

# 柔性二维高分子: 高分子的新维度

徐嘉琦, 施 睿, 朱有亮, 吕中元

(吉林大学化学学院, 超分子结构与材料全国重点实验室, 长春 130012)

**摘要** 相较于一维和三维高分子, 二维高分子的理论框架还不完备, 特别是柔性二维高分子, 其独特的构象特征及由此产生的物理性质尚缺乏系统的理论解释, 是当前高分子科学中亟待深入研究的核心科学问题之一. 本文综合评述了柔性二维高分子在理论与计算机模拟方面的研究进展, 首先回顾了20世纪80年代关于系连膜的早期理论研究. 这些研究通过分子动力学模拟, 揭示了自回避相互作用将导致二维网络在热力学极限下展现为平坦构象, 而不会发生预期的皱缩转变. 在此基础上, 进一步阐述了21世纪以来该领域的重要突破: 计算机模拟不仅验证了二维高分子平衡构象与输运性质(如特性黏度)的标度关系, 还通过引入可调网格模型, 在理论上统一了长期存在争议的平坦与皱缩构象, 揭示了两者共存的物理机制; 同时, 建立了从平坦、多级折叠直至塌缩的完整构象演化路径. 最后, 展望了该领域在精准制备有序柔性网络及利用理论指导智能响应材料设计等方面面临的机遇与挑战.

**关键词** 二维聚合物; 柔性; 构象; 标度关系

中图分类号 O631

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250343

## Flexible Two-dimensional Polymers: a New Dimension in Polymer

XU Jiaqi, SHI Rui, ZHU Youliang\*, LU Zhongyuan\*

(State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, College of Chemistry,  
Jilin University, Changchun 130023, China)

**Abstract** Compared with one-dimensional(1D) and three-dimensional(3D) polymers, the theory framework of two-dimensional(2D) polymers is still incomplete, especially for flexible 2D polymers. Their unique conformation and properties are one of the mysterious questions in the polymer science. This article comprehensively reviews the theoretical and simulation research progress of flexible 2D polymers, aiming to systematically sort out the development of the field of flexible 2D polymers from early theoretical prototypes to recent conformational physics research. First, this article reviews theoretical research on tethered membranes from the 1980s. Early molecular dynamics simulations revealed that self-avoidance causes 2D networks to approach a flat state at the thermodynamic limit, rather than undergoing a crumpled transition. Building on this foundation, this article further elaborates on significant breakthroughs in the field since the 21st century. Computer simulations have not only validated the scaling relationships between the equilibrium conformations of 2D polymers and their transport properties(such as intrinsic viscosity), but also theoretically unified the long-debated flat and crumpled conformations by introducing an adjustable mesh model, thereby revealing the physical mechanism of their coexistence. Furthermore, a complete conformational evolution path-ranging from flat to multi-level folded, and ultimately to collapsed states has been systematically established. Finally, this article provides an outlook on the opportunities and challenges facing the field, particularly regarding

收稿日期: 2025-11-07. 网络首发日期: 2025-12-01.

联系人简介: 吕中元, 男, 博士, 教授, 主要从事大分子自组装理论模拟方面的研究. E-mail: luzhy@jlu.edu.cn

朱有亮, 男, 博士, 教授, 主要从事软物质体系的介观尺度分子模拟方法和软件方面的研究. E-mail: youliangzhu@jlu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22133002, 22273031)和吉林大学计算交叉创新平台项目资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos. 22133002, 22273031) and the Jilin University Computing Cross-Innovation Platform Project, China.

the precise preparation of ordered flexible networks and the utilization of theoretical insights to guide the design of intelligent responsive materials.

**Keywords** Two-dimensional polymer; Flexibility; Conformation; Scaling relation

自 1920 年 Staudinger<sup>[1]</sup>提出高分子概念以来, 高分子科学已走过百年的发展历程. 如今, 高分子材料不仅在日常生产与生活中发挥着不可替代的作用, 还在特种工程与高技术领域中扮演着关键角色<sup>[2-7]</sup>. 根据拓扑结构的不同, 高分子可被分为线形、环形、星形-支化、梳形、梯形、树枝状、无规支化以及三维网络等类型<sup>[8]</sup>. 从维度角度而言, 线形高分子具有典型的一维结构, 而树枝状高分子与高分子网络则展现出三维结构特征. 相比之下, 针对二维高分子的研究仍然相对匮乏. 这种不足不仅限制了高分子概念从一维与三维向二维的拓展, 也阻碍了将高分子物理中已建立的一维链状和三维网络体系的成熟理论框架推广至二维高分子体系的进程.

二维高分子是指由单体在两个方向上通过共价键聚合形成的、具有原子或分子级厚度的结构独立片状大分子. 近 10 年来, 该领域得到了迅速发展<sup>[9,10]</sup>. 这类材料凭借其高比表面积、低密度、丰富的化学活性位点以及优异的机械柔性与结构稳定性等独特特性, 在分离<sup>[11-13]</sup>、光电器件<sup>[14-16]</sup>、能量转换<sup>[17-19]</sup>与能量存储<sup>[20-22]</sup>等领域展现出巨大的应用潜力. 因此, 对二维高分子的深入研究不仅拓展了传统高分子低维材料的概念边界, 也为高分子材料体系赋予了诸多新颖的物理化学特性.

