

第6章 软物质的自组织

- 参考书：材料科学导论 冯端 师昌绪 刘治国主编 化学工业出版社 2002.5第一版
- 材料是人类技术进步的标志。和人类使用材料的漫长历史相比，科学家研究材料科学的历史比较短暂。
- 始于19世纪中叶：钢铁材料热处理过程中的显微组织的变化；研究工具限于金相显微镜；
- 随后，相平衡的热力学与统计力学的建立，为探讨材料的相平衡和相变提供了理论基础；
- 20世纪20年代：原子结构的阐明、量子力学的建立又为理解材料的根本结构提供了新的理论依据，另一方面，X射线衍射、电子衍射与电子显微术、电子隧道探针技术，又为探测材料的微观结构提供了新的手段。
- 固体物理学（凝聚态物理学）、物理化学为全面理解材料结构与性能关系提供了理论基础；合成化学的发展又为合成层出不穷的新材料提供了手段。

- 随后，半导体技术的发展又对材料的纯度和完整性提出了苛刻的要求，促使材料的研究向纵深发展，另一方面，金属学的理论与实验手段也向陶瓷学的领域延伸。
- 到1960年左右，“材料科学”的名称问世。
- 随后，非晶材料科学、液晶材料科学、高分子材料科学相继问世，丰富了材料科学的内涵。
- 20世纪末，软物质科学蓬勃发展，将液晶、高分子、胶体等领域的研究贯通起来，和传统的硬物质科学形成鲜明的对照，软硬兼顾，相得益彰，从而将无机材料科学和有机材料科学辩证地融合起来。

一、什么是软物质

- 顾名思义，软物质是一类柔软的物质，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。

- 常见的软物质有：高分子聚合物、液晶、胶体、乳状液和超分子材料（如双亲分子）以及一大类生命物质等等。
- 软物质在生物、化工技术和日常生活中具有重要的应用前景。
- 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，大的效果是软物质的基本特征。
- 这种微弱的作用会带来强烈变化的后果在日常生活中非常普遍：
 - 如在墨汁中加入一滴阿拉伯胶旧能使其稳定时间大大延长；
 - 一滴红苋就能使豆浆变成豆腐；
 - 几滴洗洁精会产生一大堆泡沫。
- 软物质之所以在小的外界作用下发生根本性的变化从而导致戏剧性的效果，表明通常所指的软物质是有其内部结构的。
- 人们通常用复杂液体或结构液体来表示软物质。说明软物质在其柔软的背后存在着复杂的、有结构的特性。

- 软物质大都来自于有机物质，其结构常常介于固体和液体之间。
- 从宏观尺度看：软物质没有晶体的周期性结构；
- 从分子、原子尺度看：也是完全无序的；
- 但在介观尺寸下：存在规则的结构。
- 正是这种介观尺寸下的有序结构使得软物质表现出与固体和普通液体不同的特性。
- 实际上，软物质除具有简单液体所特有的平移自由度外，常常还有一个或更多的附加自由度。
- 例如，高分子聚合物会出现附加的构像自由度；
- 液晶，则存在附加的取向自由度。
- 这些分子由于附加自由度引起自身可以自组织（Self-organization）、自组装（Self-assembly），最后形成附加自由度为有序的结构。然而，这种附加自由度引起的作用（如构像熵或取向熵）与其他相互作用竞争往往使得软物质结构研究变得非常复杂。

二、常见软物质体系举例

1、聚合物：单体通过聚合反应形成长链结构。

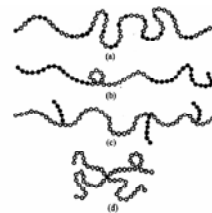


图 各种不同类型的共聚合物
(a) 线型共聚合物；(b) 三臂型共聚合物；(c) 星型共聚合物；(d) 四臂星型共聚合物

共聚物中最简单的两嵌段共聚物，即A、B两种不同单体构成的聚合物长链（链长数分别为 N_A 和 N_B ），以共价化学键相连形成 A_tB_{1-t} ，这里 $t=N_A/(N_A+N_B)$ 。

- 不同的高分子聚合物常常不相溶，在一定条件下，要发生相分离。但如果是相分离材料构成的嵌段共聚物（如 A_tB_{1-t} ），由于不同聚合物的共价连接使宏观相分离得到抑制，出现微观小尺度下的条纹结构。如右图所示。

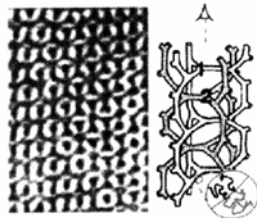


图 21-1 嵌段共聚物的双连续畴结构
(引自 Hasegawa H et al. Macromolecules. 1987, 20: 1651. 畴尺寸为100nm左右。右边草图为此种三维结构形成的示意图)

