

## Supporting Information

### **Modulating Melting Points in Micellar Cores: Influence of Corona Chain Length on the Core Confinement in Binary Mixed Block Copolymer Micelles**

*Szymon M. Szostak, Nico König, Lutz Willner and Reidar Lund\**

S. M. Szostak, N. König, R. Lund  
Department of Chemistry, University of Oslo,  
P.O. Box 1033 Blindern,  
0315 Oslo, Norway  
E-mail: reidar.lund@kjemi.uio.no

L. Willner  
Jülich Centre for Neutron Science (JCNS-1), Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich,  
Germany

Table S1. Fitting parameters determined for the C28PEOx micelles at 20 °C, BM29 measurements

Sample	$N_{agg}$	$R_g^1$ [Å]	$R_g^2$ [Å]	$R_g$ [Å]	sigma_int	nu	sigma	df	coeff	$f_{core}$	$d_{core}$	$d_{shell}$	$d_{solv}$	$M_{core}$	$M_{shell1}$	$M_{shell2}$	psi	$R_c$ [Å]	conc
PEO3	150	88,0	-	20,3	5	51,3	0,1	1,7	1,33	1	0,92	1,21	0,9982	393	2300	-	1	29,3	2,5
PEO3/5 1:1	147	84,0	114,7	24,3	5	9,0	0,1	1,7	1,33	1	0,92	1,21	0,9982	393	2300	4600	0,6494	29,2	2,5
PEO3/10 1:1	129	82,0	141,9	28	5	1,4	0,1	1,7	1,33	1	0,95	1,21	0,9982	393	2300	9600	0,7874	27,6	2,5
PEO5	111	114,7	-	30,6	5	30,9	0,1	1,7	1,33	1	0,90	1,21	0,9982	393	4600	-	1	26,8	1,25
PEO5/10 1:1	111	132,0	151,4	45,2	5	2,9	0,1	1,7	1,33	1	0,95	1,21	0,9982	393	4600	9600	0,6667	26,3	2,5
PEO5/10 1:2	116	140,2	161,9	48,7	5	3,4	0,1	1,7	1,33	1	0,95	1,21	0,9982	393	4600	9600	0,5	26,7	1,25
PEO5/20 1:1	88	108	185,0	50,0	5	2,8	0,1	1,7	1,33	1	0,95	1,21	0,9982	393	4600	21400	0,8134	24,3	1,25
PEO10	73	163,5	-	47	5	8,2	0,1	1,7	1,33	1	0,98	1,21	0,9982	393	9600	-	1	22,6	2,5
PEO3/20 1:7	69	118,7	219,6	73,0	5	0,2	0,1	1,7	1,33	1	0,98	1,21	0,9982	393	2300	21400	0,5356	22,2	2,5
PEO5/20 1:4	77	100,0	195,0	55,0	5	3,8	0,1	1,7	1,33	1	0,92	1,21	0,9982	393	4600	21400	0,5215	23,5	2,5
PEO20	42	229,4	-	75	5	7,8	0,1	1,7	1,33	1	0,98	1,21	0,9982	393	21400	-	1	18,8	2,5

Table S2. Fitting parameters determined for the C28PEOx micelles at 20 °C – 60 °C, NanoStar measurements

