

《活性三嵌段共聚物的凝胶化转变*》的补充材料

石子璇 金燕 金奕扬 田文得[†] 张天辉[‡] 陈康^{††}

(苏州大学物理科学与技术学院, 软凝聚态物理及交叉研究中心, 苏州 215006)

1 系统逾渗的定量判断方法

如果存在团簇可以在 x 方向或者 y 方向跨越整个盒子, 并且能够在全空间中无限延伸, 那么系统就处于逾渗状态, 满足该条件的团簇就是逾渗通路。具体计算方法如下。

根据周期性边界条件, 将盒子中的所有链复制到额外的三个模拟盒子中, 并与原本的盒子按照 $2*2$ 方式排列成一个边长为 $2L$ 的大盒子。在大盒子中, 如果属于不同链上的两个 A 单体的质心距离在吸引作用范围内, 则认为这两个 A 单体所在的两条链属于同一个团簇。大盒子中的单体距离按照非周期性边界处理。

如果大盒子中的某个团簇跨越了整个 y 方向, 也就是团簇最上方和最下方有单体接触到盒子的上下边界, 则该团簇在 y 方向上逾渗, x 方向上同理。一旦大盒子中有团簇可以到达上下边界, 那么原本模拟盒子中就一定形成了逾渗。我们计算系统逾渗的时间在稳态时间中的比例, 通过 5 次独立模拟后的平均, 得到逾渗概率。如果逾渗概率超过 0.5 则认为系统处于凝胶态。

需要复制盒子来判断逾渗的是因为在单独的盒子中存在两种特殊情况。第一, 如果在单独的盒子中采用非周期性边界条件判断逾渗, 那么在盒子边缘处的逾渗团簇会被边界分裂成多个不逾渗的小团簇 (图 S1 (a)), 因此系统会被判断为非逾渗。第二, 如果在单独的盒子中采用周期性边界条件判断逾渗, 虽然图 S1 (b) 中红色盒子内的团簇在 y 方向的最大坐标和最小坐标都到达盒子边界, 但实际上这个团簇并不能在全空间中无限延伸, 无法构成网络。

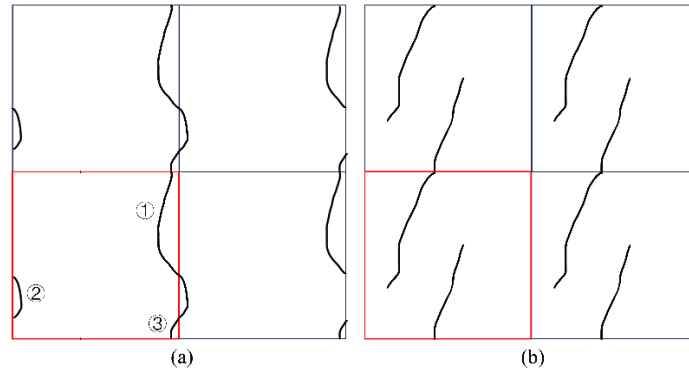


图 S1 判断团簇是否逾渗的示意图，红色边框表示原始的模拟盒子，黑色曲线表示团簇 (a) 非周期性边界条件下判断逾渗时，跨越边界的团簇被分为 3 个部分；(b) 周期性边界条件下判断逾渗时，团簇到达了盒子的上下边界但不能无限延伸

Fig.S1. Schematic diagram for identifying whether a cluster is percolating, the red box represents the original simulated box, and the black curves represent clusters: (a) When percolation is identified under aperiodic boundary conditions, the clusters that cross the boundary are divided into three non-percolating clusters; (b) when percolation is identified under periodic boundary conditions, the clusters reach the upper and lower boundaries of the box but cannot extend indefinitely.

