

高聚物材料的 自组装和相分离

山西师范大学组织编写

张进军 编著



原子能出版社

高聚物材料的 自组装和相分离

山西师范大学组织编写
张进军 编著

原子能出版社

图书在版编目(CIP)数据

高聚物材料的自组装和相分离/张进军编著. —北京:
原子能出版社, 2005. 8

ISBN 7-5022-3485-3

I. 高… II. 张… III. 高聚物-工程材料-研究
IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 094115 号

内 容 简 介

随着合成工业技术的发展,对聚合物所形成的混合物有序结构的研究由于它潜在的应用价值而显得日益重要。本书介绍了高聚物材料自组装和相分离研究的基本概念和基本理论,并详细地介绍了作者所做的工作。本书对于从事软物质物理和高分子物理的研究工作者是一本具有参考价值的论著,也可以作为软物质物理和高分子物理以及相关学科学位的研究生的入门参考书。

高聚物材料的自组装和相分离

出版发行 原子能出版社(北京市海淀区阜成路 43 号 100037)
责任编辑 孙凤春
责任校对 冯莲凤
责任印制 丁怀兰 刘芳燕
印 刷 保定市印刷厂
经 销 全国新华书店
开 本 787 mm×1092 mm 1/32
字 数 116 千字
印 张 5.25
版 次 2005 年 8 月第 1 版 2006 年 3 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 7-5022-3485-3
印 数 1—600 定 价 15.00 元

版权所有 侵权必究(如有缺页、倒装,请与出版社联系调换)
网址: <http://www.aep.com.cn>

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.1.1 软物质及其自组织/自组装	1
1.1.2 物质的自组装/自组织研究特点	4
1.1.3 软物质的自组织/自组装方式	6
1.1.4 软物质的自组织/自组装现象	6
1.1.5 物质自组织/自组装形貌的控制与设计	7
1.2 聚合物及其相分离	8
1.2.1 聚合物	8
1.2.2 聚合物的结构特点	8
1.2.3 高分子聚合物结构的内容	9
1.2.4 共聚物的结构	11
1.2.5 高分子链的柔顺性	14
1.2.6 高聚物的取向态结构	15
1.2.7 高聚物的液晶态结构	18
1.2.8 高分子混合物的概念	22
1.2.9 聚合物的相分离	23
1.3 聚合物的相分离热力学	23
1.3.1 宏观相分离	24
1.3.2 介观相分离	26
1.3.3 微观相分离	27

1.4 聚合物的相分离动力学理论.....	31
1.4.1 相分离动力学的两种机制.....	31
1.4.2 失稳分解动力学理论.....	32
1.5 聚合物研究的现状及尚待解决的问题.....	35
1.6 研究的主要内容.....	45
参考文献	46
第2章 衬底调制势诱发含有少量浸润粒子的两嵌段聚 合物与均聚物体系的序结构	50
2.1 引言.....	50
2.2 模型和方法.....	52
2.3 衬底周期调制势所诱发的有序结构.....	55
2.3.1 取向序结构的形成.....	55
2.3.2 调制周期对结构的改变.....	59
2.3.3 畴的生长过程.....	61
2.4 结论.....	65
2.5 本章小结.....	67
参考文献	67
第3章 外场诱导下均聚物和共聚物的混合物体系有序 结构形成与取向序转变	70
3.1 引言.....	70
3.2 三序参数 Ginzburg-Landau 模型.....	72
3.3 外场诱导的自组装结构的形成及取向序转变.....	75
3.3.1 微相结构的取向序转变.....	75
3.3.2 畴生长.....	80
3.3.3 浓度组分对位形的影响.....	85
3.4 结果与讨论.....	90

3.5 本章小结	91
参考文献	91
第4章 两种不同共聚物所形成的混合物体系的相分离	95
4.1 引言	95
4.2 动力学模型与方法	96
4.3 数值计算结果与讨论	100
4.3.1 “洋葱环”结构的形成	100
4.3.2 “洋葱环”宏观畴的生长	104
4.4 结论	107
4.5 本章小结	107
参考文献	108
附录1 聚合物体系的 Monte Carlo 方法简介	111
附录2 聚合物体系自洽场方法简介	138
后记	160

