

# 高分子体系的自洽场理论方法及其应用\*

杨玉良\* 邱 枫 唐 萍 张红东

(复旦大学高分子科学系 教育部聚合物分子工程重点实验室, 上海 200433)

**摘要** 高分子体系的自洽场理论(self-consistent field theory, SCFT)是基于平均场近似的粗粒化模型, 特别适合研究发生相分离的非均相高分子体系在平衡态的相结构及相图, 其突出的优点在于能够考虑链拓扑构型、链序列分布等链的细节特点. 本文将对高分子体系的 SCFT 方法作较为详尽的介绍. 重点根据多年来我们自己的研究工作并结合实例, 简要介绍 SCFT 方法在具有复杂拓扑结构的多嵌段共聚高分子本体及稀溶液中的微相分离形态的预测、表面接枝高分子的纳米颗粒间的相互作用、含液晶体系的界面问题以及表面锚泊高分子链的囊泡形状问题等诸多前沿领域的具体应用. 最后, 展望了 SCFT 方法的可能发展方向和应用前景.

**关键词** 自洽场理论 嵌段高分子 微相分离

## 1 引言

由于高分子的长链分子特征使得高分子体系表现出特有的复杂性, 例如: 高分子链存在复杂的拓扑结构, 如线型、星型、梳型及环形等; 同时高分子链还可因其不同的共聚合方式及单体组分数而生成不同的共聚高分子链, 如 AB 两嵌段、ABA 和 ABC 三嵌段和无规共聚高分子等. 由于高分子具有巨大的内自由度, 因此其链内和链间的复杂相互作用使得具有不同构型的大分子自组装形成丰富的相分离形态<sup>[1]</sup>. 显然, 要从理论上把握如此复杂体系的相行为是高分子物理学家面临的巨大挑战.

经过近 40 年的努力, 人们基于长链高分子的统

计力学发展了分别适用于弱分凝和强分凝状态的理论方法<sup>[2~6]</sup>. 迄今为止, 应用最为广泛的是自洽平均场理论(self-consistent field theory, SCFT)<sup>[6]</sup>. SCFT 是平均场层次上假设最少, 能描述高分子链构型细节的理论, 也是最成功的用于描述嵌段共聚物平衡自组装形态的理论, 能准确区分高分子链的拓扑结构, 如线型、星型、梳形等, 并且能考虑高分子链的细节如不同单体单元间的相互作用参数、链长等分子参数对相行为的影响. 更为重要的是, SCFT 是同时适用于弱分凝、强分凝以及中等程度相分离的高精度理论.

本文讨论高分子复杂流体的热力学平衡态和/或亚稳态基于介观统计力学理论的 SCFT 方法, 主要结

收稿日期: 2005-08-30; 接受日期: 2005-08-31

本文由黎乐民编委推荐

\* 国家自然科学基金(批准号: 20474012, 20374016, 20104002)和国家重大基础研究(973)项目(2005CB623800)资助

\*\* E-mail: ylyang@srcap.stc.sh.cn

合我们课题组近十年来在这方面所开展的工作来讨论这一领域的进展. 着重讨论 SCFT 在预测平衡态高分子体系相行为方面的应用, 如嵌段共聚物微相分离平衡自组装介观形态, 含液晶体系的相平衡, 表面接枝高分子链的纳米颗粒间的相互作用, 高分子链锚泊的囊泡形状等等.

## 2 SCFT 的基本理论框架

### 2.1 高分子链的路径积分描述

高分子 SCFT 的核心思想是对高分子链进行“粗粒化”(coarse-graining)处理, 即抓住高分子的长链状特征, 忽略其在原子、基团水平上的细节, 把一链长为  $N$  的高分子链看成是在空间中无规运动的“Brown 粒子”扩散  $N$  步所走过的一条“路径”, 如图 1 所示.

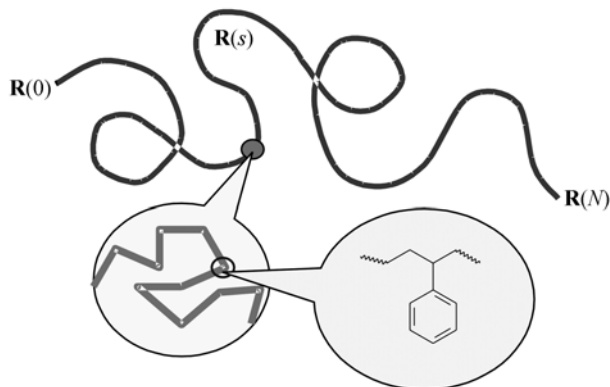


图 1 原子尺度上可以分辨的高分子链上的基团以及高分子链逐级“粗粒化”过程示意图

如果忽略原子、基团水平上的细节, 整个链可以被看成是由一系列粗细化链段连接而成, 进一步忽略链段连接的细节, 高分子被看成一条光滑的连续曲线(路径) $\mathbf{R}(s)$ ,  $0 \leq s \leq N$

如若把图 1 中的路径变量  $s$  看作“时间”, 定义  $\mathbf{R}(s)$  为链段的位置矢量泛函, 则经受“时间”依赖外场  $V(\mathbf{R}(s))$  的 Brown 粒子的 Hamilton 量可表示为<sup>[7]</sup>:

$$H_{\text{total}} = \frac{3}{2b^2} \int_0^N ds \left[ \frac{d\mathbf{R}(s)}{ds} \right]^2 + \frac{1}{kT} \int_0^N ds V[\mathbf{R}(s)] = H^0 + H_{\text{int}}, \quad (1)$$

其中第 1 和第 2 项可分别看作是 Brown 粒子的“动能”和“势能”, 其中  $b$  是 Kuhn 长度. 若定义 Brown 粒子在“时刻”0 时粒子处在位置  $\mathbf{r}'$  以及在“时刻” $s$  处在  $\mathbf{r}$  的概率为  $Q(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; s)$ , 对两端点分别固定在  $\mathbf{r}$  和  $\mathbf{r}'$  路径

长度为  $N$  的所有可能路径积分, 可由 Feynman 在处理量子力学问题时的路径积分表示<sup>[7]</sup>:

$$Q(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; s) = A \int_{\mathbf{R}(0)=\mathbf{r}'}^{\mathbf{R}(N)=\mathbf{r}} D\mathbf{R}(s) \exp \left[ -\frac{3}{2b^2} \int_0^N ds \left[ \frac{d\mathbf{R}(s)}{ds} \right]^2 - \frac{1}{kT} \int_0^N ds V[\mathbf{R}(s)] \right], \quad (2)$$

这里, 泛函积分记为  $\int D\mathbf{R}_\alpha(s)$  表示对所有可能路径的积分, 称为路径积分(path integral). 显然,  $Q(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; s)$  应该满足如下的扩散方程<sup>[7]</sup>:

$$\left( \frac{\partial}{\partial s} - \frac{b^2}{6} \nabla^2 + \frac{1}{kT} V(\mathbf{r}) \right) Q(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; s) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(s), \quad (3)$$

上式的初始条件为  $Q(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; 0) = \delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ . 其实此式即为“时间”为虚数的薛定谔方程. 此几率分布函数使得单链配分函数的求解成为可能.

上述革命性思想首先由英国理论物理学家 Edwards 于 1965 年为解决自避行走的高分子的线团尺寸而提出的<sup>[8,9]</sup>. 实际上这个问题早在 20 世纪 50 年代就由 Flory 用简单地估算高分子链构象熵和排斥能的方法解决了, 获得了 3/5 标度指数<sup>[10]</sup>. 但 Edwards 当时并不知道 Flory 的工作, 他证明了一个进行自回避行走的高分子在空间中的形状可以由一个在外场  $V(\mathbf{r})$  中进行扩散运动的粒子所走过的路径来表示, 并且这个粒子的运动方程正好符合虚时间的薛定谔方程. Edwards 用这个想法推导出自回避行走的高分子的回转半径  $R_G \propto N^{3/5}$ , 和 Flory 更早的结果完全一致. 但 Edwards 工作的重要意义在于首次把高分子链的形状和粒子运动的路径相类比, 揭示了高分子形态问题和量子场论之间的深刻联系, 使得人们在处理这类问题时可以借用量子场论中大量的成熟技巧<sup>[11]</sup>, 极大地推动了高分子凝聚态物理的进步.

### 2.2 多链高分子体系的场论描述

按统计力学原理, 我们须首先写出多链高分子体系的配分函数. 对于由数目为  $n_\alpha$  的  $\alpha$  个组分构成的多组分体系, 正则系综配分函数(构型积分)为:

$$Z = \left( \prod_\alpha \frac{1}{\Lambda_\alpha^{3n_\alpha} n_\alpha!} \right) \int \left[ \prod_\alpha D^n \mathbf{R}_\alpha(s) \right] e^{-H_{\text{total}}[\{\mathbf{R}_\alpha(s)\}]}, \quad (4)$$

式中  $\Lambda_\alpha$  是组分  $\alpha$  的热 de Broglie 波长, 其具体值只影响化学势的绝对值. 体系总的 Hamilton 量可记为:

$$H_{\text{total}}[\{\mathbf{R}_\alpha(s)\}] = \sum_\alpha n_\alpha H_\alpha^0[\mathbf{R}_\alpha(s)] + H_{\text{int}}[\{\mathbf{R}_\alpha(s)\}]. \quad (5)$$

同理, 该体系的巨正则系综配分函数可记为:

$$\Xi = \sum_{\{n_\alpha\}} \left( \prod_\alpha \frac{e^{\beta\mu_\alpha n_\alpha}}{\Lambda_\alpha^{3n_\alpha} n_\alpha!} \right) \int \left[ \prod_\alpha D^{n_\alpha} \mathbf{R}_\alpha(s) \right] e^{-H_{\text{total}}[\{\mathbf{R}_\alpha(s)\}]}, \quad (6)$$

这里,  $\mu_\alpha$  为组分  $\alpha$  的化学势.

上述配分函数表达式具有普遍意义. 考虑高分子链可能由不同类型链段组成, 如嵌段高分子, 因此, 假设体系中存在  $n_\alpha$  条链长为  $N_\alpha$  的高分子链, 链中共有  $\kappa$  种链节类型, 定义  $\alpha$  种高分子链的第  $s$  个链段的类型为  $\text{type}_\alpha(s)$ , 则其链节序列可以用函数  $\gamma_\alpha^\kappa(s) = \delta[\text{type}_\alpha(s) - \kappa]$  表示. 显而易见,  $\gamma_\alpha^\kappa(s)$  满足  $\sum_\kappa \gamma_\alpha^\kappa(s) = 1$ . 由此可定义第  $\kappa$  种链节的密度算符  $\hat{\rho}_\kappa(\mathbf{r})$  [12].

$$\hat{\rho}_\kappa(\mathbf{r}) = \sum_\alpha \sum_{i=0}^{n_\alpha} \int_0^{N_\alpha} ds \delta[\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha^i(s)] \gamma_\alpha^\kappa(s). \quad (7)$$

如果要考虑链节的取向如液晶体系, 还要定义其取向序参量张量算符 [13].

$$\hat{S}^{ij}(\mathbf{r}) = \sum_\kappa \sum_\alpha \sum_{i=0}^{n_\alpha} \int_0^{N_\alpha} d\tau \delta[\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha^i(s)] \gamma_\alpha^\kappa(s), \quad \left[ u_\alpha^{i,j}(s) u_\alpha^{i,j}(s) - \frac{1}{3} \delta^{ij} \right] \quad (8)$$

式中  $u_\alpha^i(s)$  为  $\alpha$  组分第  $i$  个分子的第  $s$  个链节的取向. 这种密度算符的定义很容易扩展到含电荷的聚电解质体系 [14].

根据这些算符, 可以把相互作用 Hamilton 量用算符表示为:

$$H_{\text{int}}[\{\mathbf{R}_\alpha(s)\}] = H_{\text{int}}[\{\hat{\rho}_\kappa(\mathbf{r})\}], \quad (9)$$

式中  $\hat{\rho}_\kappa(\mathbf{r})$  泛指各种密度算符, 其定义依赖于  $H_{\text{int}}$  的具体形式.

至此, 上述配分函数仍然十分复杂, 为了便于处理, 引入与各个算符对应的集约变量(collective variables), 也就是算符的系综平均, 如  $\hat{\rho}_\kappa = \langle \hat{\rho}_\kappa \rangle \equiv \rho_\kappa$ . 根据  $\delta$ -函数的积分表达形式以及  $\delta$ -函数的傅立叶积

分形式,

$$\int D\rho_\kappa \delta[\rho_\kappa - \hat{\rho}_\kappa] = 1, \quad \delta[\rho_\kappa - \hat{\rho}_\kappa] = \int DW_\kappa e^{-iW_\kappa(\rho_\kappa - \hat{\rho}_\kappa)}, \quad (10)$$

式中  $W_\kappa$  是傅立叶变换的倒易空间变量. 下面的讨论将看到它是与  $\rho_\kappa$  共轭的分子自洽场. 通常这个变化又称为 Hubbard-Stratonovich 变换, 在聚合物统计理论中也称作 Edwards 变换 [15].

集约变量和 Hubbard-Stratonovich 变换的引入使得配分函数表达式(4)和(6)中的体积密度更容易表达为连续的泛函形式:

$$Z = \int \left[ \prod_\kappa (D\rho_\kappa DW_\kappa) \right] e^{-\beta F[\{\rho_\kappa(\mathbf{r}), W_\kappa(\mathbf{r})\}]}, \quad (11)$$

式中自由能泛函  $\beta F = F/kT$  为:

$$\beta F = H_{\text{int}} - \int d\mathbf{r} \sum_\kappa W_\kappa \rho_\kappa - \sum_\alpha n_\alpha \ln \frac{Q_\alpha[\{W_\kappa\}]}{n_\alpha}, \quad (12)$$

其中组分  $\alpha$  在分子自洽场  $W_\kappa$  的单链配分函数  $Q_\alpha$  为:

$$Q_\alpha[\{W_\kappa\}] = \int D\mathbf{R}_\alpha(s) e^{-H_\alpha^0[\mathbf{R}_\alpha(s)]} e^{-\int_0^{N_\alpha} ds \sum_\kappa W_\kappa[\mathbf{R}_\alpha(s)] \gamma_\alpha^\kappa(s)}, \quad = \int d\mathbf{r} q_\alpha(\mathbf{r}, N_\alpha) \quad (13)$$

式中  $q_\alpha(\mathbf{r}, N_\alpha)$  为包含末端链段的链段分布函数, 其定义为:

$$q_\alpha(\mathbf{r}, s) = \int D\mathbf{R}_\alpha(s) e^{-H_\alpha^0[\mathbf{R}_\alpha(s)]} e^{-\sum_\kappa \int_0^s ds' W_\kappa[\mathbf{R}_\alpha(s')]} \delta[\mathbf{R}_\alpha(s) - \mathbf{r}] \quad (14)$$

其中,  $q(\mathbf{r}, s)$  表示在位置  $\mathbf{r}$  处找到链段  $s$  的几率.