2 动态聚合物凝胶

动态聚合物凝胶中，链的构象总是在环、桥和悬空之间转变，这导致网络中逾渗通路也随之发生变化。图 S2 中展示了动态聚合物网络内局部结构的变化。图 S2 (a) 中，某交联点内部的 A 嵌段被标记为黄色，经过一段时间演化后成为图 S2 (b) 中分散的状态，也就是交联点由于链的构象发生转变而分裂了。构成图 S2 (b) 绿色交联点的 A 嵌段在图 S2 (a) 中是分散的，经过一段时间后聚集成图 S2 (b)。

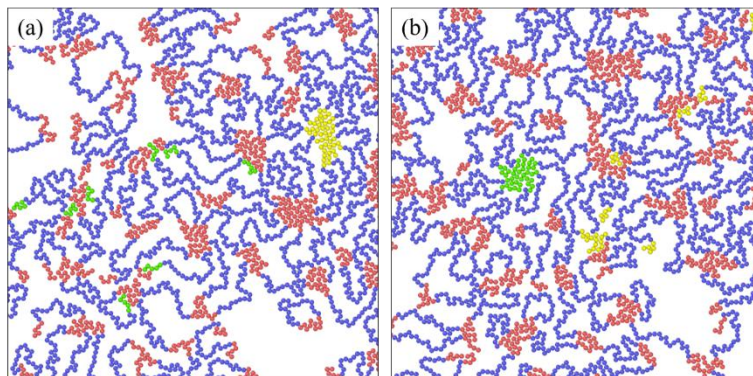


图 S2 (a) 动态聚合物凝胶中，链的构象变化示意图; (b) 是 (a) 演化 $2 \times 10^4 \tau$ 之后的结构
Fig.S2. (a) Schematic diagram of conformational changes of chains in a dynamic polymer gel; (b) a structure evolved from (a) after $2 \times 10^4 \tau$.

3 凝胶孔径分布 (Pore size distribution) 的计算方法

使用 Torquato 等提出的一种简单方法来表示整个网络的空间分布, 以分析其空间均匀性 (参考文献见正文)。具体操作为在空间中生成位置随机的点 O_n ($n=1,2,\dots,8000$), 并判断该点与任意单体质心之间的距离 r 是否大于截断距离 $r_{\text{pcut}} = 1\sigma$, 以确保随机点出现在网络孔隙中, 不会与单体重叠或过于贴近凝胶边缘 (图 S3)。若随机点 O_n 与某单体之间的距离小于 r_{pcut} , 则重新生成 O_n 的坐标直至满足要求。

上述过程中遍历了 O_n 与所有单体质心的距离 r , 最小的 r 值一定程度上反映出点 O_n 附近的孔隙尺寸。相当于以 O_n 为圆心, 生成半径不断扩大的圆, 直到该圆与任意单体接触则停止变大, 此时圆的半径 $r_p = r_{\text{min}} - \sigma/2$, r_{min} 表示 O_n 到边缘接触到的单体质心的距离, $\sigma/2$ 为单体半径。每间隔 10τ 统计一次 8000 个 r_p 的值, 一共统计 1000 次, 并进行 5 次系综平均。最后计算出网络的孔径分布 $P(r_p)$ 。

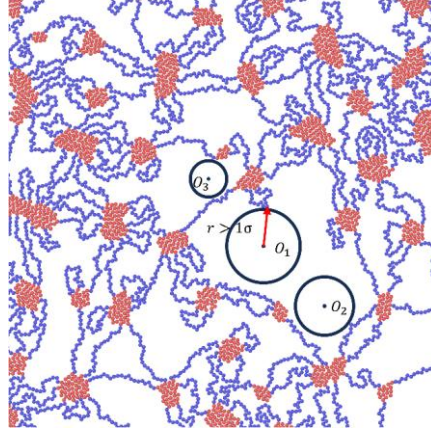


图 S3 Torquato 计算网络孔径的示意图

Fig.S3. Diagram of Torquato's method for calculating the pore size of a network.