2、胶体

- 胶体通常认为是某类物质构成的微小颗粒分散在另一类溶液中。颗粒的尺寸一般在几纳米到微米之间，有球状、柱状和其他形状。颗粒的尺寸比原子尺寸大很多，使得量子效应并不重要；但同时又是足够小，在常温下可以出现布朗运动，从而不会在引力的作用下很快沉淀。
- 胶体体系广泛存在与自然界，如颜料：固体颗粒存在于液体中；牛奶：液体存在于液体中；烟雾：固体存在于气体中。
- 近来，胶体晶化已成为自组装纳米和亚微米材料制备的一个重要过程。下图为硅油胶体分散在各向异性的液晶体系中形成高度有序的长链。

- 与原子构成的系统相比，胶体的相变和自组织研究有明显的优越性：胶体粒子的尺寸允许没有原子分辨率的光学显微镜直接进行观测；由于同周围溶液的摩擦，胶体粒子运动很容易慢化，其弛豫过程便于实时观察。

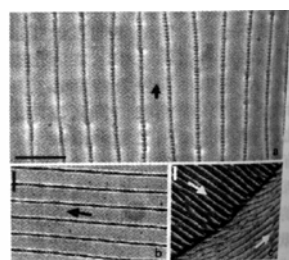
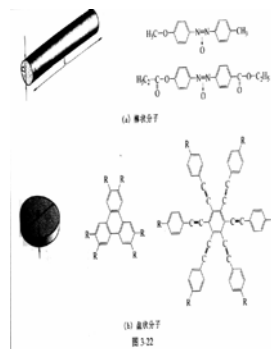


图 21-2 硅油胶体分散在液晶中形成高度有序的长链
(a) 液晶 98%，硅油 2%，长链宽为50μm；
(b) 液晶 98.4%，硅油 1.6%，长链宽为35μm；
(c) 通过衬底形成不同方向的长链。液晶 98.4%，硅油 1.6%，长链宽为60μm (引自 Stutzmann N et al. Nature. 2000, 407: 613)

3、液晶态

- 一些物质的晶态结构受热熔融或被溶剂溶解之后，变成具有流动性的液体，分子位置无序，但结构上仍保持有序排列，形成一种兼有部分晶体和液体性质的过渡状态，即液晶态。具有这种状态的物质，称为液晶。构成液晶的单元如右图所示。



- 液晶分子的排列结构示意图，如右图所示。

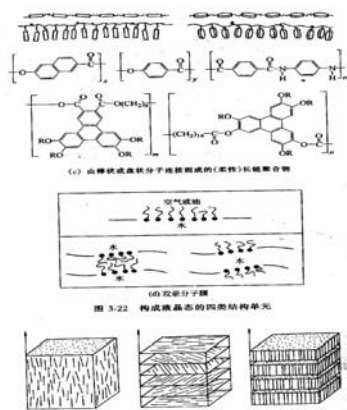


图 3-23 液晶分子的排列结构示意图
(a) 向列相 (b) 层状相 (c) 近晶相

4、活化剂

- 活化剂易于活跃在不同相界面，以减少界面能。典型的活化剂如双亲分子，其两端（极性头和碳氢尾巴）分别具有亲水和疏水特性，通过共价化学键牢固地结合在一起。
- 在溶液中，由于活化剂的存在，会自组装成各种有序的结构，如胶团、泡、微乳状液和膜以及其他更加复杂的结构。

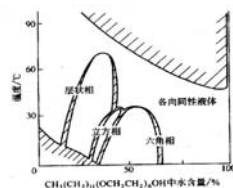


图 3-26 肥皂膜的相图



图 3-27 胶束的示意图

三、软物质如何表现

- 成分----结构----性能
- 成分：原子或分子构成
- 结构：晶体结构（分子结构）、宏观结构、介观结构（聚集态）。
- 从某种意义上讲：分子结构只是间接影响物质的性能；而介观尺度下的聚集态才是直接影响其性质的因素。

- 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性能。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：**性质和功能来源于自组装过程。**
- 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产生一个结构确定、具有一定功能的微观有序结构的过程。

- 实际上，软物质的一个重要的响应就是通过分子自身的自组装、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，即所谓的空间自组织结构。常见的自组织结构有：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（第七章）。
- 研究软物质的自组装、自组织是研究它的结构形态、性质和功能、应用的基础。

- 与硬物质相比，软物质自组装形成的结构稳定性将会成为软物质的一个重要问题。
- 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，一旦外界作用消失，是否仍会继续保持长时间的稳定。

