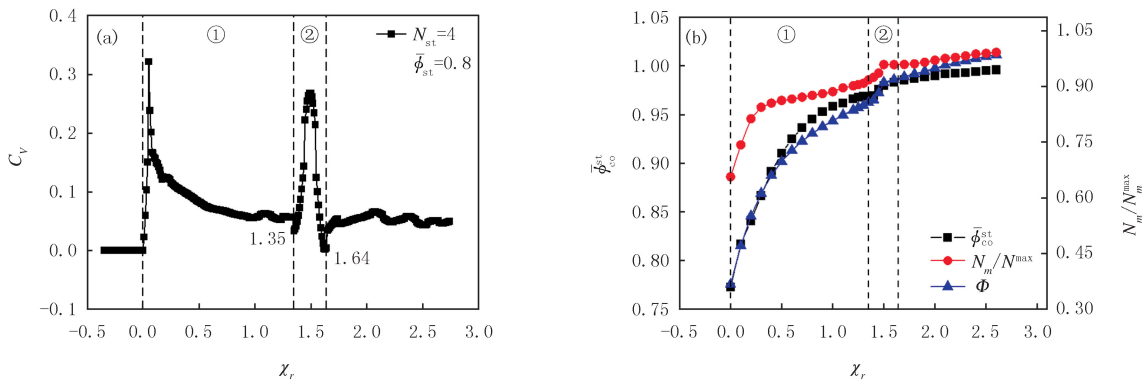
$$\Phi(\{\varphi_{st}(r)\}) = \frac{1}{N_L} \sum_r (\varphi_{st}(r) - \bar{\varphi}_{st})^2 = \frac{1}{N_L} \sum_r \varphi_{st}^2(r) - \bar{\varphi}_{st}^2,$$

则

$$C_v/k_B = \frac{1}{N_L} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N_L, n_b} = \frac{1}{N_L} \chi^2 \frac{\partial}{\partial \chi} \left[\sum_r \varphi_{st}^2(r) \right].$$

尽管序参量和热容量都能够描述系统的聚集行为,但是序参量能够直接反映系统的聚集行为.因此本文中用序参量与胶束核体积共同作为表征系统是否出现了胶束溶解的物理量^[17,25].

这里,主要根据热容峰特征和胶束结构图,并结合胶束平均等效聚集程度和胶束核体积,以及系统序参量随温度的变化趋势分析胶束的生长过程.当 $N_{st} = 4$ 时,热容曲线的 2 个峰的出现说明了系统表现出结构重排行为.对于图 2(a) 的第 1 个峰,首先在附录图 S1(a) 和 (b) 观察到无序准立方胶束,随着作用参数增大,无序准立方胶束数目增加,伴随着形状变得不规则;在图 2(a) 的第 2 个峰范围内,当 $\chi_r = 1.5$ 时有少许棒状胶束,且胶束核体积和平均聚集程度同时显著增加(图 2(b)).这与没有均聚物的存在溶液体系中只有胶束核体积随作用参数的显著增加是不同的^[17].这说明均聚物引起的贫化作用增强了胶束聚集程度,与均聚物在柔性二嵌段共聚物溶液体系的影响是相同的^[12],如图 2(a) 所示.当棒嵌段长度较小时,与相应的溶液体系相比^[17],均聚物的加入基本没有改变胶束的重排行为.



(a) 热容曲线; (b) 胶束的平均聚集程度 $\bar{\phi}_{st}^2$ 、胶束核体积 N_m/N_m^{\max} 及序参量 Φ 随 χ_r ($\chi_r = \chi - \chi_c$) 的变化.

