

## 多嵌段高分子的溶解性和分子形状的蒙特卡罗研究\*

李 震 杨小震\*\*

(中国科学院化学研究所高分子物理开放实验室 北京 100080)

**摘 要** 利用 Monte Carlo 方法模拟了两组分多嵌段高分子链在稀溶液中的行为,着重探讨了不同的嵌段长度对高分子性质的影响.研究中以自避的分子链为研究对象,分别考察了稀溶液中该分子链的溶解性、分子线团形状和嵌段单元的空间分布,与嵌段长度的关系.结果表明,在相同溶剂条件下,嵌段序列的长度对共聚高分子溶解性有较大影响,嵌段序列长度与溶解性能具有非单调的变化规律.该分子链在溶剂中的形状同样受到嵌段序列长度的影响.嵌段间的相互作用能的差别越大,则高分子的溶解性和形状对嵌段长度的依赖性就越显著.

**关键词** Monte Carlo, 共聚高分子, 多嵌段, 非球因子, 溶解性

嵌段高分子在各个领域中有着重要的应用意义,所以吸引了许多人去研究它.除了实验方法以外,模型链的数值研究也是直接研究嵌段高分子的重要方法.嵌段高分子的分子链由许多相似的嵌段组成,链构象则是由不同嵌段间的相互作用能所决定的.所以我们可以给定嵌段间相互作用能的条件下,以蒙特卡罗方法研究孤立的嵌段高分子链,从而获得有关两组分多嵌段高分子在稀溶液中的性质.

早在 1966 年, Froehlich 和 Benoit 就从事这方面的理论和实验工作<sup>[1]</sup>. 1976 年 Tanaka 利用蒙特卡罗方法研究对称的两嵌段高分子链<sup>[2]</sup>, 希望找到不同嵌段间相互作用能对链构象的影响.他发现了不同嵌段各自的均方回转半径与相应长度的均聚物是相同的,而且随着不同嵌段间相互作用能的增大分子链中两嵌段的均方质心距会变大,使得整个分子链的形状和各独立嵌段的形状都明显地显示出非球形对称.一年后, Tanaka 又研究了三嵌段 BAB 型嵌段高分子的构象性质<sup>[3]</sup>, 得出一个结论,嵌段高分子的尺寸随着嵌段数目的增多而变大,因此两嵌段的高分子有最小的分子尺寸,无规的嵌段高分子尺寸最大.与此同时, Birshtein 和同事们研究了自避链在各种溶剂条件下的链行为和嵌段特性<sup>[4]</sup>.他们进一步地研究了嵌段高分子在良溶剂、不良溶剂和选择性溶剂中的构象特征.发现在有利于非同嵌段接触的条件下,分子链尺寸明显减小,而各嵌段尺寸变化却不大.

近年来仍有不少科学家把目光注意到嵌段高分子的性质上. Freire 在 1993 年深入地探讨了不同组成的两嵌段高分子的尺寸以及相图和微相分离的特点<sup>[5,6]</sup>, 分别探讨了非选择性和选择性溶剂中嵌段高分子的性质.其中,在研究嵌段高分子时,嵌段间的相互作用能对分子链的性质影响很大,这是为众多研究者所认同的.在嵌段高分子的 MC 模拟方面, Zifferer 也做了不少出色的工作<sup>[7]</sup>.他分别对两嵌段,三嵌段和无规的嵌段高分子进行

\* 1998-07-27 收稿, 1998-12-15 修稿; 国家自然科学基金(基金号 29764038)和国家攀登计划自助项目;

\*\* 通讯联系人

了计算机模拟,在给定不同的嵌段间相互作用能的条件下得到了相互作用与分子尺寸、分子形状以及嵌段分子的局部特征等新的表征方法。

然而在如此众多的研究中,却很少有研究嵌段长度和序列分布对嵌段高分子性质的影响.虽然早在 1975 年 Birshtein 就提出嵌段高分子的性质,取决于嵌段的组成和序列分布,但绝大多数的研究都局限于研究固定嵌段长度和分布的做法。

