

高分子体系相分离动力学及图样生成和选择^{*}

杨玉良^{**} 邱 枫 唐 萍 张红东

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

摘 要 高分子共混物的混合熵很小导致其多为热力学不相容体系而发生相分离,形成特定的时空图样。本文根据多年来我们的研究工作并结合实例,基于时间分辨的 Ginzberg-Landau 方法研究高分子复杂体系相分离动力学及图样选择,重点介绍剪切外场下高分子共混物及嵌段高分子的相分离,耦合化学反应的相分离,在弯曲曲面特别是球面上的相分离,以及 TDCL 与密度泛函理论的有机结合即动态自洽场理论在具有不同链拓扑结构的嵌段高分子体系中研究相分离动力学。

关键词 TDCL 方程 剪切 嵌段高分子 化学反应 曲面微分几何 动态自洽场理论
中图分类号: O643.1; O631.2 **文献标识码**: A **文章编号**: 1005-281X(2006)04-0363-19

Phase Separation Kinetics and Pattern Formation and Selection in Polymer Systems

Yang Yuliang^{**} Qiu Feng Tang Ping Zhang Hongdong

(The Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Ministry of Education, Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract Most of polymer blends are thermodynamic immiscible because of small entropy of mixing, forming unique spatial-temporal pattern. In this review, based on our recent work, we focus on the phase separation kinetics and corresponding pattern evolution of polymer system by using time dependent Ginzberg-Landau (TDCL) equation. The review contents cover the phase separation dynamics under shear for polymer blends and block copolymers, phase separation coupling with chemical reactions, and phase separation on the spherical surface. Also microphase separation dynamics of complex triblock copolymers is reviewed by means of the coupling between the TDCL and self-consistent field theory (SCFT), namely dynamic SCFT, which consider both the dynamics and the topological characteristic of the chain.

Key words TDCL equation; shear; block copolymer; chemical reactions; differential geometry of curved space; dynamic self-consistent field theory

1 引 言

通常将两种或多种高分子材料共混以期获得优异综合性能的新材料,然而由于其混合熵很小导致其多为热力学不相容体系,不能以分子水平相混合,从而相分离形成特定的时空图样(spatial-temporal pattern),物质守恒和对称破缺这些基本的凝聚态物

理原理支配着这些时空图样的形成。例如,实际生产过程中使用机械共混如双螺杆挤出机等制备高分子共混物,共混材料最终的物理机械性能取决于共混体系的相容程度及成型过程中的热历史、剪切应变史等对称破缺场的影响,因而聚合物体系中的图样形成和选择对应于聚合物材料的形态(morphology)生成和控制。由于聚合物材料的物理、

收稿: 2005 年 12 月(特约)

* 国家自然科学基金项目资助(No. 20221402、20474012、20374016、20104002)以及国家基础研究专项经费资助(No. 2005CB623800)

** 通讯联系人 e-mail: ylyang@fudan.ac.cn

机械性能与体系中的形态有着十分密切的关系,因此,聚合物体系中的图样(形态)生成及其动力学早已引起聚合物材料科学家的广泛重视。多年来,人们通过对时空图样动力学的研究,试图寻求隐藏在这些缤纷复杂现象背后的统一法则,物理学家希望发展新概念、新的解析理论和数值方法,再结合实验体系来探索其中的数学物理规律。在更复杂的理论和实验体系中,人们又不断发现许多崭新的时空图样。因此,有关复杂流体(complex fluids)中的时空图样生成和图样选择问题正成为凝聚态物质物理和化学研究的前沿^[1]。

与其它的复杂流体相比,高分子复杂流体具有链结构易调控、弛豫时间长、弛豫时间谱分布宽(可跨越近 20 个数量级)、熔体粘度高和动力学过程相对较慢等特征。因此,十分容易对高分子体系的图样生成动力学(pattern dynamics)或形态演化(morphology evolution)进行实时观察,易于调控远离平衡态的相形态。这些特征也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和多种类型的共聚方式,如嵌段共聚物根据链拓扑结构的不同可分为线型(linear)、星型(star)、梳型(comb)及环形(ring)等,这些不同构型的分子可自组装(self-assemble)形成十分复杂的不同的形态;高分子熔体的粘弹性对图样及其生成动力学有着十分复杂的影响;由于高分子的弛豫时间谱很宽,使其在很小的应变条件下就会出现强烈的非线性行为,从而表现出独特的形态选择特征。研究高分子相分离,人们当然不仅仅想知道相图和相结构,而且还想了解相变的具体动力学路径。尤其对于高分子体系,其分子量大、粘度高、松弛时间很长,相分离往往不能达到最终的平衡态;而有时,恰恰这些非平衡的中间结构引人感兴趣,因此研究热历史、应变史化学反应等对高分子体系相分离动力学及其形态演化具有重要的理论和实际应用意义。

本文将从统计力学角度出发,结合我们课题组近年来在这方面所开展的工作,讨论介观理论——时间相关的 Ginzburg-Landau (time-dependent Ginzburg-Landau, TDGL) 方程在预测多组分高分子体系相分离动力学及图样生成中的应用,包括各种不同类型剪切场下的相分离形态及流变特性,粘弹性相分离,相分离耦合化学反应及嵌段高分子的相分离,TDGL 方程在预测球面上高分子体系相分离动力学方面的应用,以及介绍动态密度泛函理论(dynamic density functional theory, DDFT) 或动态自洽场理论用于预测

嵌段共聚物自组装形态的相分离动力学。由于 DDFT 结合了 SCFT 和 TDGL 方法的优点,它既能考察相分离动力学,又能考察高分子链的拓扑构型的影响。

2 相分离动力学的基本理论框架

描述聚合物共混体系的最为简单的理论是人们熟知的 Flory-Huggins (FH) 格子理论^[2],它是一种平均场理论。由于其简单并抓住了问题的本质,至今人们仍然基于这个模型来讨论聚合物共混物的相行为。Flory-Huggins 模型的混合自由能为:

$$f = H_m - T S_m = \frac{A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{B}{N_B} \ln \phi_B + \chi_{AB} \phi_A \phi_B \quad (1)$$

式中 N_A 和 N_B 分别为高分子 A 和 B 的链长, ϕ_A 和 ϕ_B 分别为高分子 A 和 B 的体积分数, χ_{AB} 为 A 链和 B 链之间的 Flory-Huggins 相互作用参数。由于高分子的分子量很大导致其混合熵很小,而大多数高分子共混物具有不利于相容性的排斥相互作用,晶格平均场理论成功解释了为什么大多数高分子共混物是热力学不相容体系。与温度有关,高分子共混体系的相容性对温度的依赖关系有两种:一种是共混体系高温互溶低温分相,即具有 UCST (upper critical solution temperature) 型相图,如 PB/PI 共混物。另一类是低温互溶高温分相的体系,即具有 LCST (lower critical solution temperature) 型相图,体系存在一个最低临界共溶温度,如 PS/PVME 共混物。

根据 Flory-Huggins 混合自由能可以得到共混高分子体系的临界点,binodal 和 spinodal 相界,详细可见参考文献[4]。Binodal 线由两相共存条件决定,

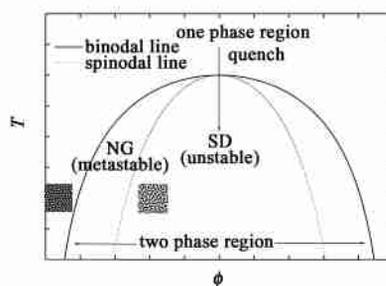


图 1 具有 UCST 行为的对称链长的 A/B 二元共混物相图(临界组成 $\phi_c = 0.5$)^[3]

Fig. 1 Phase diagram of A/B binary blends with UCST behavior^[3]

即各组分在共存两相中的化学势分别相等。而在 spinodal 线上,混合自由能对组分密度的二阶偏导数为零。图 1 是典型的链长相等的二元均聚高分子的共混物 A/B 的相图。相空间分为两相区和单相区, binodal 线以内为两相区,之外为单相区;两相区又分为介稳区(binodal 与 spinodal 之间的区域)和不稳区(spinodal 以内的区域),它们分别对应不同的相分离机理。在介稳区相分离是通过成核增长机理(nucleation and growth, NG),反向扩散出现球状液滴相(droplet phase);在不稳区相分离通过 spinodal 分相机理(spinodal decomposition, SD),组分互相扩散形成双连续相(bicontinuous phase),其初期行为可由 Cahn-Hilliard 的线性理论描述^[5],后期满足标度理论^[6]。Spinodal 和 binodal 相交于临界点,对于单分散的高分子共混体系,相图的临界点为:

$$c = \left[\frac{\sqrt{N_A}}{\sqrt{N_B}} + 1 \right]^{-1}, \quad c = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\sqrt{N_A}} + \frac{1}{\sqrt{N_B}} \right]^2 \quad (2)$$

值得注意的是,当相分离发生时,体系中各处的浓度是不均匀的。因此, FH 理论中的浓度或体积分数 再也不是体系的平均浓度,而是一个依赖于空间位置的浓度场 $\phi(\mathbf{r})$ 。同时,式(1)也应看作是体系在 \mathbf{r} 处的自由能密度,因此体系的总自由能泛函应为:

$$F[\phi(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \left[f_{FH}[\phi(\mathbf{r})] + \frac{b^2}{36(1-\phi)^2} |\nabla \phi(\mathbf{r})|^2 \right] \quad (3)$$

上式积分号中的第一项为 FH 自由能密度,第二项为 de Gennes 根据无规相近似(random phase approximation, RPA)对 FH 自由能密度所作的相界面自由能密度的修正。因此上式也被称为 Flory-Huggins-de Gennes (FHdG)自由能泛函^[7]。

热力学理论给出的是在最终平衡态下的相形态,要描述在相分离过程中的形态演化特征,必须使用合适的动力学模型。de Gennes 等^[8]首先将高分子不同于小分子的长链性质所引起的熵效应考虑进平方梯度系数中修正相界面自由能密度,根据无规相近似(random phase approximation, RPA)^[7],得到一个与 Cahn-Hilliard 相似的自由能泛函。如果将浓度 ϕ 看作是序参量,高分子体系的相分离动力学可以用守恒序参量耗散动力学方程,即时间依赖的 TDGL 方程描述:

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left[M \frac{\delta F[\phi(\mathbf{r}, t)]}{\delta \phi(\mathbf{r}, t)} \right] + \xi(\mathbf{r}, t) \quad (4)$$

式中 $\left[\frac{\delta F[\phi(\mathbf{r}, t)]}{\delta \phi(\mathbf{r}, t)} \right]$ 为式(3)对序参量 $\phi(\mathbf{r}, t)$ 的泛函变分导数,它表示体系将沿着自由能下降梯度最大的最捷路径进行演化, M 为与扩散系数有关的高分子链段的活动系数(mobility), $\xi(\mathbf{r}, t)$ 为热噪声,满足涨落耗散定理:

$$\langle \xi(\mathbf{r}, t) \xi(\mathbf{r}', t') \rangle = -2kTM^{-2} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \quad (5)$$

由于热噪声仅影响相分离初期,对相分离后期的动力学和形态无重要影响,在很多情况下均可忽略。在实际的数值模拟过程中常常通过加入一项随机初始波动来代替噪声。式(4)也常被称为 Cahn-Hilliard-Cook (CHC)方程^[5],有些文献中甚至称作朗之万(Langevin)形式的随机微分方程。如果按更严格的观点,考虑到高分子是一种流体,并含有流体力学相互作用,那么相分离动力学应用如下包含流体流动项的偏微分方程组描述^[9,10]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= -\mathbf{v} \cdot \nabla \phi + M^{-2} \frac{\delta F[\phi(\mathbf{r}, t)]}{\delta \phi(\mathbf{r}, t)} + \xi(\mathbf{r}, t) \\ \frac{\partial \mathbf{v}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= \left\{ \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} + \nabla \pi - \frac{\delta F[\phi(\mathbf{r}, t)]}{\delta \mathbf{v}(\mathbf{r}, t)} \right\} + \zeta(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (6)$$

式中第一个方程是包含速度场的 TDGL 方程,第二个则是描述速度场随时间演化的 Navier-Stokes 方程。式中序参量 ϕ 定义为 $\phi = \phi_A - \phi_B$, $[\dots]$ 是横向投影算符, \mathbf{v} 和 π 分别为流体的流动速度、局部密度和粘度。没有剪切外场时, \mathbf{v} 代表内流场 \mathbf{v}^{int} ,有剪切外场时,速度场应为: $\mathbf{v} = \mathbf{v}^{\text{int}} + \mathbf{v}_0$ (\mathbf{v}_0 表示剪切外流场)。

方程(4)和方程(6)均是凝聚态物理学中基本的普适方程。按照凝聚态物理学的普适性分类,上述两种方程对应的模型分别为 model B 和 model H^[11]。从严格意义上讲, model B 适合于描述固体,而 model H 更适合于描述流体。但对于高分子体系,不考虑流体力学相互作用,除了相分离后期的增长指数会有差别外,相分离动力学的其它特征没有实质性的改变,即是说采用简单的 model B 已基本上抓住了相分离动力学的本质特征,而且理论处理又方便得多。求解相分离动力学方程(4)和(6)便可得高分子共混体系随时间演化的相分离形态及其生成动力学,对形态数据进行离散 Fourier 变换,可给出与散射实验定量比较的结构函数。相分离动力学方程是高度非线性方程,解析解理论十分有限,须发展合适的数值模拟方法。数值求解这些偏微分方程常用

