



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110120249 B

(45) 授权公告日 2023. 01. 06

(21) 申请号 201910436192.3

(22) 申请日 2019.05.23

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 110120249 A

(43) 申请公布日 2019.08.13

(73) 专利权人 复旦大学  
地址 200433 上海市杨浦区邯郸路220号

(72) 发明人 唐萍 邵靖宇

(74) 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司  
31200  
专利代理师 陆飞 陆尤

(51) Int. Cl.  
G16C 10/00 (2019.01)

(56) 对比文件

CN 101053531 A, 2007.10.17

CN 106389384 A, 2017.02.15

CN 102172410 A, 2011.09.07

CN 101926821 A, 2010.12.29

US 2008267878 A1, 2008.10.30

李丘轲等. 靶向抗菌肽的设计策略与应用. 《畜牧兽医学报》. (第02期),

肖春生等. 智能性生物医用高分子研究进展. 《中国科学(B辑:化学)》. 2008, (第10期),

审查员 王丹

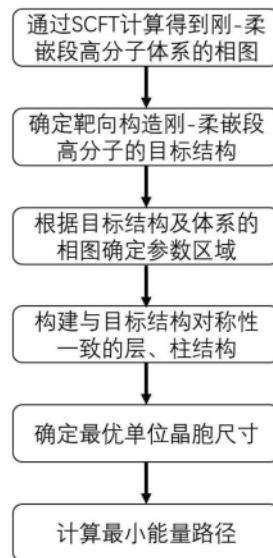
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

通过靶向调控动力学路径构造靶向构造目标结构的方法

(57) 摘要

本发明属于高分子材料技术领域,具体为一种通过靶向调控动力学路径构造靶向构造目标结构的方法。本发明利用刚-柔嵌段高分子的重排转变机制,准确定位重排转变过程参数,通过完全靶向调控动力学路径,构造刚-柔嵌段高分子目标结构;其中引入弦方法计算两种结构之间最小重排转变能量路径,即目标结构作为亚稳态存在的重排转变能量路径。本发明中成功构建了刚-柔嵌段高分子体系中目标结构的动力学形成路径,具有很高的实际应用价值;发展了逆向动力学路径设计策略,解决了目前无法靶向构造目标结构的问题。



1. 一种通过靶向调控动力学路径构造靶向构造目标结构的方法,其特征在于,利用刚-柔嵌段高分子的重排转变机制,准确定位重排转变过程参数,通过完全靶向调控动力学路径,构造刚-柔嵌段高分子目标结构;具体步骤如下:

(1) 通过自洽平均场理论SCFT计算得到刚-柔嵌段高分子体系的  $f - \chi N$  相图;

(2) 确定靶向构造刚-柔嵌段高分子的目标结构;

(3) 分析目标结构在该相图的相对位置,确定刚-柔嵌段高分子重排转变过程参数,选择重排转变的参数区域;

(4) 分析目标结构的对称群和倒易晶格矢,在已选择的参数区域构建与之对称性相匹配的刚-柔嵌段高分子简单层、柱结构;

(5) 将构建的不同取向的刚-柔嵌段高分子简单层、柱结构带入SCFT中,改变单位晶胞尺寸,进行多组迭代运算,将对应自由能最低的简单层、柱结构作为最终的稳态结构;

(6) 将最终得到的两种稳态结构作为弦的两个端点,应用弦方法计算得到两种结构之间最小重排转变能量路径,即目标结构作为亚稳态存在的重排转变能量路径。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中所述目标结构主要有下述几种:复杂网络结构,柱状相结构和球状相结构;其中,复杂网络结构包括单连续网络结构及穿孔层状相结构。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,步骤(3)中,所述参数区域是根据不同的目标结构来选择的,具体如下:

目标结构为复杂网络结构,则选择在无序相-层状相或柱状相相变点附近的层状相或柱状相参数区域;