第 1 章 绪 论

1.1 引 言

1.1.1 软物质及其自组织/自组装

(1) 软物质

软物质又叫复杂液体或结构液体。之所以称软物质,是由于它是一类柔软的物质^[1],与固体硬物质相比,其形状容易发生变化:一方面容易受温度的影响,熵作用特别重要,而熵是刻画系统有序程度的物理量,因而软物质相有序程度的改变特别明显;另一方面容易受外力的影响,其结构或聚集体在外力作用下会发生奇特的变化,从而有可能导致材料性质发生根本的变化。软物质的根本特征是在外界(包括温度和外力等)有微小的作用下,会产生显著的宏观效果,所谓小的影响大的效果是软物质体系的基本特征^[2]。

之所以叫复杂液体或结构液体,是因为它与简单液体相比,在其柔软的背后存在着复杂的、具有结构的特性。简单液体并不是软物质,其原因是这类液体在任何条件下不会形成一定有序程度的结构,从而也很难在外界作用下引起结构的变化而导致性质的变化。软物质表现出与固态和液态不同的特性,在介观尺度下有序结构的出现,一方面决定流体的热涨

落和动力学相互作用支配着系统的行为；另一方面介观尺度下受约束结构显示出类似于固体的行为。其共同的作用支配和操纵了软物质独特的性质。

常见的软物质如高分子聚合物(如图 1.1 所示),液晶,胶体(如图 1.2 所示),乳状液和超分子材料(如双亲分子)以及一大类生命物质等。

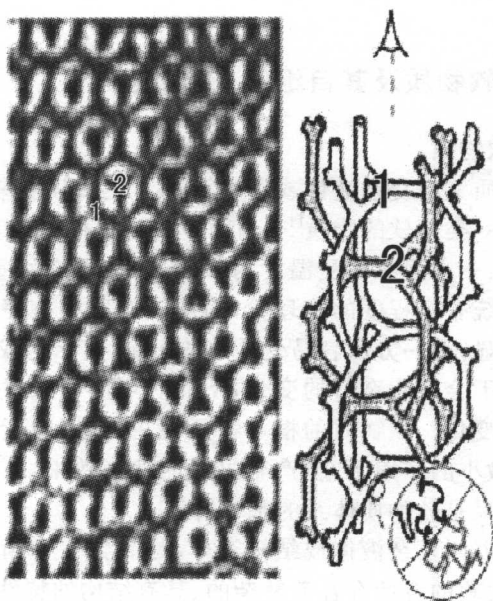


图 1.1 嵌段共聚物的双连续畴结构^[9]
畴尺寸为 100 nm 左右。右边草图为这种三维结构形成的示意图。

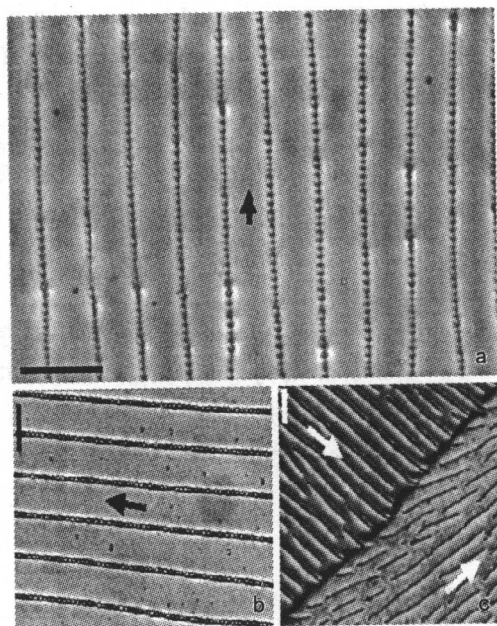


图 1.2 硅油胶体分散在液晶中形成高度有序的长链

a. 液晶 98%，硅油 2%，长链宽为 50 mm；b. 液晶 98.4%，硅油 1.6%，长链宽为 35 mm；c. 液晶 98.4%，硅油 1.6%，长链宽为 60 mm。通过衬底形成不同方向的长链。来自 Stutzmann N et al., *Nature*, 2000, 407:613.

