

УДК 541.64:532.2:532.77

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
ТРЕХБЛОЧНЫХ СОПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ
МЕТОДОМ «МАШИННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА»

Сарiban A. A., Бирштейн T. M., Скворцов A. M.

Рассмотрена структура макромолекул трехблочного сополимера типа АВА в селективных растворителях. Проведены расчеты структурных характеристик сополимеров в гауссовом приближении и для гибких решеточных цепей методом машинного моделирования. Показано, что симметричные трехблочные сополимеры обладают гантелеобразной структурой, которая сохраняется в широкой области селективных растворителей — от хороших растворителей для разных блоков до условий, отвечающих осадителям. При этом увеличение молекулярной массы полимерной цепи при постоянстве соотношения длин среднего и крайнего блоков стабилизует гантелеобразную структуру. Показано, что хотя при переходе от хороших растворителей для крайних блоков к θ -условиям (или осадителю) полные размеры цепи значительно уменьшаются, размеры среднего блока меняются слабо и звенья, находящиеся в крайних блоках, контактируют лишь в слабой степени. Обсуждаются межмолекулярные структуры, образующиеся в растворах двух- и трехблочных сополимеров.

В последние годы объектом интенсивных исследований являются трехблочные сополимеры типа АВА, обладающие целым рядом интересных и важных свойств как в биологическом, так и в технологическом отношении. При их исследовании в растворе существенным вопросом является анализ их поведения в селективных растворителях, т. е. в растворителях термодинамически хороших лишь для одной из компонент сополимера. В таких условиях молекулы блок-сополимеров способны уже на молекулярном уровне образовывать специфические структуры, которые при росте концентрации раствора служат заготовками для построения более сложных надмолекулярных образований.

Данная работа посвящена изучению структуры изолированных молекул трехблочных сополимеров в селективных растворителях методом моделирования макромолекул на ЭВМ. Ранее этот метод применялся нами для изучения структуры изолированных цепей двухблочных сополимеров [1, 2].

Двухблочные и трехблочные сополимеры в селективных растворителях (качественное рассмотрение). Наиболее простыми блок-сополимерами являются двухблочные сополимеры типа АВ. Как известно [3, 4], они обладают сравнительно хорошей растворимостью в селективных растворителях, причем уже в области малых концентраций образуют мицеллярные структуры, объединяющие 7–10 макромолекул [3].

Структура цепей двухкомпонентных сополимеров в растворе при заданной первичной структуре определяется тремя термодинамическими характеристиками: качеством растворителя для каждой из компонент, т. е. двумя параметрами гомовзаимодействий, и энергией гетеровзаимодействий в цепи в данном растворителе, т. е. совместимостью или несовместимостью компонент.

Теоретический анализ структуры изолированных молекул блок-сополимеров типа АВ показал [1, 2, 5], что 1) структура каждого блока определяется главным образом качеством растворителя для этого блока, т. е. соответствующим параметром гомовзаимодействия; 2) при отсутствии специфического связывания между компонентами, приводящего к «комплексообразованию», блоки А и В в значительной степени сегрегированы, аналогично сегрегации двух частей молекулы гомополимера в хорошем растворителе. На рис. 1 схематически представлена структура изолированной молекулы двухблочного сополимера в селективном растворителе и