传统高分子材料主要由一维链状结构构成, 其基本单元通过共价键沿单一方向线性连接, 形成柔性或半刚性的高分子链<sup>[23]</sup>. 这类高分子体系在 20 世纪得到了广泛发展, 并在日常应用与工业材料领域中占据重要地位<sup>[24-26]</sup>. 2004 年, 厚度仅 0.34 nm 的石墨烯被成功制备, 这一突破性进展开启了二维材料研究的新纪元<sup>[27]</sup>. 在此之前, 二维材料通常被认为热力学性质不稳定, 无法以独立单层形式存在. 单层石墨烯的分离从根本上挑战了这一传统认知, 证明了二维单层结构可在常态环境下稳定存在. 2005 年, Yaghi 课题组<sup>[28]</sup>首次报道了共价有机框架材料, 这类材料不仅在分子尺度上实现了有序的共价连接, 更在实验上首次证实了可结晶二维共价网络结构的可制备性. 自此, 二维高分子的制备成为有机化学和高分子化学领域的研究热点之一. 目前, 二维高分子的制备方法主要可分为 3 类<sup>[9,20,22,29]</sup>: (1) 基于动态共价化学策略, 构建二维共价有机框架结构; (2) 通过诱导有机分子在二维受限空间中发生环加成等聚合反应, 形成高度有序的二维网格结构; (3) 利用气-液或固-液界面作为模板对刚性前驱体分子进行预组装, 继而通过分子间反应生成二维高分子. 上述方法所制备的二维高分子通常具有高度规整且刚性的有序结构.

二维高分子被普遍认为应具备以下 5 个基本特征<sup>[9,23,30]</sup>: (1) 具有平面性; (2) 由单体在两个方向上聚合而成; (3) 内部结构由共价键连接; (4) 厚度为单体厚度; (5) 具备较高的化学与结构稳定性. 回顾高分子物理中对传统高分子链的经典描述<sup>[8]</sup>, 高分子区别于小分子的核心点在于其巨大的构象熵, 而这一特征正是高分子链柔性的来源<sup>[31-33]</sup>. 然而, 受限于当前的合成与制备手段, 已报道的大多数二维高分子仍表现为刚性结构, 因而缺乏柔性与构象多样性. 基于此, 二维高分子可大致分为两类: (1) 刚性二维高分子, 如共价有机框架和二维共轭聚合物, 它们通常具有高度结晶性与规则的孔隙结构<sup>[28,34]</sup>; (2) 柔性二维高分子, 其特征是具备可变形性、低结晶度及较高的构象自由度<sup>[35]</sup>. 鉴于柔性材料在可穿戴器件、柔性电子、仿生材料以及刺激响应系统等领域的重要性日益凸显, 将柔性特征引入二维高分子体系已成为极具吸引力的研究方向. 为了推动柔性二维高分子的制备, 研究者已提出了多种合成策略, 包括界面聚合、自组装辅助的二维扩展反应以及模板诱导法等. 如, 有研究<sup>[36,37]</sup>报道利用双子型(Gemini)表面活性剂通过聚合诱导自组装, 可获得柔性且可调结构的二维高分子. 然而, 制备具有真正意义上的柔性二维高分子, 而不是二维高分子膜(前者可以视为后者具有单分子厚度的极限情况), 仍然面临着严峻挑战, 已成为该领域亟待突破的关键问题.

尽管近年来二维高分子的理论研究已取得诸多重要进展, 但与一维和三维高分子体系相比, 其理论体系仍处于早期发展阶段. 值得注意的是, 二维高分子通常被定义为由单体通过共价键在两个方向上连接而成的、具有单体厚度的平面片状结构. 本文将重点聚焦于柔性二维高分子, 系统综合评述其

在理论与模拟研究方面的代表性成果.

## 1 20世纪80年代的二维系连膜理论

理论研究<sup>[8,38]</sup>与实验观察<sup>[39,40]</sup>结果均表明,作为一种新兴的物质形态,二维高分子在物理性质与结构特征上均与传统线性高分子存在本质差异.对二维高分子基本物理问题的探索可追溯至20世纪80年代.当时,围绕其理想化模型系连膜(即具有节点固定连接特性的膜)的构象(图1)特征展开了系统研究<sup>[41-46]</sup>.这些开创性工作引发了关于一个核心科学问题的讨论:此类膜结构在热力学平衡条件下是否存在稳定的皱缩相.这一问题在随后很长一段时间内始终是该领域的研究焦点与争论核心<sup>[47-51]</sup>.

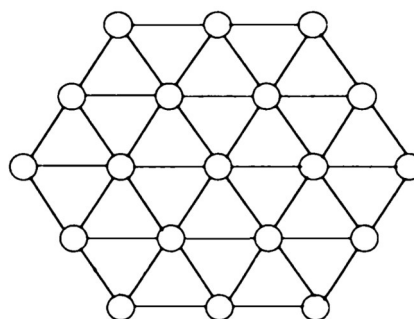


Fig. 1 Planar configuration of a tethered membrane of linear dimension  $L=5$ <sup>[46]</sup>

$L$ : diameter. Copyright 1988, American Physical Society.

### 1.1 系连膜的分子动力学

Abraham等<sup>[52]</sup>采用经典分子动力学方法系统探讨了系连膜的统计力学行为.模型以三角晶格为骨架,通过引入可调节的硬核直径参数( $\sigma$ )来控制自回避相互作用的强度(即体积排斥效应,防止链段相互穿透):当 $\sigma=0$ 时,体系对应于完全可穿透的膜;随着 $\sigma$ 的增大,排斥作用逐渐增强.模拟结果表明,在强自回避相互作用条件下( $\sigma=1$ ),即使经过充分弛豫,膜结构整体仍保持宏观平坦(Flat)构象,仅在边缘区域出现轻微起伏(图2),这一结果清晰地揭示了其典型的平坦构象特征.

