

# 嵌段共聚物：物理与化学、生物和工程的美丽邂逅

周嘉嘉<sup>1,†</sup> 史安昌<sup>2,††</sup>

(1 华南理工大学前沿软物质学院 广州 511442)

(2 麦克马斯特大学物理天文系 加拿大 L8S 4M1)

2023-06-20 收到

† email: zhouj2@scut.edu.cn

†† email: shi@mcmaster.ca

DOI: 10.7693/wl20230707

## Block copolymers: a beautiful encounter among physics, chemistry, biology, and engineering

ZHOU Jia-Jia<sup>1,†</sup> SHI An-Chang<sup>2,††</sup>

(1 School of Emergent Soft Matter, South China University of Technology, Guangzhou 511442, China)

(2 Department of Physics & Astronomy, McMaster University, Hamilton L8S 4M1, Canada)

**摘要** 基于过去三十年的不断探索，嵌段共聚物已成为研究分子自组装和相关基本现象的理想模型体系。定量化理论预测和精确实验观察的携手，使得对于嵌段共聚物平衡态相行为的理解已达成一致，并对于从分子组成到介观相结构，再到宏观材料性质的关联与机理有了比较完整的理解。文章回顾目前理解嵌段共聚物相行为的物理模型及其基本假设，并对嵌段共聚物在物理、化学、生物、工程等学科的研究进行展望。

**关键词** 嵌段共聚物，自组装，相图，自洽场理论

**Abstract** Based on important advances over the last few decades, block copolymers have been established as an excellent physical model system for studying molecular self-assembly and related fundamental phenomena. Good agreement between the quantitative theory and accurate experiments on the equilibrium phase behaviour of block copolymers has been achieved, and a thorough understanding has emerged by connecting the microscopic constituents to the mesoscopic phase structures and macroscopic material properties. Here, we review our current understanding of block copolymer phase behaviour, the standard model with its underlying assumptions, and present an overview of future applications in various fields such as physics, chemistry, biology, and engineering.

**Keywords** block copolymer, self-assembly, phase diagram, self-consistent field theory

## 1 引言

通过共混两种或多种原子、化合物或大分子的种类组合，可以使得最终的混合产物拥有超越其组成成分单独存在所具有的性质。最终共混物的宏观性质，比如力学、热学、光学、电学和各

种其他特性，在很大程度上取决于共混物的相结构。通过共混实现优化材料性能的成功案例在无机体系中广泛存在，例如铜和锌的共混可以形成称为黄铜的单一固相，其机械性能优于纯铜或纯锌。所有这些原子或小分子系统中的共混效应都可以扩展到聚合物体系<sup>[1, 2]</sup>。聚合物或高分子 (polymer) 是由众多小分子或单体互相反应得到的

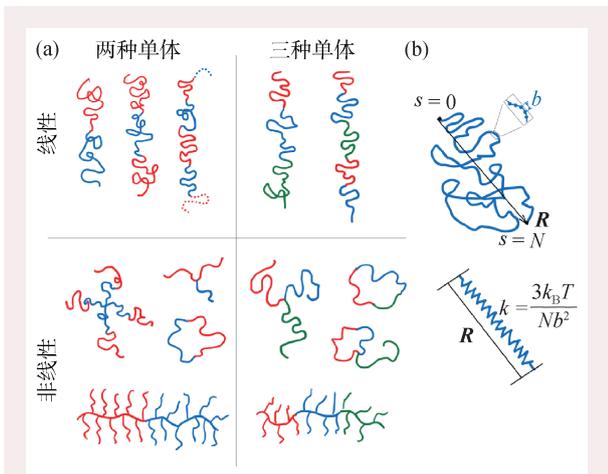


图1 (a)嵌段共聚物可以具有丰富的种类。这里我们将嵌段共聚物按照构成小分子的种类(两种或者三种)和链段的拓扑结构(线性或者非线性)来分类；(b)聚合物链的熵弹簧模型

分子量非常大的链状大分子。如果构成聚合物的单体是同一种类型，构成的聚合物叫做均聚物(homopolymer)。如果有两种或两种以上种类的单体，那么构成的聚合物叫做共聚物(copolymer)。如果共聚物中相同的单体呈现块状的分布，就得到所谓的嵌段共聚物(block copolymer)。聚合物具有容易加工的特性，组成聚合物的单体可以有众多的选择，如此多样化的基元选择性和分子结构组成，使得聚合物具有丰富的相行为，从而使得聚合物具有广泛的生物、材料和工程上的应用。

现代化学合成技术的飞速发展给予我们合成众多复杂嵌段共聚物的能力。图1(a)展示了一些常见的嵌段共聚物。我们可以基于两个性质来对众多的嵌段共聚物进行分类：化学上不同链段的数量和链段的拓扑结构。最简单的，同时也是研究最透彻的拓扑结构是线性AB两嵌段共聚物，由一段A均聚物和一段B均聚物在端点处通过共价键连成一条长链高分子。ABA三嵌段共聚物和 $(AB)_n$ 多嵌段共聚物则包含更多的A和B链段。在合成过程中使用三种或更多的单体种类能够产生ABC或其他多组分聚合物。多种化学偶联的策略还能够合成由两个、三个或更多的聚合物分子组成的支化结构，如图1(a)所示的星形和刷形聚合物，甚至更加复杂的环形聚合物。拓扑结构的变化，比如ABC聚合物、ACB聚合物和星形

ABC聚合物，可以引发完全不同的相结构，以其为构建单元形成的材料的宏观性质也会有显著的变化。

高分子聚合物和小分子相比，最大的区别在于聚合物可以有不同的构象，比如高分子链段可以是延展的，也可以是塌缩成线团状的。聚合物的构象熵对其相行为有非常重要的影响，在不受限制的条件下，聚合物趋向于最大化其构象熵。我们可以把聚合物想象成由 $N$ 个链段首尾相连构成的长链高分子，每个链段的长度为 $b$ (又称为库恩长度, Kuhn length)，如图1(b)所示。如果连接聚合物首尾的矢量用 $\mathbf{R}$ 来表示，那么聚合物的构象熵可以表示为<sup>[3, 4]</sup>

$$S_{\text{conf}}(N, \mathbf{R}) = -\frac{3}{2} k_B \frac{\mathbf{R}^2}{Nb^2}, \quad (1)$$