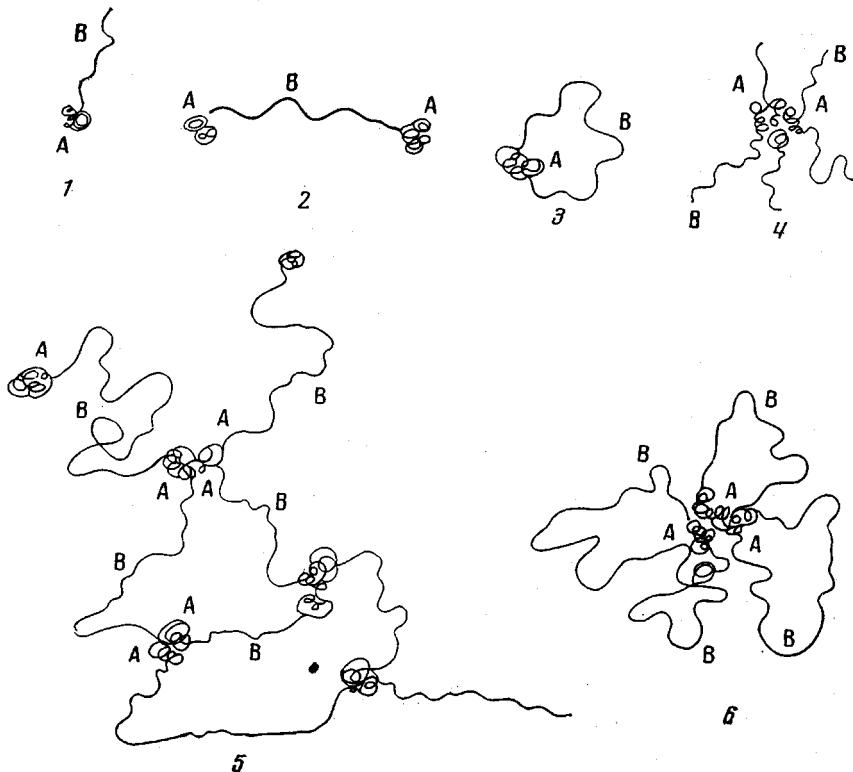


Рис. 1. Возможные структуры, образуемые двухблочными и трехблочными сополимерами в селективных растворителях на молекулярном (1, 2, 3) и надмолекулярном (4, 5, 6) уровнях

структурой мицеллы, когда несколько молекул сливаются вместе, образуя внутреннее ядро из блоков, стремящихся уйти от контакта с растворителем.

Экспериментальное исследование трехблочных сополимеров АВА в растворе показало [3, 4], что имеется существенное различие в свойствах системы при использовании различных селективных растворителей. Если растворитель является хорошим для крайних блоков А и плохим (осадителем) для среднего блока В, свойства системы аналогичны свойствам раствора двухблочного сополимера АВ в том же растворителе, в частности сохраняется способность макромолекул АВА к мицеллообразованию. Напротив, если растворитель хороший лишь для среднего блока В и плохой для А, мицеллярные структуры не образуются, заметно ухудшается растворимость и появляется тенденция к гелеобразованию.

Рассмотрим качественно возможные конформационные состояния изолированных молекул блок-сополимеров АВА в селективных растворителях и соответствующие надмолекулярные структуры. Основываясь на данных для двухблочных сополимеров, можно считать, что если между

компонентами А и В нет специфического притяжения, то блоки А и В более или менее сегрегированы; при этом структура каждого блока определяется соответствующими параметрами гомовзаимодействий. Соответственно в селективном растворителе, хорошем для крайних блоков и осадителе для среднего, молекула трехблочного сополимера должна иметь структуру, подобную структуре молекул двухблочного сополимера с двумя клубообразными «хвостами» вместо одного (рис. 1). Естественной надмолекулярной структурой в обоих случаях являются мицеллы.

В селективном растворителе противоположного типа (хорошем для среднего блока В и осадителе для крайних блоков А) внутри- и межблочное гомовзаимодействие А...А носит характер притяжения. В принципе это взаимодействие может привести к образованию внутримолекулярных структур двух типов: гантелеподобной и кольцевой (рис. 1). В гантелеподобной структуре крайние блоки коллапсируют, оставаясь преимущественно изолированными друг от друга; в кольцевой структуре они в значительной степени сливаются, образуя единую компактную структуру с клубообразной петлей из вытесненного В-компоненты. В последнем случае структура индивидуальной цепи сравнительно близка к структуре двухблочного сополимера АВ (рис. 1) и можно думать, что соответствующая надмолекулярная структура должна быть мицеллярной. Иной ситуации следует ожидать для гантелеподобной структуры. Индивидуальные цепи при этом оказываются «бифункциональны», так что их слипание должно приводить к образованию макромолекулярной сетки (рис. 1), т. е. к гелеобразованию.