现在, 我们来讨论组分自身的 Hamilton 量及其链段的分布函数. 对于不具内构象的刚性组分, 如溶剂、刚棒分子(rigid-rod)或硬球等, 其  $H_0^\alpha = 0$ , 链段分布函数可以写成

$$q_\alpha(\mathbf{r}) = e^{-\int_0^{N_\alpha} ds \sum_\kappa W_\kappa(\mathbf{r}) \gamma_\alpha^\kappa(s)}. \quad (15)$$

对于具有内部构象的组分, 如柔性高分子链(最为普遍的高分子链模型)等, 则要考虑其内部构象带来的熵. Kuhn 长度为  $b$  的长链柔性高分子链, 其构象由相邻链段间“弹簧”的弹性性能决定, 又称为 Gauss 牵伸能(stretching energy). 参照式(1), 柔性高分子多链体系的自身 Hamilton 和相互作用 Hamilton 分别为

$$H_{\alpha}^0 = \int_0^{N_{\alpha}} ds \sum_{\kappa} \gamma_{\alpha}^{\kappa}(s) \frac{3}{2b_{\kappa}^2} \left[ \frac{d\mathbf{R}_{\alpha}(s)}{ds} \right]^2,$$

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{2} \int_0^{N_{\alpha}} \int_0^{N_{\alpha'}} ds ds' \sum_{\kappa} \gamma_{\alpha}^{\kappa}(s) \sum_{\kappa'} \gamma_{\alpha'}^{\kappa'}(s') \epsilon_{\kappa\kappa'} \cdot \delta[\mathbf{R}_{\alpha}(s) - \mathbf{R}_{\alpha'}(s')], \quad (16)$$

其中  $3/(2b_{\kappa}^2)$  代表链节之间的等效弹性系数. 由于在如嵌段高分子链的情况下, 链的两端不等价, 故还需与式(14)类似地定义第二个概率分布  $q^*(\mathbf{r}, s)$ , 即包含另一个链端的分布函数. 参照式(3), 链段分布函数  $q_{\alpha}^*(\mathbf{r}, s)$  和  $q_{\alpha}(\mathbf{r}, s)$  分别服从扩散方程<sup>[7]</sup>:

$$\frac{\partial q_{\alpha}(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = \sum_{\kappa} \gamma_{\alpha}^{\kappa}(s) \left[ \frac{b_{\kappa}^2}{6} \nabla^2 - W_{\kappa}(\mathbf{r}) \right] q_{\alpha}(\mathbf{r}, s),$$

$$\frac{\partial q_{\alpha}^*(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = - \sum_{\kappa} \gamma_{\alpha}^{\kappa}(s) \left[ \frac{b_{\kappa}^2}{6} \nabla^2 - W_{\kappa}(\mathbf{r}) \right] q_{\alpha}^*(\mathbf{r}, s), \quad (17)$$

其初始条件分别为  $q_{\alpha}(\mathbf{r}, 0) = 1$  和  $q_{\alpha}^*(\mathbf{r}, N_{\alpha}) = 1$ .

对于半刚性链, 其构象还受到链的弯曲刚性的制约, 通常可以用蠕虫状链(Worm-Like Chain, WLC)模型处理, 其自身的 Hamilton 有类似的表达式<sup>[16]</sup>. 对于巨正则系综, 经过 Hubbard-Stratonovich 变换后, 相应的巨配分函数和巨正则势分别如下:

$$\Xi = \int \left[ \prod_{\kappa} (D\rho_{\kappa} D W_{\kappa}) \right] e^{-\beta G[\{\rho_{\kappa}(\mathbf{r}), W_{\kappa}(\mathbf{r})\}]}, \quad (18)$$

$$\beta G = H_{\text{int}} - \int d\mathbf{r} \sum_{\kappa} W_{\kappa} \rho_{\kappa} + \sum_{\alpha} \frac{e^{\beta \mu} Q_{\alpha}[\{W_{\kappa}\}]}{\Lambda_{\alpha}},$$

其中, 巨正则势中用到了关系式  $\sum_{n_{\alpha}=0}^{\infty} \frac{\Lambda_{\alpha}^{n_{\alpha}}}{n_{\alpha}!} = e^{\Lambda_{\alpha}}$ .

设柔性高分子体系中链段  $\kappa$  和  $\kappa'$  间的相互作用是短程的, 可用各向同性的 Flory-Huggins 相互作用参数  $\chi_{\kappa\kappa'} = \frac{1}{2}(\epsilon_{\kappa\kappa} + \epsilon_{\kappa'\kappa'}) - \epsilon_{\kappa\kappa'}$  来表示, 则用平均密度算符表示的相互作用 Hamilton 为:

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \kappa'} \chi_{\kappa\kappa'} \int d\mathbf{r} \rho_{\kappa}(\mathbf{r}) \rho_{\kappa'}(\mathbf{r}). \quad (19)$$

而对于液晶, 应考虑张量形式的相互作用<sup>[13]</sup>:

$$H_{\text{int}} = \nu \int d\mathbf{r} S^{ij}(\mathbf{r}) : S^{ij}(\mathbf{r}), \quad (20)$$

其中  $\nu$  为 Maier-Saupe 相互作用参数, 表征取向的各

向异性相互作用的强度.

### 2.3 平均场近似(鞍点近似)

虽然, 我们能够写出自由能泛函  $\beta F$ , 式(12)和  $\beta G$ , 式(18), 但配分函数中的积分却仍然不易求得. 多链高分子体系场论方法的核心是把所有其他高分子链段对被观察的某条高分子的链段  $\mathbf{R}_{\alpha}(s)$  的复杂的多体相互作用简化为该链段所经受的一个平均势场, 即平均场近似. 平均场近似数学上表现为用求被积函数极值(鞍点)来代替式(12)和式(18)中的积分. 为求被积函数的极值, 对式(12)求变分. 此时, 泛函  $F \approx F^{\text{MF}} = F^{\text{SCFT}} = F[\phi_{\kappa}, \omega_{\kappa}] = -k_B T \ln Z$  中的  $\phi_{\kappa}$ ,  $\omega_{\kappa}$  是自由能取极小时的鞍点值, 由此得到如下一组自洽场方程组:

$$\omega_{\kappa} = \frac{\delta H_{\text{int}}}{\delta \rho_{\kappa}}, \quad (21)$$

$$\phi_{\kappa}(\mathbf{r}) = - \sum_{\alpha} \frac{n_{\alpha}}{Q_{\alpha}} \frac{\delta Q_{\alpha}}{\delta W_{\kappa}}, \quad (22)$$

其中

$$\begin{aligned} \frac{\delta Q_{\alpha}}{\delta W_{\kappa}} &= \int d\mathbf{R}_{\alpha}(s) e^{-H_{\alpha}^0[\mathbf{R}_{\alpha}(s)]} e^{\int_0^{N_{\alpha}} ds \sum_{\kappa} \omega_{\kappa}[\mathbf{R}_{\alpha}(s)] \gamma_{\alpha}^{\kappa}(s)} \\ &\quad \cdot \int_0^{N_{\alpha}} d\tau \gamma_{\alpha}^{\kappa}(\tau) \delta[\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}(\tau)] \\ &= \int_0^{N_{\alpha}} ds \gamma_{\alpha}^{\kappa}(s) \int d\mathbf{R}_{\alpha}(s) \left\{ e^{-H_{\alpha}^0[\mathbf{R}_{\alpha}(s)]} \right. \\ &\quad \cdot e^{\int_{\tau}^{N_{\alpha}} ds' \sum_{\kappa} \omega_{\kappa}[\mathbf{R}_{\alpha}(s')] \gamma_{\alpha}^{\kappa}(s')} \\ &\quad \cdot e^{\int_0^{\tau} ds' \sum_{\kappa} \omega_{\kappa}[\mathbf{R}_{\alpha}(s')] \gamma_{\alpha}^{\kappa}(s') \delta[\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}(s)]} \left. \right\} \\ &= \int_0^{N_{\alpha}} ds \gamma_{\alpha}^{\kappa}(s) q_{\alpha}(\mathbf{r}, s) q_{\alpha}^*(\mathbf{r}, s), \end{aligned} \quad (23)$$

式中  $q_{\alpha}(\mathbf{r}, \tau)$  和  $q_{\alpha}^*(\mathbf{r}, \tau)$  分别是包含链的两个端点的分布函数, 满足式(17)的扩散方程. 为了区分经过变分处理(平均场近似)所得到的鞍点值, 原来的密度场和势场  $\rho_{\kappa}$  和  $W_{\kappa}$  分别用  $\phi_{\kappa}$  和  $\omega_{\kappa}$  代替,  $\omega_{\kappa}$  常被称为自洽分子场.

通常, 体系还可能受各种限制条件的制约. 最常见的是不可压缩性限制, 即  $\sum_{\kappa} \rho_{\kappa} = \rho_0$  (其中  $\rho_0$  是参考链节的密度). 采用 Lagrange 乘因子法直接在自由能中加一项限制条件  $\int d\mathbf{r} \xi(\mathbf{r}) [\sum_{\kappa} \rho_{\kappa}(\mathbf{r}) - \rho_0]$ ,  $\xi(\mathbf{r})$

可认为是满足不可压缩性条件的 Lagrange 乘因子. 经过变分后, 分子自洽场中含有  $\xi(\mathbf{r})$ :

$$\omega_k = \frac{\delta H_{\text{int}}}{\delta \rho_k} + \xi(\mathbf{r}). \quad (24)$$

迭代求得  $\omega$  和  $\phi$  后, 代入式(13)可求得单链的配分函数  $Q$ , 进一步代入式(12)或(18), 即可获得体系的自由能, 并可用于比较体系各种相结构的相对稳定性.

必须指出, 上述平均场近似忽略了浓度涨落的影响, 但当高分子的分子量足够大并且体系离相变的临界温度足够远时, 这种近似具有很高的精度. 除此之外, 还应注意到, 在 SCFT 方法中, 解扩散方程所得的  $q_\alpha(\mathbf{r}, \tau)$  和  $q_\alpha^*(\mathbf{r}, \tau)$  不仅被用来计算高分子链段的空间浓度分布  $\phi_k(\mathbf{r})$ , 而且还保留了高分子链的空间构象分布的主要信息. 通常, 利用  $q_\alpha(\mathbf{r}, \tau)$  和  $q_\alpha^*(\mathbf{r}, \tau)$  可获得高分子链在相界面处或限制“壁”附近高分子链段“走向”的概率分布.

式(21)~(24), 包括扩散方程(17), 构成了自洽的迭代方程组, 适用于任意嵌段共聚物的构型和任意组分数的高分子体系. 具体计算时可采用 Matsen 和 Schick 的谱方法<sup>[6]</sup>. 该方法的缺点是必需预先知道嵌段高分子的微相结构的对称性, 故只有对实验上已观察到的相结构才可以用该方法计算此相结构在特定条件下是否稳定, 从而获得体系的相图. 但此法可精确预测相图, 尤其是相界. 然而在复杂嵌段高分子凝聚态的研究中, 人们常常并不能预先知道体系的相结构, 为此, 近年来 Drolet 和 Fredrickson 提出可以在实空间中直接求解自洽场方程, 用来组合搜索(combinatory screening)可能出现的新结构<sup>[17]</sup>. 实空间方法的具体算法是从一个任意随机的初始外场开始, 反复迭代式(21)~(24), 直到其中所有的浓度和外场的空间分布在前后两次迭代中自洽为止. 具体算法可参见文献<sup>[12, 17]</sup>.

### 3 应用举例

#### 3.1 复杂嵌段共聚高分子体系微相分离的介观形态预测

嵌段共聚高分子是由化学性质不同的嵌段通过共价化学键相连接而组成的长链分子. 由于嵌段共

聚高分子中界面能和链构象熵之间的精妙平衡, 体系可发生微相分离(microphase separation)而形成极其丰富的相形态. 由微相分离而生成的周期性的微相结构在热力学上是稳定的, 其尺度通常在 5~100 nm, 从而也被看作是一类纳米复合材料. 这些微相结构的存在以及与之相关的动力学行为, 使嵌段高分子被广泛用于制造热塑性弹性体、高抗冲工程塑料、胶粘剂、添加剂和涂料等<sup>[18]</sup>. 除了这些传统应用以外, 近 10 年来人们又利用嵌段共聚高分子内部的有序微相结构作为模板(template)来制备规整的人工微结构, 例如, 纳米点或纳米管的阵列<sup>[19]</sup>、无机介孔分子筛<sup>[20]</sup>、光子晶体<sup>[21]</sup>等. SCFT 理论已经在 AB 两嵌段共聚高分子和其他微相分离形态的预测方面取得了巨大的成功. 对这些微相分离形态稳定性的判定和相分离机理的诠释也得益于近 20 年来高分子凝聚态物理理论的长足进步. 因此, 我们这里仅讨论复杂的、具有不同拓扑结构的 ABC 三嵌段共聚高分子体系的微相分离形态及相图的预测<sup>[22, 23]</sup>.

对于嵌段共聚高分子体系, 我们必须考虑其共聚构型和拓扑结构. 以 ABC 三嵌段共聚物为例, 我们可以至少有如图 2 所示种类的共聚构型和拓扑结构.

考虑在体积  $V$  中有  $n$  条 ABC 三嵌段共聚物链, 每条链的聚合度为  $N$ , 共聚物组成的体积分数为  $f_A$  和  $f_B$  ( $f_C = 1 - f_A - f_B$ ). 路径参变量  $s$  为沿高分子链段的曲线坐标参数, 在链的起点, 即 A 链段的开始端,  $s = 0$ , 在 AB 和 BC 链段的连接处, 分别为  $s = f_A$ ,  $s = f_A + f_B$ , 在链的终点,  $s = 1$ .