图2 $N_{st} = 4$ 的系统聚集曲线

Fig.2 The system aggregation curves for $N_{st} = 4$

当 N_{st} 变大时,均聚物对嵌段共聚物的贫化作用使系统的重排行为产生改变.在 $N_{st} = 6$ 时,观察到 5 个峰的热容曲线(图 3(a)),这与(准)有序/无序转变有关.如附录图 S2(a) 所示,第 1 个峰出现有序的球形胶束;第 2 个峰有 2 个子峰,首先在 $\chi_r = 0.2$ 时,系统仍然有序但胶束转变为无序立方胶束,并且形状有些不规则(图 S2(b)),在 $\chi_r = 0.3$ 时系统发生有序/无序转换,开始出现无序不规则立方胶束结构(图 S2(c)).在这个峰的范围胶束核体积的先减小后增加,伴随着胶束聚集程度持续增加,这说明通过胶束的破碎促进了胶束的生长(图 3(b));值得注意的是,在 $\chi_r = 0.7$ 时,系统再次出现有序准立方胶束(图 S2(d)),随后在 $\chi_r = 1.1$ 时再次出现有序/无序转换过程,如图 S2(e)、(f) 和 (g) 所示,胶束转变为首先不规则立方胶束,然后出现无序不规则立方胶束与层状胶束的共存相,这导致了第 3 个峰.值得注意的是 $\chi_r = 0.65$ 附近,出现了负热容峰.胶束破碎(胶束核体积减小)引起了胶束的溶解,即系统的聚集程度的随作用参数的增加而降低,从而实现了无序/有序转变.如图 4(b) 所示,该峰范围内胶束核体积先减小后增加,伴随着胶束聚集程度先增加后减小,即系统出现了胶束协调性生长行为.与相应的溶液体系相比^[17],均聚物的贫化作用使胶束聚集程度增加持续在一定作用参数范围内,相应也扩大了胶束核体积弱增长的参数范围,即促进了胶束协同性生长.需要强调的是,在临界点附近胶束核体积随着作用参数迅速增加(图 3(b)).这与相应的溶液体系临界点附近胶束核体积保持不变的情况完全不同,说明均聚物能够促进胶束核的显著生长.这与均聚物对柔性嵌段共聚物体系自组装的影响是一致的^[11].由于胶束核体积此时已趋近饱和状态,只能通过调整胶束平均聚集程度促进

胶束生长,当相互作用进一步增加时,胶束聚集程度随着作用参数的增加导致了第4和第5个峰的出现,胶束结构没有明显变化(图 S2(b)).结果表明,当棒嵌段长度较大时,均聚物的贫化作用更加显著,弱化了胶束生长过程中的重排行为,一定程度上实现了胶束的快速生长.