Реализация той или иной внутримолекулярной (а при больших концентрациях и межмолекулярной) структуры определяется, разумеется, их термодинамической выгодностью, т. е. свободной энергией структуры. Обсуждаемые гантелеподобная и кольцевая структуры индивидуальной цепи отличаются как по энергии, так и по энтропии. Кольцевая структура выгоднее энергетически, поскольку в ней возможно большее число контактов внутри блоков А. В то же время в этой структуре имеются большие энтропийные потери, обусловленные сворачиванием цепи в кольцо. Очевидно, что при задании достаточно больших энергий притяжения между крайними блоками должна реализоваться кольцевая структура. Неясно, однако, сколь велика должна быть эта энергия, как она меняется с увеличением молекулярной массы блоков сополимера и, соответственно, широка ли область существования таких кольцевых структур.

Для анализа преимущественного состояния молекул трехблочного сополимера мы провели некоторые оценки для модельной гауссовой цепи, а при рассмотрении более общей модели использовали метод «машинного эксперимента».

Модель гауссовой цепи. Рассмотрим гауссову цепь из трех блоков АВА с длинами блоков n ; $N-2n$ и n ($n, N-2n \gg 1$). Полагая эффективную длину связи равной единице, имеем для средних квадратов радиусов инерции цепи $\langle R^2 \rangle$, отдельных блоков $\langle R_A^2 \rangle$, $\langle R_B^2 \rangle$ и всех звеньев крайних блоков $\langle R_{AA}^2 \rangle$:

$$\langle R^2 \rangle = N/6 \quad (1)$$

$$\langle R_A^2 \rangle = n/6 \quad (2)$$

$$\langle R_B^2 \rangle = (N-2n)/6 \quad (3)$$

$$\langle R_{AA}^2 \rangle = (N-2n/3)/4 \quad (4)$$

(При расчете среднего квадрата радиуса инерции $\langle R_{AA}^2 \rangle$, обусловленного всеми звеньями типа А, использована формула Лагранжа [6].)

Легко видеть, что при $n < N/2$, что всегда выполняется для любого симметричного трехблочного сополимера, средний радиус инерции звеньев, находящихся в крайних блоках $\langle R_{AA}^2 \rangle$ больше, чем радиус инерции для

всех звеньев цепи $\langle R^2 \rangle$. Тем более $\langle R_{AA}^2 \rangle$ больше радиуса инерции среднего блока $\langle R_B^2 \rangle$. Это показывает, что структура симметричных трехблочных сополимеров в θ -растворителе не кольцевая (для нее $\langle R_{AA}^2 \rangle$ должно быть меньше $\langle R^2 \rangle$), а гантелеоподобная. Нетрудно получить количественную характеристику этой структуры, введя расстояние L между центрами тяжести крайних блоков А. Пользуясь известным соотношением Гюйтенса — Штейнера [7]

$$\langle R_{AA}^2 \rangle = \langle R_A^2 \rangle + (L/2)^2, \quad (5)$$

имеем

$$L = (N - 4n/3)^{1/2} \quad (6)$$

Отсюда следует, что при всех $n < N/2$

$$L > (2\langle R_A^2 \rangle)^{1/2} \quad (7)$$

и, следовательно, крайние блоки трехблочного сополимера в θ -растворителе не перекрываются. Очевидно, ни улучшение качества растворителя для среднего блока В, приводящее к раздвижению блоков А друг от друга, ни улучшение растворителя для компоненты А, приводящее к отталкиванию крайних блоков друг от друга, не нарушает гантелеоподобной формы трехблочного сополимера.

