

УДК 541.64:539.199

**КОНФОРМАЦИИ МОЛЕКУЛ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ
В СЕЛЕКТИВНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ
(МИЦЕЛЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ)**

Жулина Е. Б., Бирштейн Т. М.

Методом скейлинга рассмотрены сферические и цилиндрические мицеллы, образованные двухблочными сополимерами в разбавленных растворах. Растворитель предполагался предельно селективным: хорошим или θ -растворителем для внешних блоков и осадителем для внутренних блоков мицелл. Получены равновесные параметры мицелл в зависимости от длин блоков компонентов и состава сополимера, представлены диаграммы состояний сферических и цилиндрических мицелл. Обсуждена преимущественная структура мицелл.

Как известно, характерным свойством молекул двух- и трехблочных сополимеров является их способность к образованию специфических надмолекулярных структур [1, 2]. В разбавленном растворе в селективном растворителе молекулы двухблочных сополимеров образуют мицеллярные структуры, подобные мицеллам мыл или глобулам белков в водной среде. Физическая основа такого структурирования — плохая растворимость одного из компонентов, который, конденсируясь, образует ядро мицеллы. (Теория мицеллообразования развивалась авторами работ [3—5].)

Задача настоящей работы — установление связи между геометрией мицеллярных структур и конформациями молекул двухблочных сополимеров, с одной стороны, и молекулярными характеристиками — с другой.

Модель и метод. Будем рассматривать раствор двухблочного сополимера типа $A_{n_A} - B_{n_B}$ где А и В — химически различные компоненты, характеризующиеся приближенно одинаковой гибкостью и относящиеся к классу гибкоцепных полимеров (параметры асимметрии сегментов $r_A \approx r_B \approx 1$); числа звеньев в блоках велики: $n_A, n_B \gg 1$. Будем считать выполненными условия образования надмолекулярной структуры с сегрегированными компонентами А и В и будем рассматривать случай селективного растворителя, являющегося хорошим или θ -растворителем для блока А ($\tau_A = (T - \theta_A)/T \geq 0$) и осадителем для блока В ($\tau_B < 0$). В этих условиях ядро мицеллы содержит только компонент В и практически не содержит растворителя.

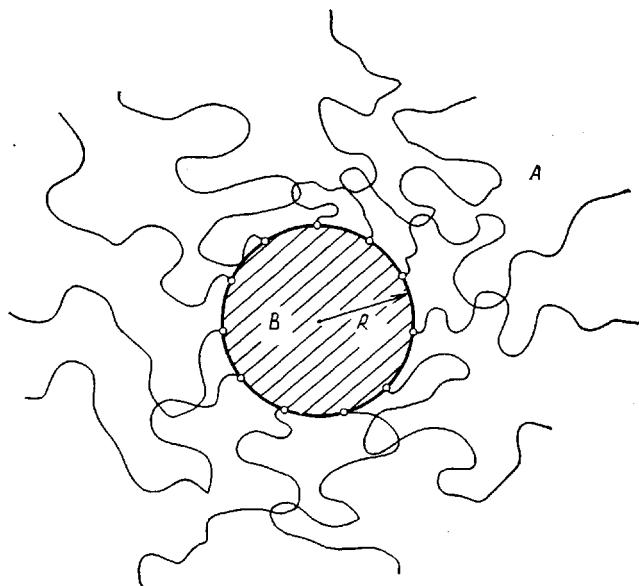
Полагая структуру мицеллы заданной, исследуем зависимость характеристик структуры от ММ блоков и качества растворителя для растворимого блока А. Такой анализ можно провести на основе сравнительно простого метода скейлинга [6], причем можно опустить сложно оцениваемые численные коэффициенты, не влияющие на исследуемые зависимости. Идея скейлингового рассмотрения надмолекулярных структур блок-сополимеров в селективных растворителях принадлежит де Женну [7], рассмотревшему изолированную плоскую ламель и сферическую мицеллу с короткими внешними блоками. Мы применим такой подход к сферическим и цилиндрическим мицеллам с произвольным соотношением длин блоков. Основа подхода — выделение трех вкладов в конформационную свободную энергию цепи в структуре

$$\Delta F = \Delta F_A + \Delta F_B + \Delta F_s \quad (1)$$

Здесь ΔF_A и ΔF_B — свободные энергии блоков в соответствующих элементах структуры, а ΔF_s — свободная энергия поверхности раздела между эле-

ментами. Минимизацией ΔF по параметрам определяют равновесные геометрические и термодинамические характеристики структур.