目标结构为柱状相,则选择柱状相-层状相相变点附近层状相作为稳态出现的参数区域;

目标结构为球状相,则选择球状相-柱状相相变点附近柱状相作为稳态出现的参数区域。

## 通过靶向调控动力学路径构造靶向构造目标结构的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料技术领域,具体涉及通过靶向调控动力学路径构造刚-柔嵌段高分子各类目标结构的方法。

### 背景技术

[0002] 实际应用的高分子体系很多存在一定的刚性,在很多领域都有重大的应用价值,包括发光二极管(LEDs)、聚合物太阳能电池等,因此,关于含有刚性链嵌段高分子靶向构造目标结构的研究越来越受到人们的关注。它是由化学键连接两个不同刚柔性嵌段形成的嵌段高分子体系,具有较大的尺寸不对称效应,且刚性嵌段之间存在较强的各向异性取向相互作用。相比于柔性嵌段高分子自组装行为的理论研究,含刚性链的嵌段高分子由于其结构的复杂和参数空间的广阔而进展缓慢。

[0003] 大部分研究材料结构和性能关系的理论都建立在热力学平衡态基础上,然而,真实的体系中自组装行为十分复杂,这些材料所需要的性能不可避免的会涉及到非平衡状态,相变动力学往往会成为决定材料最终性能的关键性因素。通常情况下,在自由能图景中,不同的亚稳态结构之间自由能差值往往很小,微弱的扰动就可能诱导相结构的转变,所以实验上会经常观察到这些复杂亚稳态结构。

[0004] 目前有关刚-柔嵌段高分子体系的相变动力学理论还处于初级发展阶段,只能实现在符合外延生长关系及某些特定的参数条件下,构建出单连续网络结构,并不能准确定位选择参数的范围以及构建多种目标结构。因此,如何利用丰富的亚稳态资源来实现靶向构建各类目标结构,并且准确定位参数位置也成为目前急需解决的问题。

### 发明内容

[0005] 本发明的主要目的是利用刚-柔嵌段高分子的重排转变机制,提供一种构造刚-柔嵌段高分子目标结构的方法,以解决目前无法靶向构造目标结构的问题。

[0006] 本发明提出的构造刚-柔嵌段高分子目标结构的方法,是利用刚-柔嵌段高分子的重排转变机制,准确定位重排转变过程参数,通过完全靶向调控动力学路径,构造刚-柔嵌段高分子目标结构。具体步骤如下:

[0007] (1)通过自洽平均场理论(SCFT)计算得到刚-柔嵌段高分子体系的 $f - \chi N$ 相图;

[0008] (2)确定靶向构造刚-柔嵌段高分子的目标结构;

[0009] (3)分析目标结构在该体系相图的相对位置,确定刚-柔嵌段高分子重排转变过程参数,选择重排转变的参数区域;

[0010] (4)分析目标结构的对称群和倒易晶格矢,在已选择的参数区域构建与之对称性相匹配的刚-柔嵌段高分子简单层、柱结构;

[0011] (5)将构建的不同取向的刚-柔嵌段高分子简单层、柱结构带入SCFT中,改变单位晶胞尺寸,进行多组迭代运算,将对应自由能最低的简单层、柱结构作为最终的稳态结构;

[0012] (6)将最终得到的两种稳态结构作为弦的两个端点,应用弦方法计算得到两种结

构之间最小重排转变能量路径,即目标结构作为亚稳态存在的重排转变能量路径。

[0013] 本发明步骤(2)中,所述目标结构主要有下述几种:复杂网络结构,包括单连续网络结构及穿孔层状相结构等;柱状相结构,球状相结构,等等。

[0014] 本发明步骤(3)中,根据不同的目标结构,确定不同的参数区域,具体如下:

[0015] 目标结构为复杂网络结构,则选择在无序相-层状相(或柱状相)相变点附近的层状相(或柱状相)参数区域;