的是有限差分法以及为了加快计算速度的元胞动力学方法(CDS),详细解法参见文献[10]。

3 剪切场中高分子体系的相分离动力学

3.1 低剪切速率的相分离

将 TDGL 方程用于分析剪切场下相分离的一个最为简单、直观的方法是直接在 Model B 中引入速度场来考虑外加剪切场的作用,通常适合低频、低剪切速率下动力学对称体系的相分离。例如,一个 A/B 共混物的相分离可以由序参量 $\phi(\mathbf{r}, t) = \phi_A(\mathbf{r}, t) - \phi_B(\mathbf{r}, t)$ 来描述。在剪切流场下,通过在自由能泛函中引入反映剪切作用的附加项,这时 $\phi(\mathbf{r}, t)$ 的演化由以下 TDGL 方程决定^[12,13]:

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\mathbf{v} \cdot \nabla \phi + M \left[\frac{F[\phi(\mathbf{r}, t)]}{\phi(\mathbf{r}, t)} + \phi(\mathbf{r}, t) \right] \quad (7)$$

式中 M 是扩散系数, $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ 是外加速度场,假定流体沿 x 方向受到稳态剪切,则速度场为 $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = (\dot{\gamma}y, 0, 0)$, $\dot{\gamma}$ 是剪切速率,若是受到振荡剪切场,则 $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = (\dot{\gamma}y \cos t, 0, 0)$,其中 $\dot{\gamma}$ 是剪切振幅, ω 是剪切频率。

为了提高运算速度和数值稳定性,这里采用 Oono 和 Puri^[14] 提出的 CDS 方法求解方程(7)^[13,15]。

令 $\frac{F[\phi(\mathbf{r}, t)]}{\phi(\mathbf{r}, t)} = -A \tanh \phi + \dots$,其中唯象参数 A 大于 1,反比于温度,表示淬冷深度。分别以格子长度 a_0 和特征时间 $\tau_0 = a_0^2/M$ 为空间和时间单位,对于振荡剪切,方程(7)可约化为:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\dot{\gamma} \cos t \cdot y \frac{\partial \phi}{\partial x} + \tau_0^{-1} [-A \tanh \phi + \dots - \tilde{D}^{-2} \phi^2] \quad (8)$$

式中 $t = t/\tau_0$, $\dot{\gamma} = \dot{\gamma} \tau_0$, \tilde{D} 表示形成相界面梯度的系数。运用 CDS 方法对方程(8)进行离散。

应力张量计算如下:

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \text{int} + (\mathbf{v}_i + \mathbf{v}_j^T) + p \quad (9) \\ \frac{\text{int}}{kT} &= \frac{D}{V} \text{dr} \left[\frac{\partial}{\partial r} \right] \left[\frac{\partial}{\partial r} \right] = \\ &= \frac{D}{L^6} \sum_q q q | \phi(\mathbf{q}, t) |^2 \end{aligned} \quad (10)$$

第一法向应力差为:

$$\frac{N_1}{kT} = \frac{\sigma_{xx} - \sigma_{yy}}{kT} \quad (11)$$

对于稳态剪切,剪切粘度为:

$$= \dots \quad (12)$$

对于振荡剪切,把模拟得到的应力-应变曲线用下式线性拟合可得储能模量 G' 和损耗模量 G'' :

$$\sigma_{xy} = [G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)] \gamma \quad (13)$$

3.1.1 基于 Model B 研究振荡剪切场诱导的相结构及流变特性

运用剪切场下的相分离动力学方程(7)可模拟低剪切速率时的稳态剪切和低频振荡剪切下的相分离形态及流变特性。下面以低频振荡剪切为例,研究振荡剪切场所致的相结构。用 CDS 方法数值离散方程(8):对垂直于剪切方向的边界,运用周期性边界条件;而对平行于剪切方向的边界,运用 Ohta

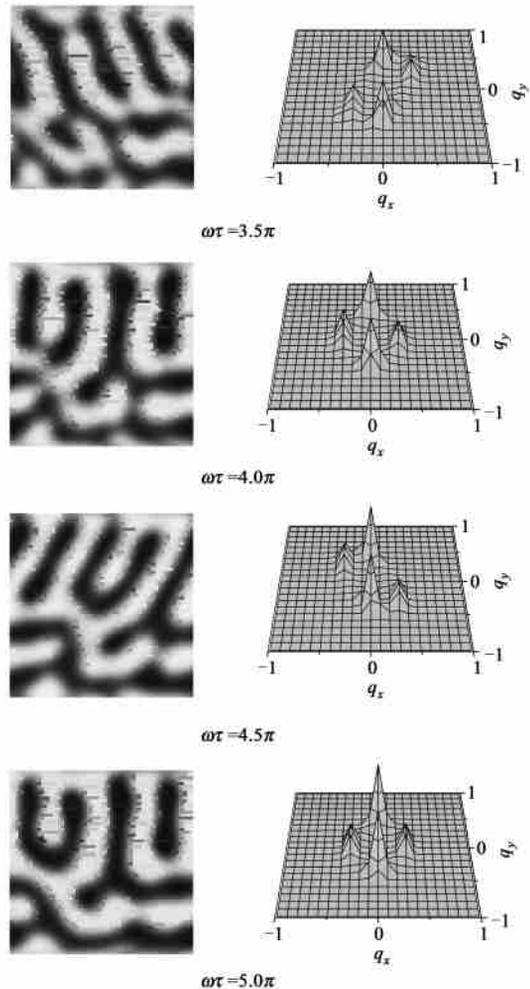


图 2 浅冷时振荡剪切场下(振幅 $\dot{\gamma} = 0.5$, 振荡频率 $\omega = 0.003$)高分子共混物相分离形态演化及其对应的散射函数^[13]

Fig.2 Evolution of domains and corresponding scattering functions for amplitude $\dot{\gamma} = 0.5$ and reduced frequency $\omega = 0.003$ in shallow quench case^[13]

等^[16]提出的剪切周期边界条件。参数选择详见文献^[13]。

图 2 给出了浅冷时 ($A = 1.075$) 的相结构及相应的散射强度的演化^[13]。图中最显著的特征是 $q_x - q_y$ 面上出现 4 个散射峰,对应于一种褶皱的相形态。更有趣的是,这 4 个峰的位置还随剪切应变相位的变化而摇摆。为了计算相分离 domain 的平均尺寸,根据散射函数计算沿不同方向的特征 domain

$$R(t) = \left[\frac{d\mathbf{q}\mathbf{q} S(\mathbf{q}, t)}{d\mathbf{q}S(\mathbf{q}, t)} \right]^{-1/2}, \text{ 散射函数}$$

$S(\mathbf{q}, t) = | \langle \mathbf{r}(\mathbf{q}, t) \rangle |^2$, (\mathbf{q}, t) 是 (\mathbf{r}, t) 的 Fourier 变换。图 3 为浅冷条件下沿 x 、 y 、 z 方向相结构的特征尺寸(相关长度) R_x 、 R_y 、 R_z 随剪切时间的演化。可见 x 和 z 方向的生长都被压制,并且有以下近似关系 $R_x \approx 2R_y \approx 2R_z$ 。这说明浅冷条件下振荡剪切诱导生成了一种“柱”状或褶皱的“柱”状相,而“柱”的方向基本上沿着流动方向(x 轴方向)。

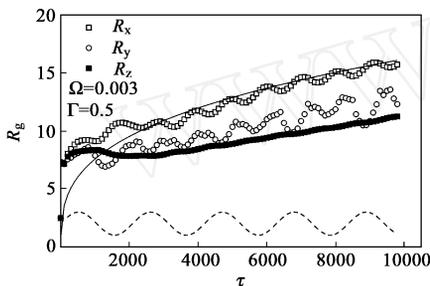


图 3 浅冷时,沿 x 、 y 、 z 方向相结构的特征尺寸(相关长度) R_x 、 R_y 、 R_z 随剪切时间的演化:实线表示拟合曲线 $R_g^{-1/3}$,虚线表示所施加的剪切应变^[13]

Fig. 3 The characteristic domain size R_g along x , y and z axes calculated from the pair correlation function plotted against reduced time τ in the shallow quench case. The solid line represents $R_g^{-1/3}$ and the dashed line applied shear strain^[13]

研究振荡剪切,还可以根据应力张量方程(9)和(10)计算应力,并根据方程(13)线性拟合应力-应变关系可获得反映流变特性的储能模量 G' 和损耗模量 G'' 的变化。我们考察了振荡剪切的振幅、频率大小对分散液滴相和连续相流变特性的影响^[15]。首先获得一系列不同时间的静态演化图像,然后施加不同频率固定振幅的剪切,从而获得模量的变化。图 4 是频率扫描的振荡剪切的模拟结果^[15]。由图可见:对于分散相相分离(两组分组成比为 15/85),在低频范围内可以观察到储能模量 G' 随演化进行

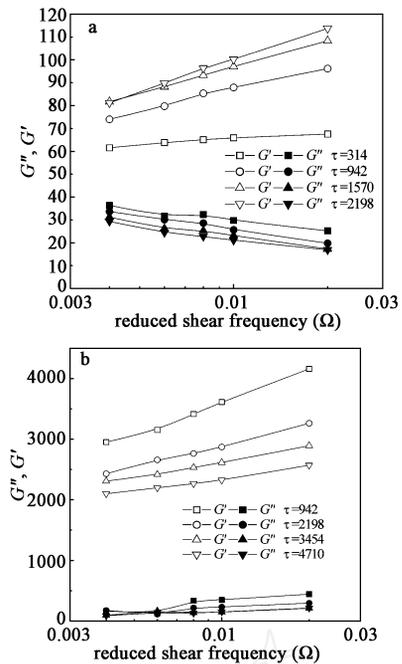


图 4 高分子共混物在固定振幅 $\gamma = 5\%$ 时频率扫描剪切的模量变化:(a) 分散相相分离(两组分组成比为 15/85); (b) 连续相相分离(两组分组成比为 50/50)^[15]

Fig. 4 Simulation results of frequency sweep of phase separating polymer blend at $\gamma = 5\%$. (a) droplet phase (composition: 15/85); (b) bicontinuous phase (composition: 50/50)^[15]

而增加,而损耗模量 G'' 对形态变化不敏感。然而对于双连续相相分离(两组分组成比为 50/50),低频范围内储能模量 G' 却随演化进行而下降,损耗模量 G'' 仍然对形态变化不敏感。这是由于两种子相分离的相区粗化机理不同所致,在双连续相相分离的后期,相区粗化受界面张力所驱动,而不仅仅是扩散。由于界面体积分迅速下降,从而导致弹性模量迅速降低。理论模拟结果与实验观察的 PMMA/PMSAN 体系的流变行为吻合^[17]。

3.1.2 基于 model H 考察稳态剪切场中共混物的相分离

前面的方法通过在 TDCL 模型中直接引入速度场从而自然地包含了剪切对相分离的影响,此方法虽然简单直观,但仍属于 model B,忽略了流体力学的影响,只适用于固体。因此,需要发展考虑流体力学作用的相分离动力学模型 model H,见方程(6),考虑剪切时,实际的流场 $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ 应当是内部微观流场和外加宏观流场的叠加。与前面的 model B 相比,运用方程(6)的动力学模型在深冷和临界组成时,相分离微区增长比固体更快而流体中相区的各向异性比固体要小。在浅冷时,相区的界面较厚,界面松弛

速率也较小,流体力学影响不明显,流体和固体体系在相区生长和粘度变化之间的差别不大。在深冷和临界组成时粘度曲线出现两个峰,与 Gronski 的实验结果^[18]以及其他理论模拟结果相符合^[19]。

但是 model B 和 model H 均假设各组分之间具有相同的力学特性。然而,这样的情况在实际的高分子体系却很少见,相分离体系的各组分间通常存在粘性、弹性或粘弹性的反差,这种动力学性能的不对称性将会导致相分离的动力学行为不同于标准的对称体系。如果在此动力学模型 model H 中引入具有序参量依赖性的粘度 $\eta(\phi)$, 则可考虑组分间存在粘度反差的高分子体系^[20]。式(6)中 $F[\mathbf{r}, t]$ 采用 Landau 形式的自由能泛函,并将方程(6)约化为^[20]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} &= -\mathbf{v} \cdot \nabla + \nabla^2 (-\mu + \frac{3}{2} \mathbf{v}^2 - \frac{1}{2} \nabla^2 \phi) \\ \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} &= \left\{ \mathbf{v} \cdot \nabla [(\mathbf{v} + \mathbf{v}^T)] - \mu \right\} \\ &= \left\{ \mathbf{v} \cdot \nabla [(\mathbf{v} + \mathbf{v}^T)] - \nabla^2 (-\mu + \frac{3}{2} \mathbf{v}^2 - \frac{1}{2} \nabla^2 \phi) \right\} \end{aligned} \quad (14)$$

我们采用前面介绍的 CDS 求解方程(15),因此化学势 μ 用 $-D^2 \phi$ 代替 Landau 形式的 $-\mu + \frac{3}{2} \mathbf{v}^2 - \frac{1}{2} \nabla^2 \phi$ 。在倒易空间(\mathbf{k} 空间)求解速度场,其 \mathbf{k} 空间的形式记为:

$$\frac{\partial \mathbf{v}(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = (\mathbf{I} - \mathbf{k}\mathbf{k}/k^2) \cdot \mathbf{F}(\mathbf{k}, t) \quad (15)$$