本文以不同的嵌段序列长度的高分子链为模型,着重探讨同等链长下,嵌段序列分布对高分子在稀溶液中的溶解性、分子形状以及嵌段单元空间分布特征的关系.研究结果发现链的形状和溶解特性呈现出特殊的规律。

## 1 模型

嵌段高分子链在稀溶液中的溶解性和形状都取决于分子内嵌段间的相互作用.因此在蒙特卡罗模拟过程中最重要的就是确定相互作用能.由于嵌段高分子组成的单体不只一种,所以相互作用的确定也要比均聚物复杂。

嵌段分子链是在简单立方格子中生成的自避行走链(SAW)<sup>[8]</sup>.由 A 和 B 两种嵌段组成,各占总链节数的 50%.总链长为 40 个键长,当两嵌段间相距为一个格点时,认为它们形成一对紧邻接触,记一对相互作用能。

嵌段高分子链按嵌段序列长度分为 20、10、5、4、2、1,如图 1,分别考察不同嵌段序列长度对高分子链的影响。



Fig. 1 A model of multiple-block copolymer chain

嵌段序列长度为 1 的链,在立方格子中只有分属奇偶数的链节才可能成为紧邻接触对,由 AB 紧邻接触对决定分子能量.所以嵌段序列长度为 40 和 1 的链相当于均聚物.在模型的产生过程中,考虑了排除体积效应,链内的交叠是不允许的,并且我们赋与每一对紧邻接触一个相互作用能  $\epsilon_{XY}$ .这样两组成的嵌段高聚物要确定三种不同的能量.两种同体接触  $\epsilon_{AA}$  和  $\epsilon_{BB}$ ,一种异体接触  $\epsilon_{AB}$ .相互作用能  $\epsilon_{XY}$  通常以下式表达:

$$\epsilon_{XY} = [(E_{XX} + E_{SS}) - (E_{XS} + E_{XS})]/KT$$

其中  $E$  为不同嵌段间或嵌段与溶剂分子间相互作用能,它以  $KT$  为单位,这样  $\epsilon_{XY}$  就成了一个无量纲的参数,也成为约化温度.约化温度的值决定了溶剂的品质.当  $\epsilon_{XY} > 0$  时溶剂与高分子的相互作用要比嵌段间相互作用要好,对应于高分子处于良溶剂中.随着  $\epsilon_{XY}$  减小,溶剂变得越来越不利于溶解,直到高分子以沉淀方式析出.对于 A、B 两嵌段来说,同一种溶剂对它们的作用也许是不同的,也许是相同的.把对两种嵌段作用  $\epsilon_{XY}$  均大于零的溶剂称为良溶剂,把对两嵌段  $\epsilon_{XY}$  均小于零的溶剂称为不良溶剂或沉淀剂;而把对两嵌段作用不同甚至差别很大( $\epsilon_{AA} > 0$  且  $\epsilon_{AB} < 0$ )的溶剂称为选择性溶剂。

本文中的模型认为 A、B 两嵌段与溶剂分子的相互作用能相同,即溶剂对 A、B 嵌段来

说是一种非选择性的,而  $\epsilon_{AB}$  却与  $\epsilon_{AA}$  和  $\epsilon_{BB}$  有较大差别.我们分别设  $\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA} = \pm 1.7$ , 即 A 和 B 嵌段单元间有较强的影响.它们之间的相互作用界于范德华作用和氢键作用之间.改变约化温度,观察高分子在不良溶剂和良溶剂中性质的变化规律.

我们利用简单偏倚抽样方法得到 10 万个样本,并对每条以自避行走方式生成的链进行 Rosenbluth 校正<sup>[9]</sup>,保证每条链生成概率是一致的.每个数据都是经过三组每组 10 万个样本进行统计平均得来的.

## 2 结果与讨论

### 2.1 嵌段高分子的溶解性

对一条分子链来说,紧邻接触增多意味着分子线团收缩,不利于稳定于溶剂中;而接触少则分子伸展,说明大多数嵌段周围都是溶剂分子,溶解性较好,所以总的紧邻接触对数可以用来表示溶解性的好坏.在改变约化温度的条件下,紧邻接触对数的变化曲线会有一个突跃,其转变点为溶解性好坏的临界条件,并可以以此来考察嵌段共聚物的微相分离.