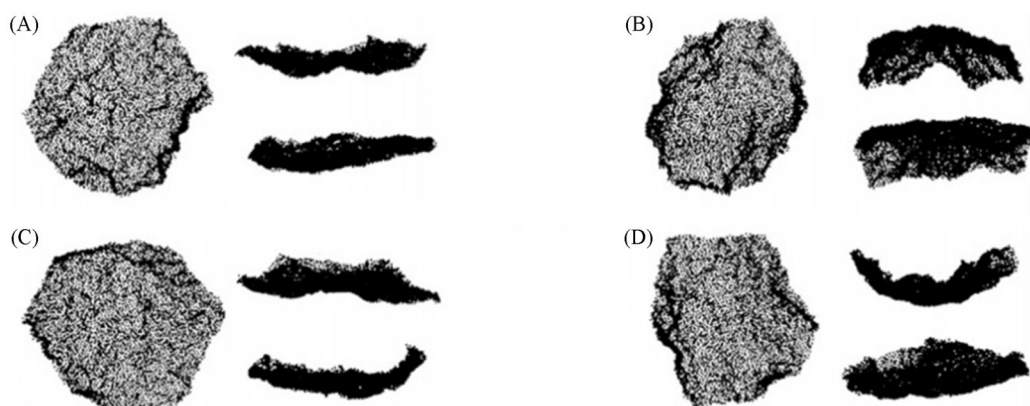


Fig. 2 Configurations of a self-avoiding tethered membrane of 4219 particles ( $L=75$ ) and  $\sigma=1$ <sup>[52]</sup>

The individual particles are denoted by dots, and tethered bonds are not drawn. The different views for the four configurations are at  $0.65 \times 10^6$ (A),  $0.80 \times 10^6$ (B),  $0.95 \times 10^6$ (C) and  $1.10 \times 10^6$ (D) time steps, respectively.

Copyright 1989, American Physical Society.

为了确定系连膜的标度关系,Abraham等<sup>[52]</sup>系统研究了不同自回避强度下回转半径( $R_g$ )与线性尺寸( $L$ )的关系[图3(A)].结果显示,只要体系存在自回避相互作用( $\sigma > 0$ ),回转半径与线性尺寸之间遵循标度关系  $R_g \sim L^\nu$ ,且标度指数( $\nu$ )在热力学极限下( $L \rightarrow \infty$ )趋近于1.这一结果与无自回避相互作用的膜形成鲜明对比,后者的标度关系为  $R_g \sim (\ln L)^{1/2}$ .

通过分析回转半径张量本征值( $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$ ),进一步考察了系连膜的形貌特征.结果表明,只要存在自回避相互作用( $\sigma > 0$ ),形状参数  $A \equiv \lambda_1/\lambda_3$  会随着线性尺寸的增大而减小[图3(B)],这意味着体系在热力学极限下趋于严格的平坦构象.此时,对应的标度指数满足  $\nu_2 = \nu_3 = 1$ ,  $\nu_1 \approx 0.8$ .相反,对于无自回避相互作用的膜情形,形状参数随线性尺寸的增大而上升,表明体系趋向各向同性的形态.综上所述可知,具有自回避相互作用的系连膜在有限温度下并不存在从平坦到皱缩的相变,而始终保持平坦构象.

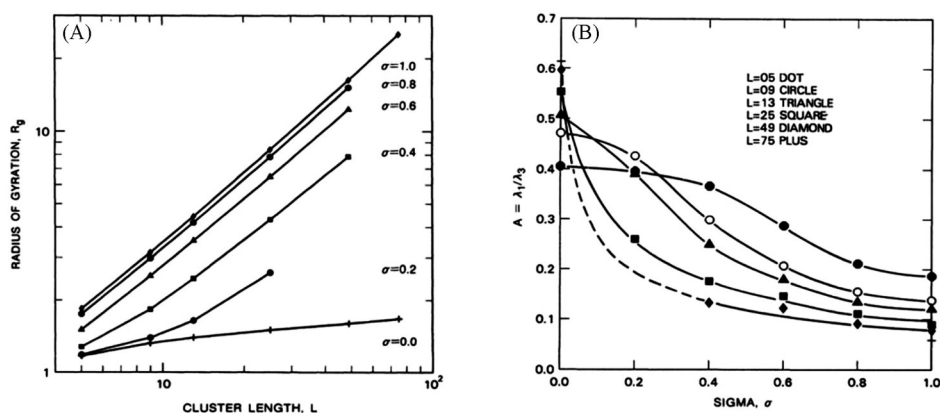


Fig. 3 Lg-lg plot of the radius of gyration ( $R_g$ ) of tethered membranes for various values of the parameter  $\sigma$ (A), the shape parameter  $A=\lambda_1/\lambda_2$  plotted as a function of  $\sigma$  for various  $L$ (B)<sup>[52]</sup>

(A) Straight-line segments are drawn through the data points and have slope equal to the effective exponent  $\nu(L)$ , which, for all  $\sigma \neq 0$ , increases with  $L$  and is consistent with the asymptotic value  $\nu(\infty)=1$ . (B) As discussed in the text, we believe this shows that tethered membranes with  $\sigma \geq 0.2$  are asymptotically flat and suggests that the same conclusion holds for all  $\sigma > 0$ .

Copyright 1989, American Physical Society.