四、自组织的原理和控制

- 1、自组织趋向有序途径
- 热力学第二定律：封闭系统的最终状态对应于自由能（焓）极小值。
- $G=H-TS$
- 系统往无序方向发展，即熵增方向发展。
- 这类极值原理对自然的解释非常有用。尽管如此，我们周围的大多数系统如物理、生物、经济和社会系统都是开放的。因此，这类系统通常由自组织结果来描述，其最后的自组织结构也许不是最稳定的模式。如在生长和聚集过程中所看到的很多现象。

- 软物质在各种相互作用能、熵作用和动力学效应下自组装/自组织形成的各种有序结构广泛存在于平衡和非平衡条件中。在趋向有序的途径中，与固体硬物质相比，无论在平衡态或非平衡态条件下，其自组织过程中焓与熵作用的竞争有明显的不同。
- （1）平衡态
- 硬物质：焓（能）致相变（H的作用大于S的作用）；
- 软物质：熵致相变（H很小或变化很小，TS作用为主）。

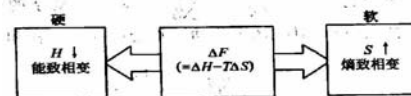


图 21-3 热力学平衡下能量和熵的竞争

- (2) 非平衡态
- 设想，系统通过来自外部的热涨落或外力的能源接触，平衡态被破坏，结果：
- 对于硬物质：由于能量 E 的加入，导致体系焓增加，于是要求非平衡动力学演变过程中熵增加，以达到最后的自组织状态（无序状态）。
- 对于软物质：由于能量的加入，内能几乎没有变化，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（有序状态）。

- 如晶体的拉伸：导致原子间距变大，偏离平衡，晶体缺陷的形成，无序度增大；
- 而橡胶的拉伸：拉力并没有橡胶分子中的原子间距改变，而是使交联点间的分子线段变直，即外力无法对体系内能有贡献，惟一的办法是调整聚合物构形，使弯曲的分子线团拉直，从而使分子线段的位形熵减小，也就是说拉伸的结果是使有序度增加。
- 这种偏离平衡位置（熵最大）引起的熵改变会产生一种有效力，即熵力，与来源于外界的力同样真实。
- 我们用手拉橡皮筋时，其恢复力主要来源就是这种熵力。

外界作用对软硬物质的影响如下图所示。此外，在软物质系统的非平衡过程中，随着外界能源的加入，也有可能导致软物质结构重组形成高度有序新结构。同时，其总能量也相应升高。这种亚稳态能否维持长时间稳定是构成软物质自组织结构稳定性研究的重要问题。

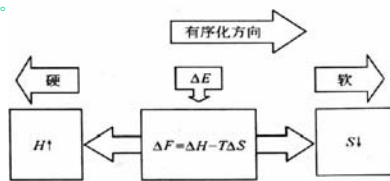


图 21-4 软物质和硬物质在外部驱动下由于体系焓和熵的竞争引起的自组织有序过程

五、软物质自组织的形式

- 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。
- 如：超分子（双亲分子）的自组装和聚集；单（大）分子的自组织，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。

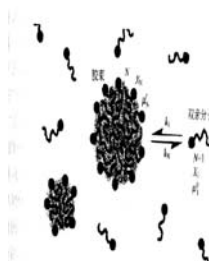


图 21-5 N 个双亲分子聚结形成一个胶束，胶束与两亲分子并存的示意图

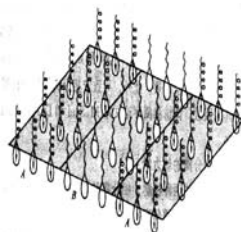


图 21-18 双亲分子 (A 和 B) 在水-水界面示意图 (引自 Saul M. Aizenman D.Science, 1995, 267, 476)

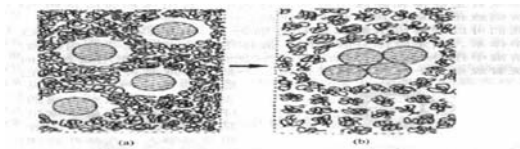


图 21-7 (a) 胶体粒子分离时由于排斥力引起聚合物小分子浓度降低；(b) 粒子聚集后聚合物小分子浓度降低 (引自 Daniel J.C. 和 Andrieux R., Soft Matter Physics, edited by Daniel M. and Williams C.E. Springer-Verlag, 1999)

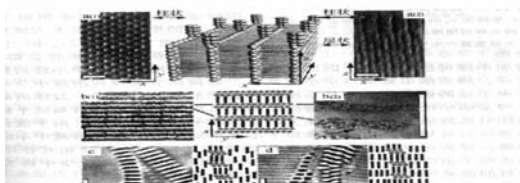
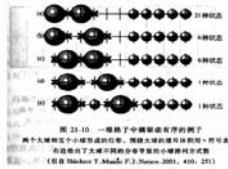