Sample	Temp	$N_{agg}$	$R_m^1$ [Å]	$R_m^2$ [Å]	$R_g$ [Å]	sigma_int	nu	bgr	sigma	df	coeff	$f_{core}$	$d_{core}$	$d_{shell}$	$d_{solv}$	$M_{core}$	$M_{shell1}$	$M_{shell2}$	psi	$R_c$ [Å]	conc
PEO3	20	157	83,1	-	20,3	13	0,1	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,91	1,21	0,9982	393	2300	-	1	29,9	5
	30	166	77,9	-	20,3	13	8,8	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,87	1,2	0,99547	393	2300	-	1	31,0	5
	40	157	79,2	-	20,3	13	0,0	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,87	1,19	0,99221	393	2300	-	1	30,4	5
	45	164	75,8	-	20,3	13	8,8	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,85	1,184	0,99021	393	2300	-	1	31,1	5
	50	176	72,7	-	20,3	13	6,1	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,81	1,179	0,98803	393	2300	-	1	32,4	5
	55	179	73,0	-	20,3	13	0,0	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,75	1,175	0,98569	393	2300	-	1	33,3	5
PEO5	20	108	110,7	-	30,6	13	3,5	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,92	1,21	0,9982	393	4600	-	1	26,4	5
	30	111	106,4	-	30,6	13	9,1	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,87	1,2	0,99565	393	4600	-	1	27,1	5
	40	110	103,7	-	30,6	13	8,1	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,86	1,19	0,99221	393	4600	-	1	27,1	5
	45	113	101,6	-	30,6	13	21,5	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,84	1,184	0,99021	393	4600	-	1	27,6	5
	50	116	99,2	-	30,6	13	1,7	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,76	1,179	0,98803	393	4600	-	1	28,8	5
	55	115	99,0	-	30,6	13	0,7	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,76	1,174	0,98569	393	4600	-	1	28,7	5
PEO10	20	67	150,2	-	47,2	13	5,4	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,89	1,21	0,9982	393	9600	-	1	22,7	5
	30	66	149,0	-	47,2	13	4,4	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,91	1,2	0,99565	393	9600	-	1	22,4	5
	40	63	151,2	-	47,2	13	7,6	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,97	1,19	0,99221	393	9600	-	1	21,6	5
	45	66	136,5	-	47,2	13	9,7	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,77	1,184	0,99021	393	9600	-	1	23,6	5
	50	63	143,0	-	47,2	13	3,5	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,82	1,179	0,98803	393	9600	-	1	22,9	5
	55	63	136,9	-	47,2	13	2,2	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,78	1,174	0,98569	393	9600	-	1	23,2	5
PEO20	20	36	209,9	-	75	13	8,8	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,95	1,21	0,9982	393	21400	-	1	18,0	5
	30	34	202,7	-	75	13	13,3	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,95	1,2	0,99565	393	21400	-	1	17,7	5
	40	37	204,3	-	75	13	18,7	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,95	1,19	0,99221	393	21400	-	1	18,2	5
	45	35	198,7	-	75	13	10,3	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,95	1,184	0,99021	393	21400	-	1	17,9	5
	50	35	196,0	-	75	13	12,6	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,95	1,179	0,98803	393	21400	-	1	17,9	5
	55	34	193,9	-	75	13	7,1	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,95	1,175	0,98569	393	21400	-	1	17,8	5
PEO3/5 1:1	20	144	82,3	113,5	25,0	5	1,4	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,92	1,21	0,9982	393	2300	4600	0,6494	29,0	5
	30	142	83,9	111,1	25,0	5	12,5	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,91	1,2	0,99565	393	2300	4600	0,6494	29,0	5
	40	138	82,5	109,5	25,0	5	10,0	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,90	1,19	0,99221	393	2300	4600	0,6494	28,9	5