(2) 自组装

所谓自组装，就是在一定条件下，分子在溶液中通过空间自组织自发地产生一个结构确定、具有一定功能的微观有序结构的过程^[3]。构成软物质的基本分子由于其特有的结构，容易自组装聚集成介观尺度以下的有序结构，如层状、膜和液

晶态等,从而体现出相应的宏观独特行为。不同分子由于自组装导致的聚集,会产生其相应的功能,即所谓物质自组装产生某种特定的功能^[4]。因此决定软物质性质的,不仅仅是组成它的分子本身,更大程度上依赖于这些分子所经过的自组装过程,即性质和功能来自于自组装过程。在软物质中,一个非常重要的响应就是通过分子本身自组装、外界驱动或者熵作用下在空间区域形成一种相干的有序结构,即所谓空间自组织结构(如图 1.3 所示)。

常见的自组织有序结构有空间取向或周期有序出现,如液晶。另一类自组织有序结构是所谓的标度对称性,即空间自相似结构^[5],这类有序结构广泛存在于非平衡的自组织现象里,特别发生在软物质自组装/自组织演化后期。一个典型例子是柔性聚合物在溶液中自由伸展,最后会形成空间自相似的结构。

1.1.2 物质的自组装/自组织研究特点

软物质的自组装、自组织是研究它的结构形态、性质和功能及应用的基础。软物质由于具有柔软,易于自组装、设计和控制的特点,对新材料制备提供了大量的挑战和机遇^[3]。软物质与硬物质不同,它自组装形成的结构稳定性将会成为一个重要问题。一方面由于动力学效应和熵驱动会影响软物质的重构,甚至有可能形成一种完全不同的新结构;另一方面在外界驱动下形成的结构,一旦由于外界作用的消失,是否仍会继续保持长时间的稳定。在软物质自组装自组织趋向有序的途径中影响的因素极其复杂,与固态硬物质相比,软物质如复杂液体具有高的流动性和热涨落,动力学效应和熵效应的共

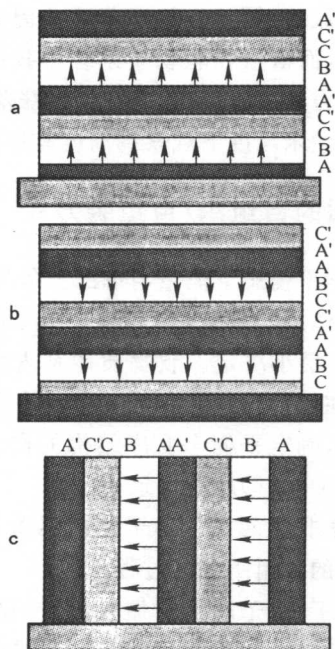


图 1.3 两嵌段共聚物(AC)和三嵌段共聚物(ABC)混合物放置在衬底上形成的形貌

a. 如果聚合物 A 子链和平面衬底的界面能较低,系统自组织形成具有极性向上的多层结构;b. 如果聚合物 C 子链和平面衬底的界面能较低,系统自组织形成具有极性向下的多层结构;c. 如果聚合物 B 子链和平面衬底的界面能较低,系统自组织形成具有极性水平向左的多层结构。见 Gido S P, Nature, 1999, 398:107 和 Goldacker et al., Nature, 1999, 398:137.

同参与,使得软物质自组织结构既复杂又丰富。特别是人们通常认为动力学流动、熵效应和涨落这些因素是不利于系统出现有序结构的,而恰恰在软物质系统中我们往往观察到由于一定程度的动力学效应、熵效应和外界涨落的引入,软物质系统在纳米和亚微米尺度下观察到高度有序的结构形成。

1.1.3 软物质的自组织/自组装方式

(1)在热力学平衡态下能量与熵的竞争导致的熵致相变

对于有相互作用的系统,热力学平衡下的最后状态由自由能 $F=E-TS$ 最小决定。软物质体系内能 E 与 TS 相比或许很小,或许在软物质状态变化过程中几乎保持不变,因而在热力学平衡下,确定平衡态有序结构的自由能最小要求熵最大而不是内能最小,即所谓熵致相变。

(2)在热力学非平衡态下由于外部驱动导致体系内能与熵的竞争所引起的自组织有序过程

在非平衡态下,由于能量的加入,对软物质而言,内能几乎没有影响,在动力学演变过程中势必要求熵变小以实现最后的自组织状态。因此,软物质系统由于平衡态的打破,在动力学演变过程中常常以无序的方式往有序的方向(熵变小)发展。在外界驱动下结构或聚集体进一步有序化表明软物质趋向有序途径方式有其特有的特征。