其中, $\mathbf{v}(\mathbf{k}, t)$ 和 $\mathbf{F}(\mathbf{k}, t)$ 分别为局部速度 $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ 和驱动力 $\mathbf{F}(\mathbf{r}, t)$ 的傅里叶变换。 $\mathbf{F}(\mathbf{r}, t)$ 表示 \mathbf{r} 空间(实空间)的驱动力, $\mathbf{F}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{v} \cdot \nabla [(\mathbf{v} + \mathbf{v}^T)] - \mu$ 。如果考虑稳态剪切,选择 x 轴为流动方向, y 轴为速度梯度方向,则外加速度场为 $\mathbf{v}_0(\mathbf{r}, t) = (\dot{\gamma} y, 0)$ 。但值得注意的是由于剪切流动对剪切边界条件的破坏,不能直接采用方程(15)解出速度,我们采用变量代换的方法利用傅里叶变换解 Navier-Stokes 方程,通过引入新的变量 \mathbf{k} ($k_x = k_x, k_y = k_y + i t k_x$) 对方程(15)作出修正,经过推导可以得到 $\mathbf{v}(\mathbf{k}, t)$ 在 \mathbf{k} 空间的演化方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{v}(\mathbf{k}, t)}{\partial t} &= (\mathbf{I} - \mathbf{k}\mathbf{k}/k^2) \left[\mathbf{F}(\mathbf{k}, t) - i k_x \frac{\partial \mathbf{v}(\mathbf{k}, t)}{\partial k_y} \right] - \mathbf{k}\mathbf{v}(\mathbf{k}, t) \cdot \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial t} \end{aligned} \quad (16)$$

假设粘度和浓度成简单的线性关系: $\eta = \eta_A \phi + \eta_B (1 - \phi)$, 例如两相之间的粘度反差选择为 $\eta_A / \eta_B = 3$, 这样粘度和序参量的关系可写为 $\eta(\phi) = 2\eta_B \phi + \eta_B$

+ ,根据方程(9)、(10)及(12)可进一步得到体系的应力张量的剪切粘度。因此我们通过 model H 的 Navier-Stokes 方程中引入粘度对序参量的依赖性,可以分别计算由本体相和界面对剪切粘度的贡献,从而研究粘度反差对两相流体相分离的形态演化和流变学的影响,详细计算结果参见文献[20]。如图 5 所示当粘度较大的一相为分散相时,界面贡献和本体相贡献的变化趋势相反,体系的非牛顿性因此减弱。当粘度较大的一相为连续相时,本体相贡献和界面贡献变化趋势相同,体系的非牛顿性加强。在两种情况下,界面相的作用均更重要。

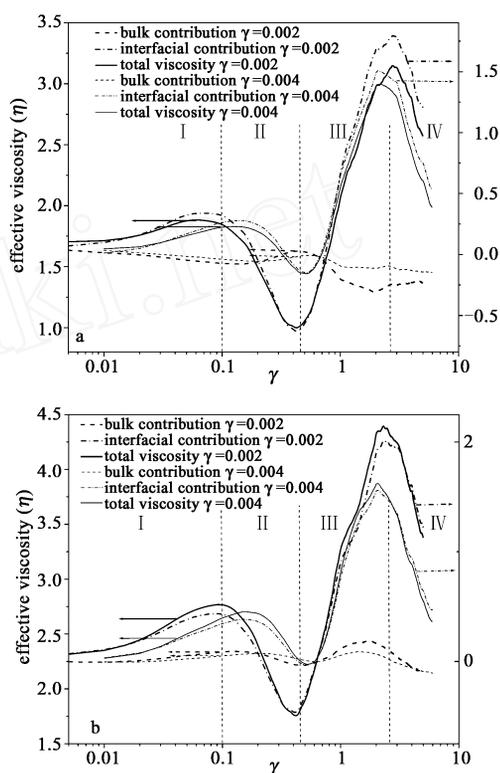


图 5 不同粘度比体系在稳态剪切时的剪切粘度变化 (a) 粘度比 $\eta_A / \eta_B = 3$; (b) 粘度比 $\eta_A / \eta_B = 1/3$ 。虚线表示动力学过程的 4 个阶段: I: 变形; II: 融合; III: 再变形; IV: 取向或再融合^[20]

Fig. 5 The shear viscosity curve of phase separating binary fluids under steady shear for $\eta_1 / \eta_2 = 0.35 / 0.65$ (a) viscosity ratio of $\eta_1 / \eta_2 = 3$; (b) viscosity ratio of $\eta_1 / \eta_2 = 1/3$. The four stages divided by dash line: I: deformation, II: coagulation, III: re-deformation, IV: orientation or re-coagulation^[20]

3.1.3 剪切场下嵌段高分子的相分离及形态

将上述描述剪切场下相分离动力学的 IDGL 方程中的自由能泛函加以改进,便可描述嵌段高分子

在剪切场中的相分离。根据 Kawasaki-Ohta 的密度泛函理论, AB 两嵌段共聚物的自由能密度为^[21]:

$$F[\phi(\mathbf{r})] = k_B T \int d\mathbf{r} \left[\frac{f_s(\phi) + f_L(\phi)}{k_B T} + \frac{k}{2} |\nabla \phi(\mathbf{r})|^2 \right] \\ = k_B T \int d\mathbf{r} \left\{ f_s[\phi(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right. \\ \left. \times [\phi(\mathbf{r}) - \bar{\phi}][\phi(\mathbf{r}') - \bar{\phi}] + k |\nabla \phi(\mathbf{r})|^2 \right\} \quad (17)$$

式中序参量 $\phi = 2f - 1$, $f = N_A / (N_A + N_B)$, $f_s(\phi)$ 表示短程相互作用; $f_L(\phi)$ 代表链段间排斥的短程相互作用; G 是 Green 函数, $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi r} \delta(r - r')$; $\bar{\phi}$ 是空间平均的序参量, 是表示嵌段共聚物性质的唯象系数, 与链长的平方成反比, $\bar{\phi}$ 越大, 组分 A 与 B 间的相分离程度越小, 反之亦然。因此, 嵌段高分子在外场下的 IDGL 方程可以表述为^[27,28]:

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \phi(\mathbf{r}, t) = M^{-2} \frac{\delta F[\phi]}{\delta \phi} = \\ M^{-2} \left(\frac{\delta f_s(\phi)}{\delta \phi} - D \nabla^2 \phi \right) - M (\phi - \bar{\phi}) \quad (18)$$

M 是活动系数。采用 CDS 方法中的短程相互作用自由能, 即 $\delta f_s(\phi) / \delta \phi = -A \tanh \phi + \dots$, 对于简单剪切方程(18)变为:

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -v_y \frac{\partial \phi}{\partial x} + M^{-2} \left(-A \tanh \phi + \dots \right. \\ \left. - D \nabla^2 \phi \right) - M (\phi - \bar{\phi}) \quad (19)$$

与前面讨论的共混物相比, 研究嵌段高分子的相分离只是自由能泛函不同, 考虑剪切场的作用与共混物完全相同, 因此也可考虑各种不同类型的剪切场(稳态剪切, 振荡剪切)对相分离及其流变学的影响。例如, 用 CDS 方法离散方程(20)计算在不同淬冷深度时 AB 两嵌段高分子的形态生成^[22]。AB 两嵌段高分子在 x 方向受到剪切速率 $\dot{\gamma} = 0.001$ 的稳态剪切, 当嵌段高分子 A 的体积组成分数 $f = 0.45$, 淬冷到 $\phi = 0.4$ 时观察到层状相(LAM), 将其淬冷到 $\phi = 0.22 - 0.23$ 时, 其形态演化如图 6 所示。由图可见, 先出现六角波动的层状相(hexagonally modulated layers, HML), 然后演变为六角穿孔层状相(hexagonally perforated layers HPL), 接着是六角穿孔层状相与六角柱状相(HEX)共存, 最后全部演化成六角柱状相结构。

根据剪切场下嵌段高分子的相分离动力学方程(18)还可以研究嵌段高分子层状相的取向及其流变性能^[23]。

3.2 高剪切速率的相分离

3.2.1 剪切场下粘弹性相分离动力学模型

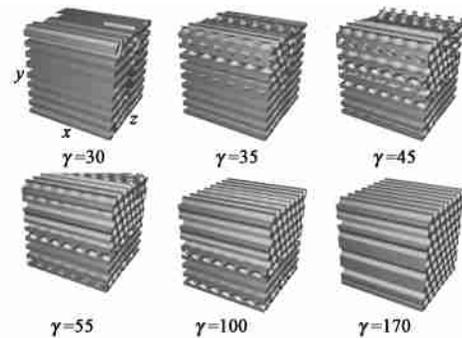


图 6 不同淬冷深度, 稳态剪切速率 $\dot{\gamma} = 0.001$ 时 AB 两嵌段高分子 ($f = 0.45$) 的形态生成。 $\phi = 0.4$ 时 $\phi = 0.4$, $\phi > 0.4$ 时 $\phi = 0.22 - 0.23$ ^[22]

Fig. 6 The evolution of morphology for the case of the steady shear rate $\dot{\gamma} = 0.001$. We set $\phi = 0.4$ when $\phi = 0.4$, while $\phi = 0.22 - 0.23$ when $\phi > 0.4$ ^[22]

与普通流体相比, 高分子体系具有独特的粘弹性。最初人们认为粘弹性只在相分离的初期起作用, 因为此时相分离的时间尺度远远小于粘弹性的特征时间, 即链的解缠结时间, 当发生相分离时链还没有完全解缠结, 显然此时相分离过程由链的缠结动力学决定。人们普遍认为只要在时间尺度上大于粘弹性特征时间, 空间尺度上大于链段特征尺度 R_g (均方回转半径) 的情况下, 高分子体系只呈现普通液体的粘性特征, 可以用 model B 和 model H 描述其相分离动力学。实验结果和理论的符合程度也似乎令人满意^[24]。但是 model B 和 model H 都是基于共混物组分间具有相同的力学特性的假定。如果某一种组分的粘弹性松弛较快, 而另一种组分则较慢, 如高分子溶液, 则 model B 和 model H 将不再合理。理论和实验结果表明^[25], 如果高分子共混物组分间存在着动力学上的不对称性, 将导致一些异常的形态演化: 如中等浓度的聚合物溶液以及一组分远离另一组分接近的聚合物共混物中均观察到了相反转^[25], 例如 PS/PVME 是典型的具有粘弹性反差的体系。前面我们在 model H 中通过简单引入粘度对序参量的依赖性, 研究了粘度反差体系中相分离动力学及流变性能, 但此模型仍不能系统考察具有粘弹性反差的真实高分子体系中的相分离, 也不能解释粘弹性反差体系中的相反转现象。

为了描述这种粘弹性相分离, Clarke 等^[26]和杨玉良等^[27]通过将松弛弹性项引入 IDGL 的自由能泛函中, 模拟了粘弹性对相分离的影响。然而, 将动力学不对称加入扩散系数和直接加入自由能泛函中是不合理的, 因为应力的松弛应体现在应力本构方程

中。Tanaka^[25]从 Doi 和 Onuki 的双流体模型出发,将描述体系粘弹性的参数合理地引入到 TDGL 方程中,提出了粘弹性高分子相分离模型。其核心思想是将两组分流体分开处理,即引入两个速度:聚合物速度 \mathbf{v}_p 和溶液速度 \mathbf{v}_s ,从而可以更好地描述粘性的牵制效应和高分子链的粘弹性本质。粘弹性相分离模型可表述为^[25]:

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{r})}{\partial t} = -\nabla \cdot (\phi(\mathbf{r}) \mathbf{v}(\mathbf{r})) - \frac{1}{\tau} \phi(\mathbf{r}) (1 - \phi(\mathbf{r})) (\mathbf{v}_p(\mathbf{r}) - \mathbf{v}_s(\mathbf{r}))$$

$$\mathbf{v}_p(\mathbf{r}) - \mathbf{v}_s(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\tau} \nabla \cdot \left[\frac{\phi(\mathbf{r})}{1 - \phi(\mathbf{r})} \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{v}(\mathbf{r})}{\partial t} \cong -\nabla \cdot \mathbf{p} + \dots \right) \right] \quad (20)$$

式中 \mathbf{p} 是与化学势有关的渗透压张量, $\phi = \frac{F[\phi(\mathbf{r}, t)]}{(\mathbf{r}, t)}$ 是聚合物的体积分数, $\tau = 6 \nu_0 b^{-2} \phi^2$ 是单位体积的摩擦系数, b 是高分子链段的 Kuhn 长度, ν_0 是链段在共混物中的微观粘度。 $\mathbf{v}_p(\mathbf{r})$ 和 $\mathbf{v}_s(\mathbf{r})$ 分别是聚合物和溶液在位置 \mathbf{r} 的平均流速:

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}) \mathbf{v}_p(\mathbf{r}) + (1 - \phi(\mathbf{r})) \mathbf{v}_s(\mathbf{r}) \quad (21)$$

压力项 p 的引入是为了满足不可压缩条件: $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ 。应力张量 σ_{ij} 通常由材料的本构方程给出,在线性响应范围,某一组份 k 受到的应力 $\sigma_{ij}^{(k)}$ 可由剪切松弛模量 $G^{(k)}$ 和本体松弛模量 $K^{(k)}$ 两部分组成的积分方程形式的本构方程表示:

$$\sigma_{ij}^{(k)} = \int_0^t dt \{ G^{(k)}(t - t') \dot{\sigma}_{ij}^{(k)}(t') + K^{(k)}(t - t') [\nabla \cdot \mathbf{v}_k(t)] \delta_{ij} \} \quad (22)$$

剪切位移张量:

$$\sigma_{ij}^k = \frac{\partial v_k^j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_k^i}{\partial x_j} - \frac{2}{d} (\nabla \cdot \mathbf{v}_k) \delta_{ij} \quad (23)$$