相对于 AB 两嵌段共聚高分子而言, ABC 三嵌段共聚高分子链中增加了一个组分 C, 然而增加一种新的组分却极大地提高了体系的复杂性, 使得体系中可能的分子参数(如,  $\chi_{AB}$ ,  $\chi_{AC}$ ,  $\chi_{BC}$ ,  $f_A$ ,  $f_B$  或  $f_C$ ,  $N$ , ..... )的组合增加 18 倍. 近年来, 仅对线型 ABC 三嵌段高分子就已经提出了近 20 种微相结构, 其中包括具有核-壳(core-shell)结构的层状相、gyroid 相、柱状相和球状相, 以及其中某两种相结构的组合, 例如柱状相中含球状相(spheres in cylinders)、层状相中含柱状相(cylinders in lamellae)、环状相环绕柱状相(rings on cylinders), 另外还有一些奇异的相形态, 例如 knitting pattern 等等<sup>[24, 25]</sup>. 这些新结构中很多还只

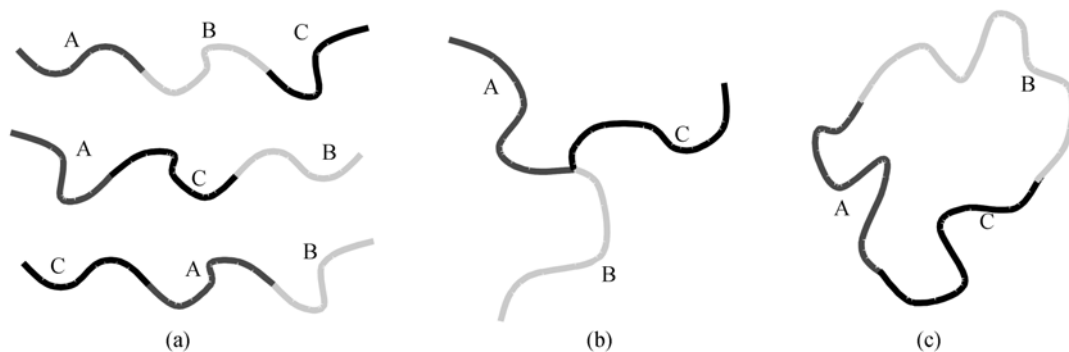


图 2 ABC 三嵌段高分子的链拓扑构型

(a) 线型; (b) 星型; (c) 环型, 其中线型还有 ABC, BCA, CAB 三种不同序列结构

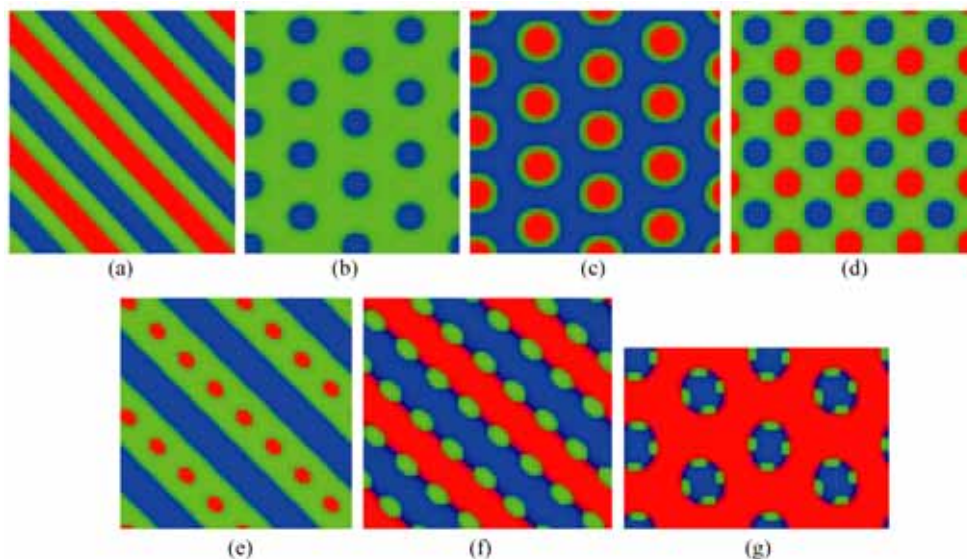
是理论设想, 只有一部分得到实验的验证.

在 Drolet 和 Fredrickson<sup>[17]</sup>1999 年工作的基础上, 我们发展了一套能预测任何复杂多嵌段高分子微相结构的自洽场理论并进行了数值计算<sup>[22]</sup>. 以 ABC 线型三嵌段高分子为模型, 在两维空间中(可以在高分子薄膜或一些界面上实现)研究了 ABC 嵌段相对含量以及各嵌段之间的 Flory-Huggins 相互作用参数对体系微相形态的影响. 发现对线型 ABC 三嵌段高分子, 在两维空间中 7 种稳定的有序微相形态: 层状相、柱状相、核-壳结构的柱状相、四方相、两种含球状相的层状相以及含球状相的柱状相, 如图 3 所示.

通过系统地改变体系的组成和 Flory-Huggins 相

互作用参数(和温度有关)可以计算出体系的相图, 参见文献[22]. 研究发现, 当 A, B 和 C 三个组分的含量以及相互作用相当时, 层状相是最稳定的形态. 当某一个组分含量占主导时, 取决于其位于嵌段的两头还是中间, 核-壳结构的柱状相或四方相将是最稳定的结构. 当三个组分间的相互作用不对称时, 可能会出现两种含球状相的层状相以及含球状相的柱状相.

对于线型 ABC 三嵌段高分子, 其嵌段序列对其微相形态也有重要的影响. 研究发现, 即便是当 A, B 和 C 三个组分的体积分数相当时, 嵌段顺序的交换也会因相互作用参数的不对称性而导致体系微相形态在层状相和核-壳结构的柱状相之间转变. 该理论结

图 3 ABC 线型嵌段高分子在两维空间中的微相形态<sup>[22]</sup>

(a) 层状相; (b) 柱状相; (c) 核-壳结构的柱状相; (d) 四方相; (e)和(f)两种含球状相的层状相; (g) 含球状相的柱状相. 不同的颜色代表不同的组分



果与 Mogi 和 Gido 等人关于 PS-PI-P2VP 的实验结果<sup>[26,27]</sup>十分吻合, 见图 4. 我们的预测结果为嵌段共聚高分子的微相分离形态设计提供了理论依据.

对如图 2(b)所示的 ABC 星型三嵌段高分子相分离的计算表明, 其相行为要比对应的线型高分子复杂<sup>[23]</sup>. 原因是星型高分子中支化点的约束作用使得所能出现的微相形态结构必需满足特定的对称性. 我们在二维空间中一共搜索到 9 种稳定的有序微相形态, 见图 5, 其中比较经典的相结构有: 六角相、核壳六角相、层状相、含球状相的层状相; 还有一些奇异的相结构: “三色蜂窝相(6-6-6 相)”、编织相、“8-8-4”相、含交替串珠相的层状相、“10-6-4”相. 梁好均等用动态密度泛函理论方法<sup>[28]</sup>, Bohbot-Raviv 和王振纲用密度泛函理论方法<sup>[29]</sup>, 而 Dotera 等则采用 Monte Carlo 模拟方法<sup>[30]</sup>研究了 ABC 星型三嵌段高分子, 也获得了类似的结果.

最近, 在我们的结果<sup>[23]</sup>发表约半年后, Takano 等合成了一系列含 PS, PI, P2VP 三个嵌段的星型高分子, 并用带有计算机辅助电子成像系统的透射电镜确实观测到了“三色蜂窝相”、“8-8-4”相和一个类似“10-6-4”相的“12-6-4”相<sup>[31]</sup>. 其次, Thomas 等<sup>[32]</sup>对星型 PS-PI-PMMA 三嵌段共聚高分子的形态进行了仔细的形态学观察. 其所发现的形态与我们的 SCFT 计

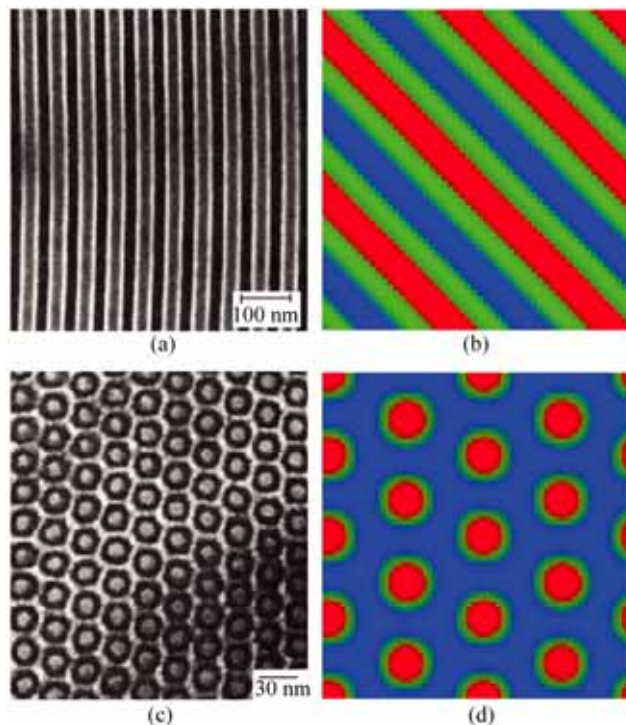
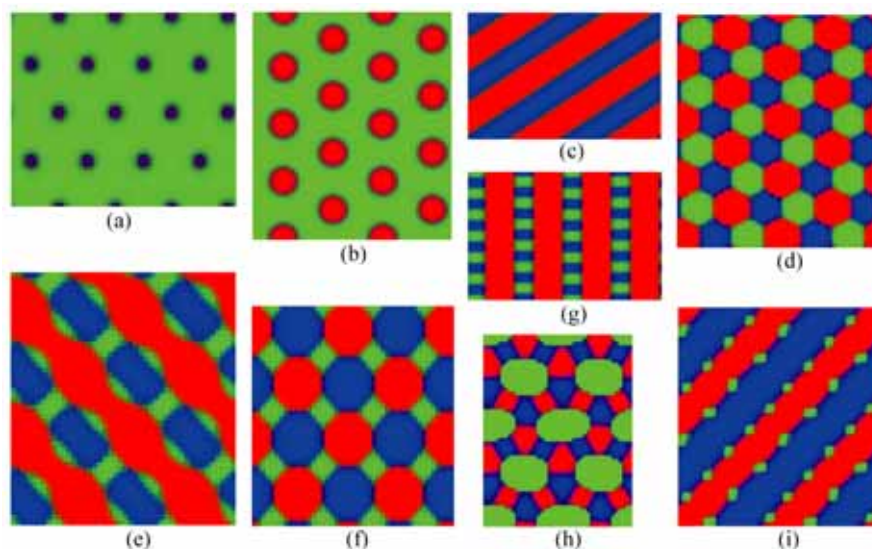


图 4

(a) 线型 ABC 三嵌段共聚高分子 PS-PI-P2VP 的微相分离形态的 TEM 照片<sup>[26]</sup>; (c) PI-PS-P2VP 线型 BAC 的微相分离形态的 TEM 照片<sup>[27]</sup>; (b) 和(d)为对应实验中组成和相互作用参数的 SCFT 计算所得的 ABC 和 BAC 三嵌段共聚高分子的微相分离形态<sup>[22]</sup>

算结果<sup>[23]</sup>十分符合. 典型的结果见图 6.

更为有趣的是, 他们在实验观察中发现了图 5(i)

图 5 星型 ABC 三嵌段高分子在二维空间中的微相形态<sup>[23]</sup>

(a) 六角相; (b) 核壳六角相; (c) 层状相; (d) 三色蜂窝相(6-6-6 相); (e) 编织图案相; (f) 8-8-4 相; (g) 含交替串珠相的层状相; (h) 10-6-4 相; (i) 含球状相的层状相. 不同颜色代表不同的相

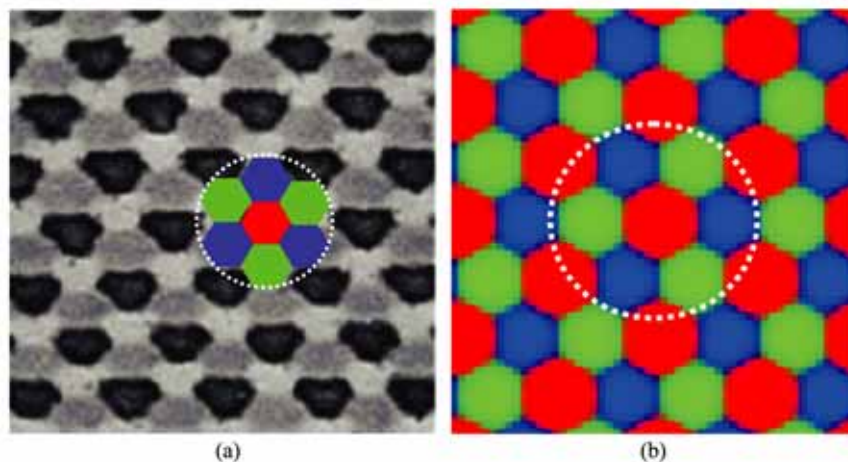


图 6

(a) PS-PI-PMMA 星型三嵌段共聚高分子微相分离形态的 TEM 照片<sup>[31]</sup>(注意照片中的形态沿切片方向稍有拉长), 照片中添加的彩色色块是为了与 SCFT 理论计算结果进行比较; (b) 类似组成比时相应的 SCFT 计算结果<sup>[23]</sup>

中的“含球的层状相”, 而我们的 SCFT 计算也预测了该形态的存在, 见图 7.

通过系统地改变体系的组分和 Flory-Huggins 相互作用参数  $\chi(\propto 1/k_B T)$  我们可以计算出体系的相图, 参见文献[23]. 研究发现, 当三个组分的含量以及相互作用相当时, 星型高分子的支化点的约束作用最为显著. 然而, 当其中的一个组分的含量较低时, 这种约束作用不明显.

上述理论预测了前人在线型和星型 ABC 三嵌段共聚高分子中观察到的一些奇异的微相分离相形态. 理论计算结果也预言了一些新的微相形态, 为今后的实验观察工作指出了新的方向. 同时, 上述结果也充分显示了 SCFT 方法对复杂嵌段共聚高分子微相分

离形态的强大的预测能力.

### 3.2 柔性高分子/小分子液晶相分离界面行为的研究

含液晶的高分子复合体系广泛应用于液晶增强复合材料和液晶光电显示器件方面, 并且界面对这些材料的性能有着重要影响<sup>[33~35]</sup>. 下面讨论 SCFT 在含液晶高分子体系中的应用.

由于液晶分子的各向异性, 柔性高分子/小分子液晶混合物的相行为比较复杂. 我们曾经结合 Flory-Huggins 溶液理论和 Maier-Sauper(或 Lebwohl-Lasher)液晶理论, 得到柔性高分子/小分子液晶混合物的自由能, 并计算了柔性高分子/小分子液晶混合物的静态

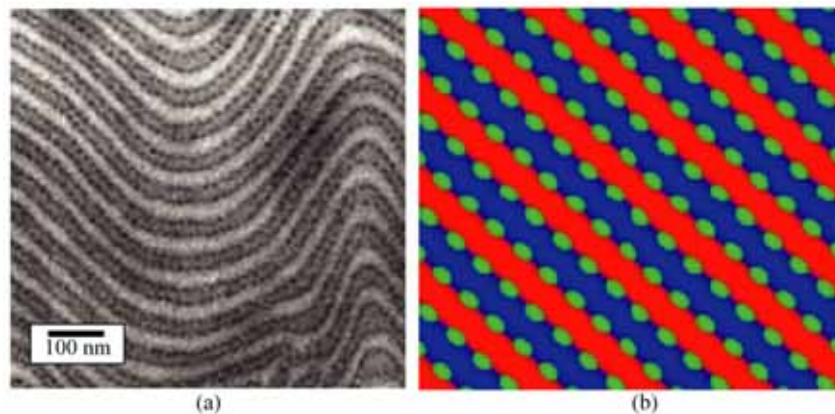


图 7

(a) PS-PI-PMMA 星型三嵌段共聚高分子微相分离形态的 TEM 照片<sup>[31]</sup>; (b) 类似组成比时相应的 SCFT 计算结果<sup>[23]</sup>



相图<sup>[37,40]</sup>。研究发现, 液晶的有序化使体系既存在液-液两相区也存在液相-向列相两相区, 并得到了 Monte Carlo 模拟结果的验证<sup>[36]</sup>。我们也将 Lebwohl-Lasher 液晶模型和 Helfand 格子 SCFT 界面理论相结合来研究柔性高分子/液晶共混体系的相界面问题<sup>[38]</sup>, 并用 Monte Carlo 模拟方法对该理论结果进行了验证<sup>[39]</sup>。然而, 理论模拟的结果均表明在发生液相-向列相相分离时, 由于液晶分子的有序排列, 柔性高分子链几乎完全被排除于有序化的富液晶相之外而使得相界面十分窄, 以致于相界面宽度的尺寸可能十分接近格子的大小而使得格子模型只能适用于淬冷深度很浅, 即相界面较宽的情况。因此, 有必要发展一个空间连续的 SCFT 理论, 使其具有更为广泛的适用性。