Отметим, что, хотя при переходе от хороших растворителей к θ -условиям гантелеоподобная структура трехблочного сополимера сохраняется и крайние блоки практически не взаимодействуют друг с другом, общие размеры цепи могут измениться весьма значительно (рис. 2). Именно это обстоятельство, связанное с влиянием объемных эффектов на $\langle R^2 \rangle$, давало иногда повод заключить о слиянии крайних блоков и образовании кольцеобразной конформации цепи.

В заключение этого раздела сделаем некоторые замечания относительно влияния молекулярного веса на вероятность образования кольцевой структуры. Очевидно, максимальный энергетический выигрыш от слияния двух блоков А будет в случае, когда каждый из этих блоков находится в глобуллярном, каплевидном состоянии, и составляет $\sim \varepsilon n^2$ (ε — энергия контакта). Однако, как уже говорилось, такое слияние энтропийно невыгодно, поскольку оно связано с замыканием среднего блока в петлю, а вероятность такого события, согласно формуле Штокмайера [8]

$$W \simeq (N - 2n)^{-n} \quad (8)$$

Отсюда следует, что образование кольцевой структуры возможно либо при небольших размерах среднего блока (но тогда сополимер фактически превращается в две цепи гомополимера с небольшой перетяжкой), либо при очень больших значениях контактообразования ε , значительно превосходящих энергию контакта в θ -условиях (в этом случае мы приходим, по сути, к спиванию звеньев, находящихся в разных блоках цепи).

Подчеркнем, что увеличение молекулярной массы всей цепи при сохранении соотношения длин средних и крайних блоков (постоянство n/N) влечет за собой более быстрое возрастание энтропийных потерь, сравнительно с повышением энергетического выигрыша. Соответственно для слияния крайних блоков требуется все большая энергия контактирования звеньев типа А, и область возможного существования кольцевой структуры еще более сужается. Напротив, гантелеоподобная структура при этом, очевидно, стабилизируется.

«Машинный эксперимент». Как показано выше, модель гауссовой цепи позволила охарактеризовать структуру изолированной молекулы трехблочного сополимера в растворителях не хуже, чем θ -растворители для обеих компонент. Для расширения интервала внешних условий мы использовали метод «машинного эксперимента».