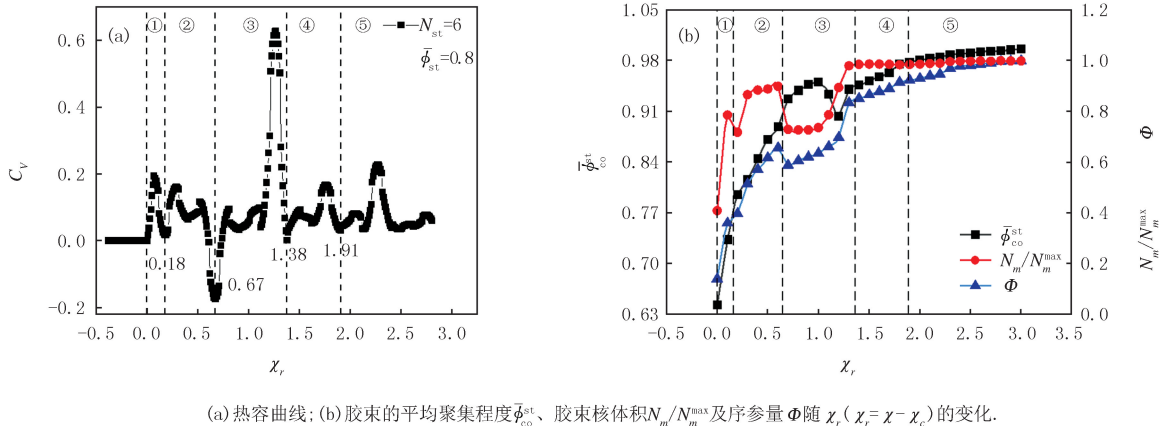


图3 $N_{st}=6$ 的系统聚集曲线

Fig.3 The system aggregation curves for $N_{st}=6$

在 $N_{st}=8$ 时,热容曲线出现了5个峰,比相应的溶液体系的热容峰数目更多(图4).这与胶束协调性生长被抑制有关^[17],即胶束的生长重排变得更复杂.对于第1个峰,当 $\chi_r=0.0$ 时出现了有序球形胶束(附录图 S3(a)),随着作用参数增加,由球形胶束变为准立方胶束,并且胶束的排列出现一定程度的不规则,但总体有序;在第2个峰范围内,出现了胶束协同性生长行为,当 $\chi_r=0.6$ 时出现无序不规则立方胶束,并且胶束间出现一定的融合现象(图 S3(b)和(c)),这使系统形成相对松散的胶束核(协同性生长的胶束核调整阶段),随着作用参数的增加,胶束壳层进行调整形成更薄的界面,这造成胶束间融合减弱,胶束形状表现得更有棱角,如图 S3(d)所示.这里胶束协同性生长行为(图4(b))可看作胶束生长由量到质的调整过程^[22];随着作用参数的增加,胶束协同性生长受到一定程度抑制.在第3个峰范围内,开始阶段($\chi_r=0.8\sim 1.2$)是前面胶束协同性生长过程的延续,胶束核体积减小,伴随着胶束聚集程度的增加导致了第1个子峰,胶束形状总体上变得棱角(图 S3(e)).如图 S3(f)和(g)所示,随着作用参数胶束结构变得更有棱角,同时胶束核体积增加,但胶束平均聚集程度基本保持不变(图4(b)),这导致了后2个子峰的出现.这与第1个子峰协同性生长趋势完全不同.第1个子峰通过胶束棱角钝化来减小界面体积(界面面积和厚度)来提高胶束聚集程度,后面的两个子峰是通过胶束棱角锐化实现胶束核体积增加;类似于第3个峰的开始阶段,如图4(b)所示,第4个峰和第5个峰是在胶束核体积基本不变的条件下,平均聚集程度调整造成了重排行为,即再次通过胶束棱角钝化来实现,但由于作用参数增加到一定程度,胶束结构调整变得困难,因此胶束结构钝化并不明显(图 S3(h)).与相应的溶液体系相比^[17],胶束协调性生长被一定程度抑制,即协同性生长由于均聚物的贫化作用影响了平均聚集程度的减少,进而影响了胶束核体积的增加趋势.这与棒嵌段较短时均聚物的存在有利于平均聚集程度的增加趋势在本质上是是一致的.

3 结 语

本文采用自洽平均场方法,模拟计算了柔性均聚物的添加对高浓度棒/线 AB 两亲性嵌段共聚物溶液胶束形成的影响.研究表明,与溶液对比,均聚物的贫化对棒/线嵌段共聚物溶液的胶束重排行为产生了显著影响,并且与刚性疏水嵌段的长度密切相关.对于短棒嵌段体系,均聚物的添加基本没有改变热容峰的位置和数目,只是促进了胶束聚集程度随着作用参数的跃变;在中等棒嵌段长度体系中,均聚物改变了胶束的生长行为.在临界温度附近均聚物的贫化作用促进了胶束的生长(胶束核体积的显著增加),并且在随后的有序/无序转变实现了胶束聚集程度的持续增加,即促进了胶束协同性生长;在棒嵌段长度较长时,均聚物的贫化作用抑制了胶束的破碎,从而也限制了胶束聚集程度的调整空间,即抑制了胶束协调性生长机制.疏水嵌段

长度决定了贫化作用对自组装影响源于分子链刚性的特质,棒嵌段与线嵌段间几何不对称性的改变是影响棒/线嵌段共聚物自组装的重要参数^[19],而本文使用的格子自洽平均场方法理论框架下几何不对称性是保持不变的,因此使用更复杂理论模型^[19]拓展本文结论是将来需要解决的问题。