由于液晶体系存在着各向异性的相互作用, 因此我们必须采用式(20)的 Maier-Saupe 形式的相互作用 Hamilton。将其代入第 2 节的一般理论形式中后, 经泛函变分可得如下 SCFT 迭代方程组<sup>[42]</sup>:

$$W_p(\mathbf{r}) = \chi_{pl}\phi_l(\mathbf{r}) + \xi(\mathbf{r}) + \lambda_p, \quad (25)$$

$$W_l(\mathbf{r}) = \chi_{pl}\phi_p(\mathbf{r}) + \xi(\mathbf{r}) + \lambda_l,$$

$$\phi_p(\mathbf{r}) = \frac{\bar{\phi}_p V}{N_p Q_l} \int_0^{N_p} ds q(\mathbf{r}, s) q(\mathbf{r}, N_p - s), \quad (26)$$

$$\phi_l(\mathbf{r}) = \frac{\bar{\phi}_l V}{Q_p} \int d(\cos \theta) e^{-\psi(\mathbf{r}, \cos \theta) P_2(\cos \theta)},$$

$$\psi(\mathbf{r}, \cos \theta) = -\chi_{ll} \int d(\cos \theta') S(\mathbf{r}, \cos \theta'),$$

$$S(\mathbf{r}, \cos \theta) = \frac{\bar{\phi}_l V}{Q_l} e^{-\psi(\mathbf{r}, \cos \theta) P_2^2(\cos \theta)}, \quad (27)$$

$$Q_l[\omega_l, \psi] = \int d\mathbf{r} e^{-\omega_l(\mathbf{r})} \int d(\cos \theta) e^{-\psi(\mathbf{r}, \cos \theta) P_2(\cos \theta)},$$

$$Q_p[\omega_p, \psi] = \int D\mathbf{R}_p(s) e^{-\frac{3}{2b^2} \int_0^{N_p} ds \left( \frac{\partial \mathbf{R}_p(s)}{\partial s} \right)^2 - \int_0^{N_p} ds \omega_p[\mathbf{R}_p(s)]} \quad (28)$$

$$= \int d\mathbf{r} q(\mathbf{r}, N_p),$$

$$\phi_p(\mathbf{r}) + \phi_l(\mathbf{r}) = 1, \quad (29)$$

其中,  $P_2(\cos \theta)$  是二阶 Legendre 多项式;  $\lambda_p$  和  $\lambda_l$  是为实现柔性高分子和液晶各自总浓度  $\phi_p$  和  $\phi_l$  守恒的 Lagrange 乘因子;  $\chi_{pl}$  和  $\chi_{ll}$  分别是高分子链段/液晶分子间的各向同性 Flory-Huggins 相互作用参数和液晶分子/液晶分子间的各向异性 Maier-Saupe 相互作用参数; 柔性高分子的链段分布函数  $q(\mathbf{r}, s)$  满足初始条件为  $q(\mathbf{r}, 0)=1$  的扩散方程:

$$\frac{\partial q(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = \left[ \frac{b^2}{6} \nabla^2 - \omega_p(\mathbf{r}) \right] q(\mathbf{r}, s). \quad (30)$$

当不考虑空间非均匀性时, 上述方程即可还原到文献[37]和[40]的结果。进一步利用热力学关系很容易计算体系的平衡相图, 参见文献[37]和文献[41]。接下来由于我们只关心高分子/液晶的相界面问题, 因此只要在沿界面法向的一维空间(设为  $z$  方向)中来解上述自洽迭代方程组。

在界面附近的液晶的浓度轮廓和取向序参量轮廓的计算结果见图 8。由图 8 可见, 柔性高分子/液晶的界面非常窄, 仅为  $\sim 1.2 b$ , 图 8(a)。当由富液晶相进入富高分子相时, 因液晶的浓度在界面附近开始逐渐下降, 故液晶的取向序参量  $S$  发生了类似一级相变的突变, 如图 8(b)。

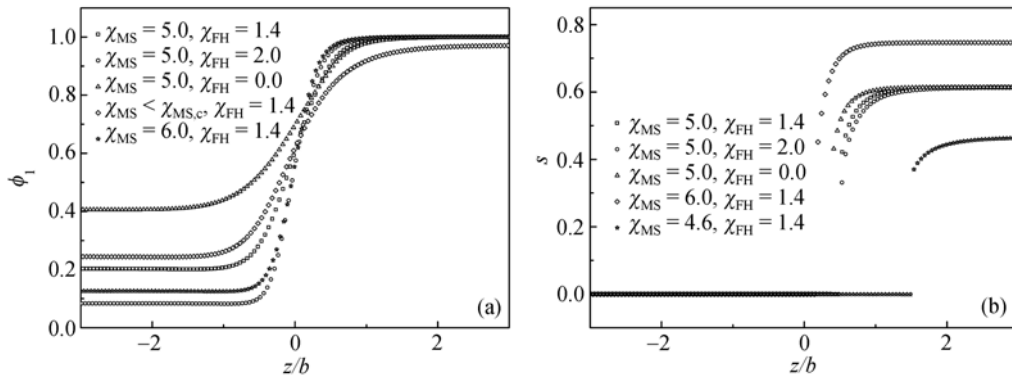


图 8

(a) 柔性高分子/液晶界面浓度轮廓  $\phi_l(z)$  随不同相互作用参数 ( $\propto 1/kT$ ) 的变化; (b) 界面附近序参量  $S$  的变换轮廓。

其中距离变量用 Kuhn length 进行约化<sup>[42]</sup>

显然, 当高分子链段和液晶分子间具有强烈的排斥相互作用(高 $\chi_{pl}$  值)时, 或当液晶/液晶分子间的各向异性相互作用强(高 $\chi_{ll}$  值, 液晶相至各向同性相的转变温度低)时, 相界面 $\zeta$ 就窄, 富高分子相中溶解的液晶就少. 然而, 对处在液晶态( $\chi_{ll} > 4.541$ )的富液晶相中的柔性高分子, 其浓度极低并且 $\chi_{pl}$  值对其无明显影响, 因为此时柔性高分子链在液晶相中会导致构象熵的损失. 而富液晶相的取向序参量  $S$  则取决于 $\chi_{ll}$  值,  $\chi_{ll}$  值越大,  $S$  也越大.

不难想象, 相界面宽度和界面张力均应是高分子链长的函数. 由图 9 可见, 当相分离由液晶的有序化所驱动时, 柔性高分子链长增加将增强高分子链段和液晶分子之间的排斥, 从而使得界面张力随链长的增加而增加. 界面宽度  $\zeta$  则随柔性高分子链长的增加而趋近一个恒定值.

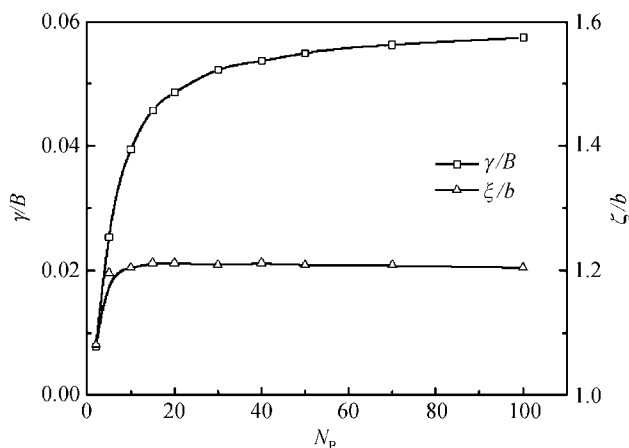


图 9 界面张力和界面宽度与高分子链长  $N_p$  的依赖关系  
 $\chi_{ll} = 5.0, \chi_{pl} = 0$ <sup>[42]</sup>

除此之外, 连续空间的 SCFT 理论还重现了格点 SCFT 的计算结果<sup>[38]</sup>和 Monte Carlo 模拟的结果<sup>[39]</sup>. 同时, 连续空间的 SCFT 具有更为广泛的适用性, 并对相关材料的设计具有重要的指导意义.

### 3.3 表面接枝高分子链的棒状纳米颗粒间的相互作用

高分子纳米复合物是由高分子和纳米无机粒子所构成的复合材料. 一般认为, 只有当纳米粒子在分子基质中均匀分散时才可使材料达到最佳性能<sup>[43]</sup>. 高分子纳米复合材料的制备过程中的一个重要困难

是防止因 van der Waals 相互作用而导致的纳米颗粒间的团聚. 一个普遍采用的方法是在纳米颗粒表面接枝高分子链, 通过在粒子表面形成高分子刷 (polymer brush) 从而阻止纳米颗粒间的团聚. 然而, 一个颇具挑战性的问题是: 接枝高分子链长和接枝密度为何值时方可达到最佳的分散效果? 虽然, 许多学者已经对高分子刷采用标度理论进行了较为详细的讨论<sup>[44-47]</sup>, 上述问题仍未得到满意的回答.

为了更好地回答上述问题, Ferreira 等曾经采用一维的连续 SCFT 方法计算了表面接枝高分子的基板与高分子熔体接触的相互作用<sup>[48]</sup>. 结果表明, 即便当接枝链和熔体链具有相同的化学结构时, 由于存在微妙的熵效应, 熔体中的高分子链和接枝链表面的相互作用在近程可以是排斥或吸引的, 而在长程则完全是吸引的. 遗憾的是, 所有上述标度理论和 SCFT 的计算均假设无限大的接枝表面面积. 然而, 对于纳米颗粒而言, 颗粒的尺寸与高分子链尺寸相当, 无限大基板面积的假设显然不合理. 因此, 有必要针对有限尺寸的表面接枝高分子链的纳米颗粒和高分子熔体的相互作用进行研究. 下面, 我们将简要介绍我们所采用的连续 SCFT 方法对该问题的研究结果<sup>[49]</sup>.

为了建立合适的模型, 考虑到粒子团聚至少涉及到两个粒子, 故我们以二维空间中接枝有  $n_\alpha$  条链长为  $N$  的高分子链的两根平行排列棒, 浸没在化学结构相同的高分子熔体中作为模型体系, 如图 10. 棒间距离为  $H$ , 棒上高分子链的接枝密度为:

$$\sigma = bn_\alpha / 4(L+W), \quad (31)$$

其中,  $L$  和  $W$  分别为棒的长度和宽度. 其次, 接枝高分子链段和熔体中高分子链段的体积分数分别为:

$$\bar{\psi}_\alpha = \frac{n_\alpha N}{\rho_0 V}, \quad \bar{\psi}_\beta = \frac{n_\beta N_\beta}{\rho_0 V}, \quad (32)$$

其中,  $n_\beta$  和  $N_\beta$  分别为熔体中高分子的链数和链长,  $V$  为体系的体积,  $\rho_0$  为体系的参考密度.

由于接枝的高分子链有一端必须接在棒上, 故相应的链段密度分布函数  $q(\mathbf{r}, s)$  仍满足式(30)的扩散方程. 但是, 对于接枝在棒上的高分子链的  $q_\alpha(\mathbf{r}, s)$  满足初始条件  $q_\alpha(\mathbf{r} = \mathbf{r}_c, 0) = 1$ , 和  $q_\alpha(\mathbf{r} \neq \mathbf{r}_c, 0) = 0$ , 以及边界条件  $q_\alpha(\mathbf{r} = \mathbf{r}_c, s) = 0$ . 这里,  $\mathbf{r}_c$  为棒的外表面空间

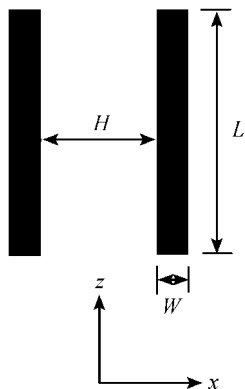


图 10 模型和计算中所采用的坐标系  
为明晰起见, 高分子链未被画出

位置. 由于接枝链的两个端点不等价, 故需按式(17)再定义一个共轭的链段密度分布函数并满足初始条件  $q_{\alpha}^*(\mathbf{r}, N_{\alpha}) = 1$  和边界条件  $q_{\alpha}^*(\mathbf{r} = \mathbf{r}_c, s) = 0$ . 对于熔体中的高分子链  $\beta$ , 则只需定义  $q_{\beta}(\mathbf{r}, s)$  并满足初始条件  $q_{\beta}(\mathbf{r}, 0) = 1$  和边界条件  $q_{\beta}(\mathbf{r} = \mathbf{r}_c, s) = 0$ . 按照上面介绍的实空间方法对自洽方程组迭代求解即可.

高分子链段密度分布的典型计算结果见图 11. 图 12 则给出了自由能密度与棒间距曲线对接枝密度和棒长的依赖关系. 图 12 的一个十分重要的结果是当接枝密度高或棒长较长时, 两平行棒之间的相互作用自由能在间隔较大处 ( $H \approx 22$ ) 出现一个极小值. 这意味着, 在纳米颗粒表面接枝高分子确实能够有效地阻止其间的团聚(高的接枝链段密度使其在较大的间距时就出现排斥). 而且, 当接枝密度高并且棒长较长时, 棒间距均处在自由能的极小值处, 即这些棒有可能出现周期性的排列.

通过系统地考察棒长和接枝密度的影响后, 按其是否出现吸引的势阱可绘出如图 13 的相互作用自由能的“相图”. 显然, 该图对于高分子纳米复合材料的设计具有重要的指导意义.

当体系处在区域 I 时, 相互作用自由能在较大棒间距时有一个吸引势阱. 然而, 当体系处在区域 II 时, 相互作用自由能在小的棒间距时表现为排斥.

在图 10 所示的模型中, 两根棒的质量中心的坐标位置具有相同的  $z$  轴. 为了考察更一般的情况, 令两平行刚棒的质量中心坐标为  $(x, z) = (H_{\parallel}, H_{\perp})$ . 其中,

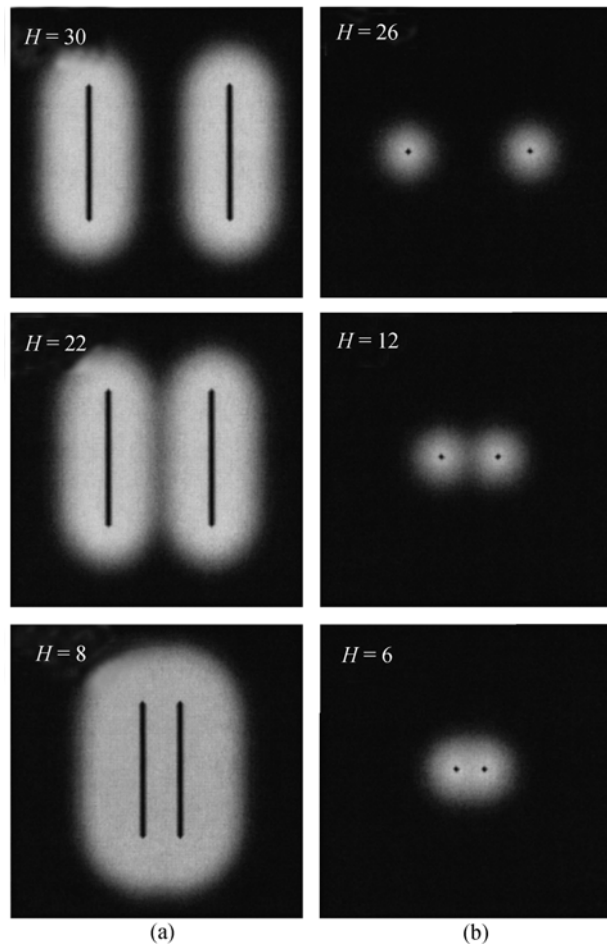


图 11 链段密度分布的典型计算结果

(a)  $N_{\alpha} = N_{\beta} = 50$ ,  $\sigma = 0.25$ ,  $L = 31$ ,  $W = 3$ ; (b)  $N_{\alpha} = N_{\beta} = 50$ ,  $\sigma = 0.25$ ,  $L = 3$ ,  $W = 3$ . 为清楚起见, 接枝高分子的链段密度以白色表示, 而熔体的高分子链段密度则用黑色表示<sup>[49]</sup>

$H_{\parallel}$  为质量中心在  $x$  方向的间距,  $H_{\perp}$  为质量中心在  $z$  方向的间距. 此时, 可得到更为一般的自由能随间距 ( $H_{\parallel}$ ,  $H_{\perp}$ ) 的变化曲面, 见图 14<sup>[50]</sup>. 同时, 也可获得与图 13 类似的“相图”.