	45	139	84,0	106,8	25,0	5	153,8	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,88	1,184	0,99021	393	2300	4600	0,6494	29,0	5
	50	138	84,7	103,3	25,0	5	120,7	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,85	1,179	0,98803	393	2300	4600	0,6494	29,4	5
	55	139	83,2	101,4	25,0	5	2,4	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,79	1,174	0,98569	393	2300	4600	0,6494	30,1	5
PEO3/10 1:1	20	128	80,8	141,0	27,9	5	0,2	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,95	1,21	0,9982	393	2300	9600	0,7874	27,6	5
	30	125	83,1	140,8	27,9	5	0,3	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,95	1,2	0,99565	393	2300	9600	0,7874	27,4	5
	40	121	76,9	131,8	47,4	5	0,0	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,90	1,19	0,99221	393	2300	9600	0,7874	27,6	5
	45	123	79,9	133,2	46,9	5	0,0	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,90	1,184	0,99021	393	2300	9600	0,7874	27,7	5
	50	128	76,1	127,9	35,0	5	0,3	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,82	1,179	0,98803	393	2300	9600	0,7874	28,9	5
	55	125	75,1	124,4	32,5	5	0,5	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,79	1,174	0,98569	393	2300	9600	0,7874	29,1	5
PEO3/20 1:7	20	60	106,6	204,6	75,2	5	0,0	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,95	1,21	0,9982	393	2300	21400	0,5356	21,4	5
	30	60	108,0	202,3	76,7	5	0,0	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,95	1,2	0,99565	393	2300	21400	0,5356	21,4	5
	40	61	110,9	201,1	78,9	5	0,0	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,95	1,19	0,99221	393	2300	21400	0,5356	21,6	5
	45	58	137,4	195,3	75,2	5	0,8	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,95	1,184	0,99021	393	2300	21400	0,5356	21,1	5
	50	58	137,9	186,8	70,2	5	0,0	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,82	1,179	0,98803	393	2300	21400	0,5356	22,2	5
	55	57	120,1	184,9	66,5	5	0,0	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,81	1,174	0,98569	393	2300	21400	0,5356	22,2	5
PEO5/10 1:1	20	108	136,5	147,3	36,7	5	1,1	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,95	1,21	0,9982	393	4600	9600	0,66667	26,0	5
	30	106	113,8	156,8	36,7	5	4,1	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,95	1,2	0,99565	393	4600	9600	0,66667	25,9	5
	40	103	111,8	156,6	36,7	5	4,5	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,95	1,19	0,99221	393	4600	9600	0,66667	25,6	5
	45	98	135,8	138,8	36,7	5	3,4	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,95	1,184	0,99021	393	4600	9600	0,66667	25,2	5
	50	104	105,8	147,8	36,7	5	1,0	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,82	1,179	0,98803	393	4600	9600	0,66667	27,0	5
	55	102	105,2	136,4	36,7	5	11,9	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,77	1,174	0,98569	393	4600	9600	0,66667	27,4	5
PEO5/10 1:2	20	119	102,8	167,4	39,5	5	7,1	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,95	1,21	0,9982	393	4600	9600	0,5	26,9	5
	30	119	89,8	165,4	39,5	5	8,7	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,95	1,2	0,99565	393	4600	9600	0,5	27,0	5
	40	119	98,1	164,4	39,5	5	4,3	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,95	1,19	0,99221	393	4600	9600	0,5	26,9	5
	45	118	96,3	159,2	39,0	5	6,8	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,92	1,184	0,99021	393	4600	9600	0,5	27,1	5
	50	117	101,7	155,9	39,0	5	1,3	5,00E-04	0,1	1,7	1,33	1	0,83	1,179	0,98803	393					

