

·学科进展与展望·

聚合物凝聚态的多尺度连贯研究

——国家自然科学基金重大项目介绍

韩志超¹ 严大东¹ 董建华²

(1 中国科学院化学研究所,北京 100080; 2 国家自然科学基金委员会化学科学部,北京 100085)

[摘要] 本文对“十五”期间国家自然科学基金重大项目“聚合物凝聚态的多尺度连贯研究”的立项背景、项目所研究的基本科学问题、科学目标、对学科发展的意义和项目管理等方面进行了介绍。

[关键词] 高分子科学,聚合物凝聚态多尺度研究,重大项目

高分子科学的重要任务之一是从聚合物凝聚态结构出发,阐明和预报体系的平衡与非平衡态的物理性质,达到能够定量描述聚合物复杂结构与性能关系,最终可以为材料设计与加工所用。该领域的研究已成为国际上学术界关注的焦点和研究热点,富有挑战性,属高分子科学、凝聚态物理、材料科学和计算数学等学科交叉点和新的学科生长点。目前尚缺乏从微观到宏观的系统认识,虽然在各个尺度内的方法已比较成熟,但还没有做到多尺度上的连贯性,不同尺度间的衔接的研究是今后的重大课题。

国家自然科学基金委员会顺应科学发展态势,由化学科学部、数理科学部和工程与材料科学部联合设立了“聚合物凝聚态的多尺度连贯研究”重大项目。

1 聚合物凝聚态的多尺度特征

聚合物即合成高分子,多具有链式结构,它是由多个小分子(10^3-10^5)作为结构单元以共价键结合而形成的;高分子科学是近60年来创立和发展起来的。具有长链特征、分子量很高的高分子概念的诞生使高分子合成化学家为人类创造了几百万种高分子新物质。高分子概念的确立不仅为高分子科学、高分子材料科学的建立和发展奠定了基础,而且还为人类认识生命体系和过程中主要物质基础蛋白质、核糖核酸和多糖的结构打下了基础。

聚合物分子链具有复杂的拓扑结构;合成高分子凝聚态结构是由大量的高分子依靠分子内和分子

间的 van der Waals 相互作用凝聚而成,表现为晶态和非晶态(玻璃态和橡胶态)。聚合物具有近程、远程和凝聚态多个结构层次;而且,高分子链具有自相似结构,因而高分子具有其他材料所没有的标度性,其很多性质是可标度的,即表征高分子特性的函数可以写成一个系数因子乘以一个标度形式,其中,由单体所决定的化学性质出现在前面的系数因子中,而由长链所决定的物理性质出现在标度形式中;此外,某些种类的高分子之间能以化学键相互联结而形成交联网状结构,交联程度对其力学性能有重要影响。

聚合物结构与性能的独特性和复杂性对物理学和物理化学提出了许多难题,随着针对这些科学难题的研究,派生出高分子物理与高分子物理化学。近年来,高分子科学仍处于发展活跃期,但高分子科学的理论体系还欠系统,高分子科学正面临着新的飞跃。研究方法已发展到理论、计算模拟和实验并重阶段。

对聚合物的研究在国际上已引起理论和实验物理学家的浓厚兴趣,常将聚合物作为对现代凝聚态物理理论验证的重要实验体系。与此同时,凝聚态物理学的发展又大大促进了高分子科学的概念更新,只有通过现代凝聚态物理与高分子物理的交叉发展才能解决高分子物理基础问题,而高分子物理基础问题的研究对高分子材料的研究有重要指导作用。

聚合物体系属于软物质或复杂流体,是具有多

本文于2004年11月29日收到。

尺度特性的典型代表,也是最具有实际应用意义的材料体系。它具有许多不同于其他物质的特性:如平衡态由熵效应决定而不是其他物质体系的内能效应、多自由度、复杂的拓扑结构、标度性、非晶态固体结构,以及聚合物所特有的粘弹性等。很多物理理论之所以最先在分子体系中得到验证,是因为分子体系具有平均场的特性。另一方面,它的弛豫时间很长,特征温度范围非常宽,因而在实验上可以精确测量。