必须指出, 由于片状纳米颗粒的另外两维的尺度远大于片的厚度尺寸, 其在两维平面上的投影具有棒状结构. 许多研究已经表明, 对三维客体的这种两维近似仍能反映体系的基本特征. 因此, 我们相信上述研究结果也可对高分子和片状纳米颗粒的复合物体系中防止其团聚提供重要的理论启示. 其次, 当棒的  $L$  和  $W$  相当接近时, 模型十分类似于球形, 故上述结果具有一定的普适性.

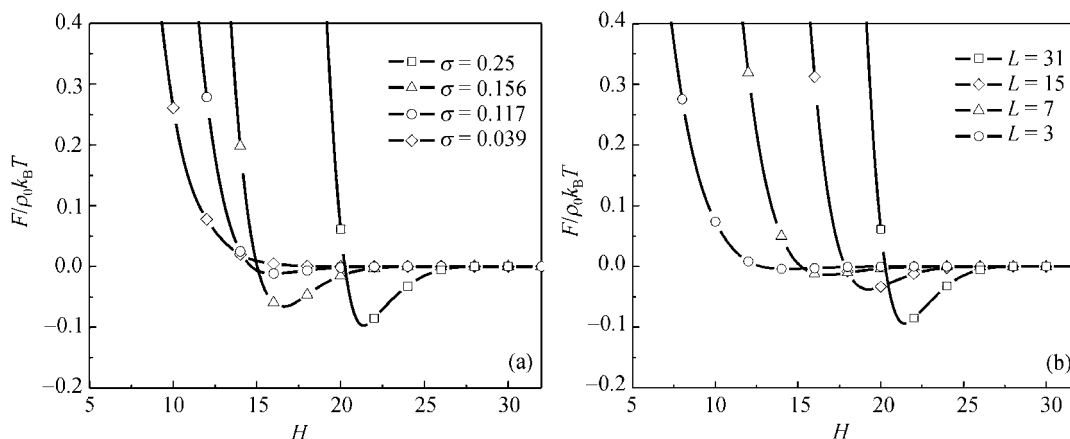


图 12

(a) 不同棒表面接枝密度时相互作用自由能密度随棒间距的变化.  $N_\alpha = N_\beta = 50$ ,  $L = 31$ ,  $W = 3$ ; (b) 不同棒长度时相互作用自由能密度随棒间距的变化.  $N_\alpha = N_\beta = 50$ ,  $\sigma = 0.25$ ,  $W = 3$ <sup>[49]</sup>

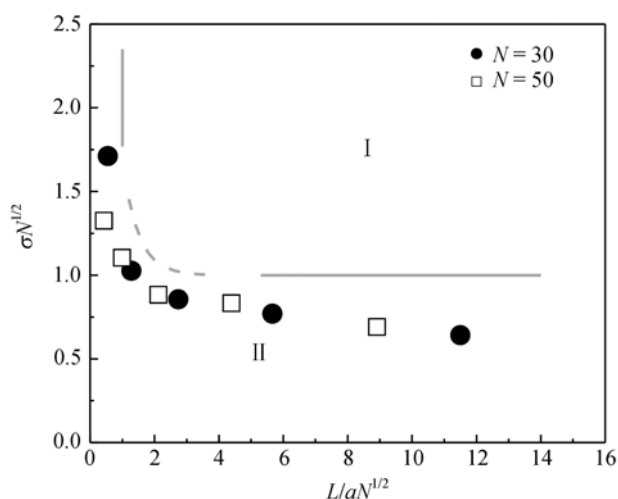


图 13 根据图 12 的结果, 按照标度理论所估测的浸没于高分子熔体中的两根平行高分子链接枝刚棒间的相互作用自由能状态<sup>[49]</sup>

### 3.4 高分子链锚泊的囊泡的形状及其转变

生物膜结构不仅是细胞结构的组织形式, 也是生命活动的主要结构基础. 许多生命过程, 如能量转换、物质运输、信息识别与传递、细胞发育和分化, 以及神经传导、激素作用等都与生物膜有密切关系. 生物膜是由脂质分子自组装形成的双层膜. 在生物体中, 生物膜(包括细胞表面膜即质膜和各种细胞器膜)通常被蛋白质、胆固醇、糖类等生物大分子所“修饰”. 例如, 在动物细胞的质膜上有许多不同的跨膜蛋白.

在细胞外侧这些蛋白与多糖聚合物刷相连, 形成多糖-蛋白复合物<sup>[51]</sup>. 图 15 所示的是由脂质分子所形成的囊泡(vesicle), 其可作为细胞简单而有效的模型. 一般来说, 高分子不能穿透囊泡膜. 实验发现, 即使是极其少量的高分子链锚泊或吸附在囊泡膜表面时, 也将诱导非常复杂的囊泡形状改变, 如出芽(budding)、串珠化(pearling)和缠绕(coiling)等<sup>[52,53]</sup>. 这些复杂的形状变化给理论工作者提出了巨大的挑战<sup>[54-56]</sup>. 一些理论工作和 Monte Carlo 模拟表明, 表面锚泊的高分子链可以诱导膜的弯曲刚性和自发曲率的非均匀性<sup>[54,55]</sup>. 由于膜的存在使得吸附在膜表面链的构象熵大为减少, 从而导致膜的曲率的改变<sup>[57]</sup>. 遗憾的是, 迄今为止的理论研究均针对无限大的平膜. 然而, 对于囊泡的形变, 我们不得不考虑更接近生物细胞, 在空间上闭合的膜模型. 这里, 我们将 Helfrich 的流体膜曲率弹性理论和高分子的 SCFT 理论结合起来处理锚泊高分子链的囊泡的形状问题. 一方面, Helfrich 理论已经成功地用来研究在各种条件下囊泡的形状问题, 并已成功解释了红血球特有的双凹碟状形状<sup>[58]</sup>. 另一方面, 由前面的讨论可见, SCFT 可以成功地预测高分子平衡相形态. 我们所发展的 Helfrich-SCFT 组合理论<sup>[59]</sup>, 将两种方法有机巧妙地结合在一起, 可以成功地用来研究锚有高分子链的囊泡形态和囊泡膜表面高分子链段的密度分布.

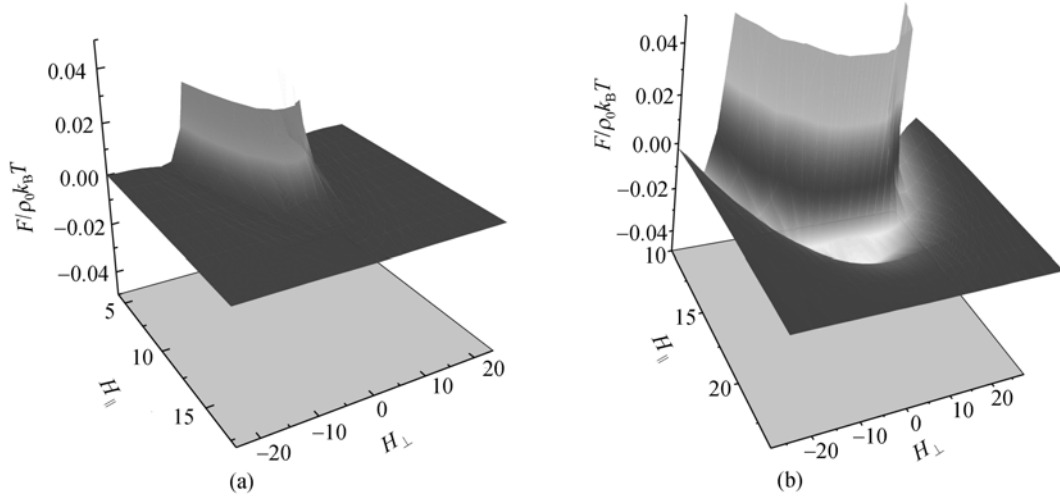


图 14 相互作用自由能密度随棒间距( $H_{||}$ ,  $H_{\perp}$ )的变化曲线与棒表面接枝密度的关系

$N_{\alpha} = N_{\beta} = 50$ ,  $L = 31$ ,  $W = 3$ . (a)  $\sigma = 0.039$ , 不存在吸引势阱; (b)  $\sigma = 0.25$ , 出现一个吸引势阱<sup>[50]</sup>

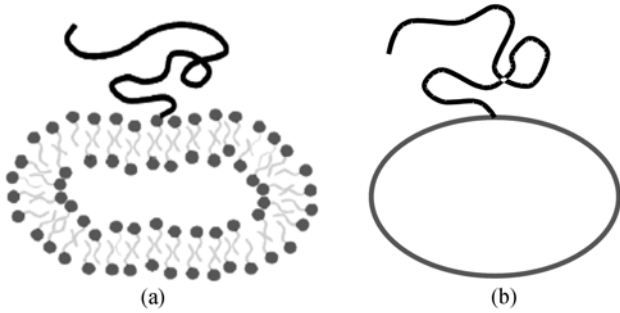


图 15

(a) 表面锚泊高分子链的囊泡; (b) 对应的简化模型

考虑如图 15(b)所示的模型, 假定膜无限薄, 但囊泡外的高分子链不能穿透该膜. 假定体系中有  $n_s$  个溶剂分子, 和  $n_p$  个链长为  $N_p$  的高分子链. 则该体系的配分函数可记为:

$$\Xi = \frac{1}{n_s! n_p!} \int \prod_{i=1}^{n_s} D\mathbf{R}_s^i \int \prod_{i=1}^{n_p} D\mathbf{R}_p^i(\tau) e^{-\beta H_p^0[\mathbf{R}_p^i(\tau)]} \times \int D\mathbf{R}_m(u, v) e^{-\beta H_m^0} e^{-\beta H_{int}} \times \prod_{\mathbf{r}} \delta[\hat{\rho}_p(\mathbf{r}) + \hat{\rho}_s(\mathbf{r}) - \rho_0] \delta \left[ \int_{\mathbf{r} \in V_{in}[\mathbf{R}_m(u, v)]} d\mathbf{r} \hat{\rho}_p(\mathbf{r}) \right], \quad (33)$$

这里,  $\beta = k_B T$ ;  $\int D\mathbf{R}$  为对溶剂分子、高分子链和囊泡流体膜构型的泛函积分;  $\mathbf{R}_s^i$  和  $\mathbf{R}_p^i(\tau)$  分别为第  $i$  个溶剂分子和第  $i$  条高分子链的链段  $\tau$  的空间位置;  $\mathbf{R}_m(u, v)$  表示曲线坐标为  $(u, v)$  的膜表面的空间位置;

$\mathbf{r} \in V_{in}[\mathbf{R}_m(u, v)]$  或  $\mathbf{r} \in V_{out}[\mathbf{R}_m(u, v)]$  则分别表示  $\mathbf{r}$  处在囊泡膜所包含的体积内或处在囊泡外的体积. 上式中的第一个  $\delta$  函数表示体系的不可压缩性, 而第二个  $\delta$  函数则表示囊泡膜不能被高分子链段所穿透,  $\rho_0$  为体系的参考密度. 式中的密度算符则分别定义为:

$$\hat{\rho}_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n_s} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s^i), \quad \hat{\rho}_p(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n_p} \int_0^{N_p} d\tau \chi[\mathbf{r} - \mathbf{R}_p^i(\tau)],$$

其相互作用 Hamilton 则包含了高分子链段分别与溶剂分子和膜的相互作用, 即  $H_{int} = V_{ps} + V_{pm}$ , 它们可分别记为  $\beta V_{ps} = \chi \int d\mathbf{r} \hat{\rho}_s(\mathbf{r}) \hat{\rho}_p(\mathbf{r})$  和  $\beta V_{pm} = \eta \int du dv \hat{\rho}_p \{ \mathbf{r} \in A[\mathbf{R}_m(u, v)] \}$ , 其中  $\chi$  和  $\eta$  分别为高分子链段-溶剂分子和高分子链段与膜之间的相互作用参数, 而  $A[\mathbf{R}_m(u, v)]$  则表示囊泡膜的表面. 高分子链的 Hamilton 为式(1)右边的第一项. 囊泡膜的 Hamilton 则为<sup>[60]</sup>:

$$\beta H_m^0 = (\kappa/2) \int_{\mathbf{R}_m(u, v)} du dv (2H + c_0)^2 + \lambda \int_{\mathbf{R}_m(u, v)} du dv + \Delta p \int_{\mathbf{r} \in V_{in}[\mathbf{R}_m(u, v)]} d\mathbf{r}, \quad (34)$$

其中,  $H$  和  $c_0$  分别为局部曲率和自发曲率,  $\kappa$  为膜的弯曲刚性,  $\lambda$  为膜的张应力,  $\Delta p = p_{out} - p_{in}$  为囊泡内外的压力差.

采用前面介绍的 SCFT 标准推导, 我们可得如下的自洽方程组<sup>[6]</sup>:



$$\omega_p = \begin{cases} \eta/b + \chi\rho_s + \xi, & \mathbf{r} \in A[\mathbf{R}_m] \\ \zeta + \chi\rho_s + \xi, & \mathbf{r} \in V_{in}[\mathbf{R}_m] \\ \chi\rho_s + \xi, & \mathbf{r} \in V_{out}[\mathbf{R}_m] \end{cases} \quad (35)$$

$$\omega_s = \chi\rho_p + \xi, \quad (36)$$

这里,  $\xi$  和  $\zeta$  分别为体系的不可压缩性和膜的不可穿透性的 Lagrange 乘因子.

$$\rho_p = \frac{n_p}{Q_p} \int_0^{N_p} d\tau q_p(\mathbf{r}, \tau) q_p^*(\mathbf{r}, \tau), \quad (37)$$

这里,  $q_p$  和  $Q_p$  的定义同式(13)和(14).

$$\rho_s = \frac{n_s}{Q_p} e^{-\omega_s}, \quad \rho_s + \rho_p = \rho_0, \quad \int_{\mathbf{r} \in V_{in}[\mathbf{R}_m]} d\mathbf{r} \rho_p. \quad (38)$$

按流体膜的自由能泛函变分的方法<sup>[60]</sup>, 我们得到锚有高分子链的囊泡的形状方程:

$$\begin{aligned} & \{\Delta p + \zeta\rho_p(\mathbf{r} = \mathbf{R}_m) + \eta\mathbf{n} \cdot \nabla\rho_p(\mathbf{r} = \mathbf{R}_m)\} \\ & - 2\{\lambda + \eta\rho_p(\mathbf{r} = \mathbf{R}_m)\}H + 2\kappa\nabla^2 H \\ & + \kappa(2H + c_0)(2H^2 - c_0H - 2K) = 0, \end{aligned} \quad (39)$$

这里,  $\mathbf{n}$  是膜的法向量,  $K$  是膜的 Gauss 曲率.