图 21-8 胶体凝胶和胶体棒在溶液由于熵致相变产生的微相周期结构 (引自 Adriano M. et al. Nature, 1998, 393, 349)



六、控制和设计自组织形貌的途径

- 自组装/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度。
- 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、噪声、凝胶和化学反应等途径也能有效控制和设计自组织形貌。

衬底效应

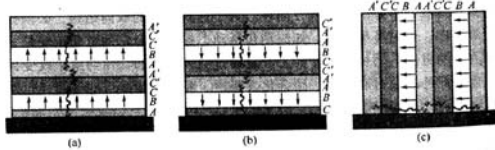


图 21-13 两嵌段共聚物 (AC) 和三嵌段共聚物 (ABC) 混合物放置在衬底上形成的形貌
(a) 如果聚合物 A 子链和平面衬底的界面能较低，系统自组织形成的具有极性向上的多层结构；(b) 如果聚合物 C 子链和平面衬底的界面能较低，系统自组织形成的具有极性向下的多层结构；(c) 如果聚合物 B 子链和平面衬底的界面能较低，系统自组织形成的具有极性水平向左的多层结构
(引自 Guido S.P. Nature, 1999, 398, 107 和 Goldsucker et al., Nature, 1999, 398, 137)

七、软物质的复相分离热力学和动力学

- 1、热力学
- 混合物是否相容取决于混合过程中的自由能变化是否小于零。对于高分子聚合物的分子量很大，混合时的熵变化很小，而且混合过程中的焓变化常常大于零，因此，混合过程中自由能通常大于零。这表明确实大多数高分子混合物是不相容的，高分子混合物往往出现宏观相分离。



图 21-15 二元混合物相分离相图
由于低温混合，高分子混合物常出现低临界溶液温度 (LCST) 相分离，即随着温度升高，相分离发生。而小分子混合物往往出现高临界溶液温度 (UCST) 相分离。

- 混合物界面或膜不仅在界面内可以收缩，而且可以在垂直界面方向发生变形。界面张力的降低常常会抑制相分离的生长，形成介观相有序。

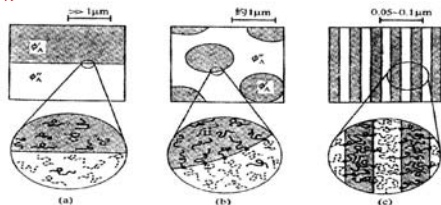
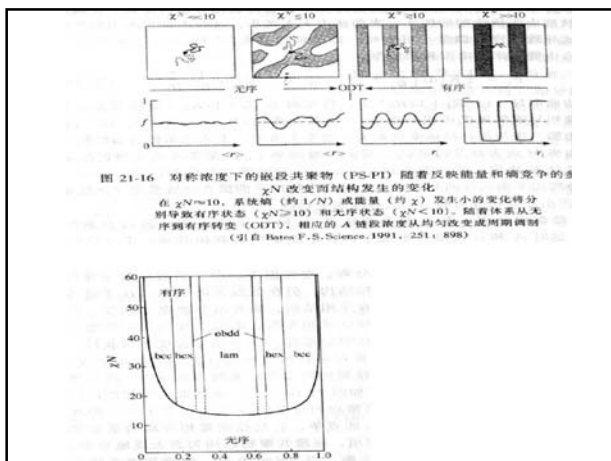


图 21-14 聚合物相行为的宏观、介观和微观有序
(a) 热力学不相容的两种聚合物混合系统产生的宏观相分离；(b) 不相容的两种嵌段共聚物加入两嵌段共聚物充作活化剂稳定了介观相有序；(c) 两嵌段共聚物由于其价键束缚产生微观如线状相结构
(引自 Bates F.S. Science, 1991, 251, 898)

- 如果混合系统是A、B子链构成的嵌段共聚物， $A_f B_{1-f}$ ，这时A和B链结合形成单体，不能发生宏观相分离。在高温下，由于熵效应起主导作用，系统形成一个类似于液体的无序结构。但在低温下，由于A、B子链排斥作用变成主导地位，导致一系列有序相结构，随着组分浓度f的改变，结构会发生一系列转变，如层状、圆柱和球状相等等。从而形成微观相有序。



2、动力学

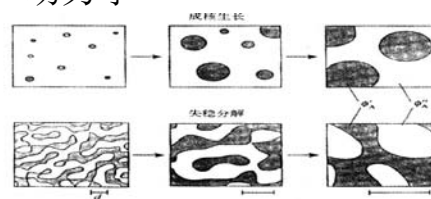


图 21-19 成核生长和失稳分解
(引自 Bates F.S. Science 1991, 251: 898)