Сферические мицеллы в разбавленном растворе. Пусть ядро мицеллы, составленное из блоков В, не содержит растворителя ($c_B \approx 1$).



Отсюда следует, что единственная независимая характеристика мицеллы (при заданных N_A и N_B) — размер ее ядра R , определяющий число цепей в мицелле

$$f \simeq \frac{R^3 c_B}{N_B} \simeq \frac{R^3}{N_B} \quad (2)$$

Как уже отмечалось, все численные коэффициенты опущены, за единицу длины принят размер сегмента, энергетические величины выражаются в единицах kT .

На границе между ядром В и внешней частью А мицеллы возникает поверхностное напряжение, обусловленное, в частности, невыгодностью контактов звеньев В с растворителем. Коэффициент поверхностного напряжения γ зависит, вообще говоря, от толщины и структуры граничного слоя. Можно ожидать, что эти характеристики не зависят от N_A , N_B и R , $\gamma = \text{const}(N_A, N_B, R)$ (по крайней мере, когда толщина переходного слоя мала сравнительно с R).

Поверхностная свободная энергия в расчете на цепь определяется удельной площадью поверхности

$$\sigma \simeq \frac{R^2}{f} \simeq \frac{N_B}{R} \quad (3)$$

и убывает с ростом R

$$\Delta F_s = \gamma \sigma \simeq \gamma \frac{N_B}{R} \quad (4)$$

Тенденции к сокращению удельной поверхности препятствует растяжение блоков А и В, а также рост концентрации растворимых звеньев типа А во внешней части мицеллы [6, 7]

$$\Delta F_A = \Delta F_{A \text{ упр}} + \Delta F_{A \text{ конц}} \quad (5)$$

$$\Delta F_B = \Delta F_{B \text{ упр}} = \frac{R^2}{N_B} \quad (6)$$

Уравнение (6) учитывает растяжение блоков В от исходного гауссова размера $R_0 \simeq N_B^{1/2}$, соответствующего условиям высокой концентрации $c_B \approx 1$, до размера ядра мицеллы R .

Что касается внешних блоков A, то при достаточно узком переходном слое их можно рассматривать как цепи длины N_A , привитые к непроницаемой поверхности мицеллы радиусом R с густотой прививки $1/\sigma$. В работах [8–10] был проведен анализ структуры и расчет равновесных характеристик таких цепей. На рис. 1, а представлена диаграмма состояний

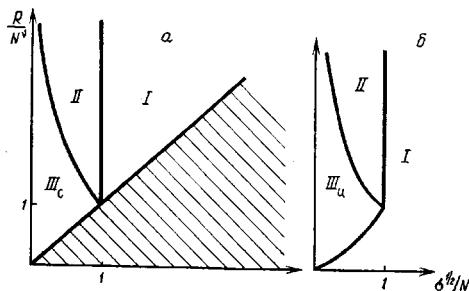


Рис. 1

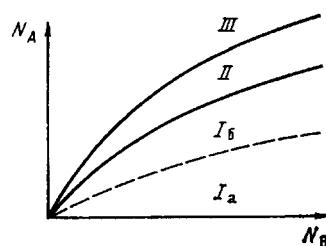


Рис. 2

Рис. 1. Диаграмма состояний слоя полимерных цепей, привитых к сферической (а) и цилиндрической (б) поверхностям с густотой прививки $1/\sigma$. Уравнения границ областей: $\sigma^{1/2} \approx N_A^{-v}$ (I-II); $R \approx N_A \sigma^{(v-1)/2v}$ (III_c, III_u-II); $R \approx \sigma N_A^{-v}$ (III_u-I)