与 Ou-Yang 和 Helfrich<sup>[60]</sup> 的无高分子链锚泊囊泡的一般形状方程相比, 式(39)中多了空间非均匀的压力和张应力项. 其中, 压力  $\zeta\rho_p(\mathbf{r} = \mathbf{R}_m)$  起源于因膜

的不可穿透性所导致的锚泊链的构象熵的减少,  $\eta\rho_p(\mathbf{r} = \mathbf{R}_m)$  则来自于因高分子链段与流体膜的吸附相互作用所导致的张应力的减小. 除此之外,  $\eta\mathbf{n} \cdot \nabla\rho_p(\mathbf{r} = \mathbf{R}_m)$  也反映了流体膜吸附高分子链段的倾向所导致的压力. 显然, 在膜的法向方向高分子链段的密度梯度越大, 则贡献的压力也越大.

式(35)~(39)构成了一组自洽方程组. 为了验证上述理论框架对高分子链锚泊的囊泡的形状适用性, 我们首先考虑只锚泊一条高分子链的囊泡. 为简单起见, 我们假设囊泡是三维的, 但具有轴对称性. 在计算中, 我们采用如下的无量纲约化变量:  $\tilde{\kappa} \rightarrow \kappa k_B T$ ,  $\tilde{\lambda} \rightarrow \lambda k_B T / b^2$ ,  $\Delta\tilde{p} \rightarrow \Delta p k_B T / b^3$ ,  $\tilde{\eta} \rightarrow \eta k_B T b$ ,  $\tilde{\chi} \rightarrow \chi k_B T b^3$  以及  $\tilde{\zeta} \rightarrow \zeta k_B T$ . 所有图中的长度单位均是  $\sqrt{N_p} b$ . 详细的数值计算方法可参见文献[59].

在本文中, 我们只给出典型的计算结果, 见图 16, 而相关物理问题的讨论请参见文献[59]. 由图可见, 锚泊高分子链的囊泡存在许多复杂的稳定态和亚稳态的形状.

为计算方便, 图 16 的计算中均令  $\eta = 0.0$ , 即未

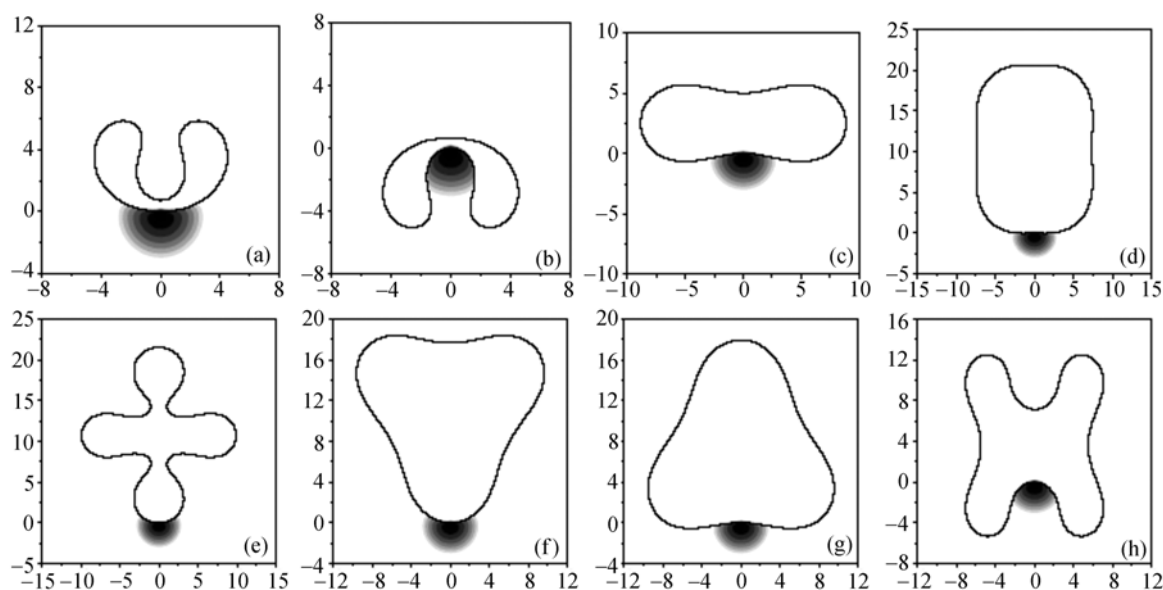


图 16 由自洽方程组(35)~(39)所计算的高分子链锚泊对囊泡形状的影响  
为简单起见, 令  $\chi = \eta = 0.0$ . 图中给出的囊泡形状是三维柱对称旋转体的截面

考虑链段和膜之间的相互作用。然而, 计算表明, 高分子链段和流体膜之间的相互作用对囊泡形状具有重要的影响, 图 17 给出了典型的计算实例。

值得特别指出的是, 对于细管状的囊泡, 当高分子链锚泊后就形成“串珠状”的囊泡形状, 见图 18. Tsafirir 等<sup>[52]</sup>的实验结果表明, 在管状囊泡表面吸附

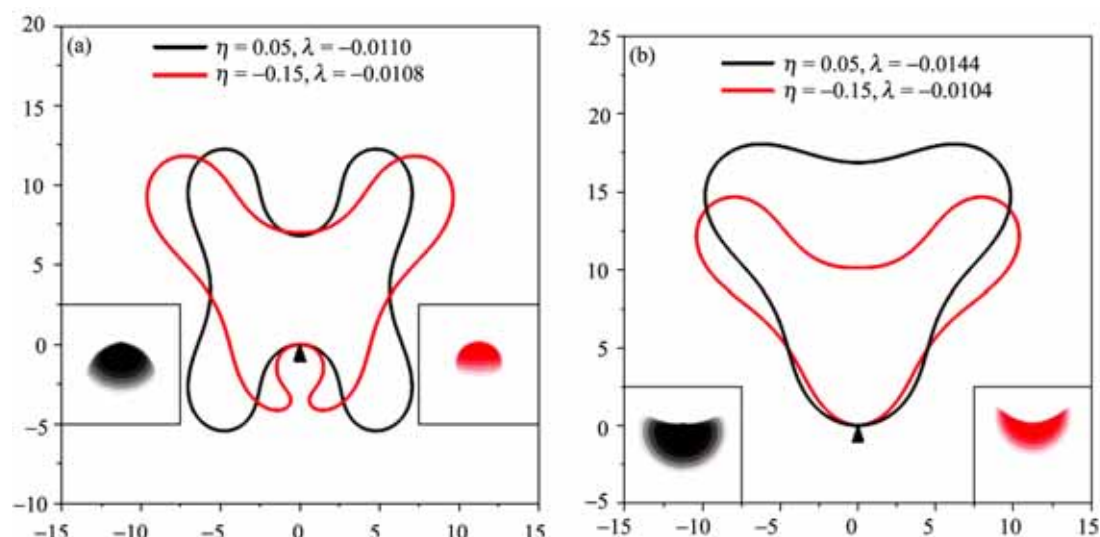


图 17 高分子链段与膜之间的相互作用参数对囊泡形状的影响

图中的囊泡形状是三维柱对称旋转体的截面

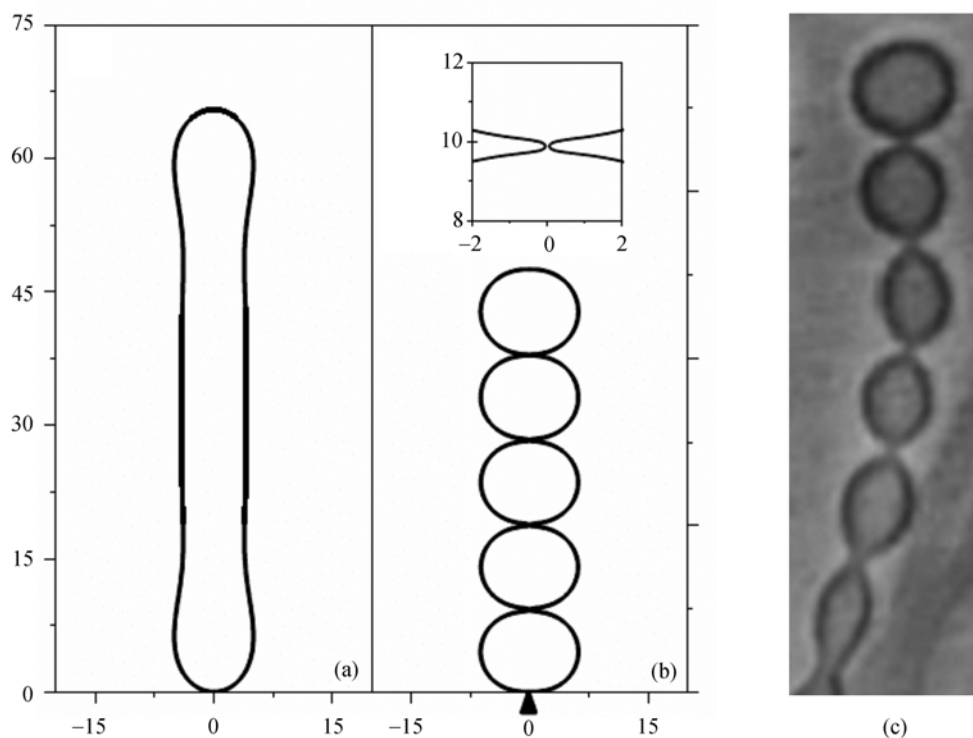


图 18

(a) 未锚泊高分子链的管状囊泡。图中给出的囊泡形状是三维柱对称旋转体的截面。  $\kappa = 1.67$ ,  $\chi = \eta = 0.0$ ,  $\Delta p = 0.00001$ ,  $c_0 = 0$ ,  $\lambda = -1.5(\Delta p/2)^{2/3}$ ,  $\zeta = 1.5$ ; (b) SCFT 计算锚泊高分子链的管状囊泡, 得到了“串珠状”囊泡,  $N_p = 200$ , 其余参数同(a)<sup>[59]</sup>; (c) 当极其少量高分子被吸附到管状囊泡表面后, 实验上观察到所形成的串珠状形状<sup>[52]</sup>

极其少量的高分子链就可诱发“串珠化”的形状转变. 我们的计算同样表明, 即使仅锚泊一条高分子链也将使得直管状囊泡形状的解失稳, 取而代之的是“串珠状”的解. 这解释了实验上一个极其微小的扰动(吸附极其少量的高分子链)即可使得直管状囊泡转变为串珠状囊泡的原因. 针对无限长直管囊泡的计算还表明, 只要锚泊极其少量的高分子链总是可以形成串珠状的囊泡, 而高分子链的具体锚泊位置对串珠状囊泡的形成却无重要影响.

还应指出, 尽管上面的讨论是针对外表面锚泊高分子链的囊泡, 但只要稍作改动即可处理高分子链锚泊在囊泡内表面的情况. 图 19 给出了在同样条件下, 高分子链锚泊在内表面和外表面的囊泡形状的比较<sup>[61]</sup>.

上述方法当然也适用于无限大膜的情况. 最近, 我们已经将上述方法用来考察锚泊有刚棒高分子的无限大膜的局部形状问题, 并将其与锚泊柔性高分子链的情况作了比较, 获得了一些很有意义的结果<sup>[62]</sup>. 限于篇幅, 详细情况在此不再赘述, 请参见文献[62].

### 3.5 嵌段高分子在溶液中的自组装

SCFT 的另一个重要的应用领域是预测嵌段共聚

高分子在低浓度溶液中的自组装形态. 通常, 两亲性嵌段共聚高分子溶液在适当的组成和温度条件下能形成各种形状的胶束或囊泡, 这些胶束的研究对于微胶囊、药物缓释系统以及封装技术等有着重要的理论和实际应用价值<sup>[67]</sup>. 梁好钧等<sup>[68,69]</sup>首先用 SCFT 对 AB 两嵌段共聚高分子溶液中的胶束和囊泡形成的相关问题进行了研究. 我们<sup>[70]</sup>则详细考察了线型 ABC 三嵌段共聚高分子溶液的胶束和囊泡的形态与各组分间的相互作用参数间的依赖关系. 前述用于嵌段高分子本体的自洽场方程组(17), (21)~(24)很容易推广应用到溶液中, 具体形式请参见文献[70]. 与线型 ABC 三嵌段共聚高分子在本体中的自组装形态相比, 在溶液中的自组装所涉及的调控参数会更多、更复杂. 为简单起见, 我们重点考虑其中的外端嵌段如 A 亲水, 中间嵌段 B 和另一外端嵌段 C 疏水, 且疏水链长远大于亲水链长, 即所谓的“crew-cut”两亲性嵌段高分子, 因此嵌段的体积分数固定为  $f_A = 0.1$ ,  $f_B = 0.15$ ,  $f_C = 0.75$ . 并进一步假设不同嵌段间的相互作用是对称的, 即  $\chi_{AB}N = \chi_{AC}N = \chi_{BC}N = \chi N$ . 高分子浓度假设为  $f_p = 0.1$ . 与在嵌段高分子本体中求解 SCFT 方程组一样, 通过二维实空间直接求解, 着重讨论嵌段高分子间的相分离程度及中间嵌段 B 和另

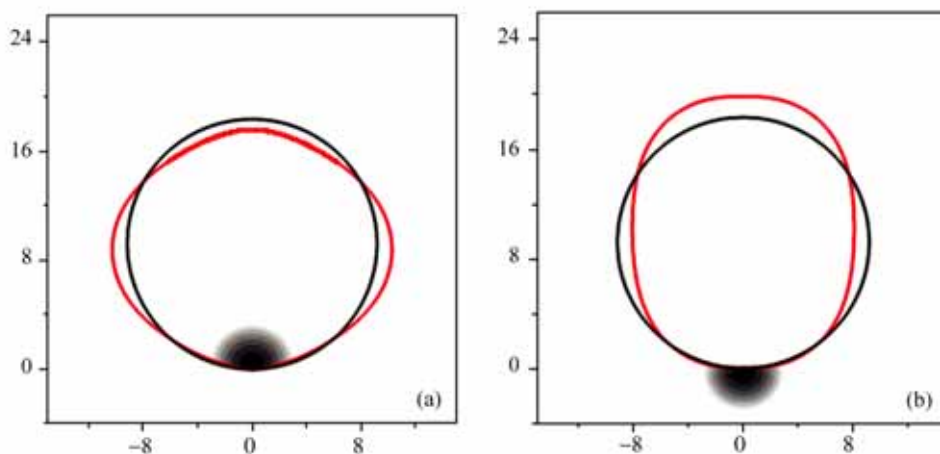


图 19

(a) 膜内表面锚泊高分子链的闭合囊泡的形状( $\tilde{\zeta} = -300$ ); (b) 膜的外表面锚泊有高分子链的闭合囊泡的形状( $\tilde{\zeta} = 300$ ). 其中  $\tilde{\chi} = 0.0$ ,  $c_0 = 0.0$ ,  $\tilde{\chi} = 0.0$ ,  $\tilde{\eta} = 0.0$ ,  $\Delta\tilde{p} = 0.03$ ,  $\tilde{\lambda} = -0.1375$ ,  $\tilde{\kappa} = 1.67$ . 为清晰起见, 高分子链段密度采用对数标度, 黑色实线表示在同样参数条件下未锚泊高分子链时的囊泡形状, 而红色实线则表示在同样参数条件下锚泊高分子链( $N_p = 200$ )时的囊泡形状. 图中给出的囊泡形状是三维柱对称旋转体的截面

一外端嵌段 C 的疏水程度及疏水差别对相行为的影响<sup>[70]</sup>.