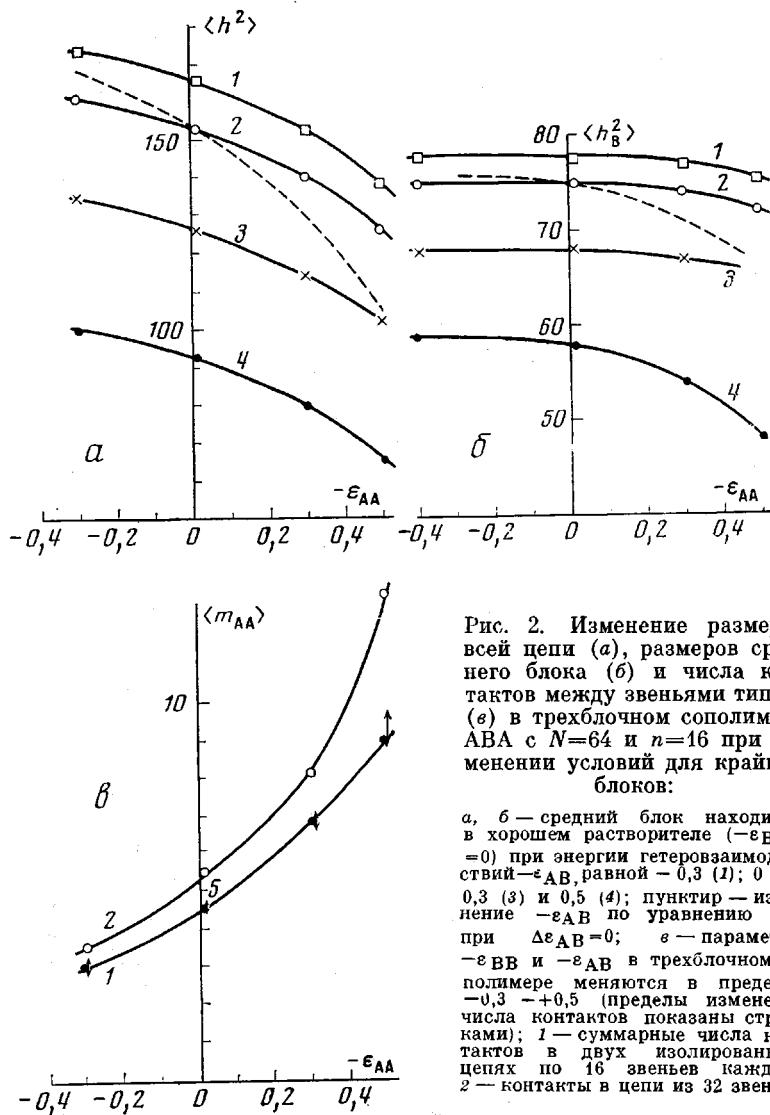


Рис. 2. Изменение размеров всей цепи (α), размеров среднего блока (β) и числа контактов между звеньями типа А (δ) в трехблочном сополимере АВА с $N=64$ и $n=16$ при изменении условий для крайних блоков:

a, б — средний блок находится в хорошем растворителе ($-ε_{BB}=0$) при энергии гетерозаимодействий $-ε_{AB}$, равной $-0,3$ (1); 0 (2); $0,3$ (3) и $0,5$ (4); пунктир — изменение $-ε_{AB}$ по уравнению (11) при $Δε_{AB}=0$; *ε* — параметры $-ε_{BB}$ и $-ε_{AB}$ в трехблочном сополимере меняются в пределах $-0,3 \rightarrow +0,5$ (пределы изменения числа контактов показаны стрелками); 1 — суммарные числа контактов в двух изолированных цепях по 16 звеньев каждая; 2 — контакты в цепи из 32 звеньев

На кубической решетке рассмотрена модельная гибкая цепь из трех блоков типа АВА с общим числом звеньев-сегментов $N=64$ при их расположении по блокам 16–32–16. Каждое из звеньев цепи с равной вероятностью могло располагаться либо вдоль по направлению предыдущего звена (транс-состояние), либо в одном из четырех возможных перпендикулярных направлений (гош-состояния). Занимая ячейку решетки, звенья (сегменты) были непроницаемы и при соприкосновении друг с другом взаимодействовали с энергией $ε_{xy}$ ($x, y=A$ или B). Здесь и далее энергетические величины выражены в единицах kT .

Величины $ε_{xy}$ представляют собой разность свободных энергий взаимодействия звеньев друг с другом F_{xy} и с растворителем F_{xp}, F_{yp}

$$ε_{xy} = (F_{xy} + F_{pp}) - (F_{xp} + F_{yp}) \quad (9)$$

Энергии $ε_{AA}$ и $ε_{BB}$, аналогично параметрам Флори $χ_A$ и $χ_B$ определяют качество растворителя. Для рассматриваемой модели θ-условиям отвечает небольшое притяжение $ε_θ=-0,3$ [9]. Степень совместимости компонент

определяется величиной

$$\Delta \varepsilon_{AB} = \varepsilon_{AB} - (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})/2, \quad (10)$$

аналогичной параметру χ_{AB} . Как было показано в [1, 2], параметром гетеровзаимодействия, регулирующим поведение сополимеров в разбавленных растворах, является величина ε_{AB} , в то время как параметр совместимости компонент $\Delta \varepsilon_{AB}$ определяет структуру сополимера в конденсированном состоянии.

При расчетах все параметры ε_{xy} варьировались независимо в интервале $-\varepsilon_{xy} = -0,3 - +0,5$. Для ε_{AA} и ε_{BB} это означает переход от хорошего растворителя к осадителю. Для ε_{AB} — это переход от отталкивания к притяжению разнотипных звеньев.