对应的自由能为

$$F(N, \mathbf{R}) = -TS(N, \mathbf{R}) = \frac{3}{2} k_B T \frac{\mathbf{R}^2}{Nb^2}. \quad (2)$$

从公式(2)可以看出，聚合物链就像一个弹簧，对应的弹簧系数 $k = 3k_B T / (Nb^2)$ 。注意这里自由能的贡献来自于聚合物链的构象熵，所以和温度相关：温度越高，弹簧系数越大。

## 2 微观相分离

为什么嵌段共聚物会成为软物质研究中的一个热点呢？这很大程度上得益于它们特有的相行为——微观相分离(microphase separation)。微观相分离的基本物理机制源于两种对立的相互作用的竞争。具体表现为不同嵌段间的排斥相互作用引发嵌段在空间上的分离，与此同时连接嵌段的共价键又阻止了嵌段分离出现在宏观尺度上。微观相分离是这两种对立趋势竞争的妥协。从物理概念上来说，嵌段共聚物是一个典型的失控系统(frustrated system)，具有两种不可以同时满足的对立趋势。嵌段共聚物的自组装和其形成的多种长程有序结构源于系统中分子尺度和介观尺度的失控<sup>[5]</sup>。

在讨论微观相分离之前，我们先简单介绍一下高分子体系中的相分离，有时为了和微观相分

离区别，也称之为宏观相分离(macrophase separation)。对于最简单的两组分体系，我们考虑两种均聚物A和B的混合，两者的聚合度分别是 $N_A$ 和 $N_B$ ，并且组成A/B均聚物的小分子具有相同的体积。二元体系的配比可以用A均聚物所占混合物的体积百分比 $\phi_A$ 来表示，由于体系的不可压缩性，B均聚物的体积百分比则为 $1-\phi_A$ 。与混合之前相比，共混产物熵的变化可以写成

$$\Delta S_{\text{mix}} = -k_B \left[ \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{1-\phi_A}{N_B} \ln (1-\phi_A) \right]. \quad (3)$$

混合熵对于体积百分比 $\phi_A$ 是一个凸函数，所以从熵的角度考虑，共混能使混合熵增加，从而驱动体系趋向于一个均匀共混的状态。

除了熵的贡献以外，我们还需要考虑A和B之间的相互作用，在分子物理中通常是通过Flory—Huggins相互作用参数 $\chi$ 来表示<sup>[6-8]</sup>

$$\chi = \frac{z}{k_B T} \left[ \epsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) \right], \quad (4)$$

这个参数表征了两个链段A和B之间的平均接触能，其中 $z$ 是一个单体的最近邻数目， $\epsilon_{AA}$ 和 $\epsilon_{BB}$ 表示了相邻两个单体都是A或者都是B时对应的能量， $\epsilon_{AB}$ 表示了不同两个单体相邻时对应的能量。 $\chi$ 的符号决定了接触能对于相分离究竟是起到抑制还是促进的作用。 $\chi$ 的负值意味着混合能够降低体系的能量，即更多的A/B链段的接触相比同种单体之间的接触(A/A或者B/B)，能够更有效地降低系统的能量。某些特定的A/B相互作用可能导致负 $\chi$ 参数，比如氢键相互作用就是一个典型的例子。当系统净能量在由混合前的两个纯组分到混合后形成A/B接触后增加时， $\chi$ 的数值会大于零。大多数非极性的单体都具有这样的特性。运用Flory—Huggins相互作用参数，混合对体系能量的改变(或者也叫做混合焓)可以表示为

$$\Delta U_{\text{mix}} = k_B T \left[ \chi \phi_A (1-\phi_A) \right], \quad (5)$$

将混合熵对自由能的贡献和混合焓相结合，我们就可以得到共混对于体系自由能的贡献

$$\Delta F_{\text{mix}} = -T \Delta S_{\text{mix}} + \Delta U_{\text{mix}} = k_B T \left[ \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{1-\phi_A}{N_B} \ln (1-\phi_A) + \chi \phi_A (1-\phi_A) \right]. \quad (6)$$

方程(6)给出了体系的自由能对于配比 $\phi_A$ 的函数形式。由于假设是均匀共混，模型对应的是忽略了组分密度空间涨落的平均场理论。在分子物理领域，这个模型称为Flory—Huggins模型<sup>[4, 8]</sup>。如果 $N_A = N_B = 1$ ，模型简化为小分子溶液体系中有广泛应用的简单溶液理论。

有了自由能对于 $\phi_A$ 的函数表达式(6)，我们就可以着手绘制相图，如图2(a)所示。相图描述在控制参数确定的条件下，体系自由能最小对应的相。对于对称的均聚物共混体系， $N_A = N_B = N$ ，我们有两个控制参数：一个是A均聚物的百分比 $\phi_A$ ，另一个是Flory—Huggins相互作用参数 $\chi$ 乘上聚合度 $N$ 。当 $\chi N$ 比较小时，自由能中熵的贡献占据主导，体系处于均匀混合的状态。当 $\chi N$ 比较大