与本体中三嵌段高分子的自组装行为一样, 不同组分嵌段间的相分凝程度对其相形态有很大的影响. 当 ABC 线性三嵌段高分子处于弱分凝时, 存在嵌段高分子间的微相分离与高分子同溶剂间的宏观相分离之间的竞争, 如图 20 所示<sup>[70]</sup>.

由图 20 可见, 当嵌段高分子的不同嵌段之间的相互作用为弱分凝时, 随着嵌段 B 和 C 疏水程度的增大, 即相互作用参数  $\chi_{BS}N (= \chi_{CS}N)$  增大, 先观察到各种形状的囊泡, 见图 20(a)~(c). 其中, 亲水嵌段分布在囊泡壁的内外表面而与溶剂直接接触, 囊泡壁由三相五层(ABCBA)的层状结构组成, 而 AB 两嵌段在溶液中的囊泡壁却是两相三层(ABA)的层状结构. 有趣的是, Eisenberg<sup>[67]</sup>在研究线性 ABC 三嵌段高分子在溶液自组装的实验中观察到类似的球形囊泡. 当疏水程度进一步增大时, 疏水嵌段与溶剂的界面张力增大, 导致其与溶剂发生宏观相分离而形成大尺寸的胶束状聚集体(large compound micelles, LCM).

这种微相分离与宏观相分离并存的情况只出现在复杂的多嵌段高分子体系中, 在 AB 两嵌段高分子溶液体系中却不存在. 此外, 当 ABC 三嵌段高分子处于强分凝状态时, 也不会出现微相分离与宏观相分离并存, 如图 21 所示<sup>[70]</sup>.

由图 21 可见, 当 ABC 三嵌段高分子处于强分凝时, 与图 20 相比, 嵌段各组分间的相界面变得清晰. 随着疏水嵌段 B 和 C 疏水程度的增大, 也观察到相界面清晰的囊泡, 但没有发现宏观相分离, 取而代之的是形成复杂的长棒状和花生状胶束, 见图 21(d)和图 21(e).

与线型 ABC 三嵌段高分子本体一样, 由于线型三嵌段的序列分布对形态影响很大, 因此当疏水嵌段 B 和 C 的疏水性不对称, 即  $\chi_{BS}N \neq \chi_{CS}N$  时, 线型 ABC 三嵌段高分子在溶液中的自组装形态与图 20 和图 21 不同. 如图 22 所示, 当中间嵌段 B 强疏水时, 发生宏观相分离, 不能形成囊泡, 并且随 C 嵌段疏水程度增大, 从大尺寸的圆形胶束到形成微相分离与宏观相分离并存的长棒状胶束<sup>[70]</sup>.

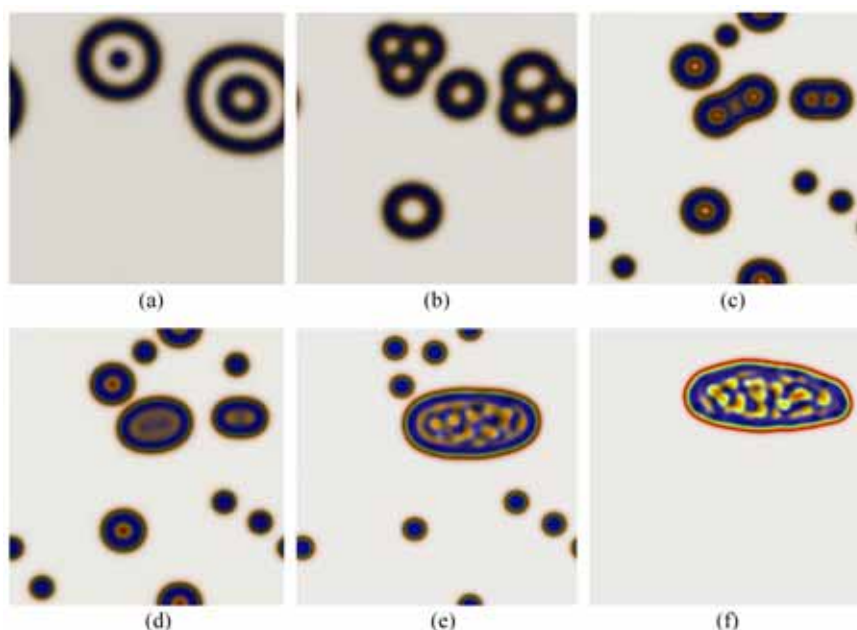


图 20 弱分凝的两亲性 ABC 线型三嵌段高分子在溶液中的自组装形态<sup>[70]</sup>

$\chi N = 15$ ,  $\chi_{AS}N = 0.5$ . 红色: A 组分; 绿色: B 组分; 蓝色: C 组分. (a)  $\chi_{BS}N = \chi_{CS}N = 21.5$ ; (b)  $\chi_{BS}N = \chi_{CS}N = 22$ ; (c)  $\chi_{BS}N = \chi_{CS}N = 25$ ; (d)  $\chi_{BS}N = \chi_{CS}N = 26$ ; (e)  $\chi_{BS}N = \chi_{CS}N = 30$ ; (f)  $\chi_{BS}N = \chi_{CS}N = 40$

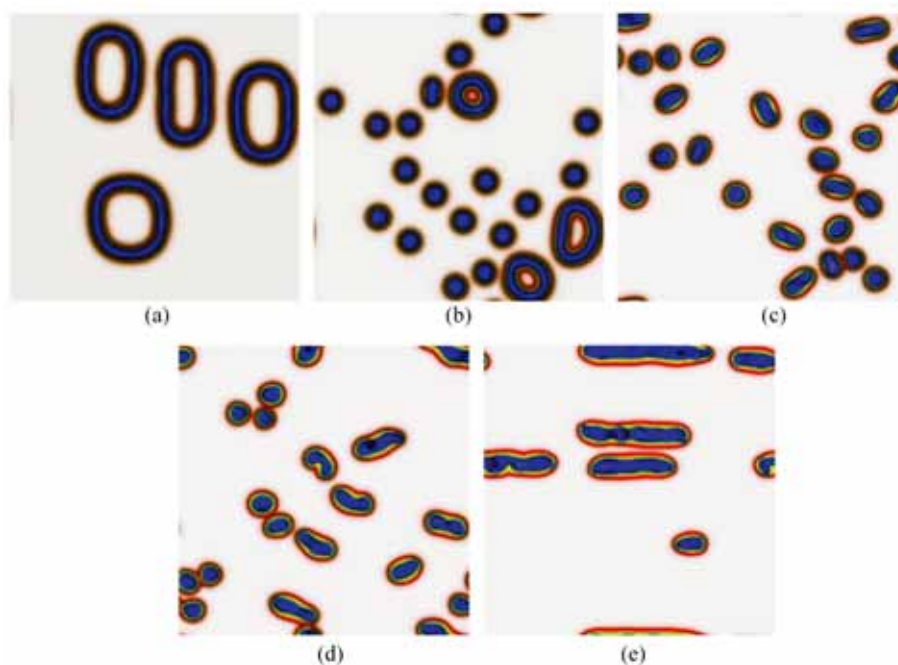


图 21 强分凝的两亲性线型 ABC 三嵌段高分子在溶液中的自组装形态<sup>[70]</sup>

$\chi N = 35$ ,  $\chi_{AS}N = 0.5$ . 红色: A 组分; 绿色: B 组分; 蓝色: C 组分. (a)  $\chi_{BS}N = \chi_{CS}N = 26$ ; (b)  $\chi_{BS}N = \chi_{CS}N = 28$ ; (c)  $\chi_{BS}N = \chi_{CS}N = 28$ ; (d)  $\chi_{BS}N = \chi_{CS}N = 35$ ; (e)  $\chi_{BS}N = \chi_{CS}N = 50$

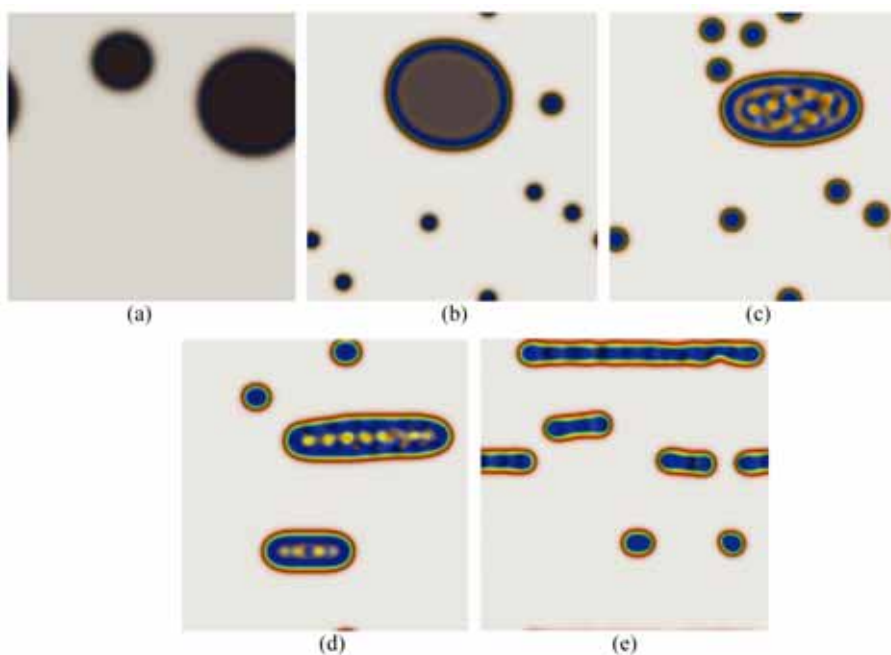


图 22 弱分凝的两亲性线型 ABC 三嵌段高分子, 当中间嵌段 B 强疏水时, 随嵌段 C 的不同疏水程度在溶液中的自组装形态<sup>[70]</sup>

$\chi N = 15$ ,  $\chi_{AS}N = 0.5$ ,  $\chi_{BS}N = 30$ . 红色: A 组分; 绿色: B 组分; 蓝色: C 组分. (a)  $\chi_{CS}N = 20$ ; (b)  $\chi_{CS}N = 25$ ; (c)  $\chi_{CS}N = 30$ ; (d)  $\chi_{CS}N = 35$ ; (e)  $\chi_{CS}N = 40$



### 3.6 其他

上面给出的例子只是 SCFT 在研究与高分子相关问题上的一些基本实例。显然, SCFT 的应用远不止这些。为了不使篇幅过长, 我们在本小节中只对另外的一些应用作个简单的罗列。

(1) SCFT 的一个十分重要的应用领域是嵌段共聚高分子在受限条件下的微相分离问题。很多情况下, 嵌段共聚物的微相分离不是在完全自由的条件下, 而是在一定的空间限制的条件下进行的。比如, 嵌段共聚高分子薄膜的微相分离<sup>[63]</sup>和被限制在一定的孔道内的微相分离<sup>[64]</sup>等。因此, 受限条件下嵌段共聚高分子微相分离形态问题引起了理论工作者的兴趣<sup>[64,65]</sup>。对于简单的薄膜状空间限制情况, 强分凝平均场理论可以对两嵌段共聚高分子的微相分离形态作出很好的预测<sup>[65]</sup>。然而, 对于更为复杂的空间受限情况, 最佳的理论处理方法是 SCFT 方法<sup>[64,66]</sup>。用 SCFT 方法来研究空间受限的相分离问题只需要对扩散方程(17)的边界条件以及各组分与边界相互作用加以设定即可。研究结果均不仅能成功地重现实验观察的结果, 并能预言一些实验尚未观察到的新形态。

(2) 我们已经熟知 A/B 两组分高分子共混物的相分离通常可以采取两种主要的机理, 即成核增长 (nucleation-growth, NG) 和 spinodal。SCFT 方法已经被成功地用来研究 A/B 两组分高分子共混物相分离的 NG 机理问题<sup>[71]</sup>。我们也曾经采用 SCFT 方法来研究与相分离成核机理有关的更为复杂的问题, 诸如, 在 A/B 高分子共混物中加入 AB 两嵌段共聚高分子对相分离成核的影响<sup>[72]</sup>, 在 A/B 高分子共混物中加入球状小颗粒对相分离成核的影响<sup>[73]</sup>, 组分的分子量分布对 A/B 共混高分子体系相分离成核的影响<sup>[74]</sup>, 以及高度不对称的 AB 两嵌段共聚高分子在靠近球状相的 ODT (order-disorder transition) 线附近的无规胶束相的成核问题<sup>[74]</sup>, 等等。这些研究对深入理解相分离机理起到了重要作用, 也澄清了一些实验观察结果的不确定性。详细讨论请参见文献<sup>[71~74]</sup>。

(3) 在本文所给出的所有实例中, 我们处理的均是热力学平衡态和/或亚稳态的形态及其相关的问题, 但这并非意味着 SCFT 只能处理平衡态或亚稳态问题。

事实上, 只要将 SCFT 的迭代求解过程与相应的耗散动力学 (dissipative dynamics) 相结合即可建立动态的 SCFT 方法, 即 DSCFT (dynamic self-consistent field theory) 方法<sup>[75]</sup>。我们采用 DSCFT 方法研究了 ABC 三嵌段共聚高分子体系微相分离的动力学问题<sup>[75]</sup>。通过 DSCFT 方法的研究, 我们对体系的微相分离的动力学过程及其形态的演化机制有了更为深入的理解。(4) Thompson 等结合自洽场方法和密度泛函理论建立了关于嵌段高分子/无机纳米粒子杂化材料的理论模型<sup>[76]</sup>。此外, 实空间方法也被推广到处理聚电解质<sup>[77]</sup>和含纳米硬球的嵌段高分子体系<sup>[78]</sup>。