这里 \mathbf{v}_k 是与流变学形变有关的速度, d 是空间维数。 $G(t)$ 和 $K(t)$ 分别是材料的剪切和本体松弛模量。材料的粘度 $\eta = \int_0^\infty G(t) dt$ 。采用最简单的 Maxwell 松弛模型求模量: $G_j(\omega, t) = G_j(\omega) \exp(-t/\tau_j(\omega))$, τ_j 是应力松弛时间,这里 $G_j(\omega, t)$ 是局部的弹性平台模量, M_b, M_s, τ_b 和 τ_s 均是 ϕ 的函数: $M_b = M_b^0 (1 - \phi)$, $M_s = M_s^0 \phi^2$, $\tau_b = \tau_b^0 \phi^2$, $\tau_s = \tau_s^0 \phi^2$, 模拟计算中的取值详见文献[28]。为了模拟方便,采用下面两个完全等价的流变学本构方程

的微分形式代替积分形式的方程(22):

$$\frac{\partial \sigma_s}{\partial t} + \mathbf{v}_k \cdot \nabla \sigma_s = \mathbf{v}_k \cdot \nabla \sigma_s + \sigma_s \cdot (\nabla \cdot \mathbf{v}_k)^T - \frac{1}{\tau_s} \sigma_s + M_s [\nabla \cdot \mathbf{v}_k + (\nabla \cdot \mathbf{v}_k)^T]$$

$$\frac{\partial \sigma_b}{\partial t} + \mathbf{v}_k \cdot \nabla \sigma_b = -\frac{1}{\tau_b} \sigma_b + M_b \nabla \cdot \mathbf{v}_k \quad (24)$$

可见,总应力张量 σ 由剪切应力张量 σ_s 和本体应力张量 σ_b 组成: $\sigma = \sigma_s + \sigma_b$ 。由于本体应力是各向同性的,所以可表示为 $\sigma_b = -\frac{1}{d} Tr(\sigma_b) \mathbf{I}$, \mathbf{I} 是单位张量;而剪切应力张量是无迹张量,所以可表示为 $\sigma_s = \sigma_s - \frac{1}{d} Tr(\sigma_s) \mathbf{I}$, 最终的总应力张量为 $\sigma = \sigma_b + \sigma_s$ 。对于上述拉格朗日方程,我们在两维周期性边界条件下采用简单欧拉体系的差分方法进行模拟,同时,由于采用了不可压缩性条件假设 $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ 和准静态假设 $\partial \mathbf{v} / \partial t \cong 0$, 同求解 model H 一样,先在 Fourier 空间求解再变换到实空间。

图 7 是当聚合物的初始浓度 $\phi_0 = 0.35$ 时,本体松弛模量 M_b^0 即动力学不对称程度对相分离形态的影响^[28]。模拟体系采用 $L \times L$ 的方格子,每个方格子的边长为 1,迭代步长取 $\Delta t = 0.02$ 。设 $\phi_0 = 0.1$, $kT = 1.3$, $\tau = 2.7$, 初始浓度的随机涨落为 ± 0.01 , 模拟结果分别按不同的随机数序列平均 5 次。详细算法及参数设置详见文献[28]。由图可见:当 $M_b^0 \cong 0$ 即动力学对称体系,如果忽略剪切松弛模量的微弱影响(此时 $M_s^0 = 0.5$, 但它对体系动力学不对称程度影响很小,可视为 $M_s^0 = 0$), 此时的形态演化类似于由 model H 描述的经典相分离形态。随着 M_b^0 增大,动力学不对称程度加大,出现了相反转。该相反转过程可描述为:与经典的相分离不同,最初有一个冻结期,此时浓度波动受粘弹性抑制;随后,溶剂富集相先形成分散相,聚合物富集相反而成连续相;随着溶剂富集相的不断长大,压迫周围的聚合物富集相,使其进一步浓缩,且承受一定的粘弹性应力,此时形成了聚合物富集相的网络。当聚合物富集相的网络刚开始被溶剂富集相压断时,聚合物网络承受的应力达到最大值;之后,压断的聚合物网络由于表面张力的作用开始回缩,聚合物富集相由最初的连续相变成最终的分散相,实现了相反转,如图 7(b) 所示。与 Tanaka 的深度淬冷情况下的聚合物溶液^[25] 以及聚合物共混物^[25] 的相反转实验结果吻合。当动力学不对称程度进一步增大,如 M_b^0 增大 10 时,如图 7

(c) 所示,可以明显看到聚合物富集相的网络结构维持得更长久些,说明随着本体松弛模量的进一步增大,在合适的浓度范围内可以使体系实现从相反转形态到长久网络结构的转变。

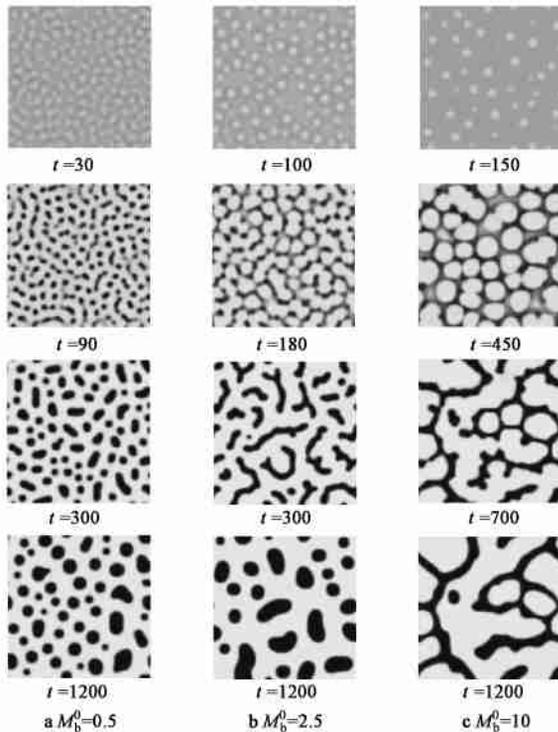


图 7 聚合物初始浓度 $\phi_0 = 0.35$ 时本体松弛模量 M_b^0 对相分离形态的影响^[28]

Fig. 7 The morphological evolutions obtained for various values of M_b^0 for the average area fraction of polymer-rich phase $\phi_0 = 0.35$ ^[28]

这里为简化计算,以聚合物溶液为例,但此模型也同样适用于存在很大动力学反差的聚合物共混体系,如 PS/PVME^[25] 等。此粘弹性相分离动力学模型实际上是相分离 TDGL (model H) 与高分子粘流体本身的性质如粘弹性等流变性质的耦合,反映在速度和流体的流变本构方程中。此模型具有普适性,与材料的具体类型无关,只需要相关的唯象或微观理论进一步给出 $G(t)$ 与 $K(t)$ 的具体形式。粘弹性模型可用于描述粘度反差、弹性反差、动力学不对称粘弹体系的相分离动力学,因为这些非牛顿流体的性质可合理地引入到材料的本构方程中。粘弹性模型还可合理还原到 model B 和 model H。

运用上述粘弹性模型(方程 20)研究剪切场下的相分离,只需在原有方程基础上加上剪切外场。稳态简单剪切粘弹性模型如下^[29]:

$$\frac{\partial}{\partial t} = - \cdot (\mathbf{v}_{total}) + \left[\frac{(1 -)^2}{(\cdot - \cdot)} \right] \mathbf{v}_p = \mathbf{v} - \frac{(1 -)^2}{[\cdot - \cdot]} \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} \cong - \cdot + p + \cdot + s^2 \mathbf{v} \quad (25)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_p^{total} \cdot s &= \mathbf{v}_p^{total} \cdot s + s \cdot (\mathbf{V} \mathbf{v}_p^{total})^T - \frac{1}{s} + M_s [\mathbf{v}_p^{total} + (\mathbf{v}_p^{total})^T] \\ \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_p^{total} \cdot b &= - \frac{1}{b} + M_b \cdot \mathbf{v}_p^{total} \\ \cdot \mathbf{v} &= 0; \mathbf{v} = \mathbf{v}_p + (1 -) \mathbf{v}_s \end{aligned} \right.$$

其中, $\mathbf{v}_{total} = \mathbf{v} + \mathbf{v}_0$, 即内流场加外流场, $\mathbf{v}_x^{total} = \mathbf{v}_x + S_y, \mathbf{v}_y^{total} = \mathbf{v}_y$, 求解方程(25)与剪切场下的 model H 即方程(14)类似,速度在傅里叶空间求解,并且在速度场的倒易空间求算上,同样要采用坐标变换。最近, Onuki 等也用此模型研究了稳态剪切场中粘弹性对相分离形态及流变学行为的影响^[30]。我们用方程(25)详细研究了粘弹性反差对聚合物体系形态演化及流变特性的影响,如图 8 所示,引入粘弹性后,剪切外场对粘弹性相分离的影响更大,剪切变形程度上升,使相区域的各向异性增强,更易成 lamella 相;静态相区域增长速率由于粘弹性效应而减慢,使相区域尺寸减小, lamella 厚度下降,相区域更难剪切断裂。

3.2.2 稳态剪切场中链伸展效应对相行为的影响

实验研究发现,在强剪切下聚合物共混物会形成一种“细丝”相^[31,32]。然而直到现在,形成这种特殊形态的机理还不清楚。人们已经知道,在剪切小分子混合流体时,小分子液滴的长径比(指液滴沿剪切方向的长度和其直径的比值)一般不超过 5。因聚合物是链状分子,可以想象,在一个很强的剪切流场如高剪切速率下,聚合物线团必然要被拉伸。这种被拉伸变形的线团要储存弹性能量,从而对共混物的相形态及其相应的流变行为产生影响。我们基于 TDGL 方程,考虑这种链伸展效应对剪切场下相分离行为的影响,从而有效模拟高频、高剪切速率下的相分离^[33,34]。

考虑聚合物 A 和 B 的二元共混物,将其从均相区迅速淬冷到 spinodal 区,然后施加稳态剪切流动。根据文献[35]考虑链伸展所储藏的熵弹性能量的自由能泛函为:

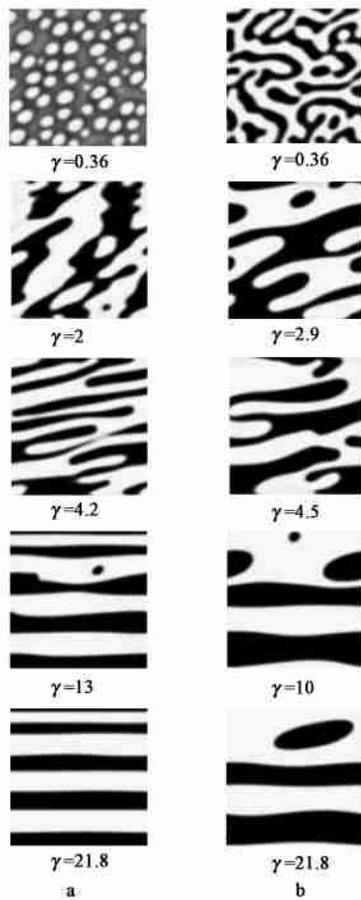


图 8 稳态剪切场中粘弹性反差对聚合物共混物形态的影响 (a) 有粘弹性反差 ($M_s^0 = 0.5, M_b^0 = 10$); (b) 无粘弹性反差 ($M_s^0 = M_b^0 = 0$)^[29]

Fig. 8 The dependence of viscoelasticity asymmetry on the morphology evolution under steady shear (a) viscoelasticity asymmetry ($M_s^0 = 0.5, M_b^0 = 10$); (b) no viscoelasticity asymmetry ($M_s^0 = M_b^0 = 0$)^[29]

$$F[\mathbf{r}] = \frac{d}{dt} \left\{ f(\mathbf{r}, t) + \frac{D}{2} \left[|\nabla \mathbf{r}|^2 + \frac{2}{15} SM^{-1} \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{4}{315} (SM^{-1})^2 \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \right] \right\} \quad (26)$$

式中,浓度序参量 $\mathbf{r} = \bar{A}(\mathbf{r}, t) - \bar{A}$, \bar{A} 为组分 A 的平均浓度, $M = M_0 \frac{N_A \bar{A} N_B (1 - \bar{A})}{N_A \bar{A} + N_B (1 - \bar{A})}$, 单链的扩散系数 $M_0 = k_B T / N$, $S = \dot{\gamma} / M$ 为约化剪切速率,以扩散系数为单位。当 A 和 B 的链长相等时,体积平均的松弛时间为 $\bar{\tau}_1 = \frac{A_1 (1 - \bar{A}) + B_1 \bar{A}}{[\frac{2}{A_1} (1 - \bar{A}) + \frac{2}{B_1} \bar{A}]^{1/2}}$ 。 A_1 和 B_1 分别是链 A 和 B 的最大 Rouse 松弛时间: $A_1 = \frac{A^2 N^2}{6^2 kT}$, $B_1 = \frac{B^2 N^2}{6^2 kT}$, A 和 B 分别是链段 A 和 B 的摩擦系数。为

简单起见,令 $A_1 = B_1 = 1$,将方程(26)代入方程(4)得到考虑剪切场下链伸展效应的 TDGL 方程:

$$\frac{\partial \mathbf{r}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = - S y \cdot \mathbf{r}(\mathbf{r}, t) + \left\{ - A \tanh + - D \left[\nabla^2 + \frac{2}{15} SM^{-1} \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{4}{315} (SM^{-1})^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] \right\} \quad (27)$$