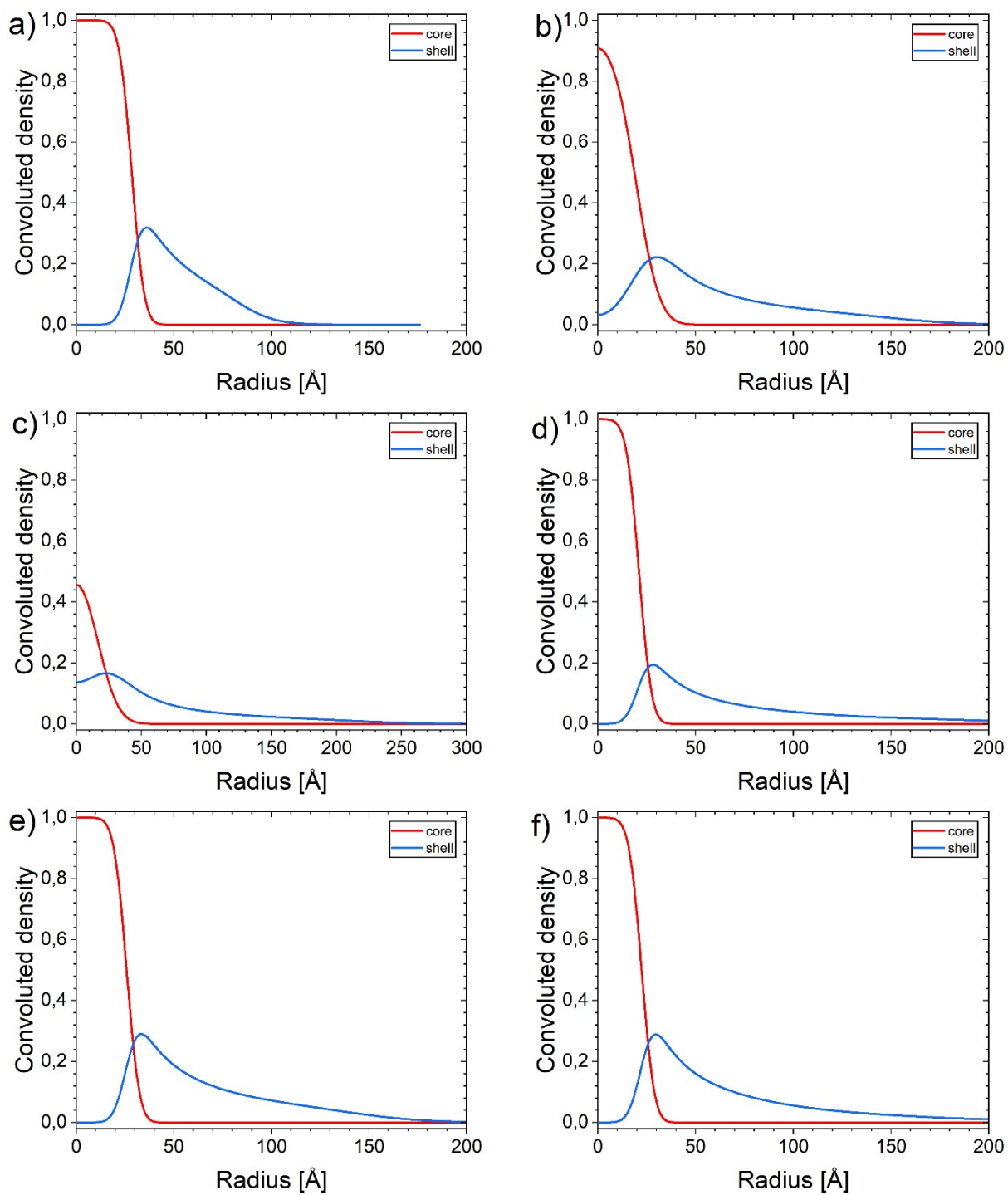


Figure S1. The convoluted density as a function of micelle radius with the distinction of core and shell contribution, calculated from the structural parameters after fitting of SAXS data, a)  $C_{28}$ -PEO3, b)  $C_{28}$ -PEO10, c)  $C_{28}$ -PEO20, d)  $C_{28}$ -PEO3/20 1:7, e)  $C_{28}$ -PEO5/10 1:2, f)  $C_{28}$ -PEO5/20 1:4