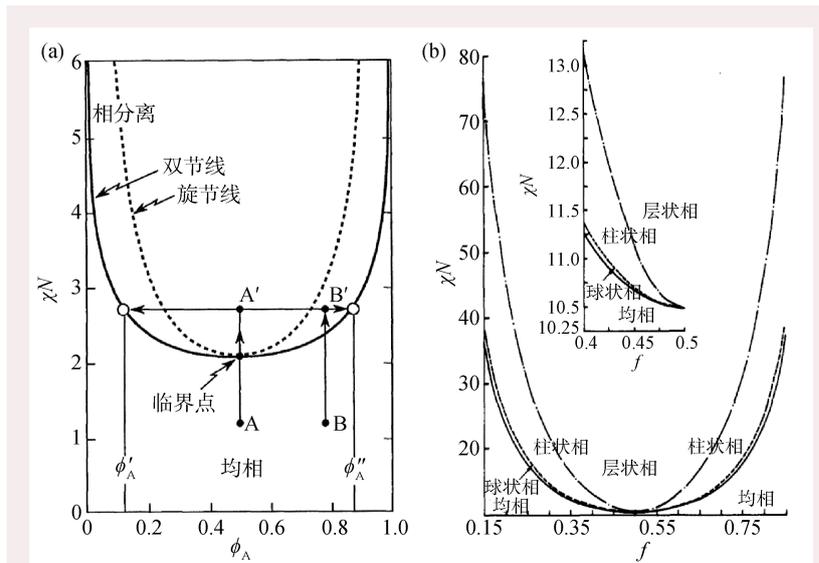


图2 (a) A/B均聚物的Flory—Huggins模型相图<sup>[1]</sup>。实线为双节线，实线以下为均相，以上为相分离区域。虚线为旋节线，旋节线和双节线相会于临界点；(b) AB两嵌段共聚物的弱分离理论相图<sup>[10]</sup>。实线对应为有序—无序的转变，实线以下为均相，以上为微观相分离区域。微观相分离区域可以有不同的结构：层状相、柱状相、球状相。小图为靠近临界点区域相图的放大图

时,有些 $\phi_A$ 的取值将变得不稳定,会相分离形成A较少和A较多的 $\phi'_A$ 和 $\phi''_A$ 两相。对于不同的 $\chi N$ 值,对应的 $\phi'_A$ 和 $\phi''_A$ 构成双节线(binodal lines),由 $\partial\Delta F_{\text{mix}}(\phi'_A)/\partial\phi_A = \partial\Delta F_{\text{mix}}(\phi''_A)/\partial\phi_A$ 来确定,如图2(a)所示。双节线内为相分离的区域,其中还可以划分为绝对不稳定和亚稳定两个区域。两者的边界由旋节线(spinodal lines)决定,对应于 $\partial^2\Delta F_{\text{mix}}(\phi_A)/\partial\phi_A^2 = 0$ 的曲线。在旋节线和双节线之间的体系为亚稳态,相分离的动力学以成核生长(nucleation and growth)的方式进行。旋节线的里面为不稳定区域, $\partial^2\Delta F_{\text{mix}}(\phi_A)/\partial\phi_A^2 < 0$ ,任何微小的扰动都会使体系的自由能降低,相分离以旋节线分解(spinodal decomposition)的方式进行。旋节线和双节线相交的点叫做临界点,由 $\partial^3\Delta F_{\text{mix}}(\phi_A)/\partial\phi_A^3 = 0$ 给出。对于对称体系,我们可以得到临界点为 $(\chi N)_c = 2$ 和 $(\phi_A)_c = 0.5$ 。

前面介绍的是A和B均聚物的混合,细心的读者可能已经注意到,相互作用参数 $\chi$ 和聚合度 $N$ 是组合在一起,作为一个参数 $\chi N$ 出现在相图的纵轴上。这也意味着即使A和B之间的排斥相互作用很小,但如果聚合度足够大, $\chi N$ 也会具有比较大的数值,从而引发相分离。因此绝大多数不同的高分子都是难以均匀共混的。那么有没有什么办法抑制相分离的发生呢?化学家提供了一个非常简单的解决方法:把A均聚物和B均聚物的端点用共价键连起来,构成AB两嵌段共聚物。这样当A和B之间的相互作用参数比较大时,A和B倾向于分开,通过减小A/B接触来降低系统的焓。但由于A和B之间又是由共价键链接起来的,两者之间不能出现宏观尺度的相分离,而只能在局部出现A和B的分离,并形成按照一定规律排列的周期性结构。这就是所谓的微观相分离,相图如图2(b)所示。微观相分离也会使系统的熵减小,主要因为A/B链接点集中在界面处而不会在整个空间都有分布,以及相互作用导致的链拉伸对聚合物构象熵的影响。如果两嵌段共聚物中A的比例 $f_A = 1/2$ ,那么很自然体系将会形成一层A一层B的层状相结构(lamellar structure, LAM, 图2(b)中的层状相区域)。

微观相分离的尺度依赖于高分子的链长或者是聚合度。这里可以简单估算一下层状相结构的尺度即其周期 $\lambda$ 。在 $\chi$ 值比较大的情况下,A和B链段在局部的分离程度很强,导致出现几乎是纯的A层和B层。在这种条件下,我们可以假设A和B段都是均匀拉伸的,其弹性能(2)式的贡献为 $3k_B T (\lambda/2)^2 / (2Nb^2)$ 。由于A/B层之间的界面张力,界面能的贡献为 $\gamma\Sigma$ ,其中A/B的界面张力 $\gamma$ 和Flory-Huggins相互作用参数之间的关系表达为 $\gamma = (k_B T/b^2) \sqrt{\chi/6}$ , $\Sigma$ 为平均到一根链上的A/B接触面积。通过体积守恒我们可以得到 $\Sigma\lambda/2 = Nb^2$ ,表面能为 $\sqrt{2/3} \chi^{1/2} Nb/\lambda$ 。

对于层状相而言,平均每条链的自由能可以表示为

$$\frac{F_{\text{LAM}}}{k_B T} = \frac{3}{8Nb^2} \lambda^2 + \sqrt{2/3} \chi^{1/2} Nb \frac{1}{\lambda}, \quad (7)$$

对于 $\lambda$ 最小化自由能,可以得到 $\lambda \approx 1.03\chi^{1/6} N^{2/3} b$ ,最小化后的自由能为 $F_{\text{LAM}}/k_B T \approx 1.19(\chi N)^{1/3}$ 。

对于均匀相而言,自由能只有混合焓的贡献,平均每条链的自由能为 $F_{\text{HOM}}/k_B T \approx \chi f_A (1-f_A) N$ 。对于对称两嵌段共聚物 $f_A = 1/2$ , $F_{\text{HOM}}/k_B T \approx \chi N/4$ 。比较 $F_{\text{LAM}}$ 和 $F_{\text{HOM}}$ ,我们可以确定有序无序的转变点(order-disorder transition, ODT)为 $(\chi N)_{\text{ODT}} \approx 10.4$ 。这个结果和用更加准确的自洽场理论结果 $(\chi N)_{\text{ODT}} \approx 10.5$ 非常接近。当聚合度比较小或者A/B相互作用比较弱时( $\chi N < 10.5$ ),对称两嵌段共聚物处于均匀相;当聚合度比较大或者A/B相互作用比较强时( $\chi N > 10.5$ ),对称两嵌段共聚物会出现微观相分离,形成层状相结构。