式中 D 为界面能系数。方程(27)仍然可以用 CDS 方法有效求解。

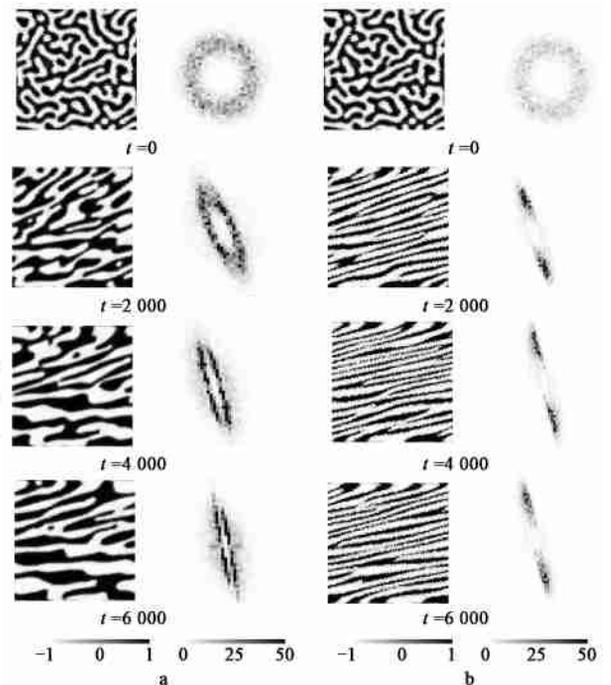


图 9 稳态剪切(剪切速率 $S = 0.001$)的高分子共混物 ($\phi_A = 0.5$)在不同 Rouse 松弛时间时的形态演化及散射图形 (a) $M_1 = 125$; (b) $M_1 = 750$ ^[33]

Fig. 9 The time evolution of interconnected domains and corresponding scattering functions for $\phi_A = 0.5$, $S = 0.001$ (a) $M_1 = 125$; (b) $M_1 = 750$ ^[33]

图 9a 和 9b 给出了 $\phi_A = 0.5$ 的高分子共混物的相结构和相应的散射函数的演化^[33]。体系形成双连续相结构,当 Rouse 松弛时间较小,即 $M_1 = 125$ 时,如图 9a 所示,在剪切流场还没有充分拉长微粒之前,相邻微粒之间的碰撞就已频繁发生,从而导致厚度不均匀的微粒生成。当剪切应变继续增加时,这些微粒被进一步拉长,同时其厚度略有增加,而且微粒的长轴转向流动方向。相应的散射函数从各向同性的“spinodal 环”变为各向异性,反应了流场中微粒的生长和旋转。当 $M_1 = 750$ 时,如图 9b 所示,可

以观察到被高度拉伸且厚度均匀的微粒形成。与 $M_1 = 125$ 的情形显著不同的是,微粒的厚度随应变的增加而减小。由于聚合物的扩散主要沿着被拉长微粒的平坦表面,微粒的融合主要发生在流动方向上,因此剪切导致了极细长的聚合物微粒的生成。在高速剪切时就会生成“细丝”相^[31],这正是实验中观察到的现象。相应的散射函数反应了聚合物微粒在流场中伸长、旋转和细丝化。

链的伸展不仅影响相分离的形态,还影响共混体系的流变学性能。图 10 是根据方程(9)至(12)计算的剪切应力随应变的变化关系^[33]。由图可见,在小应变时,剪切应力 σ_{xy} 迅速增加;而在大应变时, σ_{xy} 逐渐减小。随着链 Rouse 松弛时间 M_1 的增加, σ_{xy} 的峰位置向小应变方向移动,而峰值增加。第一法向应力差 N_1 先随剪切应变的增加而逐渐增加,最后达到一个稳定值,满足 Ohta 等^[16]提出的经验关系: $\max \sigma_{xy} \sim S, N_1 \sim S$ 。图 10b 给出了 $\ln(\max \sigma_{xy})$ 和 $\ln N_1$ 与 $\ln S$ 之间的标度关系,由图可见 $\ln N_1$ 和 $\ln S$ 之间呈现出很好的线性关系,标度指数 α 和 β 的值比不考虑链伸展效应时与实验结果更吻合^[33]。

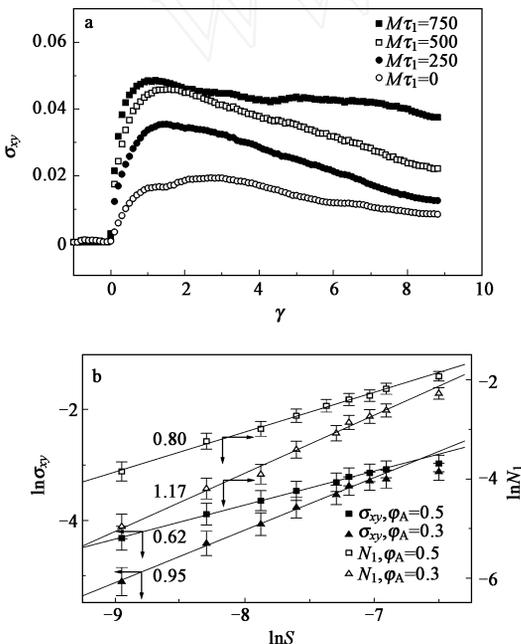


图 10 (a)不同 Rouse 松弛时间时剪切应力 σ_{xy} 随剪切应变 γ 的变化曲线,约化剪切速率 $S = 0.001, \phi_A = 0.5$; (b) 法向应力 N_1 与剪切速率关系的对数图^[33]

Fig. 1 (a) The shear stress, σ_{xy} , as a function of the shear strain for $S = 0.001$ and at different M_1 values; (b) The log-log plots of shear stress and N_1 vs. the reduced shear rate^[33]

我们运用含有外加流动项的 TDGL 方程,在其自由能泛函中引进反映剪切流场中链伸展效应的附加项,从而可预测高剪切速率下的相分离动力学^[34,35]。用此模型,我们还考察了链的伸展效应对剪切场下嵌段高分子相分离形态演化及流变行为的影响^[36]。尽管我们只用了一个非常简单的模型来考察振荡剪切流场中聚合物共混体系的相分离及流变行为,却获得了相当丰富和有趣的结果。当然,只有在我们所关心的空间尺度大于聚合物线团的回转半径并且两组分的粘弹性相同时,这个模型才适用。

4 耦合化学反应的相分离动力学

高分子共混物的相分离通常伴随着外场,这些外场包含剪切流场、温度梯度场、化学反应等^[37-39]。反应共混和反应注塑成型是两个十分重要的包含化学反应与相分离相互耦合的工业过程。Tran-Cong 等^[40]广泛研究了两组分子共混物在光照交联反应作用下的相分离。他在这些研究中观察到许多迷人的图案。将 TDGL 方程与描述化学反应的方程联合可用于研究耦合化学反应的相分离动力学。这里以耦合一可逆互变化学反应的三组分混合物的相分离为例,说明耦合化学反应的相分离动力学^[41]。设 A、B、C 三组分混合物中, A、B 之间发生可逆互变化学反应, C 不参与化学反应。由于耦合可逆互变化学反应的两组分相分离与两嵌段共聚物行为相似,因此其中两组分发生可逆互变化学反应的三组分混合物,应该和包含一个两嵌段共聚物和一个均聚物混合物的相分离动力学方程相似。

三组分混合物的 Flory-Huggins 自由能型式可以写成如下形式:

$$f(A, B, C) = \frac{1}{N} A \ln(A) + \frac{1}{N} B \ln(B) + \frac{1}{N} C \ln(C) + \chi_{AB} A B + \chi_{AC} A C + \chi_{BC} B C \quad (28)$$

式中 A, B, C 是 A、B、C 三组分体积分数; N_A, N_B, N_C 代表 A、B、C 三组分的链长。为简化起见,令 $N_A = N_B = N_C = N$ 。在不可压缩条件下,只有独立的两个组分的体积分数,为此定义两个序参量和 ϕ : $\phi = A + B - C, \phi = A - B$, 其中 C 是 C 与 A/B 相分离相图的临界组成。对 Flory-Huggins 自由能方程(28)按所定义的两序参量进行多项式展开:

$$f(\phi) = \frac{1}{2} c_1 \phi^2 + \frac{1}{4} u_1 \phi^4$$

$$f_{\phi}(\phi) = \frac{1}{2} c_2 \phi^2 + \frac{1}{4} u_2 \phi^4$$

$$f_{int}(\phi, \phi) = b_1 \phi - \frac{b_2}{2} \phi^2 + \frac{b_4}{2} \phi^2 \phi^2 \quad (29)$$

式中 $c_1 = -\frac{AB}{2} + AC + BC - \frac{2}{cN}$, $u_1 = \frac{2}{3^3 cN}$, $c_2 = \frac{AB}{2} - \frac{1}{cN}$, $u_2 = \frac{1}{3^3 cN}$, $b_1 = -\frac{AC}{2} + \frac{BC}{2}$, $b_2 = \frac{1}{cN}$, $b_4 = \frac{1}{cN}$. 系数 b_1 反映了 C 组分分别和 A、B 组分相互作用的对比, 令 $b_1 = 0$, 即 C 与 A、B 的相互作用大小相等, $AC = BC$. 方程 (30) 中的作用项反映了 C 组分与 A 和 B 间的相分离的竞争. 于是, 三组分混合物以序参量 ϕ 和 ϕ 为基的自由能泛函可以写成:

$$F\{\phi, \phi\} = \int dr [f(\phi(r)) + f_{\phi}(\phi) + f_{int}(\phi, \phi)] + \frac{D}{2} \int dr (\nabla \phi(r))^2 + \frac{D_{\phi}}{2} \int dr (\nabla \phi(r))^2 \quad (30)$$

式中 D 和 D_{ϕ} 是与界面自由能相关的唯象系数. 描述耦合 A 与 B 之间可逆化学反应的三组分 (A、B、C) 混合物的序参量演化的动力学方程可以写成如下修正的 TDGL 方程.

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\frac{\delta F\{\phi, \phi\}}{\delta \phi}$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\frac{\delta F\{\phi, \phi\}}{\delta \phi} - (\gamma_1 + \gamma_2) \phi - (\gamma_1 - \gamma_2) - (\gamma_1 - \gamma_2) c \quad (31)$$

方程 (31) 第二个方程右边有反应速度常数的项代表可逆化学反应动力学. 此偏微分方程仍可用前面介绍的 CDS 方法数值求解.

对于给定的动力学速度常数 γ_1 、 γ_2 , 稳态条件下, A、B、C 的空间平均体积分数可按照下列方程计算:

$$A_e + B_e = 1 - c$$

$$\gamma_1^* A_e = \gamma_2^* B_e \quad (32)$$

于是稳态时 A 和 B 组分的体积分数分别为 $A_e = \frac{\gamma_2 [1 - c]}{\gamma_1 + \gamma_2}$, $B_e = \frac{\gamma_1 [1 - c]}{\gamma_1 + \gamma_2}$. 在耦合可逆反应的两组分相分离中, 稳态时空间平均体积分数 A_e , B_e 不一定要与初始平均体积分数 $A_{initial}$, $B_{initial}$ 一致. 对于三组分混合物相分离, 初始组成到稳态组成的弛豫可以解析表达出, 即求解方程 (31) 中的第二个偏微分方程, 忽略化学势. A 组分平均体积分数的动力学演化方程为:

$$A_i(t) = \frac{\gamma_2 [1 - c]}{\gamma_1 + \gamma_2} + \left[A_{i, initial} - \frac{\gamma_2 [1 - c]}{\gamma_1 + \gamma_2} \right] \times \exp\{-(\gamma_1 + \gamma_2)t\} \quad (33)$$

我们假定初始状态体系是均匀的, 然后被骤冷到不稳定区域诱发相分离. 化学反应同时启动, 与相分离相互竞争, A、B 的定态浓度和初始浓度不一致时 $A_{i, initial} \neq A_{i, steady}$ ($i = A, B$), 相分离动力学形态如图 11 所示, 详细的模拟参数设置详见参考文献 [41]. 图中出现层状相结构, 并且 A、B 交替的相条纹与微观相分离和宏观相分离构成的界面垂直. 这种相形态起源于 A、B 分别与 C 有相同的相容性以及相同的定态体积分数 ($AC = BC$ 以及 $A_{steady} = B_{steady} = 0.2$). 可见, 当相分离与化学反应同时发生时, A、B 浓度由初始状态到定态的弛豫对相分离没有产生明显的影响, 与 AB 嵌段共聚物与均聚物 C 共混合物中出现的相分离行为相似.