4 链的刚性对网络结构的影响

选取了弯曲势系数 $\kappa = 5$ 和 $\kappa = 100$ 来模拟活性半柔性链和刚性链的凝胶化转变, 以此探究刚性对活性嵌段共聚物凝胶化的影响。在半柔性和刚性系统中, 由于链的结构比纯柔性更伸展^[5], 不同链末端的吸引嵌段更容易结合, 因此在吸引较弱 ($\varepsilon = 1$) 且活性较小时也可以观察到动态聚合物凝胶态 (图 S4 (a)),

而纯柔性系统中 $\varepsilon = 1$ 时则是熔融态。半柔性和刚性的动态聚合物凝胶中，链构象之间的转变主要发生在桥链和悬空链之间，环链的比例极少。当吸引较强而活性较小，半柔性和刚性链形成稳定聚合物凝胶，如图 S4 (b), (c) 所示。

刚性增大后，体积排斥相互作用诱导的定向排序和两端的吸引作用使系统中会出现多链平行并列且两端结合的结构，我们把这种结构叫做束 (bundles)，如图 S4 (a) 黄圈内所示。在吸引强度较弱的半柔性系统中，活性较大时不同的束以各自伸展的方向在空间中定向移动，因此逾渗网络被破坏。在吸引强度较弱的刚性系统中，一定大小的活性对运动的增强使得不同的细丝撞在一起之后对齐效果更显著。因此随着最大团簇的扩散，会有越来越多的链以接近的取向聚集在最大团簇上。如果聚集体长度较长，就容易形成如图 S4 (d) 所示的全空间无限延伸的条带。这种情况只出现在吸引较弱且活性中等的条件下。当活性力变得足够强以至使细丝弯曲时，这种巨大的聚集体难以出现。活性力较小时，不同取向的束运动性很小，对齐效果不显著。

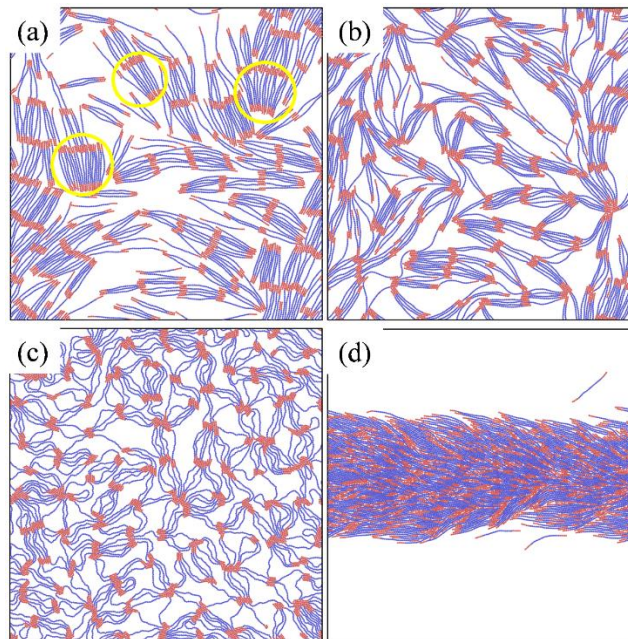


图 S4 (a) 刚性链形成的动态聚合物凝胶 ($\varepsilon = 1, F_a = 0.02$); (b) 刚性链形成的稳定聚合物凝胶 ($\varepsilon = 10, F_a = 0.02$); (c) 半柔性链形成的稳定聚合物凝胶 ($\varepsilon = 10, F_a = 0.02$); (d) 刚性链形成的逾渗条带 ($\varepsilon = 1, F_a = 5$)

Fig.S4. (a) Dynamic polymer gel formed by rigid chains ($\varepsilon = 1, F_a = 0.02$); (b) stable polymer gel formed by rigid chains ($\varepsilon = 10, F_a = 0.02$); (c) stable Polymer Gel formed by semi-flexible chains ($\varepsilon = 10, F_a = 0.02$); (d) percolation bands formed by rigid chains ($\varepsilon = 1, F_a = 5$).