Рассмотрим геометрические характеристики макромолекулы. На рис. 2, а представлен средний квадрат расстояния между концами цепи $\langle h^2 \rangle$ в зависимости от энергии ε_{AA} , т. е. при меняющихся условиях для крайних блоков сополимера. Значения ε_{BB} и ε_{AB} фиксированы: для среднего блока растворитель является хорошим ($\varepsilon_{BB}=0$), а для параметра гетеровзаимодействия ε_{AB} выбрано несколько фиксированных значений (сплошные кривые на рис. 2, а). Как видно из рис. 2, а, полные размеры цепи падают по мере роста сил притяжения между звеньями крайних блоков (аналогично меняется и средний квадрат радиуса инерции $\langle R^2 \rangle$). Особо заметным становится это падение, если учесть, что изменения трех параметров ε_{AA} , ε_{BB} и ε_{AB} не являются независимыми. Действительно, для данной пары компонент обычно фиксирован параметр несовместимости $\Delta \varepsilon_{AB}$, так что энергия гетеровзаимодействий

$$\varepsilon_{AB} = (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})/2 + \Delta \varepsilon_{AB} \quad (11)$$

должна меняться с изменением ε_{AA} (при постоянных ε_{BB} и $\Delta \varepsilon_{AB}$). На рис. 2, а пунктиром показан ход $\langle h^2 \rangle$ при одновременном согласованном изменении ε_{AA} и ε_{AB} .

Как уже отмечалось, из факта падения общих размеров макромолекулы не следует слияния крайних блоков цепи в один и образования кольцевидной структуры. Поэтому для выяснения структуры цепи мы рассмотрели размеры среднего блока при тех же условиях (рис. 2, б). Если, как и на рис. 2, а, формально фиксировать ε_{BB} и ε_{AB} и менять лишь взаимодействие звеньев крайних блоков — величину ε_{AA} , то размеры среднего блока меняются незначительно, как в области растворителя лучше, чем θ -растворитель для крайних блоков, так и в области осадителя. Эффект усиливается, однако, при увеличении межблочного притяжения, и для $-\varepsilon_{AB}=0,5$ средний блок уменьшает свои размеры на 20% при переходе от хорошего растворителя для крайних блоков к осадителю. Одновременное, согласованное изменение ε_{AA} и ε_{AB} по уравнению (11), соответствующее вариации растворителя (остающегося хорошим для среднего блока), приводит к некоторому усилению эффекта поджатия среднего блока (пунктир на рис. 2, б). Однако во всех случаях $\langle h_B^2 \rangle$ остается довольно большой величиной ~50–70, что никак не соответствует замыканию блока В в кольцо.

Сравнительно слабое изменение размеров среднего блока при изменении взаимодействий ε_{AA} только между звеньями крайних блоков явно не отвечает слиянию крайних блоков и образованию циклической структуры, и, следовательно, молекула трехблочного сополимера остается гантельеподобной даже при переходе через θ -точку, т. е. в условиях высаживания А компоненты.

Величиной, непосредственно характеризующей степень пространственной удаленности крайних блоков, может служить среднее число контактов $\langle m_{AA} \rangle$ между звеньями типа А. На рис. 2, в представлена зависимость этой величины от качества растворителя для крайних блоков А. Показаны интервалы изменения $\langle m_{AA} \rangle$ при изменении качества растворителя

для среднего блока и при варьировании параметра гетеровзаимодействий. Для сравнения приведены также аналогичные зависимости для суммы чисел контактов в двух изолированных крайних блоках и в цепи, составленной только из двух крайних блоков. Как видно из рис. 2, в, величина $\langle m_{AA} \rangle$ в трехблочном сополимере при всех значениях ε_{AA} слабо зависит как от состояния среднего блока, так и от величины и знака гетеровзаимодействий. Более того, в исследованном интервале изменения качества растворителя для крайних блоков, т. е. параметра ε_{AA} , числа контактов $\langle m_{AA} \rangle$ в сополимере близки к числам контактов в двух изолированных крайних блоках и всегда меньше, чем в цепи, составленной только из двух крайних блоков.