图 11 当 $A_{initial} = 0.3$, $B_{initial} = 0.1$, $A_{steady} = B_{steady} = 0.2$, $\gamma_1 = \gamma_2 = 0.001$ 时, 两组分发生可逆互变化学反应的三组分混合物当相分离和化学反应同步发生时, 在时间步长 99501 时的形态, 图中从左至右依次显示组分 A、B 和 C, 白色和黑色分别代表组成的高和低^[41]

Fig. 11 Domain patterns at time step of 99501 for the case of $A_{initial} = 0.3$, $B_{initial} = 0.1$, $A_{steady} = B_{steady} = 0.2$, $\gamma_1 = \gamma_2 = 0.001$. The left, middle and right display the concentration profile of species A, B and C respectively, in which white and dark regions correspond to high and low concentrations respectively^[41]

耦合化学反应相分离的另一个独特之处是化学反应可以在相分离进行一段时间后才启动, 即化学反应滞后相分离, 显然, 嵌段共聚物相分离中没有这种情况. 例如, 我们让初始组成 $A_{initial} = 0.5$, $B_{initial} = 0.2$ 的三组分先相分离进行 1.5×10^5 时间步长, 期间无化学反应进行. 此时的相分离图案如图 12 所示. 然后化学反应被启动, 当速度常数分别为 $\gamma = 0.001$ 和 $\gamma = 0.0001$ 时, 观察到了不同的相区演化如图 13 和图 14 所示. 图 13 是化学反应速

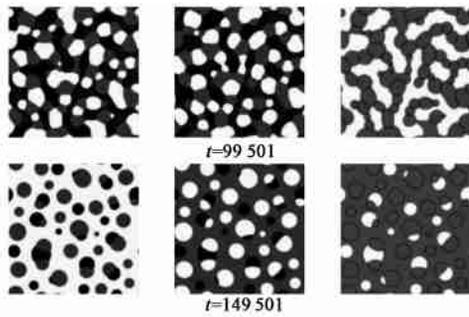


图 12 没有化学反应时三组分的相分离图样,上排:
 $A_{initial} = B_{initial} = 0.2$; 下排: $A_{initial} = 0.5,$
 $B_{initial} = 0.2$ [41]

Fig. 12 Domain patterns of phase separation of ternary mixture without the involvement of chemical reaction. The upper row:
 $A_{initial} = B_{initial} = 0.2$. The lower row: $A_{initial} =$
 $0.5, B_{initial} = 0.2$ [41]

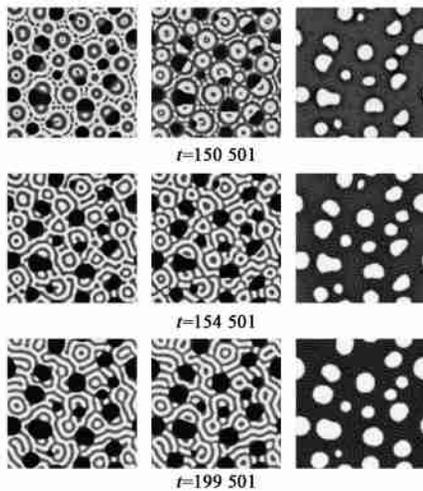


图 13 当 $A_{initial} = 0.5, B_{initial} = 0.2, \tau_1 = \tau_2 =$
 0.002 时, 两组分发生可逆互变化学反应的三组分混
 合物当化学反应滞后相分离 1.5×10^5 时间步长时的形态,
 图中从左至右依次显示组分 A, B 和 C, 白色和黑色分别
 代表组成的高和低 [41]

Fig. 13 Domain patterns at different time steps for chemical reaction lagging behind phase separation by 1.5×10^5 time steps for the case of $\tau_1 = \tau_2 = 0.002, A_{initial} = 0.5, B_{initial} = 0.2$. The left, middle and right display the concentration profile of species A, B and C respectively, in which white and dark regions correspond to high and low concentrations respectively [41]

度常数为 $\tau = 0.001$ 时的相形态。在 $150\ 501$ 时间步长时, 组分 A 从组分 B 圆液滴中出现并形成同心圆图案。另一方面, 组分 B 从组分 A 连续相中, 以小液珠或条形出现。随着耦合化学反应的相分离继续

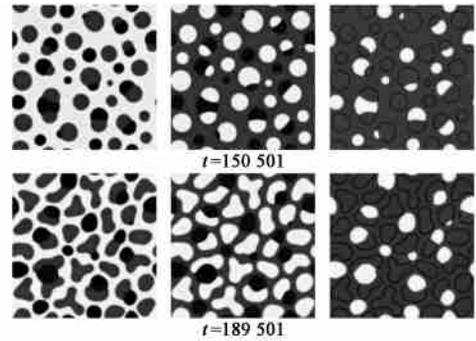


图 14 当 $A_{initial} = 0.5, B_{initial} = 0.2, \tau_1 = \tau_2 =$
 0.0001 时, 两组分发生可逆互变化学反应的三组分混
 合物当化学反应滞后相分离 1.5×10^5 时间步长时的形态,
 图中从左至右依次显示组分 A, B 和 C, 白色和黑色分别
 代表组成的高和低 [41]

Fig. 14 Domain patterns at different time steps for chemical reaction lagging behind phase separation by 1.5×10^5 time steps for the case of $\tau_1 = \tau_2 = 0.0001, A_{initial} = 0.5, B_{initial} = 0.2$. The left, middle and right display the concentration profile of species A, B and C respectively, in which white and dark regions correspond to high and low concentrations respectively [41]

进行, 层状相结构逐渐生成, 相区在熟化。而当 $\tau = 0.0001$ 时, 如图 14 所示观察到与图 13 不同的相结构。图 14 中在 $150\ 501$ 步时, 相形态与无化学反应时 (图 12) 没有明显的变化。随着耦合化学反应相分离的继续进行, 组分 A 的连续相逐渐收缩, B 分散相尺寸由于 A 向 B 的转化而逐渐长大, 如图 11 中 $189\ 501$ 步时所示, 起初较小的 B 相已经相当大了, 而且拉长变形。

对于化学反应滞后于相分离的情况, 在较高和较低化学反应速度常数时观察到不同相图案的原因可以从化学反应启动前的相尺寸大小与由化学反应速率常数决定的层状相内在尺寸大小的不同来解释。如果化学反应启动前刻的相尺寸超过化学反应速度常数决定的层状相内在尺寸, 则在某相中会出现另一相。对于化学反应启动前相尺寸略小于层状相内在尺寸的情况, 体积分小一些的某一相由于浓度弛豫而扩张和其相区在相分离演化过程中的变形之间的相互抵消作用需要仔细考虑。

我们还讨论了耦合其它化学反应如 $A + B \rightleftharpoons C$ [42] 以及界面化学反应的三元共混物相分离动力学和反应动力学 [43]。这些研究工作均表明化学反应耦合相分离非常复杂, 并且这类的研究有助于进一步拓展到生物体系中的相分离及形态选

择过程。

5 表面上的相分离动力学

关于 TDGL 方程用于研究高分子体系相分离动力学,大多数理论工作集中在如前所述的研究平面上的相分离,很少涉及表面上的相分离。然而,生物膜是一嵌入三维空间的曲面,膜内的蛋白质还可以在膜内外自由扩散,随温度、组成变化这些组分往往不相容从而导致相分离。因此研究表面上的相分离对于理解生物膜的功能具有重要意义。由于嵌入三维空间的曲面本身几何性质及数值计算的复杂性,目前,大多数理论工作主要集中在研究圆柱面、椭圆柱面及圆环曲面等具有平移或旋转对称性,易于进行数值计算的表面上的相分离动力学^[44-48],对于表面上的相分离动力学报道甚少。为了考察表面上嵌段共聚物自组装形成有序相结构的动力学过程,我们通过在离散的三角形网格球面上用有限差分法和有限体积法计算球面上 Laplace-Beltrami 算子,并运用含时 TDGL 方程研究二元均聚物共混物及 AB 两嵌段共聚物在刚性球面上的相分离动力学形态演化规律^[49]。

以 AB 两嵌段共聚物为例,忽略动力学的影响,用耗散动力学模型描述随时间演化的 TDGL 方程 (model B),在平面坐标系中如方程 (18) 所示。欲将此式推广应用到曲面上,应将 ∇^2 替换为适合所有坐标系的普遍表达形式,即 Laplace-Beltrami 算符 ∇_{LB}^2 或 Δ ,用于表示表面上的 Laplacian 量:

$$\Delta X = X, \quad \Delta = g^{ij} \partial_i \partial_j X, \quad (34)$$

式中 X 是场的值,例如浓度场、化学位场等。 $\Delta = \frac{\partial^2 X(u)}{\partial u^2}$; $\partial_i = \frac{\partial X(u)}{\partial u}$; Δ 是协变导数,可表示为: $\Delta X = g^{ij} \partial_i \partial_j X$ 。其中 ∂_i 是 Christoffel 符号。对于用两个曲线参数表示的曲面,希腊字母的取值范围 $i, j = 1, 2$,且对同一字母在一个单项式中同时出现在上下指标采取 Einstein 求和约定。因此求解刚性曲面上相分离动力学的关键是如何求解表面上的 Laplacian 量。欲求解球面上的 Laplace-Beltrami 算子 ∇_{LB}^2 ,首先要对解空间,即球面进行离散,如果采用极坐标参数形式的网格(就象地球的经线和纬线),则会出现“北极”和“南极”两个极点,这时的方位角 $\theta = 0$ 和 $\theta = 2\pi$ 位于同一坐标面,若计算从 $\theta = 0$ 开始,当到达 $\theta = 2\pi$ 时,其场的值应与 $\theta = 0$ 时场的值相同,即存在一个数值连接问题,

因此如何在两个极区进行数值计算是比较困难的,并且这种网格划分还存在不均匀性。实践证明球面的三角形离散能给出最好的几何性质及数值稳定性。三角形网格的生成一直是数值计算工作者寻求的目标。我们采用二十面体 (icosahedron) 对球面进行离散,即数学上所谓的 Goldberg 多面体或 C60 fullerenes^[50],首先球面被分为 20 个三角形面 (patch),12 个顶点 (vertex)。当连接每个三角形的边长中点,20 个三角形面就被细化为 80 个小三角形面。按照这种方式,球面可被离散为更加精细的三角形,最后的节点数为 $10 \times n^2 + 2$ (n 为整数)。按照这种三角形网格划分方法,除了 12 个奇点周围只有 5 个近邻点之外,每个离散的三角形顶点周围有 6 个近邻点。

我们采用有限体积法 (infinite volume) 在三角形网格曲面上离散 Laplace-Beltrami 算符^[49,51]。有限体积法在国内的许多教科书中又称为广义差分法^[52]。它是基于 Voronoi 单元在任意三角剖分网格上构造差分格式,与经典的有限差分方法相比,具有几何误差小和处理边值条件容易等特点,精确度介于有限元方法和有限差分之间。如图 15 所示,首先在三角网格上构造其对偶剖分网格单元,以三角网格中的任一节点 V_i 为例,在每个包含该节点的三角形中取一点 C_i ,过这一点依次连接和 V_i 相邻节点的三角形的边的中点,则得到一对偶剖分单元 $C_1-C_2-C_3-C_4-C_5-C_6$ 。 C_i 可以是三角形的外心和重心,当取三角形的外心时此对偶剖分单元称为 Voronoi 单元。曲面的几何性质如离散曲面上任一点的法向量、曲率等都可以用此对偶单元关于面积的平均求得。

三角网格中任一节点 V_i 的 Laplace-Beltrami 算

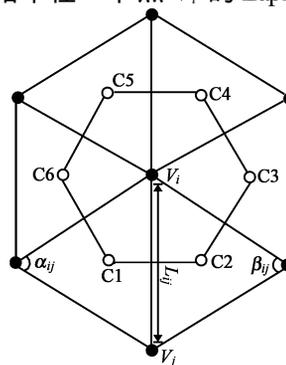


图 15 三角形网格及 Voronoi 区域用于计算球面的 Laplace-Beltrami 算符^[49]

Fig. 15 A vertex with 6 neighbors and one-ring Voronoi region for evaluating Laplace-Beltrami operator of spherical surface^[49]

子计算表达式如下^[49,51]：

$$LBX = \frac{1}{2A_{\text{Voronoi } j}} \sum_{V_1(i)} (\cot \theta_{ij} + \cot \theta_{ji}) \times (X_j - X_i) \quad (35)$$

式中 θ_{ij} 和 θ_{ji} 是包含节点 V_i 的相邻两个三角形共边的两个对角, X_i 和 X_j 是定义在节点 i 和 j 上的场或位置的坐标参数值。 A_{Voronoi} 是一个 Voronoi 单元所包围的面积：

$$A_{\text{Voronoi}} = \frac{1}{8} \sum_j (\cot \theta_{ij} + \cot \theta_{ji}) (L_{ij})^2。$$

求出 Laplace-Beltrami 算符, 利用 Euler 积分方法求解方程 (18) 就可得到 AB 两嵌段共聚物在球面上的相分离动力学形态^[49]。

对称组成 ($\phi = 0.5$) 时 AB 两嵌段共聚物的组成随时间演化的相分离动力学如图 16 所示。

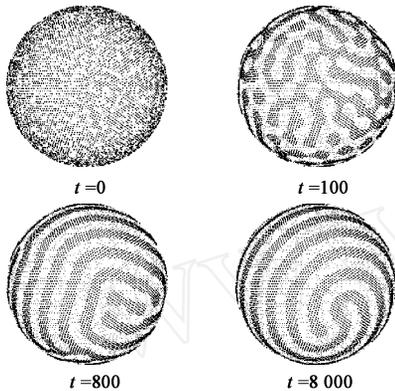


图 16 具有对称组成的 AB 两嵌段共聚物在球面上随时间演化的形态, 粗点表示 A 组分, 细点表示 B 组分^[49]

Fig. 16 The evolution of morphologies with time t for AB diblock copolymers with the composition $\phi = 0.5$ using Voronoi area discrete, A-rich phase region are shown bold dots and B-rich phase are shown light dots^[49]

由图可见, 随着时间演化, AB 两嵌段共聚物在刚性球面上发生微相分离, 自组装成有序的层状相结构 (lamellae)。从图中可清楚地看到, 与平面上的两嵌段共聚物的层状相结构不同, 在球面上形成一个单股和一个双股的螺旋波 (spiral wave), 这是由于球面的几何特点决定的, 只有这样的排列才能确保层状相中的层间距离保持恒定。在相同的条件下, 临界组成时的两嵌段共聚物在椭球面上也同样观察到了螺旋波形状的层状相结构。Gomatam 等对球面上的化学反应扩散体系的研究也观察到了类似的螺旋波形态^[53]。