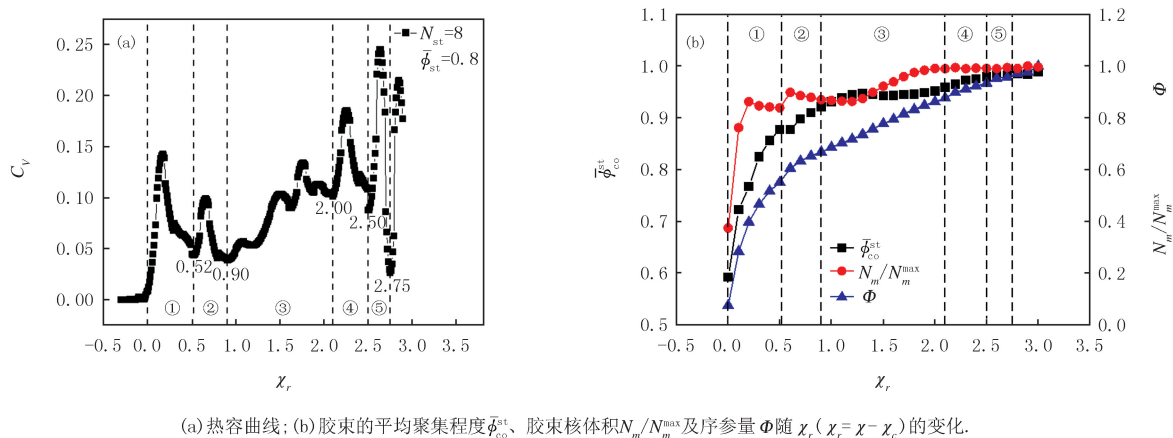


图4 $N_{st}=8$ 的系统聚集曲线

Fig. 4 The system aggregation curves for $N_{st}=8$

附录见电子版(DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2024.11.20.0003)。

参 考 文 献

- [1] HAMLEY I. Block Copolymers in Solution: Fundamentals and Applications [M/OL]. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2005. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9780470016985>.
- [2] MAI Y Y, EISENBERG A. Self-assembly of block copolymers [J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(18): 5969-5985.
- [3] ZHULINA E B, BORISOV O V. Theory of block polymer micelles: recent advances and current challenges [J]. Macromolecules, 2012, 45(11): 4429-4440.
- [4] ZHAO D, FENG J, HUO Q, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores [J]. Science, 1998, 279(5350): 548-552.
- [5] DISCHER D E, EISENBERG A. Polymer vesicles [J]. Science, 2002, 297(5583): 967-973.
- [6] KATAOKA K, HARADA A, NAGASAKI Y. Block copolymer micelles for drug delivery: design, characterization and biological significance [J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2001, 47(1): 113-131.
- [7] 曹丹, 罗延龄, 胡喜洁, 等. pH 敏感的 AB₄ 型嵌段共聚物的合成、表征与自组装行为 [J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2015, 43(4): 59-64.
- [8] CAO D, LUO Y L, HU X J, et al. Preparation and characterization of pH-sensitive AB₄-type block copolymers with self-assembly [J]. Journal of Shaanxi Normal University (Natural Science Edition), 2015, 43(4): 59-64.
- [9] O'REILLY R K, HAWKER C J, WOOLEY K L. Cross-linked block copolymer micelles: functional nanostructures of great potential and versatility [J]. Chemical Society Reviews, 2006, 35(11): 1068-1083.
- [10] GOHR K, SCHÄRTL W, WILLNER L, et al. SANS investigation of PS-PB block copolymer micelles in a short chain PB homopolymer matrix [J]. Macromolecules, 2002, 35(24): 9110-9116.
- [11] GREENALL M J, BUZZA D A, MCLEISH T B. Micelle shape transitions in block copolymer/homopolymer blends: comparison of self-consistent field theory with experiment [J]. Journal of Chemical Physics, 2009, 131(3): 034904.
- [12] YANG T, LEI Z, YANG S, et al. Depletion driven self-assembly of block copolymer solutions by homopolymers [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2019, 21(4): 2121-2127.
- [13] GONZÁLEZ GARCÍA Á, IANIRO A, BELJON R, et al. (Homo) polymer-mediated colloidal stability of micellar solutions [J]. Soft Matter, 2020, 16(6): 1560-1571.
- [14] REPOLLET-PEDROSA M H, MAHANTHAPPA M K. Fusion of poly(vinyl acetate-b-vinyl alcohol) spherical micelles in water induced by poly(ethylene oxide) [J]. Soft Matter, 2013, 9(32): 7684.
- [15] MIYAZAKI K, SCHWEIZER K S, THIRUMALAI D, et al. The asakura-oozawa theory: entropic forces in physics, biology, and soft mat-