计算约化温度不同时的链内紧邻接触的平均值,得到图 2,图中绘出了不同嵌段序列长度的嵌段高分子紧邻接触对数随约化温度的变化规律.

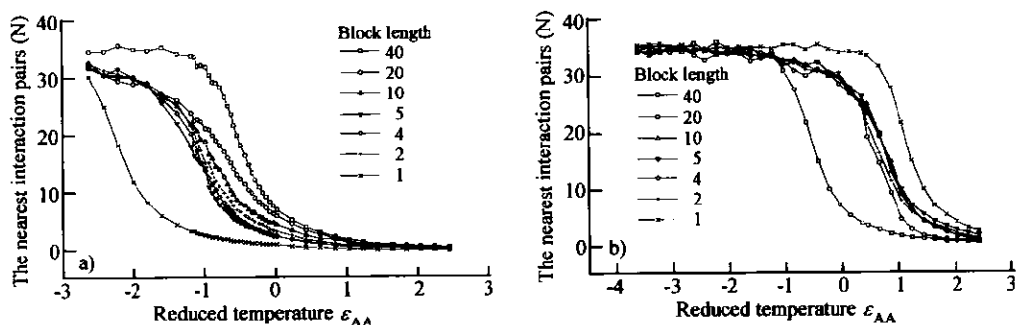


Fig.2 The relations between the reduced temperature and the nearest interaction pairs with different block lengths

a)  $\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA} = 1.7$ ; b)  $\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA} = -1.7$

每一种分子链在溶剂从不良到良的过程中接触对数都有一个明显的突跃,说明高分子在溶剂中随着温度的改变或溶剂条件的变化,将会在一个特定范围内极为敏感.某一种溶剂条件对嵌段高分子的溶解性有特殊意义,这一点就是每条曲线中的拐点位置.嵌段序列长度也对溶解性有明显地影响,从图 2 中可以看到,不同嵌段序列长度的曲线的突跃部分有明显的位移,而且位移程度并不一致.在  $\epsilon_{AB} > \epsilon_{AA} = \epsilon_{BB}$  的条件下我们发现当溶剂条件从不良到良变化时,嵌段序列长度为 5 的高分子总是最先达到突跃,即先于其它组成溶解,说明嵌段序列长度为 5 的链在相同条件下溶解性最好.而在  $\epsilon_{AB} < \epsilon_{AA} = \epsilon_{BB}$  的条件下,嵌段序列长度为 20 的高分子链最难溶解.从曲线的拐点随组成的变化图中,图 3,可以清楚的看到嵌段序列长度为 4 和 5 的嵌段高分子溶解性是较好的.图 2 中还画出了嵌段长为 40 和 1 的曲线,它们代表均聚物,结果显示对均聚物来说只要链单元间相互作用较大就利于溶解,曲线左移,这是由于  $\epsilon_{XX}$  大时链单元更易于分离,有利于高分子链的伸展.

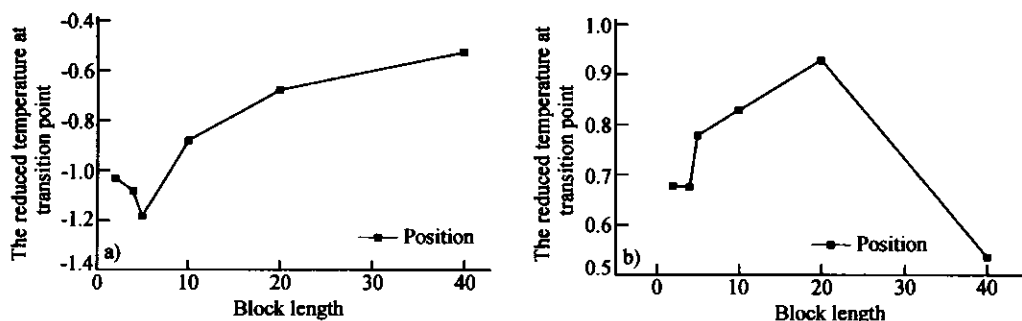


Fig. 3 The transition points shifting with changing the block length

a)  $\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA} = 1.7$ ; b)  $\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA} = -1.7$