## 1.2 强自回避相互作用的系连膜不存在皱缩转变

Plischke 等<sup>[46]</sup>构建了一种由直径为  $d$  的硬球通过柔性键连接而成的随机曲面模型(图4). 该体系不含任何显式能量尺度, 其力学响应完全源于熵贡献所产生的有效弹性. 模拟结果显示, 当键长小于或等于  $\sqrt{3}d$  时, 膜被严格限制为自身无法相交的状态; 而当键长进一步增大, 仅保留粒子间的硬球排斥作用时, 膜则可能发生自身相交. 基于这一模型, Plischke 等<sup>[46]</sup>重新审视了系连膜在概念层面上是否可能出现新的熵驱动相变, 并指出, 允许自身交叉是形成皱缩构象的必要条件.

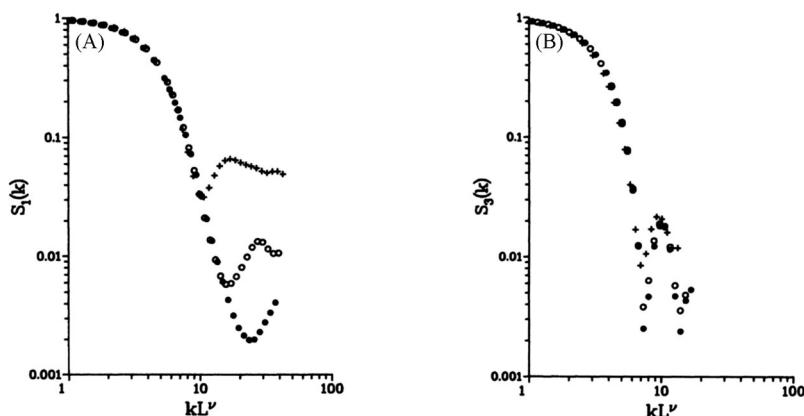


Fig. 4 “Perpendicular” structure factor  $S_1(k)$  for wave vectors in the direction of the eigenvector corresponding to the smallest eigenvalue of the inertia tensor plotted as a function of the scaled variable  $kL^\nu$  with  $\nu=0.65$ (A), the in-plane structure factor  $S_3(k)$ (with  $k$  in the direction of the eigenvector corresponding to the largest eigenvalue of the inertia tensor) plotted as a function of the scaled variable  $kL^\nu$  with  $\nu=0.975$ (B)<sup>[46]</sup>

(A) Crosses,  $L=5$ (total number of particles,  $N=19$ ); open circles,  $L=11$ ( $N=91$ ); filled circles,  $L=19$ ( $N=271$ ).

(B) Symbols correspond to the same membrane sizes as in (A).

Copyright 1988, American Physical Society.

通过系统研究弯曲刚度( $\kappa$ )的影响, 可以发现, 体系的比热、回转半径以及形状因子均未出现任何临界奇异现象, 也未观察到相变迹象. Plischke 等<sup>[46]</sup>进一步考察了无限高温极限下的膜行为. 结果显示, 尽管系连膜在此条件下表现出显著的各向异性, 其整体形貌仍非典型的皱缩构象. 具体而言, 各向异性参数  $A=\lambda_{\min}/\lambda_{\max}$  随线性尺寸的增大而单调下降, 从 0.170 降至 0.095, 这表明膜在宏观尺度上仍保持平坦构象, 但表面呈现一定的粗糙性.

鉴于体系构象呈现出显著的各向异性, Plischke 等<sup>[46]</sup>沿惯性张量的3个主轴方向分别计算了结构因子  $S_1(k)$  和  $S_3(k)$ , 如图4所示. 结果表明, 垂直于系连膜平面的方向上标度指数  $v_{\perp} \approx 0.65$ , 而系连膜平面内方向的标度指数  $v_{\parallel} \approx 1.0$ . 这组结果进一步验证了先前的结论: 即使在完全去除弯曲刚度的条件下, 系连膜在热力学极限下仍保持具有粗糙涨落的平坦构象, 而不会转变为皱缩构象.

## 2 21世纪二维高分子的理论模拟

### 2.1 二维高分子的结构与输运特性

与已被充分研究的一维线性高分子相比, 科学界对二维高分子的认知仍相当有限, 特别是在其黏度、扩散等有关流体中的性质, 现有研究仍较为匮乏. 尽管已存在若干理论预测, 但这些预测此前尚未得到系统的模拟验证. 在此背景下, Knauert, Douglas 和 Starr<sup>[53]</sup>开展了一项创新研究, 旨在通过分子模拟系统探讨二维高分子的平衡形态与其在溶液中的输运性质之间的关系. 该研究采用分子动力学方法, 构建了一个具有局部方形对称性的二维高分子模型, 这一点区别于早期研究中常见的六边形晶格模型. 该模型通过引入 Lennard-Jones 势来刻画短程吸引相互作用, 并利用两个独立的刚度参数 ( $K_{\parallel}$  和  $K_{\perp}$ ) 来精确调控二维高分子的柔性.

通过系统调节  $K_{\parallel}$  和  $K_{\perp}$ , 该研究复现了二维高分子的多种平衡构象, 主要可分为平坦、塌缩、圆柱和折叠构象4类. 他们通过分析回转半径与粒子数的标度关系  $R_g \sim N^{\nu}$ , 对不同构象行了定量表征. 如图5所示, 研究发现不同构象对应截然不同的标度指数 ( $\nu$ ): 在高刚度条件下, 体系呈现平坦构象,  $\nu=0.50$ ; 在低刚度条件下, 形成塌缩构象, 对应  $\nu=0.37$ ; 而在过渡区域, 则出现圆柱和折叠构象, 二者均表现出  $\nu=0.45$  的标度行为. 进一步的系统模拟结果(图6)揭示了参数  $K_{\parallel}$  和  $K_{\perp}$  对最终构型的协同调控作用. 所获得的相图清晰地划分出3个主要区域: (1) 低刚度区, 对应球形与圆柱形共存的塌缩构象; (2) 高刚度区, 形成平整的平坦构象; (3) 过渡区, 以圆柱形为主导, 同时伴随出现折叠构象.