除了层状相之外,两嵌段共聚物还可以形成其他丰富多彩的有序结构。一般而言当A和B的聚合度相当或者比较接近时,容易出现层状相。如果减小A的聚合度或者增加B的聚合度,当 $f_A$ 减小到0.3时,层状相变得不再稳定。聚合度小的A会形成圆柱体,而聚合度大的B填充剩余的空间。同时A形成的圆柱会以六方平行排列,形成六方柱状结构(hexagonally packed cylinders, HEX, 图2(b)中的柱状相区域)或者简称为柱状相。如果进一步减小A的聚合度到0.17,那么柱状相也变

得不稳定, 原来的A圆柱体收缩成为A圆球, 镶嵌在由B构成的背景中。而这些A形成的圆球通常以体心立方的形式排列, 因此这样的结构称为体心立方球状结构(body-centered cubic spheres, BCC, 图2(b)中的球状相区域)或者简称为球状相。

在两嵌段共聚物的相图中, 我们需要确定层状相、柱状相和球状相在相图中具体的分界线。这样我们需要构建和方程(7)类似的自由能模型, 计算在相同参数条件下不同相结构的自由能, 并比较得到的自由能大小, 数值最小的就是最可能出现的相结构。目前处理嵌段共聚物相行为的解析理论可大致分为两类: 强分离理论<sup>[9]</sup> (strong segregation theory, SST) 和弱分离理论<sup>[10]</sup> (weak segregation theory, WST)。强分离理论适用于  $\chi N \gg 10$ , 在强分离条件下, 微观相分离结构中A和B之间存在比较窄的界面, 并且可以明确考虑链拉伸对自由能的贡献。方程(7)就是层状相在强分离条件下的自由能表达式。弱分离理论的使用范围为  $\chi N \sim 10$ , 理论以均匀相为基础, 用微扰法引入振幅较小的密度涨落, 通过分析密度涨落是否能够减小体系自由能来判断有序相的稳定性, 主要适用于确定均匀相和有序相的转变点。

### 3 自洽场理论模型

在过去的三十年中, 用于探索嵌段共聚物相结构的理论和计算方法都取得了显著的进展。在方法学上, 以Edwards 1966年发表的工作<sup>[11]</sup>为基础, 通过引入辅助的化学势场, 可以将基于粒子的聚合物溶液或者熔体模型转换为一个统计场论模型。其中最成功的模型就是自洽场理论(self-consistent field theory, SCFT)<sup>[12, 13]</sup>。这里以最简单的两嵌段共聚物熔体为例子, 介绍一下自洽场理论。我们的推导是基于Matsen的综述文章<sup>[14]</sup>, 虽然不是非常严格但提供了一个非常直观的物理图景。

我们考虑由  $n$  条 AB 两嵌段共聚物组成的熔体体系, 每条聚合物链的聚合度都为  $N$  (为了简单起见我们考虑单分散体系)。A 段和 B 段具有相同的链段数密度  $\rho_0$  和相同的库恩长度  $b$ 。为了表征某

个链段在一条高分子链上的位置, 我们用一个从 0 到  $N$  的连续参量  $s$  来表征某个链段在聚合物链上的位置:  $s = 0$  对应的是 A 端点,  $0 < s < Nf_A$  对应的是聚合物链上 A 链段的部分;  $s = N$  对应的是 B 端点, 而  $Nf_A < s < N$  对应的是聚合物链上 B 链段的部分。运用前面定义的变量  $s$ , 一条聚合物链在空间中的位置由一个矢量函数  $\mathbf{r}_\alpha(s)$  来完整地表示, 下角标  $\alpha$  用来标记链的序号,  $1 \leq \alpha \leq n$ 。对应于  $n$  条聚合物链,  $n$  个这样函数的集合  $\{\mathbf{r}_\alpha(s)\}$  就完整地确定了体系的一个微观状态。在空间中任一点处, A 链段的体积百分比可以表示为  $\hat{\phi}_A(\mathbf{r}) = \frac{1}{\rho_0} \sum_{\alpha=1}^n \int_0^{Nf_A} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha(s)) ds$ , 而 B 链段具有类似的表达式, 只是积分区间从  $Nf_A$  到  $N$ 。这里体积百分比上的帽子表示其对应于体系的一个微观状态, 而实际可观测的体积百分比是这个函数的系综平均,  $\phi_i(\mathbf{r}) = \langle \hat{\phi}_i(\mathbf{r}) \rangle$ 。系综平均体积百分比应该满足不可压缩条件,  $\phi_A(\mathbf{r}) + \phi_B(\mathbf{r}) = 1$ 。

接着我们需要选取一个聚合物链的物理模型。从简单到复杂, 可能的选择有 Gaussian 链模型、半刚性链模型和螺旋蠕虫链模型。这里我们从最简单的高斯链模型着手。在没有外场作用的情况下, 高斯链的一段  $s_1 < s < s_2$  对应的自由能可以表述为  $3/2b^2 \int_{s_1}^{s_2} |\mathbf{r}'_\alpha(s)|^2 ds$ , 这里自由能来源于高斯链的构象熵(公式(1))。

如果在有外场  $w_A(\mathbf{r})$  和  $w_B(\mathbf{r})$  的条件下, 一条聚合物链的配分函数可以表示为  $Q = \sum_{\mathbf{r}_\alpha(s)}^{0 < s < N} \exp\{-E_{mf}/k_B T\}$ , 其中(平均场)能量部分包含了前面的链构象熵部分和外场部分:

$$\frac{E_{mf}[\mathbf{r}_\alpha(s); 0, N]}{k_B T} =$$

$$\int_0^N \left[ \frac{3}{2b^2} |\mathbf{r}'_\alpha(s)|^2 + w(\mathbf{r}_\alpha(s), s) \right] ds, \quad (8)$$