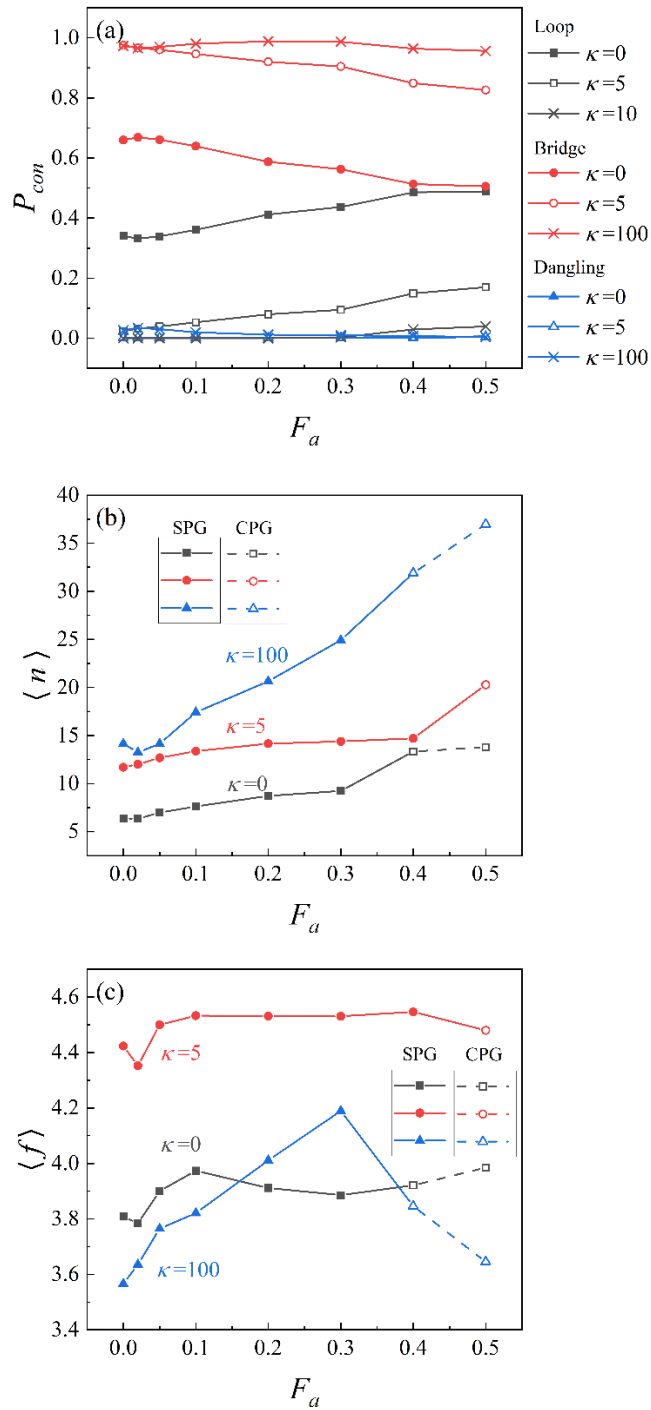


图 S5 不同刚性条件下 (a) 构象的比例, (b) 平均交联点尺寸以及 (c) 平均分支数随活性的变化, $\varepsilon = 10$

Fig.S5. Under different rigidity conditions (a) the proportion of conformation, (b) the average cross-linking point size, and (c) the average branch number change with the active force, $\varepsilon = 10$.