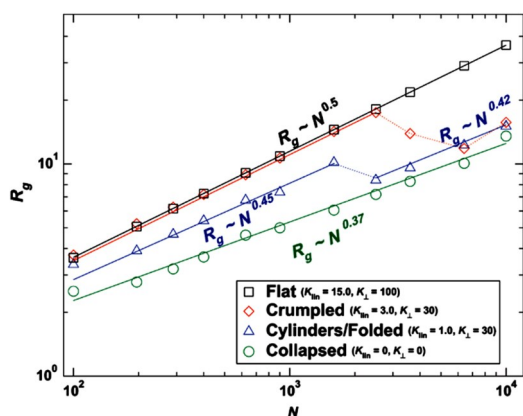


Fig. 5  $R_g$  scaling of the dominant observed morphologies<sup>[53]</sup>

Note that for  $N \geq 1600 (L \geq 40)$ , the crumpled and folded sheets undergo a change in morphology. See the text for further discussion.

Copyright 2010, American Chemical Society.

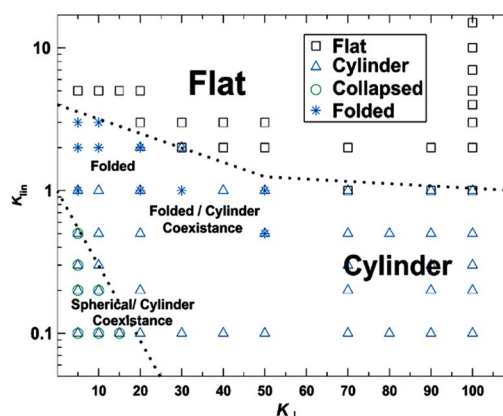


Fig. 6 Approximate “sheet morphology phase diagram” shown for  $N=400 (L=20)$  as a function of  $K_{\parallel}$  and  $K_{\perp}$ <sup>[53]</sup>

Copyright 2010, American Chemical Society.

该研究的创新点在于首次对不同构象的二维高分子进行了输运性质的系统模拟研究. 他们计算了特性黏度 ( $[\eta]$ ), 并发现结果与基于 Kirkwood-Riseman 理论的标度预测  $[\eta] \sim N^{3\nu-1}$  ( $d=3$ ) 一致. 具体而言, 对于平坦构象 ( $\nu=0.5$ ), 计算结果与理论预测的  $[\eta] \sim N^{0.5}$  相符; 对于圆柱和折叠构象 ( $\nu=0.45$ ), 计算结果与预测的  $[\eta] \sim N^{0.35}$  相符; 而对于塌缩构象 ( $\nu=0.37$ ), 黏度表现出近乎与分子量无关的行为, 即  $[\eta] \sim N^{0.11}$ , 其数值接近 Einstein 理论中硬球的极限值  $[\eta]=5/2$  [图7(A)]. 此外, 对流体学半径 ( $R_h$ ) 的计算揭示一个重要规律: 其标度指数与回转半径的标度指数几乎相同, 即  $\nu_h \approx \nu$  [图7(B)]. 该研究不仅验证了二维高分子基本构象的普适标度行为, 还首次通过数值模拟将二维高分子的宏观输运性质与其

微观构象特征直接关联,为后续探索二维高分子体系的力学与流体力学性质提供了关键的理论与计算依据.

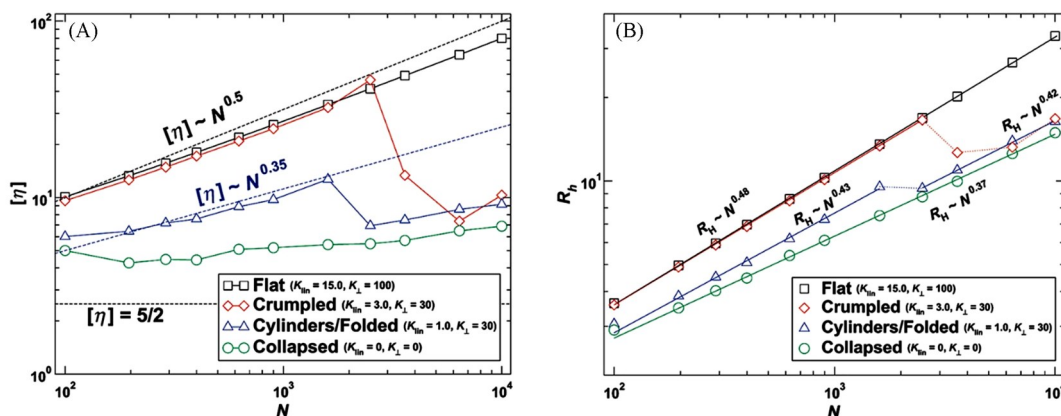


Fig. 7 Intrinsic viscosity  $[\eta]$  as a function of sheet size(A) and hydrodynamic radius( $R_h$ ) as a function of sheet size(B)<sup>[53]</sup>

(A) The dotted lines indicate theoretically predicted scaling behaviors. Note that the collapsed sheets have nearly constant  $[\eta]$ ; for comparison,  $[\eta]=5/2$  is the theoretical Einstein value for a hard sphere. (B) The scaling with  $N$  directly tracks the variation of parallels that of  $R_g$  in Fig. 4. Copyright 2010, American Chemical Society.