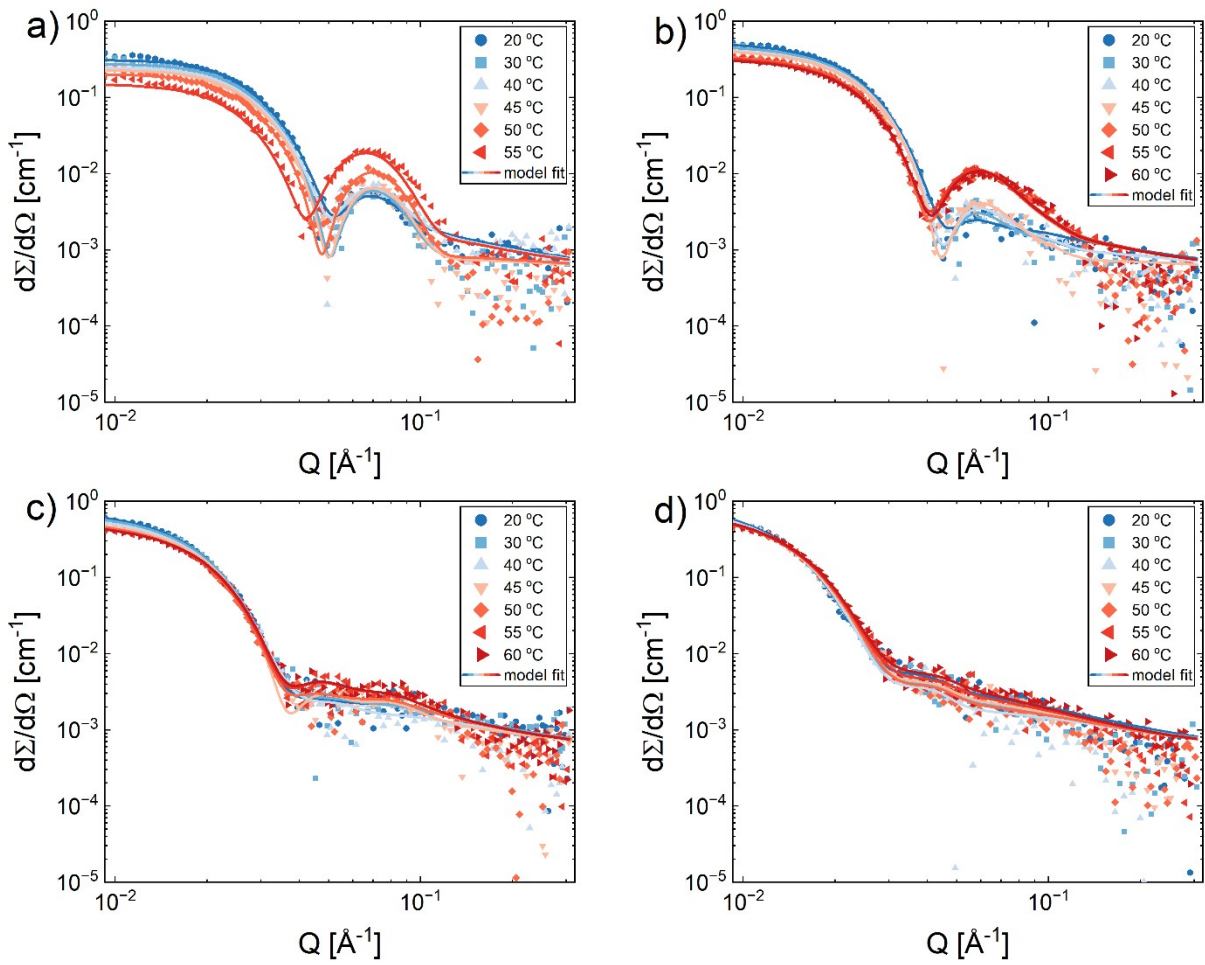


Figure S2. SAXS curves of a) C<sub>28</sub>-PEO<sub>3</sub>, b) C<sub>28</sub>-PEO<sub>5</sub>, c) C<sub>28</sub>-PEO<sub>10</sub>, d) C<sub>28</sub>-PEO<sub>20</sub> as a function of temperature ranging from 20 °C to 60 °C at 0.5 vol% polymer concentration. Solid lines represent the model fits.