图 S5 展示了不同刚性条件下网络的链的构象比例、交联点平均尺寸和平均分支数随活性增大的变化, 其中平均交联点尺寸表示为

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_n (n^2 N_n)}{\sum_n (n N_n)}, \quad \text{平均分支表示为 } \langle f \rangle = \frac{\sum_f (f^2 N_f)}{\sum_f (f N_f)},$$

N_n 是尺寸为 n 的交联点数目, N_f 是分支数为 f 的交联点数目。图 S5 (a) 表明刚性的增加使不同活性的网络中环链比例都迅速下降, 桥状结构占主导, 因此交联点尺寸可以反映出束的宽度。图 S5 (b) 给出了交联点的平均尺寸随活性和刚性的变化, 表明活性和刚性越大则所形成的束越宽。图 S5 (c) 显示刚性系统中, 当活性增大到使稳定聚合物凝胶转变为塌缩聚合物凝胶时, 交联点的平均分支数与平均尺寸的变化趋势相反。这是由于刚性网络塌缩的机制是不同的束沿自身轮廓方向移动, 并在移动过程中与取向接近的束平行结合或头尾相接。因此虽然交联团簇的尺寸在增大, 但由于构成交联团簇的链的取向较为一致, 不利于在多个方向上连接其他交联点, 所以平均分支数下降。图 S5 (c) 中半柔性链的平均分支数比柔性链大是因为半柔性聚合物网络的环链比例更少且交联点的平均链数更多; 比刚性链平均分支数大是因为一定的柔性允许链弯曲形变, 使得连接同一个交联点的两条桥链更容易有不同的取向, 它们的另一端可以连接不同的交联点。

5 密度和 AB 嵌段比例对凝胶化及网络结构的影响

当系统中活性链数目减小到面密度 $\rho = 0.1$ 时, 由于参与逾渗的链数较少, 较小的活性力便足以破坏逾渗状态, 如图 S6 (a) 所示。此外, 当密度较小时, 链间接触的概率也会减小, 动态逾渗的情况消失, 形成凝胶态需要具有更大的吸引强度。当系统中活性链数目增加到面密度为 $\rho = 0.5$ 时, 需要更大的活性力将塌缩的逾渗团簇分裂成不逾渗的团簇, 凝胶与非凝胶的相边界向活性力更大的方向偏移 (图 S6 (a))。在系统中增加活性链的数目也有利于链的末端接触, 即使在纯柔性情况下, $\varepsilon = 1$ 的弱吸引也可以使系统出现动态聚合物凝胶。

在网络拓扑均匀性方面, 从低密度 $\rho = 0.1$ 增大到中等密度 $\rho = 0.3$ 时, 交联点之间出现更多的重复连接, 桥链比例会增大, 如图 S6 (b) 所示。当密度增大到 $\rho = 0.5$ 时, 由于更密集的挤压, 很多链来不及得到足够伸展的空间便自身两端结合, 因此桥链比例比 $\rho = 0.3$ 时更低, 环链比例上升。