Рис. 2. Диаграмма состояний сферических и цилиндрических мицелл в координатах N_A , N_B . Уравнения границ областей: $N_A \approx N_B^{1/6v}$ (I_a-I_b); $N_A \approx N_B^{(2v+1)/6v}$ (I_b-II);

$$N_A \approx N_B^{(2v+1)/5v} \text{ (II-III)}$$

слоя гибких цепей, привитых к сферической поверхности, построенная по результатам работы [8]; заштрихованной области отвечает значение $f \approx (R^2/\sigma) < 1$. Характеристики слоя в разных областях диаграммы (высота D , средняя концентрация звеньев $c(r)$ и радиус корреляции плотности $\xi(r)$, где r — расстояние до поверхности сферы, а также конформационная свободная энергия ΔF_A) представлены в табл. 1. Поскольку расчет равновесных размеров мицеллы требует прежде всего знания ΔF_A , мы ограничимся здесь обсуждением зависимости ΔF_A от параметров в разных областях диаграммы рис. 1, а. (Детальное обсуждение прочих характеристик см. в работах [8, 9], изменение диаграммы для жестких цепей — в работе [9].) Как видно из рис. 1, а и табл. 1, существуют три различных режима поведения сферического слоя привитых цепей, отличающиеся по физиче-

Таблица 1

Степенные зависимости характеристик слоя привитых цепей

Параметр	Значение параметра для областей			
	I	II	III _c	III _u
D	N_A^{-v}	$N_A \sigma^{\frac{v-1}{2v}}$	$N_A^{-\frac{1-v}{2}}$	$\frac{1-v}{f_0^{1+v}} N_A^{\frac{2v}{1+v}}$
c	N_A^{1-3v}	$\frac{1-3v}{\sigma^{2v}}$	$\frac{3v-1}{f^{2v}} \frac{1-3v}{r^v}$ $(r \gg R)$	$\frac{3v-1}{f_0^{2v}} \frac{1-3v}{r^{2v}}$ $(r \gg R)$
ξ	N_A^{-v}	$\sigma^{1/2}$	$f^{-1/2} r$ $(r \gg R)$	$f_0^{-1/2} r^{1/2}$ $(r \gg R)$
ΔF_A	x_1	$N_A \sigma^{-1/2v}$	$x_2 f^{1/2}$	$\frac{1}{f_0^{1+v}} N_A^{\frac{v}{1+v}}$

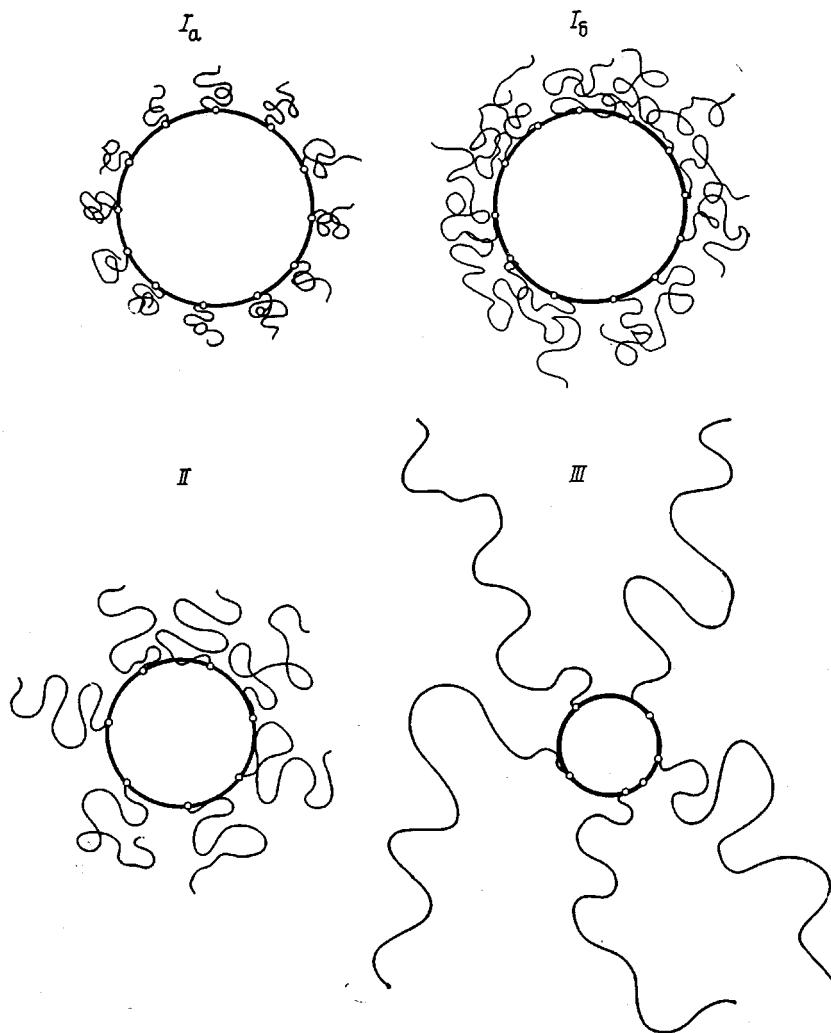
ской картине.