其中外场部分取决于链段的位置: 当  $0 < s < Nf_A$  时,  $w(\mathbf{r}, s) = w_A(\mathbf{r})$ ; 当  $Nf_A < s < N$  时,  $w(\mathbf{r}, s) = w_B(\mathbf{r})$ 。考察公式(8)可以发现, 我们可以将高分子链任意以链段  $s$  为分界点分为两段, 相应的

能量部分也可以拆分成两个部分  $E_{mf}[\mathbf{r}_a(s); 0, N] = E_{mf}[\mathbf{r}_a(s); 0, s] + E_{mf}[\mathbf{r}_a(s); s, N]$ 。其中第一项对应的是链段  $[0, s]$  的能量，第二项对应的是链段  $[s, N]$  的能量。

如果能够求得配分函数，我们就可以运用统计力学关系  $F = -k_B T \ln Q$  来计算体系的自由能。但由于配分函数是微观状态的函数，准确地求解十分困难。为了求得体系的配分函数，我们先计算一个当链段  $s$  的位置被限制在  $\mathbf{r}$  处时对应的配分函数  $Q_c(\mathbf{r}, s) = \sum_{\mathbf{r}_a(s)}^{0 \leq s \leq N} \exp\{-E_{mf}/k_B T\} \delta(\mathbf{r}_a(s) - \mathbf{r})$ 。

运用能量可以拆分为两段的事实，我们可以得到  $Q_c$  分解成为两个函数的乘积， $Q_c(\mathbf{r}, s) = q(\mathbf{r}, s) q^\dagger(\mathbf{r}, s)$ 。这两个函数的定义和  $Q_c$  的定义类似：对于  $q(\mathbf{r}, s)$  而言，对链段的求和区间为  $0 < t < s$ ，其物理意义如图3所示，对应的是在起点  $t = 0$  处在任意位置上，链段  $t = s$  出现在位置  $\mathbf{r}$  时的概率。相应的对于  $q^\dagger(\mathbf{r}, s)$ ，对链段的求和区间为  $s < t < N$ ，对应的是在终点  $t = N$  处在任意位置上，链段  $t = s$  出现在位置  $\mathbf{r}$  时的概率。这两个函数满足修正的扩散方程(modified diffusion equation, MDE)：

$$\frac{\partial q(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = \frac{a^2}{6} \nabla^2 q(\mathbf{r}, s) - w(\mathbf{r}, s) q(\mathbf{r}, s) \quad (9)$$

MDE的初始条件为  $q(\mathbf{r}, 0) = 1$ 。  $q^\dagger(\mathbf{r}, s)$  满足一样的修正扩散方程，不过等式右边的正负号变号，且初始条件为  $q^\dagger(\mathbf{r}, N) = 1$ 。

运用函数  $q(\mathbf{r}, s)$  和  $q^\dagger(\mathbf{r}, s)$ ，单链配分函数可

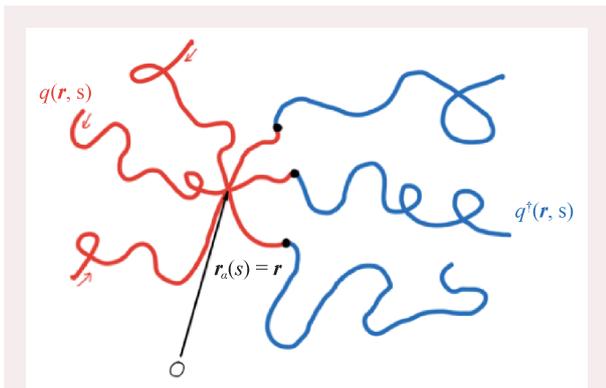


图3 AB两嵌段共聚物的三种可能的构象

以写成  $Q = \int q(\mathbf{r}, s) q^\dagger(\mathbf{r}, s) d\mathbf{r}$ ，进而我们可以得到体系的自由能。A组分的体积百分比为  $\phi_A(\mathbf{r}) = \frac{V}{NQ} \int_0^{Nf_A} q(\mathbf{r}, s) q^\dagger(\mathbf{r}, s) ds$ ，B组分  $\phi_B(\mathbf{r})$  具有类似的表达式，只是积分区间为从  $Nf_A$  到  $N$ 。

前面我们给出了在任意给定的外加化学势场  $w_A(\mathbf{r})$  和  $w_B(\mathbf{r})$  计算不同组分的空间分布  $\phi_A(\mathbf{r})$  和  $\phi_B(\mathbf{r})$ ，而实际上这些化学势场是由于链段之间的相互作用产生的。运用Flory—Huggins相互作用参数，化学势场可以写出

$$\begin{aligned} w_A(\mathbf{r}) &= \chi N \phi_B(\mathbf{r}) + \zeta(\mathbf{r}), \\ w_B(\mathbf{r}) &= \chi N \phi_A(\mathbf{r}) + \zeta(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (10)$$

其中  $\zeta(\mathbf{r})$  场由不可压缩条件所决定。这样就可以通过迭代的方法来实现自洽：对于某个化学势场  $w_i(\mathbf{r})$ ，我们通过求解修正扩散方程(9)求得  $q$  和  $q^\dagger$ ，进而得到浓度场  $\phi_i(\mathbf{r})$ ，通过方程(10)得到新的化学势场  $w_i(\mathbf{r})$ 。如果这个化学势场和初始势场相同，自洽的条件满足，我们就进一步计算体系的自由能。如果新的化学势场和初始势场不相同，我们根据新的化学势场对初始势场进行修正，再重复前面的计算，直到新的化学势场和旧的化学势场相同。

运用自洽场方法，Matsen和Schick第一次绘制了两嵌段共聚物的完整相图<sup>[15]</sup>(图4(a))。他们发现在层状相和柱状相之间，还可能存在一种双联通的Gyroid相(GYR)。同时在不对称性比较大时，BCC排列的球状相让位于紧密堆积的球状相(closed-packed spheres, CPS)。图4(b)展示的是聚异戊二烯-苯乙烯(Poly(isoprene-styrene))两嵌段共聚物的实验相图，与理论相图比较，不同相结构在相图中的相对位置基本符合。