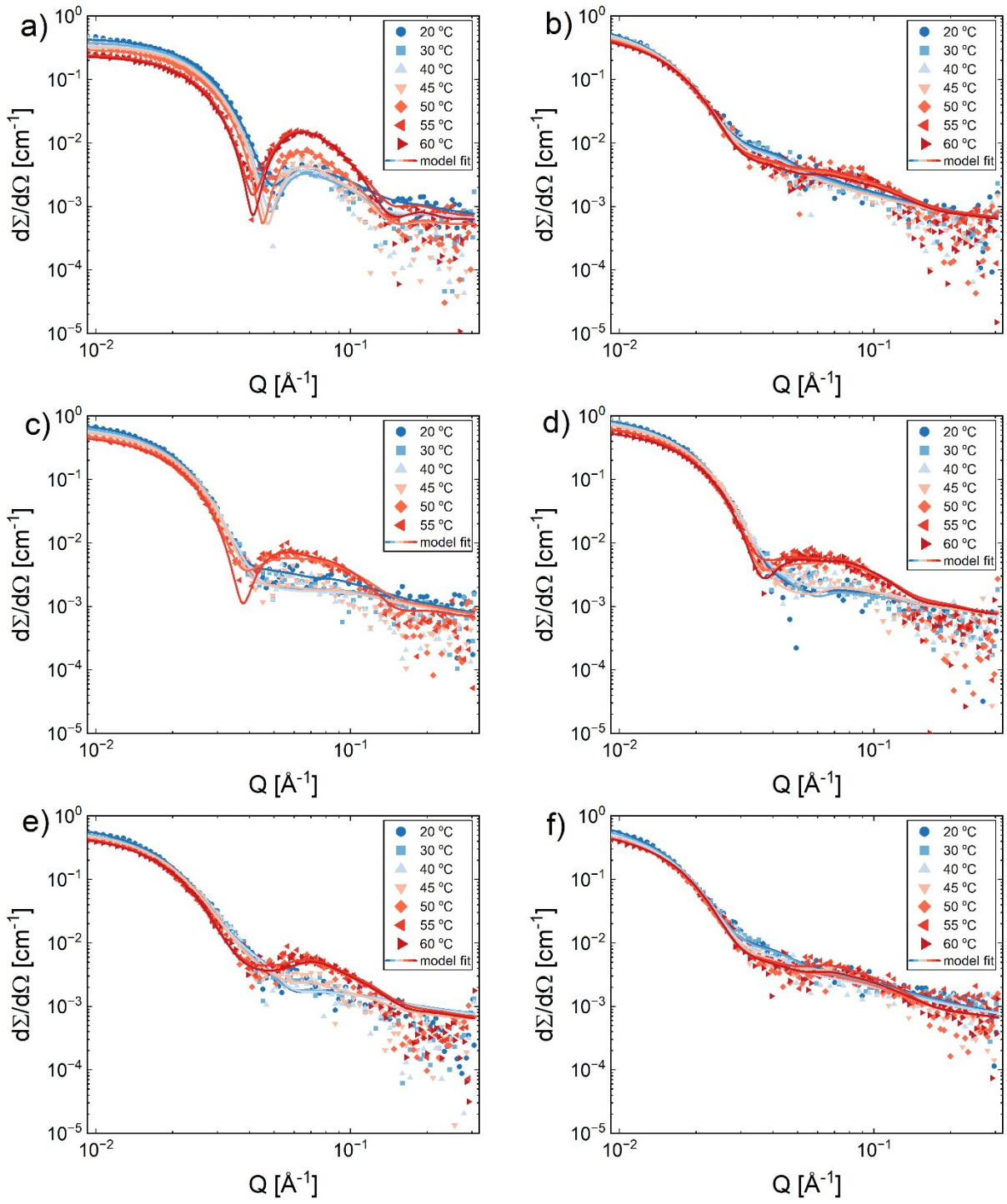


Figure S3. SAXS curves of a) C<sub>28</sub>-PEO3/5 1:1, b) C<sub>28</sub>-PEO3/20 1:7, c) C<sub>28</sub>-PEO5/10 1:1, d) C<sub>28</sub>-PEO5/10 1:2, e) C<sub>28</sub>-PEO5/20 1:1, f) C<sub>28</sub>-PEO5/20 1:4 as a function of temperature ranging from 20 °C to 60 °C at 0.5 vol% polymer concentration. Solid lines represent the model fits.