对聚合物的研究是当前平衡与非平衡态统计物理发展的重要推动力之一。从聚合物凝聚态结构出发,阐明和预报体系的平衡与非平衡态的物理性质,最后达到能够定量描述聚合物复杂结构与性能,是高分子物理的核心命题。目前尚缺乏从微观到宏观的系统认识,最缺的是不同尺度间的衔接。

所谓多尺度,可以从空间尺度的角度去理解(从单分子链到宏观材料),也可以从时间尺度的角度去理解(由于粘弹性聚合物结构单元运动具有极广的松弛时间谱,从 10^{-12} 秒到几天、甚至几年),甚至可以从浓度去理解(从极稀溶液到极浓溶液乃至本体,浓度跨越7—8个数量级。对不同浓度的体系研究内容和方法均不同)。应当指出,松弛时间谱与空间尺度不具有——对应的线性关系,因而使问题变得更加复杂。

在聚合物中,从最初的单分子链开始就决定了其多尺度行为和特殊性。因为单分子链由成千上万个原子组成,具有相当多的内部自由度以及特征长度、特征时间,其本身就具有多尺度行为;另一方面,聚合物的共聚和共混过程以及在流场中的剪切等特定的加工过程也是特别引起关注的方面。共聚和共混是一种在得到特定性能的新材料中广泛使用的、高效的方法,聚合物共混物类似于金属材料中的“合金”。聚合物共聚、共混物占了当今世界塑料销售的30%以上,而且仍然是该领域增长最快的方向之一。共混物的组成、形态结构决定了共混物的性能。因此,深刻地剖析形态结构与加工过程之间的关系就非常重要。在共混物的加工过程中,其流变行为表现为高度的非牛顿性。这种复杂性就体现在不同层次、结构之间的相互影响。

聚合物多尺度研究中所遇到的问题是,无论是理论上还是实验上,迄今为止还没有做到多尺度上的连贯性:一个尺度上的理论与实验只能解决这一个尺度上的问题,还无法一致贯通地从单分子设计做到材料加工。而从单分子设计做到材料加工又是

人们最需要做到的事情。因为只有这样,才能通过最经济、最有效的方法,得到我们所需要的材料及其制品。因此,从单分子设计一路贯通地到材料加工这样一个跨越多个尺度的科学问题,是一个具有前瞻性、挑战性的重大课题,同时也是高分子科学、凝聚态物理、材料科学和计算数学等学科交叉的、新的学科生长点。

2 国内外的研究背景

就国内外在不同的尺度上的研究状况而言,微观上实验方面包括中子自旋回波、中子散射、荧光标记和介电分析等方法,理论方面主要包括分子动力学模拟、蒙特卡罗模拟。尽管这些模拟给出了大量有用的信息,但由于计算量所限,只能模拟一些较短的分子链或寡链体系,以及较短的时间尺度,全分子模拟显然无法实现。故常常采用粗粒化近似。尽管人们在这方面做了多方努力,部分地实现了从微观到介观的衔接,然而要计算如聚合物这样复杂体系的平衡态性质,现有的计算资源仍显不足。因此,发展了很多介观理论。其中,有布朗动力学、耗散粒子动力学、自洽场理论、动力学密度泛函理论、含时金茨堡-朗道方程(TDGL)、格点玻耳兹曼方法等为人们所公认的有效理论和方法。又比如用TDGL方程结合聚合物的本构方程来研究相分离动力学和流变学已发展得比较成熟,但不足之处是其中的唯象系数不能由其理论本身确定。介观尺度的实验方法包括激光光散射、原子力显微镜、电子显微镜和原位流变仪等。

在宏观尺度上,单一聚合物在复杂流道内的流动分析主要采用基于连续介质力学的数值分析方法,如有限单元方法、有限体积方法、边界单元方法等。通常对聚合物的描述是采用某一本构模型,但都不足以描述粗化的聚合物分子链在流场中的构象动力学。因此这些本构模型并不能成为介观尺度与宏观尺度之间的一个完整的桥梁。