## 4 结论与展望

综上所述, 近 20 年来高分子体系的 SCFT 的主流理论都是建立在高分子链的 Gaussian 模型的基础上, 并在不同程度上考虑了决定高分子体系相行为的三个最重要的因素: 各组分之间的相互作用能、链伸展带来的熵效应以及体系的不可压缩性。理论中大量引进了现代凝聚态物理和场论中的许多概念和方法, 取得了激动人心的进展。对只包含柔性高分子链的体系的相行为, SCFT 的理论结果已经可以定量地和实验相比。在嵌段共聚高分子体系的微相分离形态的研究方面已经发挥了它的强大的预测和设计功能。然而, 由于高分子体系的特有的复杂性, 仍有大量的高分子科学问题尚无法用 SCFT 方法顺利地进行理论处理。至少, 下面列出的这些问题对 SCFT 的发展提出了巨大的挑战。(1) 由于 SCFT 的计算工作量仍较大, 迄今为止的大部分研究是在两维空间中完成的。虽然在大多数情况下两维空间的研究已经能够提供关于所研究体系的足够而又精确的信息。然而, 对于复杂拓扑结构的多嵌段共聚高分子体系微相分离的复杂形态, 如 Gyroid 相等网络状结构, 体系在三维空间上的信息便显得十分重要。另外, 对于某些复杂体系, 为了克服有限尺寸效应, 需要在很大的尺寸空间进行计算<sup>[79]</sup>。因此, 为了使得 SCFT 能够在高分子材料的形态设计中发挥更大的作用, 发展快速高效的算法 (如并行计算算法等) 仍是人们努力的重要方向<sup>[79, 80]</sup>。(2) 近年来, 大量的研究兴趣转移到含有刚棒型和/或半刚性链段的嵌段、能结晶的嵌段、能

交联和溶胀的嵌段等非 Gauss 链的复杂嵌段高分子体系,但目前的自洽场理论还无法处理这些体系,因此突破 Gauss 链模型的桎梏也将构成 SCFT 的重要发展趋势。(3)自洽场理论还是一个平均场理论,忽略了涨落对体系相行为的影响。但是,涨落对理解实际体系的有序-无序转变和相尺寸变化有相当重要的意义。对于低浓度高分子溶液,浓度涨落的空间相关行为尤为重要。因此,如何更为物理地在 SCFT 方法中引入时-空相关的涨落也将成为拓展其应用领域的关键。(4)从高分子材料科学的角度来说,多相高分子体系形态设计的目的是要达到所需的各相关物理性能要求,多相高分子体系的粘弹性行为是其特有的重要性质。从目前情况来看,DSCFT 方法是解决该问题的最有希望的理论起点。(5)各类大分子是生命体系的重要角色,我们预计 SCFT 方法在诸如蛋白质折叠和细胞过程等问题的研究中也必将大有作为。

### 参 考 文 献

- Hadjichristidis N, Pispas S, Floudas G. Block Copolymers. Hoboken: John Wiley & Sons, 2003
- Leibler L. Theory of microphase separation in block copolymers. *Macromolecules*, 1980, 13: 1602~1617
- Semenov A N. Contribution to the theory of microphase layering in block-copolymer melts. *Sov Phys JEPT*, 1985, 61: 733~742
- Milner S T, Witten T A, Cates M E. A parabolic density profile for grafted polymers. *Europhys Lett*, 1988, 5: 413~418
- Matsen M W. The standard Gaussian model for block copolymer melts. *J Phys: Condens Matter*, 2002, 14: R21~R47
- Matsen M W, Schick M. Stable and unstable phases of a diblock copolymer melt. *Phys Rev Lett*, 1994, 72: 2660~2663
- Feynman R P, Hibbs A R. Quantum Mechanics and Path Integrals. New York: McGraw-Hill Book Company, 1965
- Edwards S F. The statistical mechanics of polymers with excluded volume. *Proc Phys Soc*, 1965, 85: 613~624
- Edwards S F. Theory of polymer solutions at intermediate concentration. *Proc Phys Soc*, 1966, 88: 265~280
- Flory P J. The configuration of real polymer chains. *J Chem Phys*, 1949, 17: 303~310
- Ryder L H. Quantum Field Theory. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1996
- Fredrickson G H, Ganesan V, Drolet F. Field-theoretic computer simulation methods for polymers and complex fluids. *Macromolecules*, 2002, 35: 16~39
- de Gennes P G, Prost J. The Physics of Liquid Crystals. Oxford: Clarendon Press, 1993
- Shi A C, Noolandi J. Theory of inhomogeneous weakly charged polyelectrolytes. *Macromol Theory Simul*, 1999, 8: 214~229
- Helfand E. Theory of inhomogeneous polymers: Fundamentals of the Gaussian random-walk model. *J Chem Phys*, 1975, 62: 999~1005
- Morse D C, Fredrickson G H. Semiflexible polymers near interfaces. *Phys Rev Lett*, 1994, 73: 3235~3238
- Drolet F, Fredrickson G H. Combinatorial screening of complex block copolymer assembly with self-consistent field theory. *Phys Rev Lett*, 1999, 83: 4317~4320
- Holden G, Legge N R, Quirk R, et al. Thermoplastic Elastomers. 2nd ed. Cincinnati: Hanser/Gardner Publishers, 1996
- Park M, Harrison C, Chaikin P M, et al. Block copolymer lithography: Periodic arrays of similar to 10(11) holes in 1 square centimeter. *Science*, 1997, 276: 1401~1404
- Archibald D D, Mann S. Template mineralization of self-assembled anisotropic lipid microstructures. *Nature*, 1993, 364: 430~433
- Morkved T L, Wiltzius P, Jaeger H M, et al. Mesoscopic self-assembly of gold islands on diblock-copolymer films. *Appl Phys Lett*, 1994, 64: 422~424
- Tang P, Qiu F, Zhang H D, et al. Morphology and phase diagram of complex block copolymers: ABC linear triblock copolymers. *Phys Rev E*, 2004, 69: 031803
- Tang P, Qiu F, Zhang H D, et al. Morphology and phase diagram of complex block copolymers: ABC star triblock copolymers. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 8434~8438
- Hamley I W. The Physics of Block Copolymers. Oxford: Oxford University Press, 1998
- Bates F S, Fredrickson G H. Block copolymers—Designer soft materials. *Physics Today*, 1999, 52: 32~38
- Mogi Y, Kotsuji H, Kaneko Y, et al. Tricontinuous morphology of triblock copolymers of the ABC type. *Macromolecules*, 1992, 25: 5412~5415
- Gido S P, Schwark D W, Thomas E L, et al. Observation of a non-constant mean curvature interface in an ABC triblock copolymer. *Macromolecules*, 1993, 26: 2636~2640
- He X H, Huang L, Liang H J, et al. Self-assembly of star block copolymers by dynamic density functional theory. *J Chem Phys*, 2002, 116: 10508~10513
- Bohbot-Raviv Y, Wang Z G. Discovering new ordered phases of block copolymers. *Phys Rev Lett*, 2000, 85: 3428~3431
- Gemma T, Hatano A, Dotera T. Monte Carlo simulations of the morphology of ABC star polymers using the diagonal bond

- method. *Macromolecules*, 2002, 35: 3225~3237
- 31 Takano A, Wada S, Sato S, et al. Observation of cylinder-based microphase-separated structures from ABC star-shaped terpolymers investigated by electron computerized tomography. *Macromolecules*, 2004, 37: 9941~9946
- 32 Sioula S, Hadjichristidis N, Thomas E L. Direct evidence for confinement of junctions to lines in an 3 miktoarm star terpolymer microdomain structure. *Macromolecules*, 1998, 31: 8429~8432
- 33 Doane J W, Vaz N A, Wu B G, et al. Field controlled light scattering from nematic microdroplets. *Appl Phys Lett*, 1986, 48: 269~271
- 34 Ding J D, Yang Y L. Birefringence patterns of nematic droplets. *Jpn J Appl Phys*, 1992, 31: 2837~2845
- 35 Drzaic P S. Polymer dispersed nematic liquid crystal for large area displays and light valves. *J Appl Phys*, 1986, 60: 2142~2148
- 36 Zhang H D, Li F M, Yang Y L. Statistical thermodynamics theory of phase equilibria in mixtures of thermotropic liquid-crystals and flexible polymers. *Sci in China, Ser B*, 1995, 38: 412~421
- 37 Lin Z Q, Zhang H D, Yang Y L. Phase diagrams of mixtures of flexible polymers and nematic liquid crystals in a field. *Phys Rev E*, 1998, 58: 5867~5872
- 38 Chen Y, Li J, Zhang H D, et al. Theory of inhomogeneous polymers lattice model for the interface between flexible polymer and small molecular liquid crystal. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1995, 258: 37~50
- 39 Zhu J X, Ding J D, Lu J M, et al. Monte Carlo simulation of the interlace between flexible polymers and low molecular liquid crystals. *Polymer*, 1998, 39: 6455~6460
- 40 Yang Y L, Lu J M, Zhang H D, et al. Phase-equilibria in mixtures of thermotropic small molecular liquid-crystals and flexible polymers. *Polym J*, 1994, 26: 880~894
- 41 Zhang H D, Lin Z Q, Yan D, et al. Phase separation in mixtures of thermotropic liquid crystals and flexible polymers. *Sci in China, Ser B*, 1997, 40: 128~136
- 42 王家芳, 张红东, 邱 枫, 等. 柔性高分子/小分子液晶混合物的自洽场理论. *化学学报*, 2003, 62: 1180~1185
- 43 Giannelis E P, Krishnamoorti R K, Manias E. Polymer-silicate nanocomposites: Model systems for confined polymers and polymer brushes. *Adv Polym Sci*, 1999, 138: 107~147 and references therein
- 44 de Gennes P G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. New York: Cornell University Press, 1985
- 45 Aubouy M, Fredrickson G H, Pincus P, et al. End-tethered chains in polymeric matrices. *Macromolecules*, 1995, 28: 2979~2981
- 46 Leibler L, Ajdari A, Mourran A, et al. In: Teramoto A, Kobayashi M, Norisuiji T, eds. *Ordering in Macromolecular Systems*. Berlin: Springer Verlag, 1994
- 47 Gay C. Wetting of a polymer brush by a chemically identical polymer melt. *Macromolecules*, 1997, 30: 5939~5943
- 48 Ferreira P G, Ajdari A, Leibler L. Scaling law for entropic effects at interfaces between grafted layers and polymer melts. *Macromolecules*, 1998, 31: 3994~4003
- 49 Wang R, Qiu F, Zhang H D, et al. Interactions between brush-coated clay sheets in a polymer matrix. *J Chem Phys*, 2003, 118: 9447~9456
- 50 汪 蓉. 复旦大学博士后出站报告, 2005
- 51 Seifert U, Lipowsky R. In: Lipowsky R, Sackmann E, eds. *Structure and Dynamics of Membranes*. Amsterdam: Elsevier Science B. V, 1995.
- 52 Tsafirir I, Sagi D, Arzi T, et al. Pearling instabilities of membrane tubes with anchored polymers. *Phys Rev Lett*, 2001, 86: 1138~1141.
- 53 Frette V, Tsafirir I, Guedeau-Boudeville M A, et al. Coiling of cylindrical membrane stacks with anchored polymers. *Phys Rev Lett*, 1999, 83: 2465~2468
- 54 Hiergeist C, Lipowsky R. Elastic properties of polymer-decorated membranes. *J Phys II France*, 1996, 6: 1465~1481
- 55 Kim Y W, Sung W. Membrane curvature induced by polymer adsorption. *Phys Rev E*, 2001, 63: 041910
- 56 Breidenich M, Netz R R, Lipowsky R, et al. The shape of polymer-decorated membranes. *Europhys Lett*, 2000, 49: 431~437
- 57 Breidenich M, Netz R R, Lipowsky R, et al. Adsorption of polymers anchored to membranes. *EuroPhys J E*, 2001, 5: 403~414
- 58 Helfrich W. Elastic properties of lipid bilayers-Theory and possible experiments. *Z Naturforsch*, 1973, C 28: 693~703
- 59 Wang J F, Guo K K, Qiu F, et al. Predicting shapes of polymer-chain-anchored fluid vesicles. *Phys Rev E*, 2005, 71: 041908
- 60 Ou-Yang Z C, Helfrich W. Instability and deformation of a spherical vesicle by pressure. *Phys Rev Lett*, 1989, 59: 2486~2488
- 61 郭坤琨. 复旦大学博士论文, 2005
- 62 Guo K K, Qiu F, Zhang H D, Yang Y L. Predicting shapes of polymer-chain-anchored fluid vesicles. *J Chem Phys*, 2005, 71: 041908
- 63 Lambooy, P. Russell T P, Kellogg G L. et al. Observed frustration in confined block copolymers. *Phys Rev Lett*, 1994, 72: 2899~2902
- 64 Wu Y Y, Cheng G S, Katsov K, et al. Composite mesostructures by nano-confinement. *Nature Materials*, 2004, 3: 816~822
- 65 杨颖梓, 邱 枫, 张红东, 等. 受限薄膜中不对称两嵌段共聚高分子的微相形态. *化学学报*, 2004, 62: 1601~1606
- 66 Yang Y Z. 复旦大学硕士学位论文, 2006

- 67 Yu G, Eisenberg A. Multiple morphologies formed from an amphiphilic ABC triblock copolymer in solution. *Macromolecules*, 1998, 31: 5546~5549
- 68 He X H, Liang H J, Huang L, et al. Complex microstructures of amphiphilic diblock copolymer in dilute solution. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 1731~1735
- 69 Zhu J T, Jiang Y, Liang H J, et al. Self-assembly of ABA amphiphilic triblock copolymers into vesicles in dilute solution. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 8619~8625
- 70 Wang R, Tang P, Qiu F, et al. Aggregate morphologies of amphiphilic ABC triblock copolymer in dilute solution using self-consistent field theory. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 17120~17127
- 71 Wood S M, Wang Z G. Nucleation in binary polymer blends: A self-consistent field study. *J Chem Phys*, 2002, 116: 2289~2300
- 72 Wang J F, Zhang H D, Qiu F, et al. Nucleation in binary polymer blends: Effects of adding diblock copolymers. *J Chem Phys*, 2003, 118: 8997~9006
- 73 Wang J F, Wang Z G, Yang Y L. Nucleation in binary polymer blends: Effects of foreign mesoscopic spherical particles. *J Chem Phys*, 2004, 121: 1105~1113
- 74 Wang J F, Wang Z G, Yang Y L. Nature of disordered micelles in sphere-forming block copolymer melts. *Macromolecules*, 2005, 38: 1979~1988
- 75 Xia J F, Sun M Z, Qiu F, et al. Microphase ordering mechanisms in linear ABC triblock copolymers: A dynamic density functional study. *Macromolecules*, 2005, 38: 9324~9332
- 76 Thompson R B, Ginzburg V V, Masten M W, et al. Predicting the mesophases of copolymer-nanoparticle composites. *Science*, 2001, 292: 2469~2472
- 77 Wang Q, Taniguchi T, Fredrickson G H. Self-consistent field theory of polyelectrolyte systems. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 6773~6744
- 78 Reister E, Fredrickson G H. Nanoparticles in a diblock copolymer background: The potential of mean force. *Macromolecules*, 2004, 37: 4718~4730
- 79 Sides S W, Fredrickson G H. Parallel algorithm for numerical self-consistent field theory simulations of block copolymer structure. *Polymer*, 2003, 44: 5859~5866
- 80 孙明珠. 复旦大学博士学位论文, 2006