

高分子双亲嵌段共聚物的自组装

张慧鹏

高分子，简单来说，就是由小分子聚合而成的链状大分子。其中，高分子链上的最小重复单元叫做单体。

按照高分子链的物理性质，可以把高分子链分为柔性链和刚性链两种。依照结构的不同，高分子链又可分为环状链、星状链、刷状链和网状链等(图1)。

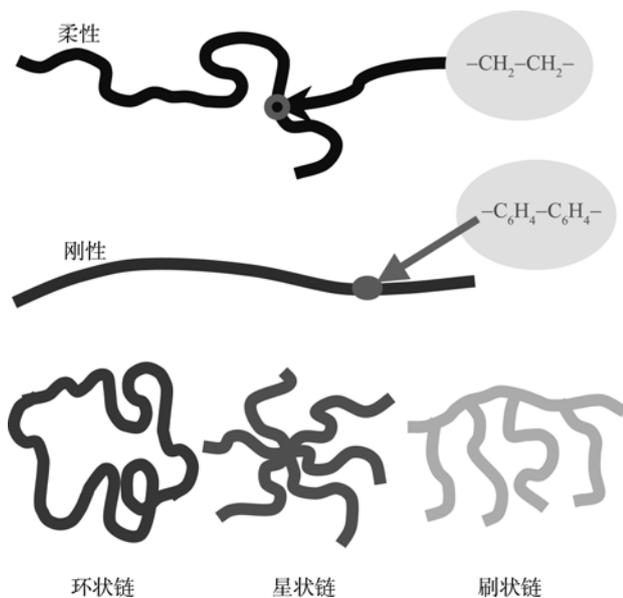


图1

高分子与人类的关系非常密切，人类的衣食住行都离不开高分子。比如棉花、羊毛、皮革、化纤、脂肪、淀粉、蛋白质、木制家具、纸、塑料以及橡胶等都是高分子材料。

我们生活在一个高分子的世界中，我们离不开高分子，所以我们需要研究高分子的性质。

1. 何为双嵌段共聚物

如果某种高分子的单体与水的相互作用力为斥力，即单体与水的相互作用势能随距离增大而减小，我们就把这种高分子称为憎水性高分子。反之，如果某种高分子的单体与水的相互作用力为引力，即单体与水的相互作用势能随距离增大而增大，我们就把这种高分子称为亲水性高分子。憎水性高分子在水溶液中常收缩成团，亲水性高分子则自然舒展(图2)。

21 卷第 3 期 (总 123 期)



憎水性高分子

亲水性高分子

图2

把两条由不同单体构成的高分子链接在一起，就形成了双嵌段共聚物。

按照高分子链的性质，可将双嵌段共聚物分为双亲、亲憎和双憎嵌段共聚物，现在研究较多的是双亲嵌段共聚物。

2. 双亲嵌段共聚物的自组装原理

在水溶液(或熔体)中，若组成双嵌段共聚物的A、B两条高分子链之间存在排斥相互作用，则双亲嵌段共聚物在特定条件下会自发的组成某种有序的结构，我们把这个过程叫做自组装。自组装产生的结构形状和AA、AB、BB以及高分子链与溶液之间的相互作用势有关，还与A、B高分子链的相对长度(体积)以及高分子链在水溶液中的浓度有关。自组装过程如图3所示。

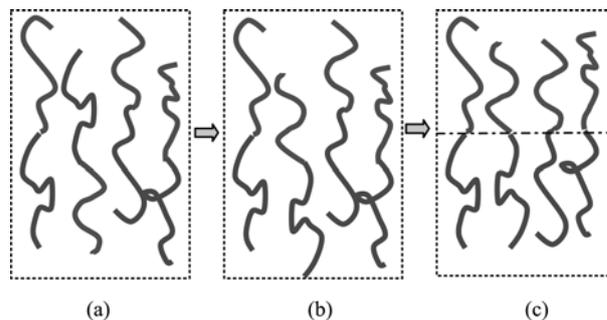


图3

在图3(a)中高分子链随机排列，然而由于高分子的两个嵌段之间存在排斥相互作用，在斥力作用下高分子的位型会逐渐变为相同的嵌段移向同侧，如图3(b)，然后在不同嵌段斥力的作用下，各分子位置再进一步微调，最终到达如图3(c)所示的情景，各高分子链双嵌段的结点位置呈有序排列。然而，嵌段共聚物自组装的结果并非只有图3(c)一种。若一个嵌段比另一个嵌段长很多，或者两个嵌段与水的作用力差很多，则双亲嵌段共聚物