非对称组成 ($\phi = 0.35$) 时 AB 两嵌段共聚物组成随时间演化的相分离动力学如图 17 所示。

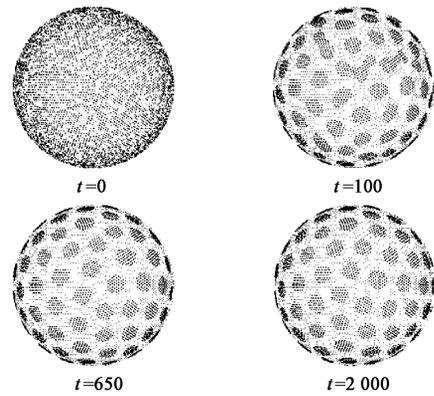


图 17 具有不对称组成 ($\phi = 0.35$) 的 AB 两嵌段共聚物在球面上随时间演化的形态, 粗点表示 A 组分, 细点表示 B 组分^[49]

Fig. 17 The evolution of morphologies with time t for AB diblock copolymers with the copolymer composition $\phi = 0.35$ and $\phi_c = 0.1$ ^[49], A-rich phase region are shown bold dots and B-rich phase are shown light dots^[49]

分析图 17: AB 两嵌段共聚物随时间演化发生微相分离, 最后自组装成有序的六角晶格相。但由于球面的几何特点, 六角晶格的排列必定存在一定的缺陷, 如会出现一些五角晶格使能量达到最低, 而这种缺陷在平面上不存在。Bausch 等对聚苯乙烯粒子在油中的水滴球表面晶格排列的研究表明, 六角晶格中存在缺陷, 这种缺陷是由于球面的特殊几何特点决定的, 并且当球的尺寸超过某一临界值时缺陷会迅速增加^[54]。与平面上嵌段共聚物的自组装形态比较, 曲率不为零的曲面上有序相结构受曲面拓扑几何特征影响很大, 特别是球面。Bausch^[54] 等研究了聚苯乙烯粒子在球形水滴表面的晶格排列结构, 结果表明六角晶格在球面上的排列会存在缺陷, 不象平面上那么规整, 并且随球半径增大缺陷增多。本文对两嵌段共聚物在刚性球面上的相分离动力学研究表明, 临界组成时随着时间演化, 体系自组装形成有序的层状相结构, 与平面上的嵌段共聚物的自组装层状相不同, 这种层状相结构形成明显的螺旋波。当共聚物组成偏离临界组成较多时, 自组装成六角晶格相, 同样在六角晶格相中存在含有五角晶格的缺陷。这些在平面上不存在的缺陷是由球面拓扑形状所决定的。

6 动态密度泛函(动态自洽场)理论

如前所述, IDGL 方程十分容易扩展到研究嵌段高分子的相分离, 但是, 当嵌段的数量从两个增加到三个, 即 ABC 三嵌段共聚高分子, 其微观相结构的

复杂性和多样性急剧增加,这时很难运用 TDGL 方程描述这种复结构拓扑结构的嵌段高分子体系的相分离动力学。虽然 Ohta 等曾提出过 ABC 三嵌段 q 空间的自由能泛函,但是,我们发现这个形式的自由能泛函仍不适合用于 TDGL 方程求解。Fraaije 等发展的动态密度泛函理论 (dynamic density functional theory, DDFT)^[55] 不需要具体的自由能泛函形式,从而克服了 TDGL 的缺点。他们首先用 DDFT 研究了两嵌段高分子的动力学,表明这个方法能够很好地描述微相结构的生成和有序化过程。此外,Reister 等用 DDFT 研究了两元高分子共混体系的 spinodal 相分离过程,并且与 Monte Carlo 模拟进行了比较,发现两种方法的结果能定量相符合^[6]。我们把 Fraaije 等的动态密度泛函方法加以拓展发展了动态自洽场理论,将其应用于研究线型 ABC 三嵌段高分子微相分离机理。

考虑一个由 n 条线型 ABC 三嵌段共聚高分子构成的体积为 V 的体系。每条链的链长为 N , 并且每个嵌段的组成定义为 f_i ($i = A, B, C$)。同样假设体系的相分离动力学服从如下序参量守恒忽略流体力学作用的 TDGL 方程 (model B) :

$$\frac{\partial \phi_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = M_i \nabla^2 \frac{F[\phi_i(\mathbf{r})]}{\phi_i(\mathbf{r})} + \zeta_i \quad (36)$$

其中, $\phi_i(\mathbf{r}, t)$ ($i = A, B, C$) 代表了归一化的组分在空间 \mathbf{r} 、时间 t 的密度场, M_i 是扩散系数,为了简单起见我们假定每个单体的扩散系数为常数。 ζ_i 是热噪声, $F[\phi_i(\mathbf{r})]$ 是体系的自由能泛函,

$F[\phi_i(\mathbf{r})]/\phi_i(\mathbf{r})$ 代表了组分 i 在空间 \mathbf{r} 处的化学势 $\mu_i(\mathbf{r})$ 。由于三嵌段高分子的化学势很复杂,不能像两嵌段那样直接给出,但可以通过下面的技巧得到:既然由方程 (36) 控制的体系是一个非平衡态,如果有一个假设的外加场 $U_i(\mathbf{r})$ 作用于组分 i 能刚好抵消当前的化学势 $\mu_i(\mathbf{r})$, 即 $U_i(\mathbf{r}) = -\mu_i(\mathbf{r})$, 从而使当前的密度场 $\phi_i(\mathbf{r}, t)$ 处于平衡态,便可求解当前复杂嵌段高分子体系的化学势。这个假设的外场可以通过一个逆自洽场的方法得到^[56]。

在自洽场理论中,用一个变量 s 标记沿高分子链段的参数,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 $s = f_A N$, $s = (f_A + f_B) N$, 在链的终点, $s = N$ 。自洽场理论中一个基本物理量是高分子的链节几率分布函数 $q(\mathbf{r}, s)$, 表示在空间位置 \mathbf{r} 能够找到链节 s 的几率,满足以下扩散方程^[57, 58] :

$$\frac{\partial q(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = \frac{d^2}{6} q(\mathbf{r}, s) - [U_A(s) - U_A(s) + U_B(s) - U_B(s) + U_C(s) - U_C(s)] q(\mathbf{r}, s) \quad (37)$$

其中 a 是高分子 Kuhn 链长度, $U_i(\mathbf{r})$ 是作用于组分 i 上的自洽场。如果 s 属于嵌段 i , $U_i(s) = 1$, 否则 $U_i(s) = 0$ 。这个链节几率分布函数满足初始条件: $q(\mathbf{r}, 0) = 1$ 。由于三嵌段高分子的两个端点不同,所以需要计算第二个链段几率分布函数 $q^+(\mathbf{r}, s)$, 同样满足方程 (37), 只是必须在该方程的右端乘以 -1 , 初始条件为 $q^+(\mathbf{r}, N) = 1$ 。在平均场 $U_i(\mathbf{r})$ 下的单链配分函数 Q 可以由 q 和 q^+ 计算: $Q = \int d\mathbf{r} q(\mathbf{r}, N) q^+(\mathbf{r}, N)$ 。

于是,根据平均场近似,组分 i 在空间 r 的密度场为:

$$\phi_A(\mathbf{r}) = \frac{V}{NQ} \int_0^{f_A N} ds q(\mathbf{r}, s) q^+(\mathbf{r}, s) \quad (38)$$

$$\phi_B(\mathbf{r}) = \frac{V}{NQ} \int_{f_A N}^{(f_A + f_B) N} ds q(\mathbf{r}, s) q^+(\mathbf{r}, s) \quad (39)$$

$$\phi_C(\mathbf{r}) = \frac{V}{NQ} \int_{(f_A + f_B) N}^N ds q(\mathbf{r}, s) q^+(\mathbf{r}, s) \quad (40)$$

作用在组分 i 上的平均场 $U_i(r)$ 为其他高分子链段产生的平均场和假设的外场 $U_i(r)$ 之和:

$$U_A(\mathbf{r}) = U_A(\mathbf{r}) + U_{AB} \phi_B(\mathbf{r}) + U_{AC} \phi_C(\mathbf{r}) \quad (41)$$

$$U_B(\mathbf{r}) = U_B(\mathbf{r}) + U_{AB} \phi_A(\mathbf{r}) + U_{BC} \phi_C(\mathbf{r}) \quad (42)$$

$$U_C(\mathbf{r}) = U_C(\mathbf{r}) + U_{AC} \phi_A(\mathbf{r}) + U_{BC} \phi_B(\mathbf{r}) \quad (43)$$

上述的方程 (37) 至 (43) 形成了一个自洽的方程组。用最速下降法求得假设的外场,使得通过方程 (38) 至 (40) 计算出的各浓度场和方程 (36) 中的密度场能够一致。一旦解出方程 (37) 至 (43), 组分 i 的化学势就可以通过 $\mu_i = -U_i$ 得到。把得到的化学势代入方程 (36) 来更新浓度场。如此反复循环,可以获得体系的浓度场随时间的演化过程。

值得注意的是,解方程 (36) 时必须满足不可压缩条件:

$$\sum_i \phi_i(\mathbf{r}, t) = 1 \quad (44)$$

即总的物质通量 $\sum_i J_i = 0$ ^[59]。通常方法是引入一个势场 $\lambda(\mathbf{r})$, 即 Lagrange 乘因子,来保证体系的不可压缩性。为此,组分 i 化学势修正为:

$$\mu_i(\mathbf{r}) = -U_i + \lambda(\mathbf{r}) \quad (45)$$

其中, $\lambda(\mathbf{r})$ 定义如下:

$$\lambda(\mathbf{r}) = [1 - \phi_A(\mathbf{r}) - \phi_B(\mathbf{r}) - \phi_C(\mathbf{r})] \quad (46)$$

式中 λ 为保证不可压缩性的参数,只要其取值足够

大,就可以保证体系的不可压缩性,并且各浓度场和自由能的值与 ϕ_i 的取值无关^[60]。

利用动态自洽场方法可以得到线型 ABC 三嵌段聚合物的各种微相结构及其相结构生成动力学,这些微相结构可以在实验以及其他的理论模拟中找到,详见文献[61]和[62]。为了定量描述 ABC 三个嵌段共聚物的微相分离机理,我们定义全局序参量 S_{IJ} 来描述任意两个嵌段 I 和 J 之间的相分离程度:

$$S_{IJ} = \frac{C}{V} \int d\mathbf{r} \left[\left| \phi_I(\mathbf{r}) - \frac{f_I}{1 + (\phi_K(\mathbf{r}) - f_K)} \right| - \left| \phi_J(\mathbf{r}) - \frac{f_J}{1 + (\phi_K(\mathbf{r}) - f_K)} \right| \right] \quad (47)$$

其中 C 为归一化系数,

$$C^{-1} = \frac{4f_I f_J}{1 - f_K} + \frac{f_K |f_I - f_J|}{2 - f_K} \quad (48)$$

这里 $(I, J, K) \in \{(A, B, C), (B, C, A), (C, A, B)\}$, $\phi_i(r)$ 是对应于组分 I 的浓度场, f_i 是组分 I 的平均体积分数。当 I 和 J 两个组分完全相容(即在空间中均匀混合)时 $S_{IJ} = 0$;而当它们之间发生微相分离后, S_{IJ} 的值为小于 1 的正数;当 I 和 J 完全相分离时, $S_{IJ} = 1$ 。

无序均相的线型 ABC 三嵌段高分子流体被淬冷后,发生微相分离,其相分离机理分为一步微相分离机理和二步微相分离机理,如图 18 所示。图中 M_I 代表一步微相分离机理,即相分离初期三个组分同时发生相分离,最后形成有序的微相结构; M_{II} 代表二步微相分离机理,即相分离的初期,某一个嵌段与其它的两个嵌段先发生相分离,然后是余下的两个嵌段之间发生相分离。二步相分离机理可以进一步分为 M_{IIA} 、 M_{IIB} 和 M_{IIC} ,取决于相应的组分数和相互作用参数。

影响三嵌段共聚物形态主要有以下三个因素:一是每个组分的体积分数;二是 Flory-Huggins 相互作用参数;三是嵌段聚合物链段的序列。因此为了便于研究三嵌段共聚物的微相分离机理,按照嵌段之间的 Flory-Huggins 相互作用参数,我们把体系分为两类:一是各个嵌段之间的相互作用参数相等,二是各个嵌段之间的相互作用参数不相等。当嵌段之间的相互作用能相等时,即 $\chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{AC}$,影响微相分离机理的主要因素为嵌段的体积分数。图 19 为三嵌段共聚物的全局序参量 S_{IJ} 随时间的演化。由图可见,在相分离的初期, S_{AB} 、 S_{BC} 和 S_{AC} 的增长速度几乎相同,所以微相分离的机理为 M_I ,即三个嵌段

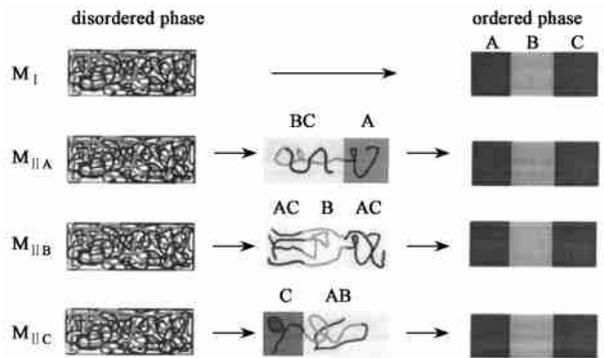


图 18 线型 ABC 三嵌段高分子微相分离机理示意图^[61]
Fig. 18 Schematic illustration of possible ordering mechanism of linear ABC triblock copolymers^[61]