## 2.2 二维高分子网络中皱缩与平坦构象共存

二维高分子在良溶剂中究竟呈现平坦还是皱缩构象一直存在争议. 近期, Chremos 与 Horkay<sup>[54]</sup>受生物大分子聚集蛋白聚糖(Aggregan)自组装行为的启发,提出了一种具有可调网格尺寸的自回避二维高分子网络模型. 该研究通过分子动力学模拟,首次构建了完整的尺寸-构象相图,并揭示了随着网格尺寸增大,体系排除体积效应逐渐减弱的物理机制.

如图8(A)所示,该研究<sup>[54]</sup>采用粗粒化的自回避二维高分子网络模型,以每条链的段数 $M$ (即网格

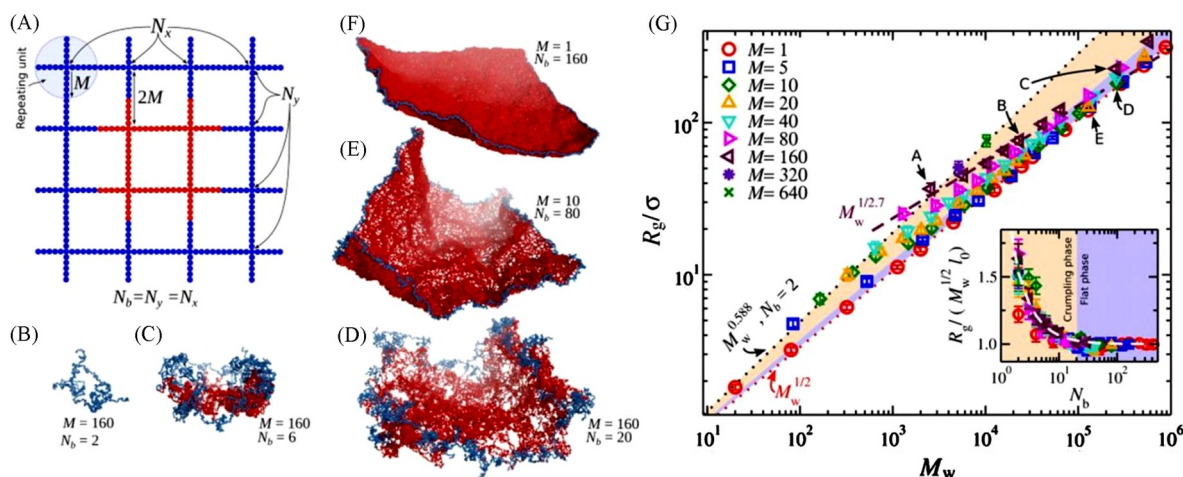


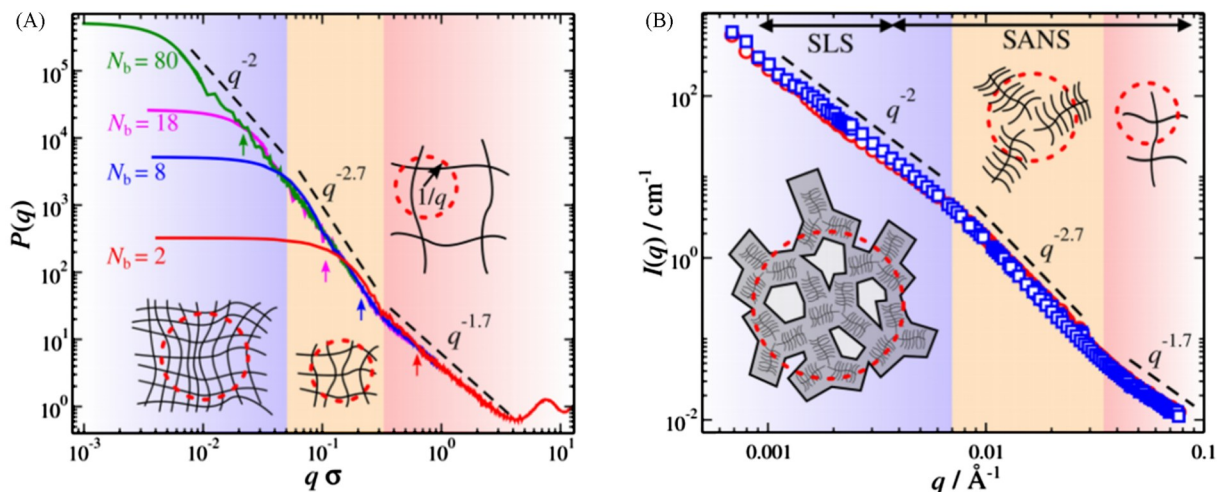
Fig. 8 Schematic of a regular 2D polymer network having  $N_b=4$  branches in each direction(A), the structures of 2D polymer networks at different  $N_b$  shown respectively(B—F) and radius of gyration  $R_g$  of 2D polymer networks as a function of molecular mass  $M_w$ (G)<sup>[54]</sup>

(A) Screenshots of typical equilibrated 2D polymer networks are also presented. For clarity, the repeating units located at the edge of the polymer network are in blue and for the units in the middle in red. (G) The highlighted regimes approximately outline the emergence of crumpling(pale yellow) and flat sheet regimes(pale blue). The dotted lines are power laws with an exponent of 0.588 and 1/2 and the dashed line is a power law with an exponent of 1/2.7; all lines are guides for the eye. The uncertainty estimates correspond to two standard deviations. Inset:  $R_g$  normalized by  $M_w$  and  $l_0$  as a function of  $N_b$ . The dashed line is  $R_g \approx l_0 M_w^{1/2} (1.3/N_b^{1.3} + 1)$ . Here,  $l_0$  is a prefactor dependent on the mesh size  $M$ .