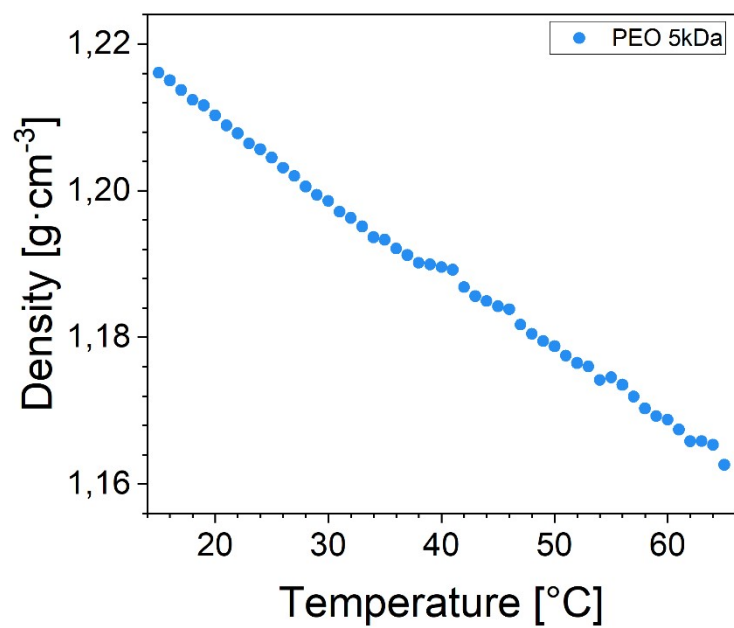


Figure S4. Density of poly(ethylene oxide),  $M_w = 5$  kDa, as a function of temperature

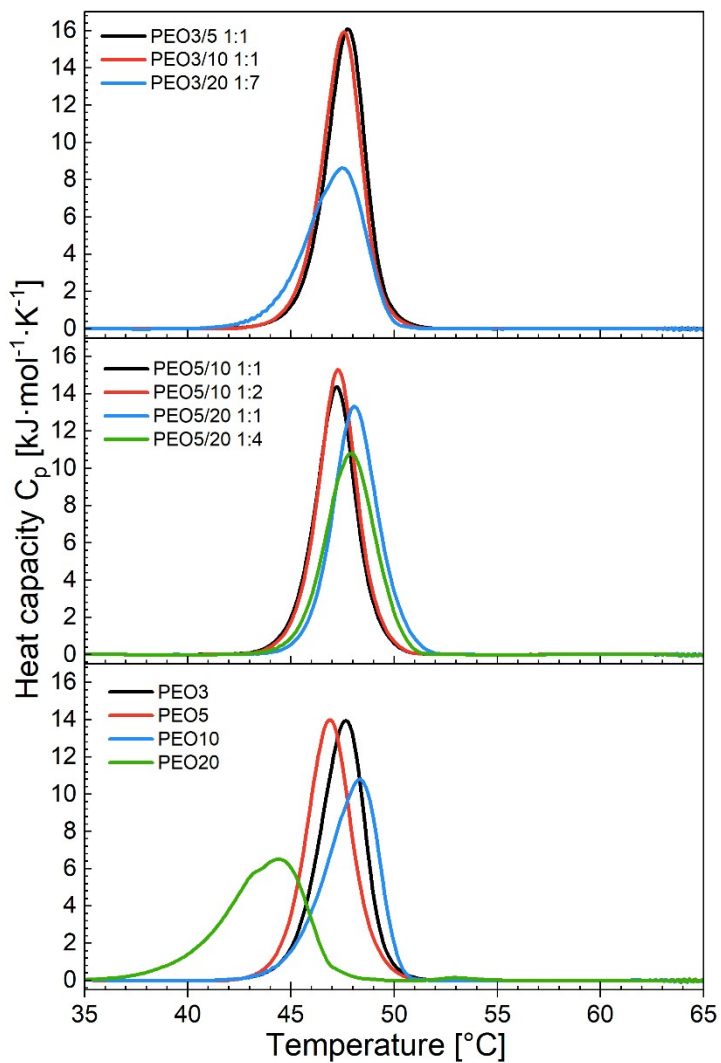


Figure S5. Temperature dependence of molar heat capacity  $C_p$  measured by DSC cooling run at a heating scan rate of 2 °C·min<sup>-1</sup>.