在比较一下  $\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA} = 1.7$  和  $\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA} = -1.7$  的组可以看到,  $\epsilon_{AB}$  相对于  $\epsilon_{AA}$  的越大, 则溶解性受嵌段的长度影响越明显, 反映在图 2 中就是不同嵌段序列长度的曲线拐点间距更大了, 也就是当高分子中两不同嵌段的相互作用很强, 远大于相同嵌段的相互作用时, 可以找到一些溶剂或方法使特定嵌段序列长度的高分子先沉淀出来. 由模拟结果看到, 在不良溶剂中  $\epsilon_{AA} < 0$  时数据点的偏差都比较大, 这是由于  $\Delta\epsilon$  为负值时, 少数紧邻接触对数多的构象态对配分函数却有较大的贡献, 这只能靠加大样本容量来解决.

## 2.2 嵌段高分子溶液中的形状

早在 1934 年 Kuhn 指出一个分子链的独立构象态的瞬时形状不是球形的<sup>[10]</sup>, 只有大量的构象态和取象的在三维空间中统计平均的结果才看起来象球形的线团. 在 37 年之后, Solc 和 Stochmayer 引入了“共价椭球”的概念<sup>[11]</sup>, 认为溶液中的分子线团呈椭球状, 而且长轴与短轴有很高的比例, 可以利用均方回转半径在线团转动惯量三个主轴上的分量  $L_1^2, L_2^2, L_3^2$  来表征分子线团的形状, 并由此推出了非球因子  $\delta$ .

$$\delta = \frac{\langle (L_1^2 - L_2^2)^2 + (L_2^2 - L_3^2)^2 + (L_3^2 - L_1^2)^2 \rangle}{2\langle L_1^2 + L_2^2 + L_3^2 \rangle^2}$$

$\delta$  是一个 0 到 1 之间的值, 0 表示分子是完全球形对称, 1 表示分子是伸直的棒状.

我们计算了嵌段高分子的非球因子, 看到所有的分子形状都随着溶剂由不良到良, 从椭球变为更伸展的棒形, 见图 4. 这正好说明了在不良溶剂中, 分子线团间接触对数较多, 分子处于收缩状态, 在良溶剂中分子与溶剂作用增强紧邻接触变少, 链伸展开来呈线形, 这与前面的接触对数计算结果相吻合.

非球因子的计算结果与接触对数还有许多相似之处. 例如, 非球因子同样也受到嵌段序列长度的影响, 虽然在图中由于产生突跃的位置都偏于不良溶剂一边, 偏差较大, 但从曲线整体的规律来看, 还是很清楚的. 当  $\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA} = 1.7$  时, 图 4a, 从能量上看 A、B 两嵌段倾向于远离, 而嵌段序列长度为 20 的高分子在总链长为 40 的条件下只有 A、B 两嵌段, 有利于 A、B 嵌段的远离, 所以最先达到突跃. 反映在图 4a 中是曲线左移, 即当约化温度不高时分子就从椭球伸展开来, 而其他嵌段序列长度的高分子曲线差别却不大; 当  $\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA} = -1.7$  时, 能量上 A、B 两嵌段易于形成紧邻接触, 嵌段序列长度越短分子越易于形成 AB 紧邻接触, 分子线团倾向于收缩, 则曲线左移, 而随着嵌段序列长度的增加曲线

右移.可见相同的溶剂条件下,嵌段高分子由于嵌段序列长度的不同会有不同的形状. $|\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA}| = 0.2$  的组与  $|\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA}| = 1.7$  的组有完全相同的规律,只是非球因子突跃位置受嵌段序列长度的影响不大.