$$\Delta F_A \simeq \begin{cases} \kappa_1 & (7_1) \\ N_A \sigma^{-\frac{1}{2}\nu} & (7_{II}) \\ \kappa_2 f^{\frac{1}{2}} & (7_{III_c}) \end{cases}$$

Здесь κ_1 и κ_2 — множители, зависящие от N_A не сильнее, чем по логарифмическому закону; ν — показатель степени в молекулярно-массовой зависимости средних размеров изолированного клубка А в растворе: $\nu=3/5$ и $1/2$ для хорошего и θ -растворителя соответственно, индексами I, II и III_c в формуле (7) обозначены области действия данного выражения (рис. 1, а). Случай I соответствует большому расстоянию $\sigma^{1/2} > N_A$ между привитыми цепями, так что они изолированы друг от друга; в плоскостном режиме II размеры матрицы велики, так что перекрывающиеся цепи образуют на ее поверхности квазиплоский слой с постоянной концентрацией звеньев [9, 11–15]. В случае III_c привитые цепи образуют сферический слой с характерным спадом плотности звеньев от поверхности к периферии слоя [8, 9].

Суммарная свободная энергия мицеллы по уравнениям (1), (4), (6) и (7) зависит (с учетом выражений (2) и (3)) только от R , и в результате ее минимизации находим равновесные значения R и получаем диаграмму состояния изолированной мицеллы (рис. 2), включающую три режима. Степенные законы для геометрических и термодинамических параметров изолированной мицеллы в этих режимах приведены в табл. 2.

Рассмотрим изменение характеристик мицелл при $N_B=\text{const}$ и росте N_A .



Степенные зависимости параметров мицелл

Область	Состав сополимера	Сферическая мицелла			
		σ	R	D	f
I _a	$N_A < N_B^{1/v}$	$N_B^{1/3}$	$N_B^{2/3}$	N_A^{-v}	N_B
I _b	$N_B^{1/v} < N_A < N_B^{6v}$			$N_A N_B^{\frac{v-1}{6v}}$	
II	$N_B^{1+2v} < N_A < N_B^{5v}$	N_A^{1+2v}	$N_B N_A^{-\frac{2v}{1+2v}}$	N_A^{3v+1}	$N_B^2 N_A^{1+2v}$
III	$N_A > N_B^{5v}$	$N_B^{2/3}$	$N_B^{2/3}$	$N_A^{-v} N_B^{-5}$	$N_B^{4/5}$

Область	Состав сополимера	Цилиндрическая мицелла			
		σ	R	D	f_0
I _a	$N_A < N_B^{1/v}$	$N_B^{1/3}$	$N_B^{2/3}$	N_A^{-v}	$N_B^{1/2}$
I _b	$N_B^{1/v} < N_A < N_B^{6v}$			$N_A N_B^{\frac{v-1}{6v}}$	
II	$N_B^{1+2v} < N_A < N_B^{5v}$	N_A^{1+2v}	$N_B N_A^{-\frac{2v}{1+2v}}$	N_A^{3v+1}	$N_B^2 N_A^{1+2v}$
III	$N_A > N_B^{5v}$	$N_A^{3-v} N_B^{3+v}$	$N_B^{2+v} N_A^{-\frac{v}{3+v}}$	$N_B^{\frac{1-v}{3+v}} N_A^{\frac{4v}{3+v}}$	$N_B^{\frac{1+v}{3+v}} N_A^{\frac{-2v}{3+v}}$

Область I_a отвечает изолированным клубкам А, привитым к ядру мицеллы из звеньев В, структура мицеллы определяется компромиссом между ΔF_A и ΔF_B , так что площадь на цепь σ , размер ядра R и число включенных в мицеллу цепей f зависят только от N_B . Эта ситуация сохраняется и в области I_b, когда перекрывание цепей А невелико, так что по-прежнему $\Delta F_B > \Delta F_A$. В режиме II, когда длина цепей А не слишком велика, для них реализуется квазиплоский режим перекрывания [11–14], причем $\Delta F_A > \Delta F_B$. Это приводит к появлению зависимости геометрических параметров мицеллы от N_A : σ растет с N_A , а R и f убывают.