## 4 复杂相的出现

在简单相结构(层状、柱状和球状)之间通常还存在一些复杂的相结构。在层状相和柱状相之间存在联通结构相。除了Gyroid相<sup>[16, 17]</sup>外，图4的实验相图中还包含了另一个复杂相结构：穿孔层(perforated-lamellar, PL)<sup>[18]</sup>。实验中还发现有钻石相(double-diamond, D)<sup>[19]</sup>和波纹层状相

(modulated-lamellar, ML)<sup>[20]</sup>。这些实验观察推动了进一步高精度的自洽场计算, 通过比较不同相的自由能, 计算结果表明 Gyroid 相是稳定态, 穿孔层相是能量较低的亚稳态, 钻石相和波纹层状相都是非稳态结构<sup>[15]</sup>。粗看起来好像理论和实验有矛盾的地方, 但后续更精确的实验设计最终都证实了自洽场理论预测的准确性。这个结果说明了协调理论和实验的重要性: 实验结果推动了高精度自洽场理论的发展, 而理论计算的结果又推动了新一轮实验的开展。最后一个确定的稳定联通相是 Fddd (O<sup>70</sup>) 相<sup>[21]</sup>, 由

Tyler 和 Morse 通过自洽场计算得到。在理论结果发表不到两年时间内, Fddd 相也在实验中被观察到<sup>[22]</sup>。自洽场预测的两嵌段共聚物的完整相图如图 5(a) 所示<sup>[21, 23]</sup>。

近年来嵌段共聚物的研究发现在柱状相和 BCC 球状相之间同样存在一些复杂的球状相结构。Bates 课题组在 2010 年首次在两嵌段共聚物聚异戊二烯-丙交酯 (poly(isoprene-lactide)) 中发现了以前没有报道的复杂球状相, 通过精确的小角 X 光散射确认为 Frank-Kasper  $\sigma$  相<sup>[24]</sup>, 后续一系列的复杂球状相 (A15, C14 和 C15) 也依次在实验中被观察到<sup>[25-31]</sup>。这些复杂球状相都属于 Frank-Kasper 家族, 其晶胞包含了多种不同大小的球形, 比如  $\sigma$  相的晶胞中就包含了 5 种不同大小的球, 球的数目为 30 个。在理论计算方面, 复旦大学李卫华课题组运用自洽场计算构建了包含复杂球状相的相图<sup>[32-36]</sup> (图 5(b)), 并且指出了 A/B 嵌段的构象不对称性是复杂球状相出现的关键原因。在前面的介绍中我们只考虑了最理想情况, 即 A 和 B 具有相同的链段数密度  $\rho_0$  和相同的库恩长度  $b$ , 这对于具体的实验体系显然是不成立的。对于两嵌段共聚物, 链段的构象不对称性定义为  $\varepsilon^2 = \rho_A b_A^2 / \rho_B b_B^2$ 。体系的构象不对称性越大, 复杂球状相在相图中出现的区域也越大。与此同时, 理论

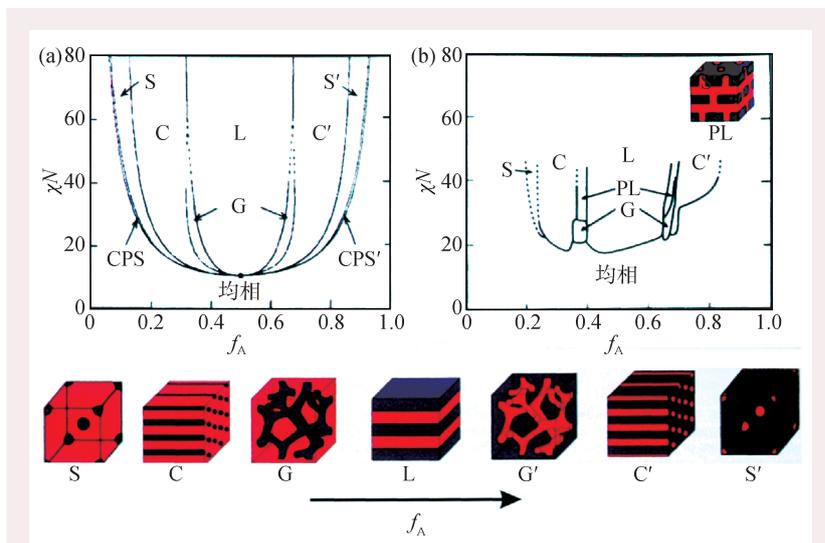


图 4 AB 两嵌段共聚物的自洽场相图(a)和实验相图(b)的比较<sup>[2]</sup>。出现的相结构包括均相、层状相(L)、Gyroid 相(G)、穿孔层相(PL)、柱状相(C, C')、面心立方球状相(S, S')、密堆积球状相(CPS, CPS')。下方和右上角小图为常见相的密度图

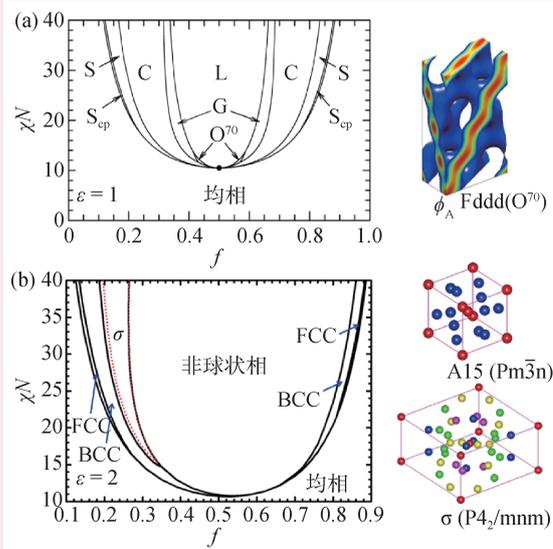


图 5 (a) AB 嵌段复杂联通相结构( $\varepsilon=1$ )<sup>[21, 23]</sup>。出现的相结构包括均相、层状相(L)、Gyroid 相(G)、Fddd 相(O<sup>70</sup>), 密度图如右侧上图所示; 柱状相(C)、面心立方球状相(S)、密堆积球状相(S<sub>cp</sub>); (b) 复杂球状相结构( $\varepsilon=2$ )<sup>[32, 33]</sup>。出现的相结构包括均相、非球状相、Frank-Kasper  $\sigma$  相( $\sigma$  相密度图如右侧下图所示), 面心立方球状相(FCC), 体心立方球状相(BCC)。另一个可能出现的 Frank-Kasper 相为 A15 相, 其密度图如右侧中间图所示