目前在不同的尺度上都有一些相对成熟的理论和模拟手段,但迄今还没有一个较为成熟的方法,可以把不同尺度贯穿起来,最终可以为材料设计与加工所用。国际上开展这方面研究工作且真正取得一定成果的只有日本的OCTA计划(通产省多尺度聚合物开发平台—“高性能材料设计平台的开发”,即Doi Project)。但在这一计划中,上述不同尺度间理论上的断层还没有填补。德国的马普高分子研究所也准备开展类似的研究;在美国有一些小组正在从

事个别尺度的联合研究。该领域的研究已成为国际上学术界关注的焦点和研究热点,是学科发展前沿,富有挑战性,同时也是难得的机遇。

就国内情况而言,在某些尺度上,很多研究小组开展了很好的工作。但与国际上的情况相类似,在贯穿多尺度的研究上虽然已引起注意,但相应的研究工作还非常少,只开展了一些前期的探索性工作。总体说来,在各个尺度内的方法已比较成熟,目前最缺的是尺度间的衔接。就后者而言,从微观到介观的衔接发展得较好,从介观到宏观的衔接还远远不够。

多年来,我国高分子凝聚态物理研究在国家自然科学基金委员会“七五”期间重大项目等多项基金项目和国家“攀登计划”的大力支持下,取得了一系列重要成果,曾获得国家自然科学奖二等奖。近年来,国家自然科学基金委员会对一些相关的领域进行了相应的资助,据不完全统计,计有国家自然科学基金面上项目 35 项,重点项目 5 项,国家杰出青年科学基金项目 5 项。在聚合物的理论、模拟方面已形成了一支有特色的研究队伍,这为今后开展这项研究打下了良好的基础。

在计算能力上,由于集成微机机群技术和并行计算技术的发展,为低成本的大规模科学计算提供了可能。目前许多课题组都安装了这类机群,并具有相应的软件。

3 学科交叉研究特点及意义

聚合物凝聚态的多尺度研究,跨越了从微观到宏观多个尺度,涉及高分子科学、物理学、力学、材料科学以及计算数学等多个学科;而且,还需要理论、模拟、实验等方面的紧密结合。显然,要完成这一宏大的研究计划,开展多学科交叉研究是非常必要的。

化学背景的高分子研究者可能会在物理模型和数学基础方面有所欠缺,而数理出身的研究者对高分子复杂结构、形态与性能感到陌生,数理背景的研究者提出的理论需要由高分子研究者实验验证才能显出重要性。通过开展学科交叉研究有利于促进高分子科学形成完整的科学体系,同时引导材料科学研究者将高分子凝聚态物理理论应用到高分子材料改性与加工中,对材料研究有指导作用的理论研究意义更大。

经过多年的积累,国内在上述相关领域已有相当的研究基础,在每一个尺度上都能找到相应的课题组,不同学科研究队伍通过长期学术交流,已经建

立了共同语言。

通过国际合作与交流,可以避免不必要的重复研究,更重要的是,可以激发研究灵感,取得创新性、乃至原创性研究结果,实现与国际同步、甚至在某些方面领先国际水平。

4 多尺度贯通研究的主要方向

聚合物凝聚态多尺度连贯研究主要研究方向有:

(1)发展和完善不同尺度内的理论、模拟方法及实验反馈平台;

(2)建立从微观到宏观由小到大的衔接方法;

(3)建立从宏观到微观由大到小的衔接方法;

(4)界面相的衔接与关联以及流场中的本构方程问题;

(5)以弹性体共混体系和聚烯烃共混体系为例进行实验研究,辅助并实现理论上的多尺度贯通。

本项目研究目标和进展与国际同步,并预期在一些重要方面取得领先地位。同时,在这一研究过程中,将发展一系列理论、模拟方法,完善相应实验表征手段,建立从单分子设计到聚合物材料加工的平台;其计算机模拟程序,将最终应用在材料设计加工领域中。

目前在不同的尺度上,独立的理论、模拟手段已经相对成熟。聚合物的全尺度性设计与性能预测逐渐成为材料设计的热点,也成为国际学术界面临的挑战与机遇。一旦取得突破,聚合物材料性能的全尺度设计与预测将不再是神话,届时聚合物材料科学和计算材料科学的研究将进入一个全新的时代。