Этот результат подтверждает, что преимущественным состоянием молекулы трехблочного сополимера в растворе является состояние с изолированными крайними блоками. Оно реализуется не только в случае растворителя, хорошего для крайних блоков или в θ -условиях для этих блоков, но даже при переходе к осадителю (в исследованной области $0,3 < -\varepsilon_{AA} < 0,5$). В последнем случае ухудшение качества растворителя приводит к сжатию крайних блоков, проявляющемуся в росте числа гомоконтактов $\langle m_{AA} \rangle$ и падению размеров этих блоков и всей цепи в целом, но не ведет к слиянию крайних блоков вместе.

Полученные результаты полностью коррелируют с экспериментальными данными о растворимости и характере надмолекулярных структур в сополимерах и демонстрируют неспособность трехблочных сополимеров к образованию колышевых структур, а следовательно, и их неспособность, в отличие от двухблочных сополимеров, к мицеллообразованию в селективных растворителях.

Это, как нам кажется, является отражением общих закономерностей, свойственных линейным макромолекулам. В работе [10] мы показали, что внутримолекулярное контактирование в полимерах осуществляется преимущественно по механизму «коротких петель». Иными словами, наиболее вероятным является сближение пар звеньев, находящихся по цепи сравнительно недалеко друг от друга. При этом минимальная длина участка, требуемого для реализации контакта, зависит от гибкости цепи и ее механизма, т. е. от ближнего порядка полимерной цепи, однако не сводится к нему полностью, представляя собой некий новый характерный параметр, отражающий конформационные особенности цепи на расстояниях, больших длины сегмента Кунна.

Статистика контактирования короткими петлями приводит, в частности, к тому, что структурообразование, организация или просто коллапсирование полимерной цепи в растворе происходит в две стадии. Сначала организуются области, локальные участки цепи, расположенные более или менее близко по цепи, и лишь затем после образования таких «зародышей», рассеянных в нескольких местах макромолекулы, происходит их объединение, требующее перестройки всей цепи в целом. В случае глобулизации, т. е. высаживания цепи на себя в плохом растворителе, образующиеся места контактов — зародыши глобулы затягивают в себя по мере ухудшения растворителя все более отдаленные участки цепи, сливаясь при этом с другими зародышами. Если же «затягивание» близлежащих участков в образующиеся части глобулы невозможно или сильно затруднено, то процесс структурообразования или самоорганизации может остановиться на первой стадии, не затрагивающей структурообразования цепи как целого. Именно такая ситуация имеет, по-видимому, место в трехблочных сополимерах в селективных растворителях, когда глобулизовавшиеся крайние блоки так и не могут слиться вместе и образовать колышевую структуру цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. М. Бирштейн, А. М. Скворцов, А. А. Сарiban, Высокомолек. соед., A17, 2558, 1975.
 2. T. M. Birstein, A. M. Skvortsov, A. A. Sariban, Macromolecules, 9, 888, 1976.
 3. T. Kotaka, T. Tanaka, H. Inagaki, Polymer J., 3, 327, 338, 1972.
 4. T. Tanaka, T. Kotaka, H. Inagaki, Macromolecules, 7, 311, 1974.
 5. J. Pouchly, A. Zivny, A. Sikora, J. Polymer Sci., 10, A-2, 151, 1972.
 6. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, приложение А, «Мир», 1971.
 7. Л. Д. Ландау, Е. М. Либшиц, Механика, «Наука», 1965.
 8. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, «Химия», 1965.
 9. Т. М. Бирштейн, А. А. Сарiban, А. М. Скворцов, Высокомолек. соед., A17, 1962, 1975.
 10. Т. М. Бирштейн, А. М. Скворцов, А. А. Сарiban, Высокомолек. соед., A18, 1978, 1976.
-