[0016] 目标结构为柱状相,则选择柱状相-层状相相变点附近层状相作为稳态出现的参数区域;

[0017] 目标结构为球状相,则选择球状相-柱状相相变点附近柱状相作为稳态出现的参数区域。

[0018] 本发明方法中成功构建了刚-柔嵌段高分子体系中目标结构的动力学形成路径,具有很高的实际应用价值。发展了逆向动力学路径设计策略,解决了目前无法靶向构造目标结构的问题。

## 附图说明

[0019] 图1为通过准确定位重排转变过程参数来调控动力学路径,以实现靶向构造刚-柔嵌段高分子各类目标结构方法的具体过程示意图。

[0020] 图2为刚-柔嵌段高分子在低取向相互作用、低尺寸不对称性下的  $f - \chi N$  相图。

[0021] 图3为刚-柔嵌段高分子目标结构为单连续网络结构时,通过不同取向层之间重排转变来实现靶向构造实例,插图为选择的参数在相图中的相对位置。

[0022] 图4为刚-柔嵌段高分子目标结构为柱状相时,通过不同取向层之间重排转变来实现靶向构造实例,插图为选择的参数在相图中的相对位置。

[0023] 图5为刚-柔嵌段高分子目标结构为穿孔层状相时,通过不同取向柱之间重排转变来实现靶向构造实例,插图为选择的参数在相图中的相对位置。

[0024] 图6为刚-柔嵌段高分子目标结构为球状相时,通过不同取向柱之间重排转变来实现靶向构造实例,插图为选择的参数在相图中的相对位置。

## 具体实施方式

[0025] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面用实施例进一步说明本发明,但本发明的保护范围并不仅限于实施例子。对本领域的技术人员在不背离本发明的精神和保护范围的情况下做出的其它的变化和修改也包括在本发明保护范围之内。

[0026] 图1是调控动力学路径实现靶向构造刚-柔嵌段高分子目标结构方法的过程示意图,所有的实施例皆基于此过程。

[0027] 实施例1

[0028] (1) 确定重排转变发生参数范围

[0029] 首先通过SCFT计算得到刚-柔嵌段高分子体系的相图,如图2所示,确定靶向构造刚-柔嵌段高分子的目标结构为单连续网络结构;根据本发明中单连续网络结构和参数范围选择的关系,选择参数区域在无序相-层状相相变点附近,如图3插图中园点(蓝点)位置,

具体为  $f = 0.65, \chi N = 13$ 。

[0030] (2) 构建与目标结构对称性一致的层、柱结构

[0031] 由于此实例中目标结构为单连续网络结构Single Gyroid, 它的倒易晶格矢量为{110}晶面族, 所以在实空间中, 构建了不同取向的{110}晶面族层结构。

[0032] (3) 确定最优单位晶胞尺寸

[0033] 将构建的不同取向的{110}晶面族层带入SCFT中, 改变单位晶胞尺寸, 进行多组迭代运算, 寻找对应自由能最低的相结构, 确定此处最优的单位晶胞尺寸为 $3.6*3.6*3.6$ (以均方末端距 $R_g$ 为单位)。

[0034] (4) 计算最小能量路径

[0035] 将单位晶胞尺寸为 $3.6*3.6*3.6$ 的不同取向{110}晶面族层作为弦的两个端点, 应用弦方法计算, 得到最小重排转变能量路径, 如图3, 路径中出现的单连续网络结构, 实现了靶向构造目标结构。

[0036] 实施例2

[0037] (1) 确定重排转变发生参数范围

[0038] 首先通过SCFT计算得到刚-柔嵌段高分子体系的相图, 如图2所示, 确定靶向构造刚-柔嵌段高分子的目标结构为四角柱状相; 根据本发明中四角柱状相和参数范围选择的关系, 选择参数区域在柱状相-层状相相变点附近, 如图4插图中园点(蓝点)位置, 具体为  $f = 0.45, \chi N = 13$ 。