Copyright 2023, American Physical Society.

尺寸)和支化点数( $N_b$ )作为独立变量,系统考察了构象随分子尺寸的演化规律. 二维高分子网络的分子量可表示为 $M_w=N_b^2(fM+1)$ [其中, $f$ 代表重复单元的核心粒子所连接的链的数量(即官能度),在本模型中 $f=4$ ]. 模拟结果揭示出3种截然不同的标度行为[图8(G)]:(1)当支化点极少时( $N_b \leq 2$ ),体系表现为自回避线性链,质量标度关系为 $R_g \sim M_w^{0.588}$ ,其典型构象如图8(B)所示;(2)当网格尺寸较小的情形时( $1 \leq M \leq 4$ ),体系呈现平坦构象[图8(F)],此时 $R_g \sim M_w^{0.500}$ ,或当支化点数较多时( $N_b > 20$ ),无论 $M$ 取何值,体系依然保持 $R_g \sim M_w^{0.500}$ 的标度关系,对应平坦构象[图8(E)];(3)当在上述两种极限的交叉区域( $N_b < 20$ 且 $M \gg 1$ ),体系呈现皱缩构象, $\nu \approx 0.37$ ,对应分形维数 $d_f \approx 2.7$ [图8(C)和(D)]. 该结果略高于早期Flory理论对皱缩构象的预测<sup>[8]</sup>,但与聚集蛋白聚糖溶液中子散射谱所观察到的 $q^{-2.7}$ ( $q$ , 散射矢量)幂律区间高度一致.

如图9(A)所示,小角散射结果进一步揭示出体系在单一试样中即可呈现多层次结构特征:在低 $q$ 区间出现分形维数 $d_f=2$ 的平坦特征;在中 $q$ 区间出现 $d_f \approx 2.7$ 的皱缩特征;而在高 $q$ 区域则回归到单链的标度行为,对应 $\nu=0.588$ . 他们进一步证明,只有当网络保持闭合环结构且缺陷极少时,中 $q$ 区间的 $q^{-2.7}$ 幂律才能稳定存在;若随机断开闭环键直达到逾渗阈值,该特征便会消失. 这一结果不仅为聚集蛋白聚糖的自组装提供了带有闭合环结构的二维网络微观图像[图9(B)],也为建立能够复现其缔合行为的瓶刷聚合物模型奠定了重要的理论基础.



**Fig. 9** Form factor  $P(q)$  of polymer networks having chain length  $M=20$  based on our simulation model(A), combined static light scattering(SLS) and small angle neutron scattering (SANS) measurements of the scattering from 0.1%(mass fraction) aggregan solutions with no salt(circles) and 100 mmol/L  $\text{CaCl}_2$ (squares)(B)<sup>[54]</sup>

(A) The highlighted regimes approximately outline the different power-law regimes that the polymer networks exhibit. The dashed lines indicate power laws as guides to the eye. The drawings illustrate structural features probed at different length scales in 2D polymer networks. The vertical arrows approximately point to the size of the corresponding polymer network,  $q\sigma = 2\pi/R_g$ . (B) The drawings illustrate aggregan assemblies probed at different length scales; an outline of the self-assembled structures is drawn for the case of low  $q$  to highlight the 2D polymer network formation.  $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ .

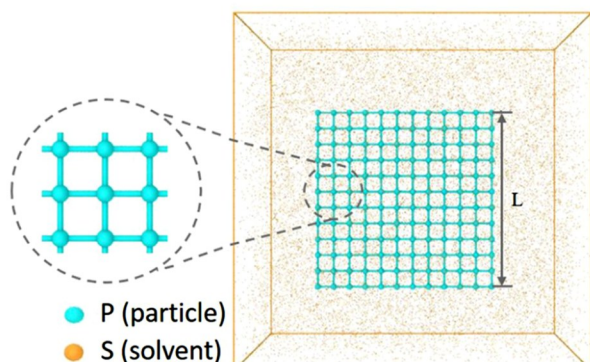
Copyright 2023, American Physical Society

该研究通过引入可调控的网格尺寸,系统阐明了排除体积效应在二维高分子构象选择中的关键作用,成功弥合了理论预测与数值模拟之间的长期分歧. 同时,这一研究为理解生物大分子聚集体的结构特征及设计新型二维柔性材料提供了新的研究范式与理论基础.