- ter[J].*Journal of Chemical Physics*,2022,156(8):080401.
- [15] WANG T Y, TSAO H K, SHENG Y J. Perforated vesicles of ABA triblock copolymers with ON/OFF-switchable nanopores[J]. *Macromolecules*,2020,53(23):10582-10590.
- [16] LIN Y L, CHANG H Y, SHENG Y J, et al. Self-assembled polymersomes formed by symmetric, asymmetric and side-chain-tethered coil-rod-coil triblock copolymers[J]. *Soft Matter*,2014,10(11):1840-1852.
- [17] HAN X G, SUN Z H, LIANG N, et al. Aggregate behavior in amphiphilic coil/rod block copolymer solutions[J]. *Chemical Physics*,2022,563:111663.
- [18] 朱孟瑶, 韩向刚. 均聚物的添加对棒/线两亲性嵌段共聚物溶液自组装的影响[J]. *西北师范大学学报(自然科学版)*,2024,60(3):34-41.
ZHU M Y, HAN X G. The effect of the addition of homopolymer on self-assembly behavior in rod/coil amphiphilic block copolymer solutions[J]. *Journal of Northwest Normal University(Natural Science)*,2024,60(3):34-41.
- [19] TANG J Z, JIANG Y, ZHANG X H, et al. Phase diagram of rod-coil diblock copolymer melts[J]. *Macromolecules*,2015,48(24):9060-9070.
- [20] JIANG Y, LI S B, CHEN J Z Y. Perspective: parameters in a self-consistent field theory of multicomponent wormlike-copolymer melts[J]. *The European Physical Journal E*,2016,39(10):91.
- [21] CHEN J Z, ZHANG C X, SUN Z Y, et al. A novel self-consistent-field lattice model for block copolymers[J]. *The Journal of Chemical Physics*,2006,124(10):104907.
- [22] HAN X G, ZHANG X F. Dependence of aggregation behavior on concentration in triblock copolymer solutions: The effect of chain architecture[J]. *Journal of Chemical Physics*,2015,143(21):214904.

The effect of homopolymer addition on the micellar properties in rod/coil block copolymer solutions

Zhang Hui, Zhu Mengyao, Han Xianggang

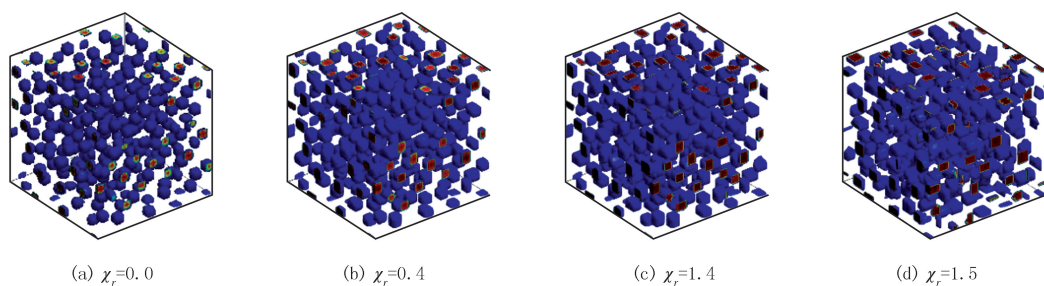
(School of Science, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: The effect of the occurrence of homopolymer on the micellar properties of rod/coil block copolymer solutions was studied by using self-consistent mean field theory. By calculating the physical quantities such as heat capacity, it is found that the effect of depletion on the rearrangement of micelle structure depends on the length of hydrophobic rod block. When the rod block length is medium, the depletion of the system not only promotes the rearrangement of micelles, but also promotes the initial growth of micelles(near the critical point). When the rod block is relatively long, the depletion inhibits the rearrangement of micelles. The results of this study are helpful to further understand the internal mechanism of depletion-driven self-assembly of block copolymer.