[0039] (2) 构建与目标结构对称性一致的层、柱结构

[0040] 由于此实施例中目标结构为四角柱状相, 它的倒易晶格矢量为{110}晶面族, 所以在实空间中, 构建了不同取向的{110}晶面族层结构。

[0041] (3) 确定最优单位晶胞尺寸

[0042] 将构建的不同取向的{110}晶面族层带入SCFT中, 改变单位晶胞尺寸, 进行多组迭代运算, 寻找对应自由能最低的相结构, 确定此处最优的单位晶胞尺寸为 $4*4*4$ (以均方末端距 $R_g$ 为单位)。

[0043] (4) 计算最小能量路径

[0044] 将单位晶胞尺寸为 $4*4*4$ 的不同取向{110}晶面族层作为弦的两个端点, 应用弦方法计算, 得到最小重排转变能量路径, 如图4, 路径中出现了四角柱状相, 实现了靶向构造目标结构。

[0045] 实施例3

[0046] (1) 确定重排转变发生参数范围

[0047] 首先通过SCFT计算得到刚-柔嵌段高分子体系的相图, 如图2所示, 确定靶向构造刚-柔嵌段高分子的目标结构为穿孔层状相; 根据本发明中穿孔层状相(复杂网络结构)和参数范围选择的关系, 选择参数区域在无序相-柱相变点附近, 如图5插图中园点(蓝点)位置, 具体为  $f = 0.55, \chi N = 11$ 。

[0048] (2) 构建与目标结构对称性一致的层、柱结构。

[0049] 由于此实施例中目标结构为穿孔层状相, 它的倒易晶格矢量为 $\langle 111 \rangle$ 晶向族, 所以在实空间中, 构建了不同取向的 $\langle 111 \rangle$ 晶向族柱。

[0050] (3) 确定最优单位晶胞尺寸

[0051] 将构建的不同取向的 $\langle 111 \rangle$ 晶向族柱带入SCFT中,改变单位晶胞尺寸,进行多组迭代运算,寻找对应自由能最低的相结构,确定此处最优的单位晶胞尺寸为 $3.6*3.6*3.6$ (以均方末端距 $R_g$ 为单位)。

[0052] (4) 计算最小能量路径

[0053] 将单位晶胞尺寸为 $3.6*3.6*3.6$ 的不同取向 $\langle 111 \rangle$ 晶向族柱作为弦的两个端点,应用弦方法计算,得到最小重排转变能量路径,如图5,路径中出现了穿孔层状相,实现了靶向构造目标结构。

[0054] 实施例4

[0055] (1) 确定重排转变发生参数范围

[0056] 首先通过SCFT计算得到刚-柔嵌段高分子体系的相图,如图2所示,确定靶向构造刚-柔嵌段高分子的目标结构为体心立方球状相;根据本发明中球状相和参数范围选择的关系,选择参数区域在球状相-柱相变点附近,如图6插图中园点(蓝点)位置,具体为 $f = 0.45, \chi N = 11$ 。

[0057] (2) 构建与目标结构对称性一致的层、柱结构

[0058] 由于此实例中目标结构为体心立方球状相,它的倒易晶格矢量为 $\langle 111 \rangle$ 晶向族,所以在实空间中,构建了不同取向的 $\langle 111 \rangle$ 晶向族柱。

[0059] (3) 确定最优单位晶胞尺寸

[0060] 将构建的不同取向的 $\langle 111 \rangle$ 晶向族柱带入SCFT中,改变单位晶胞尺寸,进行多组迭代运算,寻找对应自由能最低的相结构,确定此处最优的单位晶胞尺寸为 $3.6*3.6*3.6$ (以均方末端距 $R_g$ 为单位)。