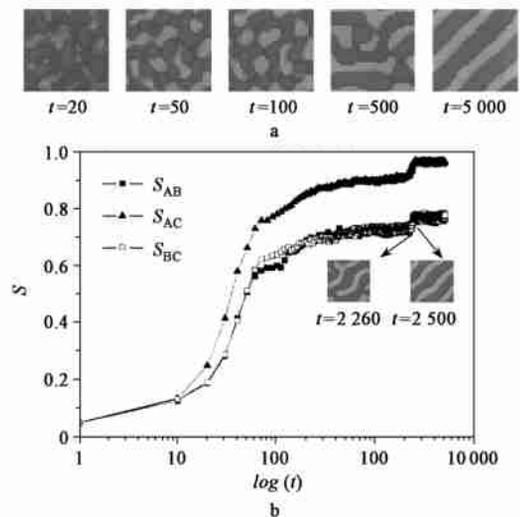


图 19 ABC 线型三嵌段高分子全局序参量 S_{IJ} 随时间的演化图 $f_A = 0.3, f_B = 0.3, f_C = 0.4, \chi_{AB} = \chi_{AC} = \chi_{BC} = 0.35, N = 100$ ^[61]

Fig. 19 Time evolution of the order parameters for linear ABC triblock copolymers $f_A = 0.3, f_B = 0.3, f_C = 0.4, \chi_{AB} = \chi_{AC} = \chi_{BC} = 0.35, N = 100$ ^[61]

同时互相分离,如图 18 所示。嵌段聚合物的最终微相分离的程度由 N 决定^[63],因此在体积分数和相互作用参数均相等时,在微相分离后期,全局序参量 S_{AB}, S_{BC} 的值基本相等,而由于 A 和 C 微区被 B 微区分开,所以 S_{AC} 的值要略大于 S_{AB}, S_{BC} 的值。

当嵌段之间的相互作用能不相等时,例如 $\chi_{AC} < \chi_{AB} = \chi_{BC}$,图 20 给出了三嵌段共聚物的全局序参量 S_{IJ} 随时间的演化。在相分离初期, S_{AC} 的增长速度要明显慢于 S_{AB} 和 S_{BC} ,这说明相分离机理为 M_{IIB} ,正如图 18 中假设的机理 M_{IIB} 一样,三嵌段共聚物微相分离过程是 B 组分先与 A 和 C 组分发生相

分离,而此时由于 A 和 C 嵌段之间弱的相互作用, A 和 C 组分混合在一起,接着是在 A 和 C 组分之间的微相分离,最后形成了长程有序的微相结构。嵌段聚合物的最终微相分离的程度是由 N 决定的,而且 A 和 C 组分为三嵌段共聚物的两个端位,因此我们不难理解最后全局序参量满足关系 $S_{AC} \approx S_{AB} \approx S_{BC}$ 。

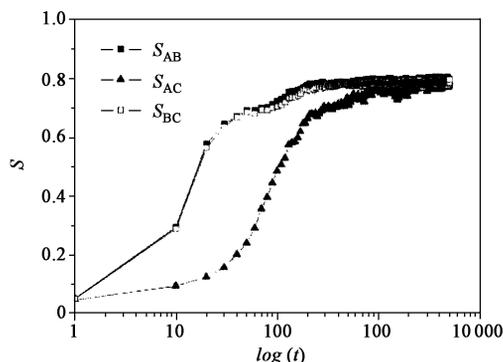


图 20 线型 ABC 三嵌段高分子的全局序参量随时间的演化图 $f_A = 0.3, f_B = 0.3, f_C = 0.4, \chi_{AC} = 0.2, \chi_{AB} = 0.5, \chi_{BC} = 0.48, N = 100^{[61]}$

Fig. 20 Time evolution of the order parameters of the ABC triblock copolymer with $f_A = 0.3, f_B = 0.3, f_C = 0.4, \chi_{AC} = 0.2, \chi_{AB} = 0.5, \chi_{BC} = 0.48, N = 100^{[61]}$

7 结论与展望

本文基于时间分辨的 TDCL 方程框架研究了多组分聚合物体系的相分离及形态生成与选择。TDCL 方程的一个最为简单、直观的用途是通过改进 TDCL 的自由能泛函及边界条件,可方便地用于研究对称破缺场如稳态或振荡剪切、温度淬冷、有向冷却等对相分离形态及流变学的影响^[64],还可扩展用于研究嵌段高分子及耦合化学反应的相分离,进一步与流体力学 Navier-Stokes 方程及粘弹本构方程关联起来,可考虑动力学效应及高分子复杂体系的粘弹性性质等对相分离及形成生成的影响,从而更加真实地预测高分子复杂流体的相分离动力学。此外,将 TDCL 与自洽场理论有机结合得到的动态(含时)自洽场理论为描述空间非均相体系的相分离动力学提供了有力保障。TDCL 还可用于讨论液晶体系中的相分离,相分离过程还伴随着液晶的有序化。限于篇幅,参见文献[65]。综上所述,近 20 年来高分子复杂流体形态演化过程中的动力学理论和研究方法已取得了很大的进步,这些理论体系和数值方法的发展使得 TDCL 理论的应用越来越广泛,然而从

高分子材料科学的角度来说,多相高分子体系的粘弹性行为及链的高度缠结是其特有的重要性质。如何从理论上预测有关高分子材料形态与力学性能、流变性能的关系等将是这一领域努力的方向。将描述动力学性质的分子理论如蛇行模型与 TDCL 或自洽场理论(SCFT)耦合应该是解决这类问题的有效途径。另外,本文仅讨论了刚性球面上的相分离动力学,然而实际的生物体系中相分离会伴随球面的曲率变化,如 budding,因此研究相分离动力学与曲面曲率的耦合应该是这一领域的发展方向。TDCL 方法还可望用于研究生物化学耦合相分离的生物体系中的相分离及图样选择。

参 考 文 献

- [1] 冯端(Feng D), 金国钧(Jin GJ). 凝聚态物理新论(New Perspective on Condensed Matter Physics). 上海(Shanghai): 上海科技出版社(Shanghai Scientific & Technical Publishers), 1992
- [2] Flory P J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca and London: Cornell Univ. Press, 1953
- [3] Brown G, Chakrabarti A. J. Chem. Phys., 1993, 98: 2451—2458
- [4] Olabisi O, Robeson L M, Shaw M T. Polymer-Polymer Miscibility. London: Academic Press, 1978
- [5] Cahn J W. J. Chem. Phys., 1965, 42: 93—99
- [6] Reister E, Müller M, Binder K. Phys. Rev. E, 2001, 64: 041804
- [7] De Gennes P G. Scaling Concept in Polymer Physics. Ithaca and London: Cornell Univ. Press, 1979
- [8] De Gennes P G. J. Chem Phys., 1980, 72: 4756—4763
- [9] Bray A J. Adv. Phys., 1994, 43: 357—459
- [10] 韩志超(Han Z C). 结构材料化学进展(Advances in Construction Material). 北京(Beijing): 化学工业出版社(CheM. Industry Press), 2005. 290—326
- [11] Hohenberg P C, Halperin B I. Rev. Mod. Phys., 1977, 49: 435—479
- [12] Qiu F, Ding J D, Yang Y L. Phys. Rev. E, 1998, 58: R1230
- [13] Qiu F, Zhang H D, Yang Y L. J. Chem. Phys., 1998, 109: 1575—1583
- [14] Oono Y, Puri S. Phys. Rev. Lett., 1987, 58: 836—839
- [15] Zhang Z L, Zhang H D, Yang Y L, et al. Macromolecules, 2001, 34: 1416—1429
- [16] Ohta T, Nozaki H, Doi M. J. Chem. Phys., 1990, 93: 2664—2675
- [17] Vinckier I, Laun H M. Rheol. Acta, 1999, 38: 274—286
- [18] Gronski W, Lauger J, Laubner C. J. Mbl. Struct., 1996, 383: 23—30
- [19] Zhang Z L, Zhang H D, Yang Y L. J. Chem. Phys., 2000, 113: 8348—8361

- [20] Zhang Z L, Zhang H D, Yang Y L. *J. Chem. Phys.*, 2001, 115: 7783—7792
- [21] Ohta T, Kawasaki K. *Macromolecules*, 1986, 19: 2621—2632
- [22] Luo K F, Yang Y L. *Polymer*, 2004, 45: 6745—6751
- [23] Luo K F, Yang Y L. *Macromolecules*, 2002, 35: 3722—3730
- [24] Hashimoto T, Itakura M, Hasegawa H. *J. Chem. Phys.*, 1986, 85: 6118—6128
- [25] Tanaka H. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 76: 787—790
- [26] Clarke N, McLeish T C B, Pavawongsak S, et al. *Macromolecules*, 1997, 30: 4459—4463
- [27] Zhang H D, Zhang J W, Yang Y L. *Macromol. Theory Simul.*, 1995, 4: 1001—1013
- [28] Zhang J N, Zhang Z L, Zhang H D, et al. *Phys. Rev. E*, 2001, 64: 051510
- [29] 张家宁 (Zhang J N). 复旦大学博士学位论文 (Ph D Dissertation of Fudan Univ.), 2002
- [30] Imaeda T, Furakawa A, Onuki A. *Phys. Rev. E*, 2005, 70: 051503
- [31] Hobbie E K, Kim S, Han C C. *Phys. Rev. E*, 1996, 54: R5909
- [32] Matsuzaka K, Koga T, Hashimoto T. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 80: 5441—5444
- [33] Qiu F, Zhang H D, Yang Y L. *J. Chem. Phys.*, 1998, 108: 9529—9536
- [34] Luo K F, Zhang H D, Yang Y L. *Macromol. Theory Simul.*, 2004, 13: 335—344
- [35] Pistor N, Binder K. *Colloid & Polym. Sci.*, 1988, 266: 132—140
- [36] Luo K F, Yang Y L. *J. Chem. Phys.*, 2001, 115: 2818—2826
- [37] O'Shaughnessy B, Vavylonis D. *Macromolecules*, 1999, 32: 1785—1796
- [38] Okada M, Sakaguchi T. *Macromolecules*, 1999, 32: 4154—4156
- [39] Corberi F, Gonnella G, Lamura A. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 81: 3852—3855
- [40] TranCong Q, Kawai J, Nishikawa Y, et al. *Phys. Rev. E*, 1999, 60: R1150
- [41] Tong C H, Yang Y L. *J. Chem. Phys.*, 2002, 116: 1519—1529
- [42] Liu B, Tong C H, Yang Y L. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105: 10091—10100
- [43] Tong C H, Zhang H D, Yang Y L. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106: 7869—7877
- [44] Schoenborn O, Desai R C. *J. Statistical Phys.*, 1999, 95: 949—979
- [45] Schonborn O, Desai R C. *Physica A*, 1997, 239: 412—419
- [46] Schonborn O L, Desai R C. *Euro. Phys. J. B*, 1999, 9: 719—724
- [47] Saxena A, Lookman T. *Physica D*, 1999, 133: 416—426
- [48] Jiang Y, Lookman T, Saxena A. *Phys. Rev. E*, 2000, 61: R57—R60
- [49] Tang P, Qiu F, Zhang H D, et al. *Phys. Rev. E*, 2005, 72: 016710
- [50] Jarrold M F. *Nature*, 2000, 407: 26—27
- [51] Meyer M, Desbrun M, Schroder P, et al. *VisMath Proceedings*, Berlin, Germany, 2002, <http://multires.caltech.edu/pub/diffGeorOps.pdf>
- [52] 李荣华 (Li R H). 吉林大学自然科学学报 (*Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Jilinensis*), 1995, 1: 14—22
- [53] Gomtam J, Amdjadi F. *Phys. Rev. E*, 1997, 56: 3913—3919
- [54] Bausch A R, Bowick M J, Cacciuto A, et al. *Science*, 2003, 299: 1716—1718
- [55] Fraaije J G E M. *J. Chem. Phys.*, 1993, 99: 9202—9212
- [56] Morita H, Kawakatsu T, Doi M. *Macromolecules*, 2001, 34: 8777—8783
- [57] Helfand E. *J. Chem. Phys.*, 1975, 62: 999—1005
- [58] Edwards S F. *Proc. Phys. Soc.*, 1965, 85: 613—624
- [59] Morita H, Kawakatsu T, Doi M, et al. *Macromolecules*, 2002, 35: 7473—7480
- [60] Ferreira P G, Ajdari A, Leibler L. *Macromolecules*, 1998, 31: 3994—4003
- [61] Xia J F, Sun M Z, Qiu F, et al. *Macromolecules*, 2005, 38: 9324—9332
- [62] 夏建峰 (Xia J F), 邱枫 (Qiu F), 张红东 (Zhang H D), et al. *化学学报 (Acta Chim. Sinica)*, 2005, 63: 1109—1115
- [63] Matsen M W, Bates F S. *J. Chem. Phys.*, 1997, 106: 2436—2448
- [64] Zhang H D, Zhang J W, Yang Y L. *J. Chem. Phys.*, 1997, 106: 784—792
- [65] Lin Z Q, Zhang H D, Yang Y L. *Macromol. Theory Simul.*, 1997, 6: 1153—1168