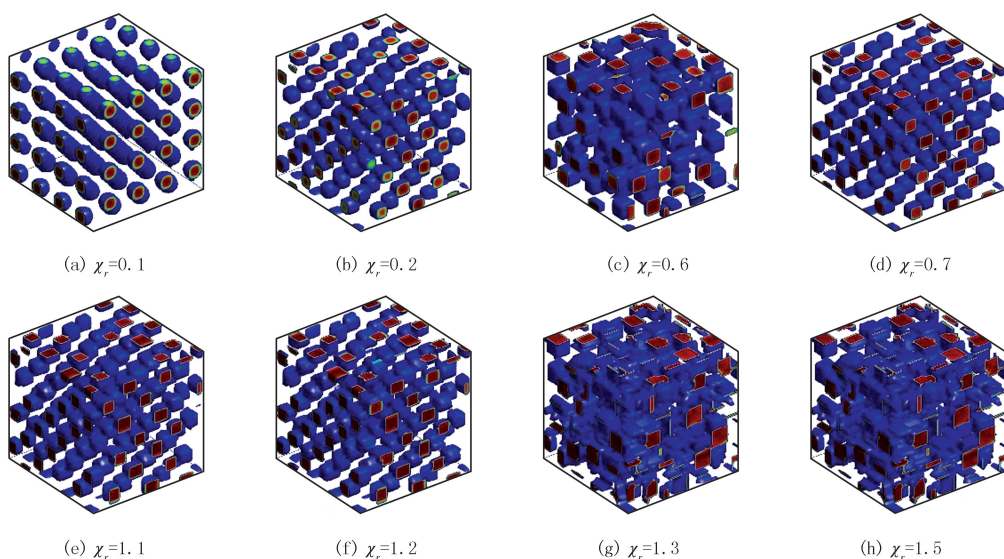
Keywords: rod/coil amphiphilic copolymer; homopolymer; self-consistent mean field theory; micelles; rearrangement

[责任编辑 杨浦 刘洋]

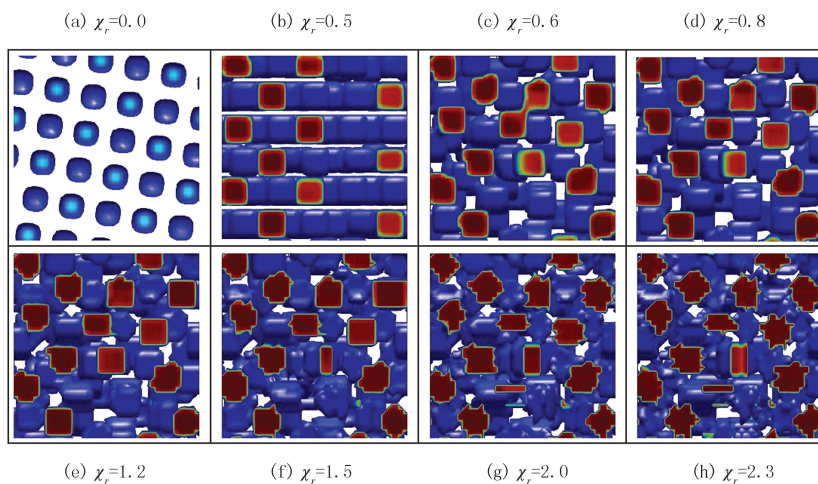
附录



图S1 当 $N_{st}=4$ 时不同条件下的胶束三维结构($\phi_{st}>0.5$)
Fig. S1 The structures of micelles under different conditions at $N_{st}=4$ ($\phi_{st}>0.5$)



图S2 当 $N_{st}=6$ 时不同条件下的胶束三维结构($\phi_{st}>0.5$)
Fig. S2 The structures of micelles under different conditions at $N_{st}=6$ ($\phi_{st}>0.5$)



图S3 当 $N_{st}=8$ 时不同条件下的胶束三维结构($\phi_{st}>0.5$)
Fig. S3 The structures of micelles under different conditions at $N_{st}=8$ ($\phi_{st}>0.5$)