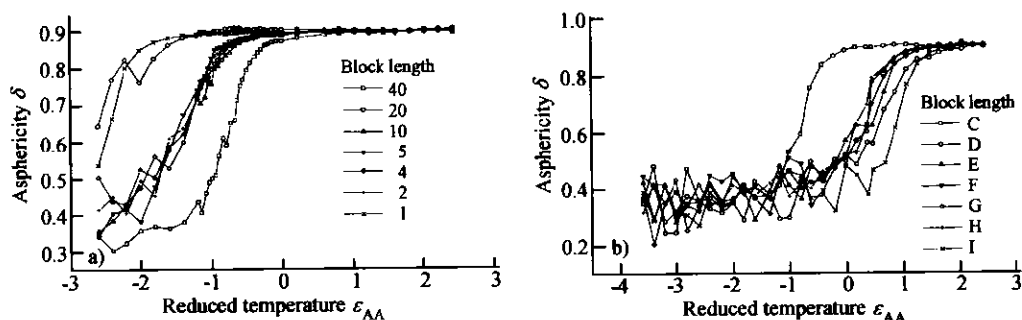


Fig. 4 The relations between the reduced temperature and the asphericity with different block lengths

a)  $\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA} = 1.7$ ; b)  $\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA} = -1.7$

观察不同嵌段序列长度的高分子线团均方回转半径的三个主轴分量  $L_1^2, L_2^2, L_3^2$ , 看到在良溶剂条件下三轴长的比例均较大, 分子明显偏离球形, 这与我们以前的研究结果是一致的<sup>[12]</sup>. 嵌段序列长度不同虽然影响各主轴分量发生突跃的位置, 但每种嵌段高分子的主轴分量随约化温度都有相似的变化规律, 如图 5.

从形状研究上我们可以看到高分子在不同溶剂中, 不仅能量有所改变, 分子形状也有较大变化, 这必将影响到溶液的光学特性、流动特性等重要性质.

### 2.3 嵌段组分在分子线团中的分布

单一分子链在溶液中瞬时有一个特定的构象, 把大量线团统计平均或对同一线团长时间统计时, 就可以了解高分子在三维空间中的分布情况.

我们采用了投影法描述链单元分布. 沿均匀方回转半径三主轴的长轴方向投影, 分

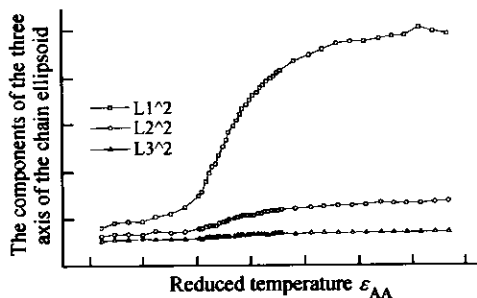


Fig. 5 The changes in three axis' lengths of the chain shapes with variation of the reduced temperature

别记录 A、B 两嵌段的投影曲线. 在  $\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA} = 1.7$  的条件下, 我们选择了嵌段序列长度为 20 高分子, 在几种不同的约化温度下作投影曲线, 图 6. 发现 A、B 两嵌段的投影曲线均呈近高斯分布, 且随着  $\epsilon_{AA}$  的增大 A、B 曲线的中心值越离越远, 同时分布曲线变矮变宽, 说明约化温度较高时即在良溶剂中, 不同嵌段倾向于彼此远离, 同一嵌段内的链单元分布变得比较分散, 这是由于分子链在良溶剂中的伸展造成的. 当分子处于不良溶剂中, 分子收缩, A、B 嵌段分布曲线彼此靠近, 而且分布范围变窄. 还可以看出对于嵌段高分子来说, 分子线团的收缩是由两种因素造成的, 一种是分子链整体的收缩, 一种是嵌段内部的收缩. 再看嵌段序列长度对嵌段高分子链单元分布的影响, 从图 7 中看到, 嵌段序列长度