1.1.4 软物质的自组织/自组装现象

由于软物质的柔软性以及构成软物质单元本身的自组装能力,使得软物质在相互作用,熵和外力驱动下显示出丰富多

彩的自组织现象。常见的有超分子,如双亲分子等活化剂自组装和聚集;单(大)分子自组织,如高分子构象和生物大分子折叠;熵驱动下的自组织(熵力和熵致相变),如胶体聚集和液晶相变;非平衡动力学自组织,如场致相变、流致相变、远离平衡自组织临界等。

1. 1. 5 物质自组织/自组装形貌的控制与设计

自组装与自组织形成的多畴结构常常是无规取向的,而实际的功能材料要求结构具有非常好的有序或方向性。为了达到要求的取向结构,必须控制其宏观有序。通过外界驱动,如流动包括动态振荡和稳定的剪切流场是一种非常有效的方法。另一种重要的手段是通过空间取向和几何约束来改变微畴的取向。此外通过衬底诱发、聚合化、凝胶和化学反应等途径也能有效控制和设计自组织形貌。如果我们要形成更小尺度(如纳米尺寸)下的结构,将需要有多种相互作用或动力学机制的竞争参与^[6]。例如,双亲分子在溶液中形成有限尺寸是由于双亲分子的亲水和疏水竞争作用造成的;相分离系统仅仅有短程相互作用(界面张力),只能形成宏观的畴结构,长程排斥力的引入会抑制宏观相分离,产生微观尺寸下的畴结构。除了平衡系统中短程吸引和长程排斥的竞争,在动力学系统中也会观察到动力学机制竞争导致的微观畴结构,如在化学反应系统中,动力学快变量和慢变量之间的竞争会导致螺旋波结构。但竞争作用引起的失措会导致系统结构出现拓扑缺陷^[7]。如何消除失措引起的拓扑缺陷,从而形成高度有序的结构是自组装的关键^[6]。通过外界驱动、衬底诱发、动力学效应、温差、对流和涨落的引入有可能消除拓扑缺陷,从而

产生各种丰富和高度有序的自组织结构。

1.2 聚合物及其相分离

1.2.1 聚合物

一些简单的反应性碳氢化合物通过多次反应而形成的长分子链结构就称为高分子聚合物。高分子链中的重复结构单元的数目称为高分子聚合物的聚合度。高分子链的化学性质不同,聚合物的化学和物理性质也不同。

聚合物又分为共聚物与均聚物。由两种以上单体所组成的聚合物称为共聚物。对共聚物来说,除了存在均聚物(由一种单元生成的聚合物)所具有的结构因素以外,又增加了一系列复杂的结构问题。以由 A 和 B 两种单体单元所生成的二元共聚物为例,按其连接方式可分为交替共聚物、无规共聚物、嵌段共聚物和接枝共聚物。嵌段共聚物和接枝共聚物是通过连续而分别进行的两步聚合反应得到的,所以称为多步聚合物。

1.2.2 聚合物的结构特点

(1) 高分子聚合物是由很大数目($10^3 \sim 10^5$)的结构单元组成的。每个单元相当于一个小分子,这些结构单元可以是一种(均聚物),也可以是几种(共聚物),它们以共价键相连接,形成线型分子,支化分子和网状分子等。

(2) 一般高分子聚合物的主链都有一定的内旋转自由度,

可以使主链弯曲而具有柔性,并由于分子的热运动,柔性链的性状可以不断改变。如果化学键不能作内旋转,或结构单元有强烈的作用,则形成刚性链而具有一定的性状。

(3)高分子聚合物结构的不均匀性是一个显著特点。即使是相同条件下的反应物,各个分子的相对分子质量,单体单元的键合顺序,空间结构的规整性,支化度以及共聚物的组成和序列结构都存在着或多或少的差异。

(4)由于一个高分子聚合物链包含很多结构单元,因此结构单元间的相互作用对其聚集态结构和物理性能有着十分重要的影响。

(5)高分子聚合物的聚集态有晶态和非晶态之分,高聚物的晶态比小分子晶态的有序程度差很多,存在很多缺陷。但高聚物的非晶态却比小分子液态的有序度高,这是因为高分子的长链是由结构单元通过化学键连接而成的,所以沿着主链方向的有序程度,尤其是经过受力变形后的高分子材料更是如此。