具体地说,从微观到介观的衔接将有可能最先获得突破。在这一阶段中研究主要包括以下三个层次,即全原子模型、粗粒化粒子模型、场论方法,对应着从微观到介观的不同尺度。全原子模型对计算量的需求太大;粗粒化粒子模型和场论方法有一个共同的问题,那就是通常要对实际的聚合物体系做一定的近似,而我们又无法预先知道这些近似的好坏,因而计算中所输入的各个序参量很难与实际的聚合物体系相对应起来。这是阻碍应用介观理论解决实际问题的主要因素。如果实现了下一步从介观到宏观的衔接,则有可能用实验上的结果对这些序参量进行反馈、调整,从而与实际的聚合物体系对应起来。

在从介观到宏观方面,借助于非平衡态热力学理论建立一系列的本构模型,来更好地描述牛顿共

混体系界面动力学、相形态和力学量之间的关系。这些本构方程的建立将对多相、多组分体系的宏观流动分析奠定基础。随着近年来人们对复杂流体及软物质系统的深入研究,在这方面未来几年内可能取得很大的进展,包括各种体系的本构方程的建立,复杂相形态本构模型的建立,以及跨介观和宏观尺度的快速数值分析方法的建立与应用。

5 结束语

这一项目的战略意义,不仅在于从根本上促进聚合物材料工业的发展,同时也为高分子科学、软物质复杂系统物理以及计算数学等基础研究领域开辟新的起点和方向,为材料科学的深入发展奠定基础。

该项目的最终目标,是把在多个尺度上,即从微观到介观、再到宏观等不同尺度上发展起来的研究聚合物性质的方法贯穿起来。将前一个尺度的输出,作为下一个尺度的输入,来研究聚合物结构与性能的关系。由于现有理论本身的限制以及计算量上的限制,在不同的尺度间存在一些理论上的断层。本项目的思路是,用实验数据填补这些断层,从而可作为下一个尺度的输入;同时,将不同尺度上理论上所给出的可观测量以及最终给出的可观测量与

实验结果比较,对上述尺度上的输入给出反馈,以修正最初的输入,直至得到符合实验结果的输出。最终的目的,是建立一个从微观到宏观一致贯穿的平台,以期对聚合物材料的设计、加工、应用给出理论上的指导。

在项目组织实施方面,本项目进行了精心组织和管理。通过研讨和交流,凝练科学目标,吸收不同特长、不同研究背景的研究人员参加项目;以研讨会方式认真落实每个课题与项目的有机联系与分工,进一步根据国内外相关领域发展动态确定研究内容;在项目经费上,预留了相对较多的机动经费,便于项目领导小组根据项目进展动态予以调整。在正式获得批准后,项目组又召开研讨会,交流了项目评审后近一年来研究进展和动态,明确了下一年的研究内容。项目管理中将特别注重不同课题间的合作和衔接;特别注重理论、计算模拟和实验三方面的协同研究;特别注重项目负责人的统帅作用。

本项目的实施必将大大推动我国高分子凝聚态物理的进一步发展。将现代凝聚态物理、计算科学、高分子科学和高分子材料科学研究的队伍通过重大项目集中在共同科学目标上,形成优势,有望取得有重大意义研究成果。

MULTI-SCALE SEAMLESS RESEARCH ON THE CONDENSED STATE OF POLYMERS ——INTRODUCTION ON THE MAJOR PROJECT OF NATIONAL NATURAL SCIENCE FOUNDATION OF CHINA

Han Zhichao¹ Yan Dadong¹ Dong Jianhua²

(1 Institute of Chemistry, CAS, Beijing 100080; 2 Chemical Science Department, NSFC, Beijing 100085)

Abstract The background, fundamental, impact to polymer science and the management of the major project entitled as “Multi-scale seamless Research on the Condensed State of Polymers” of NSFC in tenth five years plan are introduced.

Key words polymer science, multi-scale seamless research on condensed state of polymers, major project of NSFC