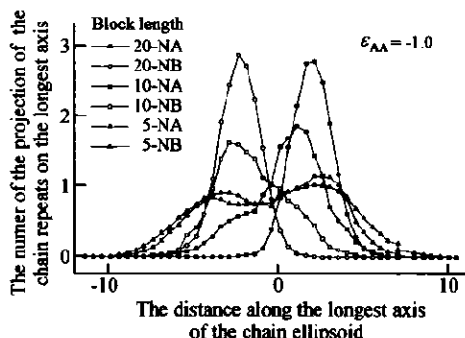
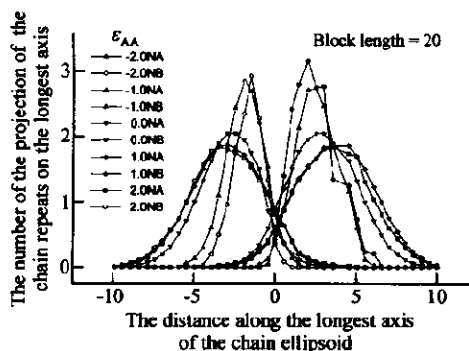


Fig. 6 The effect of reduced temperature on the distribution of chain repeats

Fig. 7 The effect of block length on the distribution of chain repeats

为 20 时, 嵌段 A 和 B 的分布曲线距离较远, 但每种嵌段的分布都很集中, 分布曲线窄而高. 相反, 嵌段序列长度为 5 时分布曲线宽而且 A、B 两曲线几乎重合, 这是由于嵌段在分子链上很分散造成的. 比较嵌段序列长度为 20、10、5 的曲线还可以看到, 20 与 10 的曲线在长轴方向的整体尺寸并无明显不同, 只是各嵌段的分布不同, 而当嵌段序列长度为 5 时整个分子在长轴方向上明显扩张, 分子线团伸展, 所以嵌段序列长度为 5 的链应比另两种高分子有更好的溶解性, 这与图 2 中所示的结果相符.

## REFERENCES

1. Freohlich D, Benoit H. *Macromol Chem*, 1996, 92: 224~228
2. Tanaka T, Kotaka T, Inagaki H. *Macromolecules*, 1976, 9: 561~568
3. Tanaka T, Kotaka T, Ban K, Hattori M, Inagaki H. *Macromolecules*, 1977, 10: 960~966
4. Birshtein M T, Skovortsov A M, Sariban A A. *Macromolecules*, 1976, 9: 888~891
5. Molina L A, Rodriguez A L, Freire J J. *Macromolecules*, 1994, 27: 1160~1165
6. Molina L A, Freire J J. *Macromolecules*, 1995, 28: 2705~2713
7. Olaj O F, Neubauer B, Zifferer G. *Macromol Theory Simul*, 1998, 7: 171~179
8. Yang Y L (杨玉良), Zhang H D (张红东). *The Monte Carlo Method in Polymer Science* (高分子科学中的 Monte Carlo 方法). Shanghai: Fudan University Press (复旦大学出版社), 1992. 92~93
9. Rosenbluth M N, Rosenbluth A W. *J Chem Phys*, 1955, 23: 356~359
10. Kuhn W. *Kolloid-z*, 1934, 68: 2~6
11. Solc K, Stockmayer W H. *J Chem Phys*, 1971, 54: 2756~2757
12. Gu Y X (顾越雄), Jiao X S (焦雪松), Yang X Z (杨小震). *Computers and Applied Chemistry* (计算机与应用化学), 1998, 15(3): 129~133

## STUDY ON THE SOLUBILITY AND SHAPE OF MULTIPLE-BLOCK COPOLYMER CHAINS BY MONTE-CARLO METHOD

LI Ting, YANG Xiaozhen

(*Polymer Physics Laboratory, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

**Abstract** The behavior of multiple-block copolymer chains with two kinds of chemical components in dilute solutions has been studied by Monte Carlo method. Addressed here is an exploration that various block sequence lengths affect the nature of the copolymers. In this simulation, the chains are generated in the way of self-avoiding walking. The solubility, the shape of chain topology and the topological distribution of chemically different blocks of the copolymers were respectively examined. Obtained results show that in the same solvent the length of the block sequence influences remarkably the solubility of the copolymers. The solubility does not change monotonously with the block length. The shape of chain topology exhibited the same behavior. The difference of the interaction between the two different blocks results in the dependence of the solubility and the chain shape on the block sequence length.

**Key words** Monte Carlo, Multiple-block, Copolymer, Asphericity, Solubility