(6)在高聚物中加入填料,各种助剂,色料等,则会使高聚物形成所谓的织态结构,它对高聚物材料性能起着重要作用。

高分子聚合物结构单元的复杂相互作用焓以及聚合物链因附加自由度引起的构象熵之间的相互竞争,决定了高分子链的构形。同时,高分子聚合物溶液由于流动性导致的动力学行为使得高分子聚合物系统成为极富挑战性的研究对象^[3]。

1.2.3 高分子聚合物结构的内容

高分子结构的内容可以分为链结构与聚集态结构两个组

成部分。链结构又分为近程结构和远程结构。近程结构包括构造与构型(构造是指链中原子的种类和排列,取代基和端基的种类,单体单元的排列顺序,支链的类型和长度等),它是一级结构。远程结构包括分子的大小与形态,链的柔性及分子在各种环境中所采取的构象,它是二级结构。链结构是指单个分子的结构和形态。聚集态结构是指高分子材料整体的内部结构,包括晶态结构,非晶态结构,取向态结构,液态结构以及更高级织态结构。图 1.4 为高分子的二级结构和三级结构^[8]。

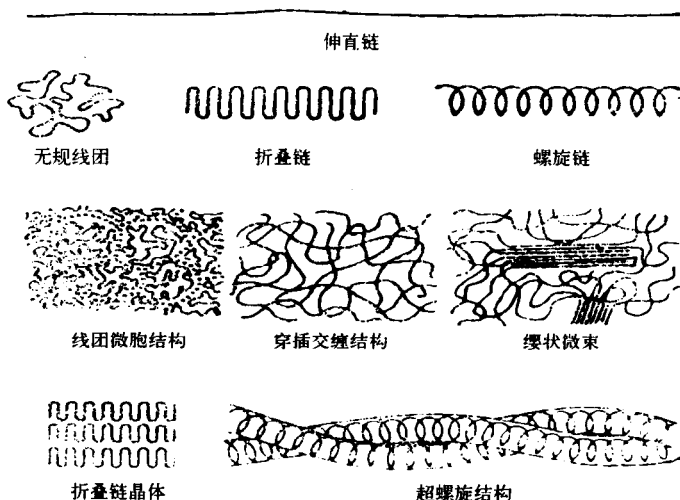


图 1.4 高分子的二级和三级结构示意图^[8]

1.2.4 共聚物的结构

对于两种以上单体单元所组成的二元共聚物来说,除了存在均聚物(由一种单体生成的聚合物)所具有的结构因素以外,又增加了一系列复杂的结构问题。以由 A 和 B 两种单体单元所生成的二元共聚物为例,按其连接方式可分为交替共聚物、无规共聚物、嵌段共聚物和接枝共聚物几种类型。嵌段共聚物和接枝共聚物是通过连续而分别进行的两步聚合反应得到的,所以称之为多步聚合物。

共聚物在其平均组成,单体单元序列的平均长度,以及组成分布上存在着或多或少的差异,常用这些参数来描述共聚物的结构。共聚物中如含有结构相差很大、或具有特征的元素或基团、或具有放射性示踪原子的单体单元,则其组成是很容易确定的。由化学法(元素分析、官能团测定等)和光谱分析法(红外、紫外、核磁共振等)以及放射性的测定,都可以得到共聚物的平均组成。平均组成还可以通过折光指数的测定及浊度滴定法进行测定。单用平均组成还不足以表征共聚物的结构。一般说来,共聚物分子的化学结构是不平均的。随着相对分子质量的变化,其组成也存在着某种分布。用以测定共聚物组成分布的方法主要有三种:交叉分级法、在密度梯度场中的平衡沉降法与凝胶色谱法。第一种方法是根据逐步沉淀分级原理,采用两组溶剂—沉淀剂体系进行交叉分级。第一个体系要求相分离发生的条件对试样相对分子质量的依赖性较为敏感,从而得到以相对分子质量为序的级分。第二个体系要求对试样的组成(或官能团)敏感,用来对第一次分级所得到的级分进行第二次分级,从而得到以组成为序的级