总的来说, 密度越高, 形成逾渗所需要的吸引强度就越低, 破坏逾渗所需的活性力越大, 能够形成凝胶的参数更多, 但网络中环链缺陷的比例会增大。

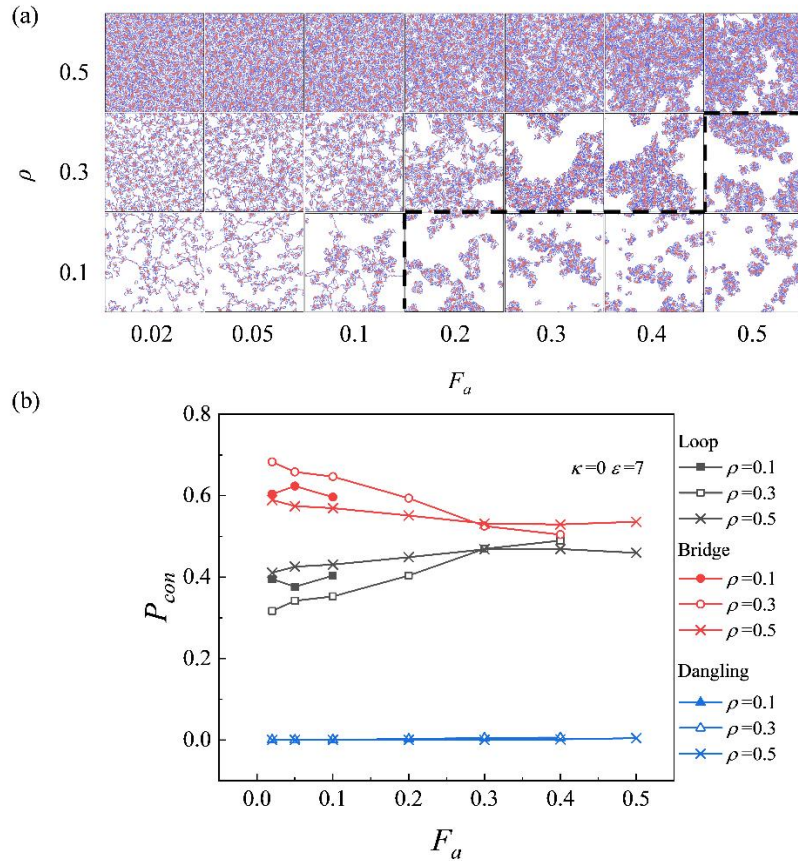


图 S6 不同密度条件下 (a) 嵌段共聚物的凝胶化快照, 虚线左边部分为凝胶态, 右边为团簇态, (b) 网络链三种构象的比例随活性力变化, $\kappa = 0$, $\varepsilon = 7$

Fig.S6. Under different density conditions: (a) The gel snapshot of block copolymers, the left part of the dotted line is gel state, the right part is cluster state; (b) the proportion of three kinds of network chain conformation change with active force, $\kappa = 0$, $\varepsilon = 7$.

为了探究 AB 嵌段比例对凝胶化转变和网络拓扑均匀性的影响, 选取了 $A_1B_{28}A_1$, $A_7B_{16}A_7$ 与正文中 $A_5B_{20}A_5$ 作对比。当嵌段共聚物中 A 单体数目较少时 ($N_A = 1$), 吸引的效果被削弱, 凝胶与团簇的相边界会向更小的活性力偏移, 如图 S7 (a) 所示。同时网络中环链的比例相对 $N_A = 5$ 时会下降, 如图 S7 (b) 所示。当 A 单体的数量较大时 ($N_A = 7$), 链与链之间的结合不易被活性力破坏, 因此凝胶转与团簇的相边界会向更大的活性力偏移, 但环链的比例会增大。