和实验也证明了不同嵌段共聚物的共混可以调控复杂球状相的稳定性<sup>[37-40]</sup>。嵌段共聚物中复杂球状相的出现可以追溯到系统中源于圆球的连续旋转对称性和晶格的分立格点对称性的竞争, 即介

观尺度的失控<sup>[5]</sup>。嵌段共聚物系统中复杂球状相的机制和调控是近年来软物质研究的一个热点。

## 5 物理与化学、生物和工程的结合

由几十到几百个化学相同的重复单元组成的嵌段聚合物可以自发组装成为精美有序的软材料。由嵌段共聚物自组装产生的介观尺度上的丰富结构，其尺度跨越亚纳米到几纳米，其多样化的结构特点不断扩大软材料的实际应用范围，在众多领域都有广泛的应用。从化学的角度，嵌段共聚物的精准合成和分子结构的准确控制是其广泛应用的基础<sup>[41]</sup>。现阶段，在大量可能实现的聚合物结构中，其实只有一小部分已经被探索过，而其中更小一部分被开发成商业产品。这对化学合成和表征嵌段共聚物提出了严峻的挑战，同时也提供了无与伦比的机会。如何结合更多的化学不同的小分子和嵌段类型，超越相对简单的AB两嵌段共聚物模型，通过深入理解“分子架构—自组装结构”的关系，实现逆向的从所需结构出发来设计嵌段共聚物，是目前软物质科学领域研究的重点(图6)。目前机器学习方法在化学领域逐渐兴起，运用机器学习的方法并结合自洽场计算来反向设计嵌段共聚物，通过理论计算

和合成实验的互相协助，有可能极大地促进嵌段共聚物的研究和开发<sup>[42-44]</sup>。

两嵌段共聚物相行为的研究，同时也为生物体系中的自组装行为提供了明晰的物理图景。生物体系中存在大量的包含亲水性和疏水性两个组成成分的两亲性分子。当这些两亲性分子分散在水中时，两亲性分子自发地自组装成各种结构，例如球形和圆柱形胶束或双层膜。两亲性分子的自组装行为和嵌段共聚物自组装源于同样的物理机制，其背后的物理原理同样是基于熵和焓的竞争所驱动。具体来说，在双层膜的情况下，亲水性部分留在双层的外面，而疏水的部分则隐藏在内部。在介观尺度上，双层膜表现出几个独特的特性：它们可以形成没有边缘的封闭膜，例如囊泡和细胞壁；它们非常灵活且可形变，同时依然能保持其结构的完整性。稳定性和灵活性的组合使得我们可以用二维表面来描述，而膜的性质可以用一组弹性参数来描述。运用嵌段共聚物为模型，我们可以确定这些弹性参数与微观分子参数之间的关系，并了解它们的物理起源，可以用弹性特性来分析解释许多与囊泡变形相关的现象，膜融合和其他相关的膜活动<sup>[45-50]</sup>。

除了提供生物体系的简单物理模型外，嵌段共聚物在工程和材料领域也有广泛的应用，其中一个典型的案例就是定向自组装(directed self-assembly, DSA)。目前在微电子领域，微处理器的速度和存储器的存储密度有了长足进步。从历史上看，计算机芯片上晶体管的数量大约每18个月会增产一倍，被称为“摩尔定律”。用于制造计算机芯片的传统图案化方法，已经变得非常复杂和昂贵，而且随着晶体管尺寸减小到纳米尺度，进一步的集成化遇到了瓶颈。因为嵌段共聚物可以自组装从几纳米到几百纳米不等的结构，为进一步增加芯片密度提供了一种有吸引力的替代品(图

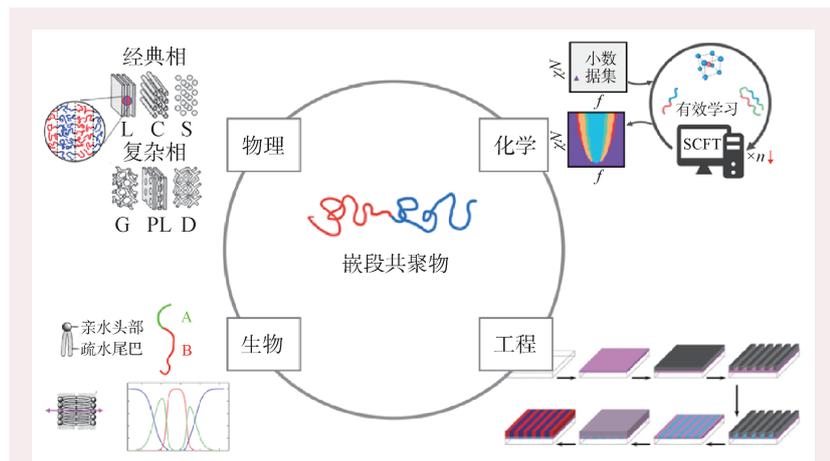


图6 嵌段共聚物在不同领域中的研究<sup>[14, 43, 57]</sup>。包含物理领域(两嵌段共聚物的不同相结构, 包含经典相中的层状相(L)、柱状相(C)、球状相(S)和复杂相中的Gyroid相(G)、穿孔层相(PL)、钻石相(D)), 化学领域(通过小数据集的有效学习结合自洽场(SCFT)预测相结构), 生物领域(运用两嵌段共聚物来模拟包含亲水头部和疏水尾巴的两亲性分子)和工程领域(定向自组装备表面纳米结构)