有可能组合成如图 4 所示的球状相。

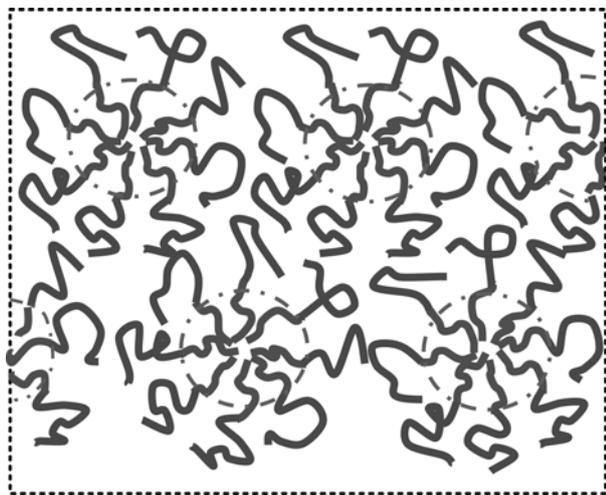


图 4

3. 如何计算共聚物的自组装

我们可以用基于蒙特卡洛方法的模拟退火方法计算双亲嵌段共聚物的自组装。计算步骤简述如下。

I) 建立溶液模型。比如用 $100 \times 100 \times 100$ 的点阵，然后用自回避随机行走模型让一些格点被嵌段共聚物占据，其他格点被溶剂分子占据。

II) 定义相互作用势。为了简化计算，近似认为每个格点只与近邻的 26 个格点有相互作用。设两个嵌段为 A 和 B，则相互作用势分为 AA 之间、BB 之间、AB 之间和 A、B 单体与溶剂之间。每一种都有 $r=1, 1.414, 1.732$ 三种情况，而考虑 AA、BB、AB 之间时还有成键和不成键的区别。这些相互作用势一般采用经验常数。

III) 模拟退火法计算平衡态。定义完所有的相互作用势之后，就可以计算出此时和高分子链相关的总势能是多少，设为 U_0 。然后，随机移动一个或多个格点(为了保证高分子链不断裂， Δr 不大于 1.732)，得到一个新的结构后，再计算此时的总势能是多少，设为 U_1 。若 $U_1 < U_0$ ，接受此结果，重复以上过程；若 $U_1 > U_0$ ，则以概率 $p = e^{-\Delta U/t}$ 接受此结果，重复以上过程，式中 t 为自定义的参量。运算一段时间后，减小 t 的数值，再重复运算。 t 取不同值时可能会得到一些有序结构，我们称之为中间相(亚稳相)。当 t 无限趋近于零时，进程就会收敛于势

能全局最小点，也就得到了此时的平衡态。

为了使体系较快处于平衡态，应逐渐减少每次移动格点的数目，这样做的物理意义相当于降低体系的温度。

4. 结果与讨论

计算结果表明，随着 AB 高分子链长度比的变化，共聚物溶液将依次出现图 5 结构。形成的相除了与长度比有关外，还与溶解度有关。

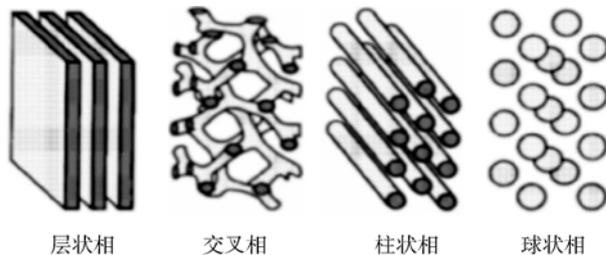


图 5

图 6 左侧是实验结果，右侧是实际计算结果。上面为层状相，下面为柱状相。

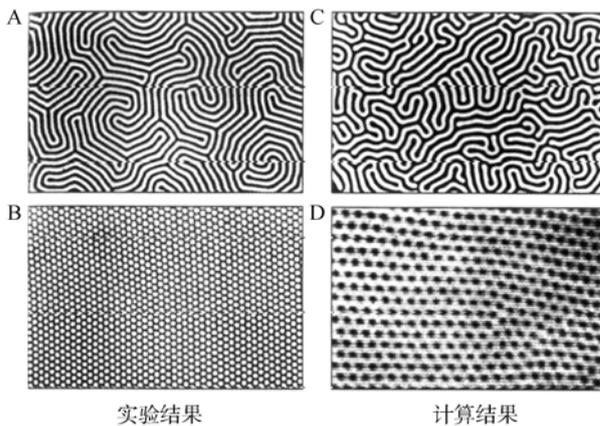


图 6

由上可知，理论和实验都表明高分子双亲嵌段共聚物在水溶液中会自组装成有序的结构。与此类似，三嵌段及更多嵌段的共聚物则会形成更复杂的结构。嵌段共聚物在材料、生物和制药等方面有着广泛的应用，因此其性质值得我们进一步研究。

(保定华北电力大学数理系 071003)