При дальнейшем росте N_A проявляется кривизна поверхности ядра и соответствующее расширение пространства, доступного цепям А при их удалении от ядра (переход в режим III_c – режим сферического слоя привитых цепей [8, 9]). При этом степенная зависимость σ , R и f от N_A исчезает, заменяясь на слабую логарифмическую зависимость.

В целом внутренние блоки всегда растянуты, $R/N_A^{1/2} > 1$, с ростом N_A при $N_B = \text{const}$ степень их растяжения убывает (при переходе от режима I к режиму III_c). Внешние блоки начинают растягиваться в режиме I_b и степень их растяжения D/N_A^{-v} растет при переходе I → III_c.

Цилиндрические мицеллы в разбавленном растворе. Пусть по-прежнему ядро мицеллы, сформированное блоками В, не содержит растворителя, $c_B \approx 1$. Тогда число цепей f_0 , приходящихся на единицу длины цилиндрической мицеллы, определяется лишь радиусом ее ядра R (при фиксированных N_A и N_B)

$$f_0 \simeq \frac{R^2}{N_B} \quad (8)$$

(Общее число цепей в мицелле $f = f_0 x$, где x – длина цилиндрического ядра.) Площадь поверхности, приходящейся на одну цепь, составляет

$$\sigma \simeq \frac{R}{f_0} \simeq \frac{N_B}{R}, \quad (9)$$

так что поверхностная свободная энергия ΔU_s с точностью до численных множителей описывается формулой (4) предыдущего раздела. Свободная энергия ΔF_B растяжения блоков В по-прежнему описывается формулой (6), поскольку геометрия ядра влияет лишь на численный коэффициент в формуле (6), опускаемый в принятом рассмотрении. Внешние блоки А при условии узкого переходного слоя и $x \gg R$ можно рассматривать, как цепи из N_A звеньев, привитые к цилиндрической поверхности радиуса R с густотой прививки $1/\sigma$, где σ определяется формулой (9). Пользуясь схемой работ [8–10], т. е. приняв блобную картину слоя [6] с растущим по мере удаления от поверхности радиусом корреляции плотности звеньев $\xi(r)$, нетрудно получить термодинамические и геометрические характеристики слоя (подробнее см. работы [8, 9]).

На рис. 1, б представлена полученная диаграмма состояния слоя гибких цепей, привитых к цилиндрической поверхности, в табл. 1 – характеристики системы в разных областях диаграммы. Как и в случае сферической поверхности, существуют три различных режима поведения системы. Область I по-прежнему отвечает изолированным цепям, привитым к плоской или цилиндрической поверхности. Область II, как и в предыдущем разделе, отвечает случаю «плоского слоя», когда радиус кривизны поверхности R велик и макромолекулы не «чувствуют» кривизны поверхности (свойства слоя не зависят от R). Наконец, область III соответствует случаю, когда кривизна поверхности существенно влияет на характеристики слоя, что проявляется в зависимости всех рассмотренных характеристик от $f_0 \approx R/\sigma$ (числа цепей, приходящихся на единицу длины цилиндра). Сравнительно со случаем сферической поверхности здесь наблюдается более медленный спад концентрации звеньев с удалением от поверхности и связанная с этим более сильная (степенная) зависимость конформационной свободной энергии ΔF_A от N_A (табл. 1).