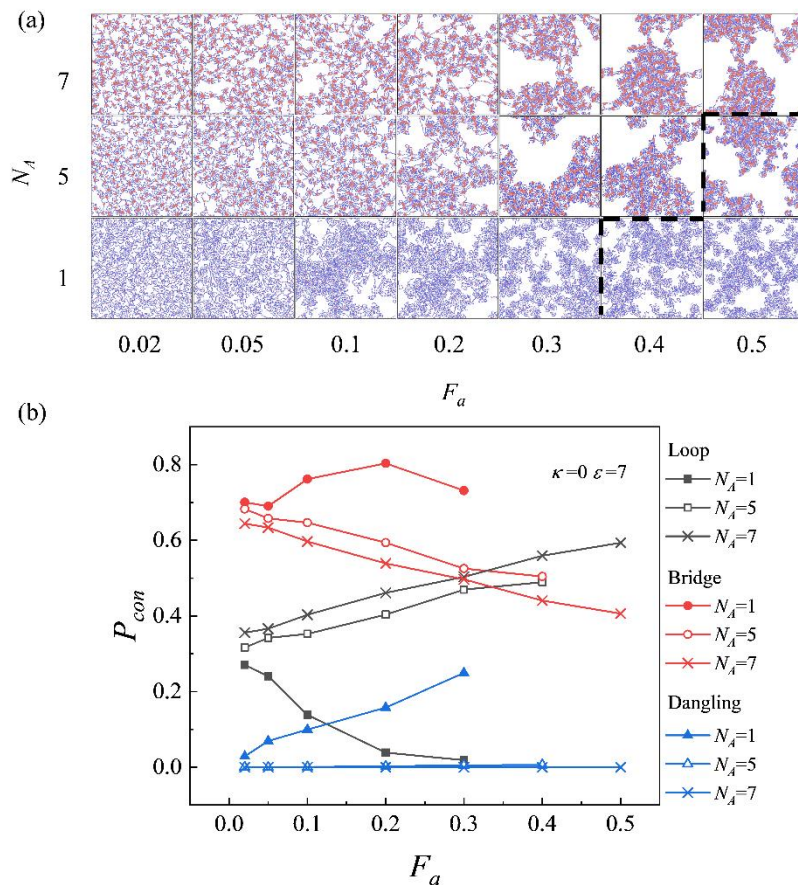


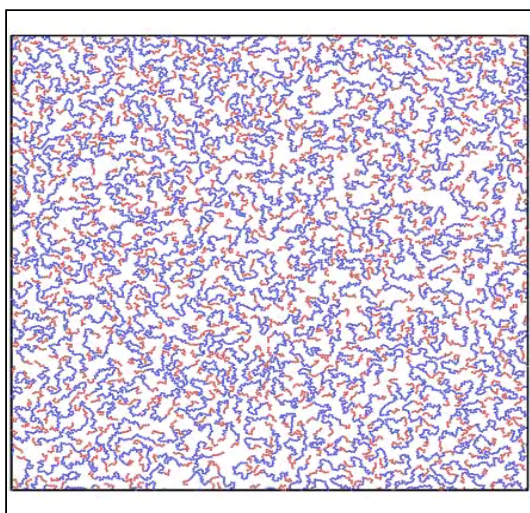
图 S7 在不同的 A 嵌段比例条件下 (a) 嵌段共聚物的凝胶化快照，虚线左边部分为凝胶态，右边为团簇态；(b) 网络链 3 种构象的比例随活性力变化， $\kappa = 0$ ， $\varepsilon = 7$

Fig.S7. Under different A-block ratios: (a) The gel snapshot of block copolymers, the left part of the dotted line is gel state, the right part is cluster state; (b) the proportion of three kinds of network chain conformation change with active force, $\kappa = 0$ ， $\varepsilon = 7$.

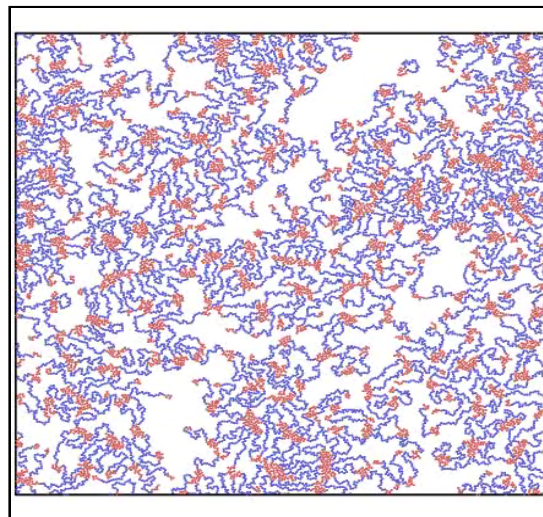
6 视频

Movie 1 : 塌缩聚合物凝胶的轨迹 ($\kappa = 0$ ， $F_a = 0.3$ ， $\varepsilon = 7$)

Movie 2 : 动态聚合物凝胶的轨迹 ($\kappa = 0$ ， $F_a = 0.1$ ， $\varepsilon = 2$)



Movie 1



Movie 2