6)。DSA的成功应用与嵌段共聚物自组装的多个参数相关：比如嵌段共聚物的化学构成和链结构、链段间相互作用，链段与化学或形貌引导模版之间的相互作用，结构形成的动力学参数等。如何选择合适的聚合物材料，并在广阔参数空间中

选取最优的参数组合，是当前极具挑战性的工程问题<sup>[51—58]</sup>。

**致谢** 感谢复旦大学高分子系李卫华教授的讨论。

## 参考文献

- [1] Bates F S. *Science*, 1991, 251: 898
- [2] Bates F S, Fredrickson G H. *Physics Today*, 1999, 52: 32
- [3] Rubinstein M, Colby R H. *Polymer Physics*. Oxford University Press, 2003
- [4] Doi M. *Soft Matter Physics*. Oxford University Press, 2013
- [5] Shi A C. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2021, 33: 253001
- [6] de Gennes P G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, 1979
- [7] Flory P J. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, 1953
- [8] Doi M. *Introduction to Polymer Physics*. Clarendon Press, 1996
- [9] Semenov A N. *Sov. Phys. JETP*, 1985, 61: 733
- [10] Leibler L. *Macromolecules*, 1980, 13: 1602
- [11] Edwards S F. *Proc. Phys. Soc. London*, 1966, 88: 265
- [12] Fredrickson G H. *The Equilibrium Theory of Inhomogeneous Polymers*. Clarendon Press, 2006
- [13] Shi A C. Self-Consistent Field Theory of Block Copolymers. In: *Developments in Block Copolymer Science and Technology*. John Wiley & Sons, 2004. pp. 265—293
- [14] Matsen M W. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2002, 14: R21
- [15] Matsen M W, Schick M. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, 72: 2660
- [16] Hajduk D A, Harper P E, Gruner S M *et al.* *Macromolecules*, 1994, 27: 4063
- [17] Schulz M F, Bates F S, Almdal K *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1994, 73: 86
- [18] Khandpur A K, Forster S, Bates F S *et al.* *Macromolecules*, 1995, 28: 8796
- [19] Thomas E L, Alward D B, Kinning D J *et al.* *Macromolecules*, 1986, 19: 2197
- [20] Hamley I W, Koppi K A, Rosedale J H *et al.* *Macromolecules*, 1993, 26: 5959
- [21] Tyler C A, Morse D C. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 94: 208302
- [22] Takenaka M, Wakada T, Akasaka S *et al.* *Macromolecules*, 2007, 40: 4399
- [23] Matsen M W. *J. Chem. Phys.*, 2020, 152: 110901
- [24] Lee S, Bluemle M J, Bates F S. *Science*, 2010, 330: 349
- [25] Zhang J W, Bates F S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 7636
- [26] Lee S W, Leighton C, Bates F S. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2014, 111: 17723
- [27] Gillard T M, Lee S, Bates F S. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2016, 113: 5167
- [28] Chanpuriya S, Kim K, Zhang J W *et al.* *ACS Nano*, 2016, 10: 4961
- [29] Kim K, Schulze M W, Arora A *et al.* *Science*, 2017, 356: 520
- [30] Schulze M W, Lewis R M, Lettow J H *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2017, 118: 207801
- [31] Takagi H, Hashimoto R, Igarashi N *et al.* *J. Phys.: Condens. Matter*, 2017, 29: 204002
- [32] Li W, Duan C, Shi A C. *ACS Macro Lett.*, 2017, 6: 1257
- [33] Xie N, Li W, Qiu F *et al.* *ACS Macro Lett.*, 2014, 3: 906
- [34] Liu M, Li W, Qiu F *et al.* *Soft Matter*, 2016, 12: 6412
- [35] Liu M, Qiang Y, Li W *et al.* *ACS Macro Lett.*, 2016, 5: 1167
- [36] Qiang Y C, Li W H, Shi A C. *ACS Macro Lett.*, 2020, 9: 668
- [37] Mueller A J, Lindsay A P, Jayaraman A *et al.* *ACS Macro Lett.*, 2020, 9: 576
- [38] Cheong G K, Bates F S, Dorfman K. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2020, 117: 16764
- [39] Xie J, Shi A C. *Giant*, 2020, 5: 100043
- [40] Zhao F, Dong Q, Li Q *et al.* *Macromolecules*, 2022, 55: 10005
- [41] Bates F S, Hillmyer M A, Lodge T P *et al.* *Science*, 2012, 336: 434
- [42] Dong Q, Gong X, Yuan K *et al.* *ACS Macro Lett.*, 2023, 12: 401
- [43] Zhao S, Cai T, Zhang L *et al.* *ACS Macro Lett.*, 2021, 10: 598
- [44] Liu Z, Liu Y, Yang Y *et al.* *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, doi: 10.1021/acsami.3c05018
- [45] Matsen M W. *J. Chem. Phys.*, 1999, 110: 4658
- [46] Mueller M, Gompper G. *Phys. Rev. E*, 2002, 66: 041805
- [47] Li J, Paster K A, Shi A C *et al.* *Phys. Rev. E*, 2013, 88: 012718
- [48] Zhang P W, Shi A C. *Chin. Phys. B*, 2015, 24: 128707
- [49] Cai Y, Li S, Shi A C. *J. Chem. Phys.*, 2020, 152: 244121
- [50] Xu R, Dehghan A, Zhou J *et al.* *Chem. Phys. Lipids*, 2019, 221: 83
- [51] Herr D J C. *J. Mater. Res.*, 2011, 26: 122
- [52] Koo K, Ahn H, Kim S W *et al.* *Soft Matter*, 2013, 9: 9059
- [53] Bates C M, Maher M J, Janes D W *et al.* *Macromolecules*, 2014, 47: 2
- [54] Hu H, Gopinadhan M, Osuji C O. *Soft Matter*, 2014, 10: 3867
- [55] Li W, Mueller M. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, 2015, 6: 187
- [56] Li W, Mueller M. *Prog. Polym. Sci.*, 2016, 54-55: 47
- [57] Kim S O, Solak H H, Stoykovich M P *et al.* *Nature*, 2003, 424: 411
- [58] Chen Y, Xiong S. *Int. J. Extrem. Manuf.*, 2020, 2: 032006