Минимизацией суммарной свободной энергии ΔF определяются равновесные характеристики цилиндрической мицеллы, представленные в табл. 2. При сравнительно маленьких длинах блоков А (рис. 2, области I, II) геометрические параметры сферической и цилиндрической мицелл совпадают (с точностью до численных множителей), что связано с одинаковым характером зависимостей свободных энергий ΔF_A и ΔF_B в областях I и II для сферы и цилиндра (блоки А изолированы или вытянуты в «квазиплоском» слое, блоки В растянуты до размера ядра R). С увеличением N_A и переходом в область III_A в цилиндрической мицелле происходит рост σ и падение R по степенному закону (табл. 2) в отличие от сферической мицеллы, где с точностью до логарифмических поправок R и σ не зависят от N_A . При этом рост N_A приводит к увеличению вытяжки внешних блоков $(D/N_A)^v \sim N_A^{\frac{v(1-v)}{3+v}} > 1$ и уменьшению вытяжки блоков В $(R/N_B^{1/2} \sim N_A^{\frac{-v}{3+v}})$. Однако если в случае сферической мицеллы блоки В в ядре оставались вытянутыми при любых соотношениях N_A и N_B , то в цилиндрической мицелле рост N_A неминуемо ведет к переходу блоков В в ядре мицеллы от вытянутой к сплюснутой конформации.

Таким образом, в работе получены асимптотические зависимости для равновесных характеристик сферических и цилиндрических мицелл в разбавленных растворах. Реализация той или иной формы мицелл в условиях структурообразования в растворе определяется величиной свободной энергии системы ΔF , включающей конформационную свободную энергию ΔF (рассмотренную выше) и дополнительную комбинаторную энтропийную составляющую ΔS , учитывающую расположение мицелл в объеме раствора.

Как показывают результаты настоящей работы, в случае, когда блоки А достаточно длинны (рис. 2, область III), $\Delta F_A \gg \Delta F_c$, и, следовательно, сферические мицеллы предпочтительнее по конформационной свободной энергии. Образование сферических мицелл предпочтительнее и с точки зрения комбинаторной энтропии ΔS . Можно показать, что в разбавленных растворах комбинаторная энтропия в структуре меняется сравнительно

с энтропией клубка на величину

$$\Delta S \simeq \ln \frac{c}{N} - \frac{1}{f} \ln \frac{c}{fN}, \quad (10)$$

где c — концентрация звеньев в растворе. Как видно из уравнения (10), ΔS уменьшается с ростом f , и $\Delta S_{\text{u}} < \Delta S_{\text{e}}$, поскольку предполагается, что $f_{\text{u}} \gg f_{\text{c}}$.

В случае, когда блоки А сравнительно коротки (рис. 2, области I и II) и $\Delta F_{\text{u}} \approx \Delta F_{\text{c}}$ (табл. 2), теоретический анализ формы мицелл требует знания численных коэффициентов, опущенных в настоящем рассмотрении, хотя тенденция к образованию сферических мицелл, комбинаторно более предпочтительных (формула (10)), сохраняется и в этом случае.

ЛИТЕРАТУРА

1. Галло Б. В кн.: Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: 1982, с. 191.
2. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980.
3. Meier D. J. J. Polymer Sci. C, 1969, № 26, p. 81.
4. Helfand E. Macromolecules, 1975, v. 8, № 5, p. 552.
5. Helfand E., Wasserman Z. R. Macromolecules, 1976, v. 9, № 6, p. 879; 1978, v. 11, № 5, p. 960.
6. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
7. De Gennes P. J. Solid State Phys., 1978, v. 14, № 1, p. 1.
8. Жулина Е. Б. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 11, с. 834.
9. Жулина Е. Б. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 4, с. 794.
10. Deoud M., Cotton J. P. J. Phys., 1982, v. 43, № 3, p. 531.
11. Alexander S. J. Phys., 1977, v. 38, № 8, p. 983.
12. Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 9, с. 1862.
13. Халатур П. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2061.
14. Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б. Конформации макромолекул, связанных с поверхностями раздела.— Пущино, 1983. 16 с. (Препринт / НЦБИ АН СССР).

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4.VII.1983

CONFORMATIONS OF MOLECULES OF BLOCK COPOLYMERS IN SELECTIVE SOLVENTS (MICELLAR STRUCTURES)

Zhulina Ye. B., Birshtein T. M.

Summary

The spheric and cylindrical micelles formed by two-block copolymers in dilute solutions have been studied by scaling method. The solvent was assumed to be maximally selective one: a good or θ -solvent for external blocks and a precipitator for internal blocks of micelles. The equilibrium parameters of micelles as functions of lengths of blocks and of copolymer composition were obtained, diagrams of the state of spheric and cylindrical micelles were drawn. The preferential structure of micelles is discussed.