[0061] (4) 计算最小能量路径

[0062] 将单位晶胞尺寸为 $3.6*3.6*3.6$ 的不同取向 $\langle 111 \rangle$ 晶向族柱作为弦的两个端点,应用弦方法计算,得到最小重排转变能量路径,如图6,路径中出现了体心立方球状相,实现了靶向构造目标结构。

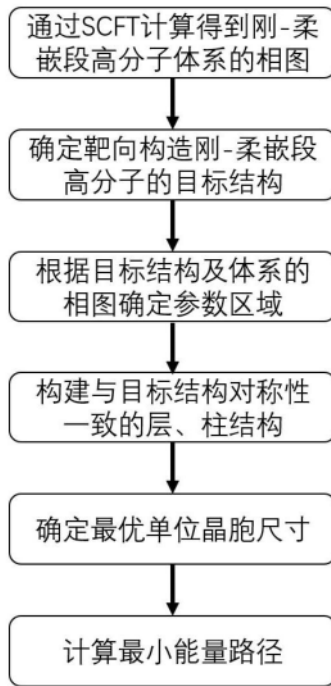


图1

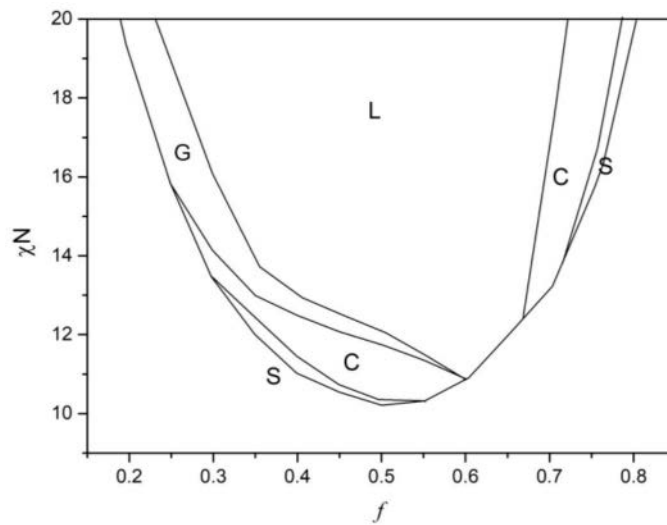


图2

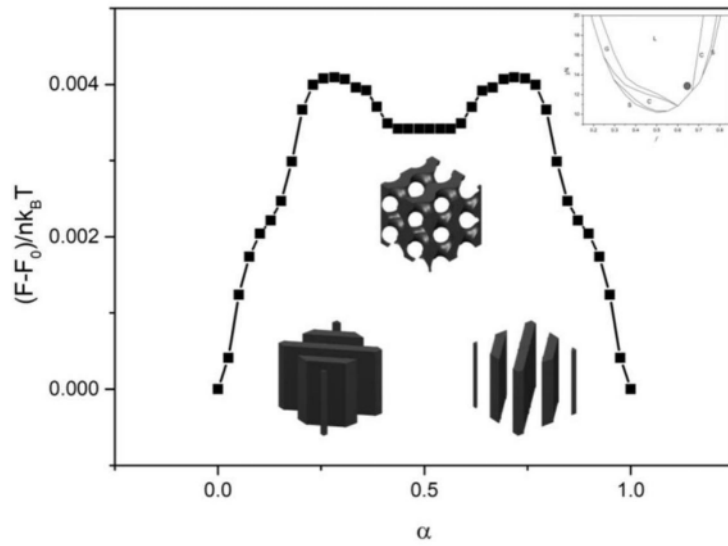


图3

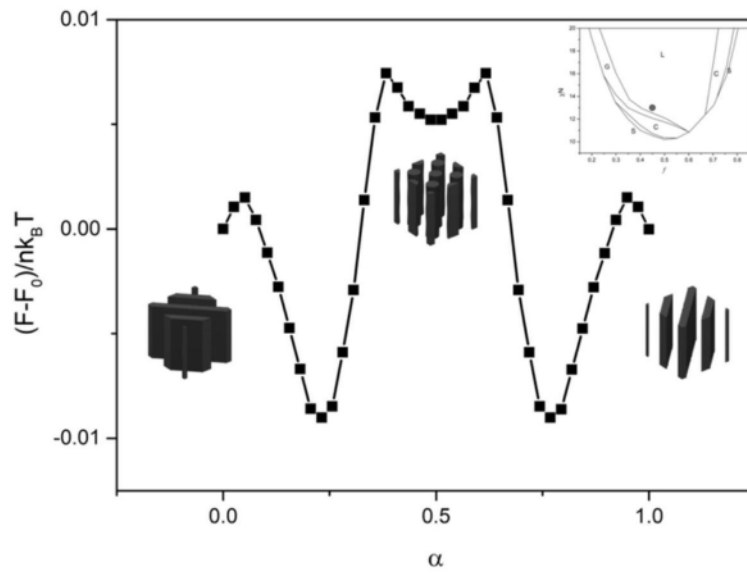


图4

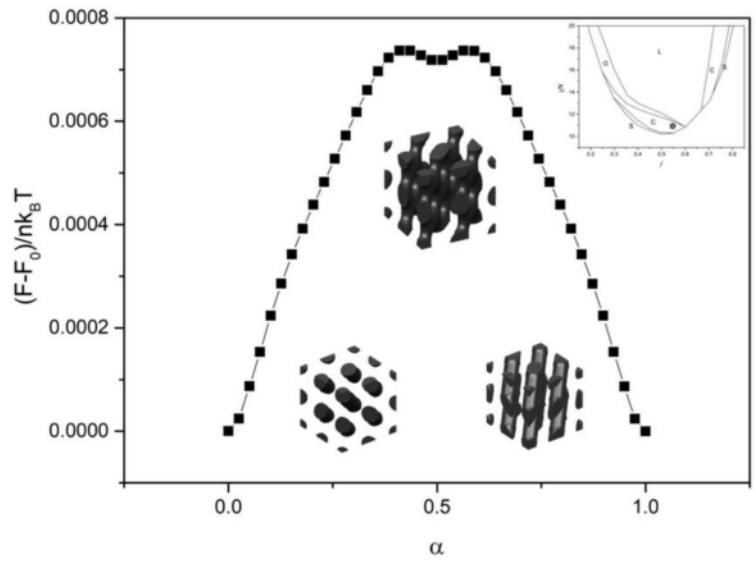


图5

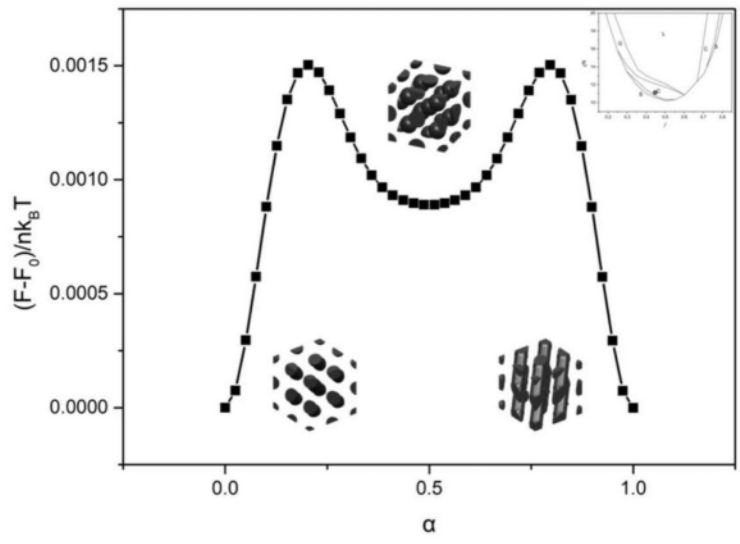


图6