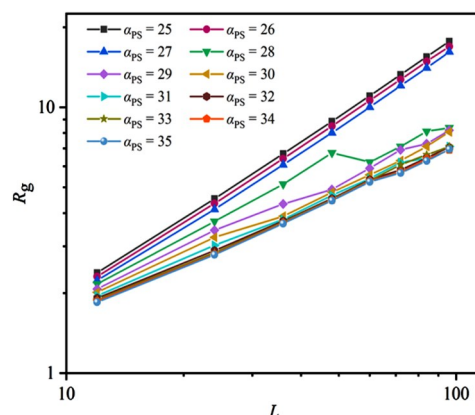
### 2.3 柔性二维高分子的折叠行为

与一维线性高分子相比,对二维高分子在不同溶剂环境下的构象演化规律及标度行为仍缺乏系统性的认识<sup>[55]</sup>. 为此, Xu等<sup>[56]</sup>用显式溶剂的耗散粒子动力学方法开展研究,构建了一个柔性的二维高分子模型,并考虑二维高分子-溶剂相互作用. 在该模型中,粗粒化后的P粒子以正方形网络形式连接,

每条边包含  $L$  个 P 粒子，整个二维高分子由  $N=L^2$  个 P 粒子组成，如图 10 所示。

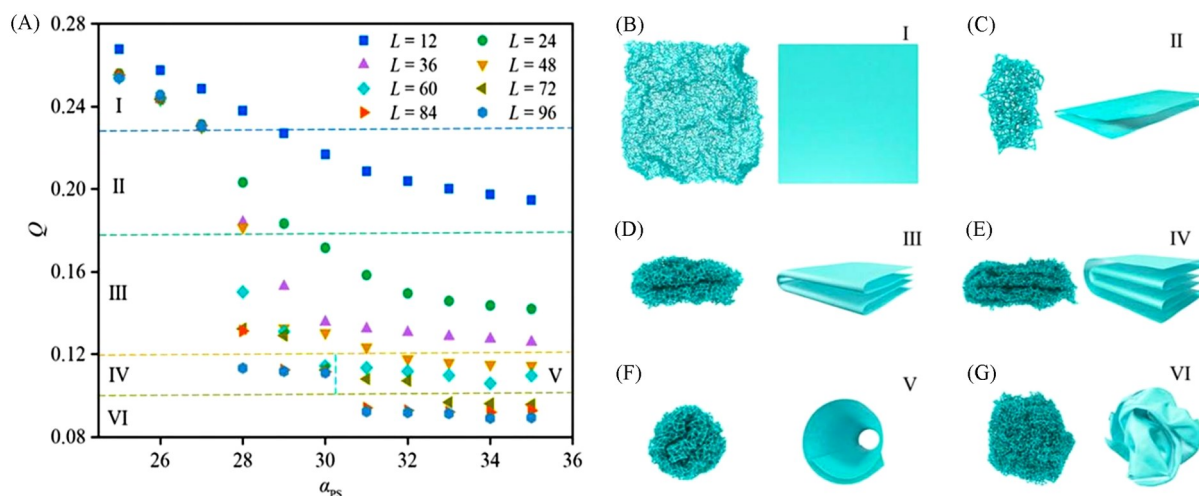


**Fig. 10** Initial structure of  $L=12$  2D polymer<sup>[55]</sup>  
 $L$  is defined as the number of P beads on one side.  
Copyright 2024, AIP Publishing.



**Fig. 11** Lg-lg plot of the relationship between the radius of gyration  $R_g$  and the size of the 2D polymer  $L$  under different solvent conditions<sup>[55]</sup>  
Copyright 2024, AIP Publishing.

如图 11 和图 12(A)所示，在良溶剂环境下 ( $\alpha_{PS}=25.0, 26.0, 27.0$ )，二维高分子呈现渐近平坦结构[图 12(B)]，回转半径与线性尺寸的标度关系为  $R_g \sim L^{0.96}$ 。当体系处于不良溶剂环境下 ( $\alpha_{PS}=31.0, 32.0, 33.0, 34.0, 35.0$ )，此时，二维高分子呈现塌缩构象[图 12(G)]，标度关系为  $R_g \sim L^{0.64}$ 。在良溶剂向不良溶剂过渡的中间区域 ( $\alpha_{PS}=28.0, 29.0, 30.0$ )，体系主要呈现折叠构象，随着二维高分子尺寸的增大，结构逐渐转变，从而引起标度指数的变化。



**Fig. 12** Relationship between the shape parameter ( $Q$ ) and the solvent condition ( $\alpha_{PS}$ ) with the different size of the 2D polymer (A),  $\alpha_{PS}=25.0$ , snapshot and schematic structure of a 2D polymer with size  $L=96$  (B),  $\alpha_{PS}=29.0$ , snapshots and schematic structures showcasing 2D polymers with sizes  $L=24, 72$ , and  $96$  in equilibrium states, respectively (C—E),  $\alpha_{PS}=35.0$ , snapshots and schematic structures for 2D polymers with  $L=60$  and  $96$ , respectively (F, G)<sup>[55]</sup>  
Copyright 2024, AIP Publishing.

以  $\alpha_{PS}=29.0$  为例，其标度曲线中出现两个明显的转变点，分别位于  $L=36$  和  $72$ 。每个转变点对应于二维高分子构象的显著变化：第一转变点之前的平衡构象对应于图 12(C)，标度指数  $\nu=0.73$ ；第一与第二转变点之间的构象对应于图 12(D)， $\nu=0.85$ ；第二转变点之后的构象对应于图 12(E)， $\nu=0.86$ 。由图 11 可见，随着  $\alpha_{PS}$  的进一步增大，两个转变点均向更小的线性尺寸移动，表明溶剂质量恶化将促使折叠行为在更小的尺度上发生。可以推测，随着尺寸的继续增大，二维高分子将经历进一步的折叠，从

而形成更为紧凑的构象。

为了表征二维高分子的折叠构象,该研究进一步计算了其回转半径张量特征值( $\lambda_i$ )。根据特征值关系,折叠结构被分为:(1)一级折叠(Primary folded)构象,特征值关系满足 $\lambda_1 \approx 2\lambda_2$ ; (2)二级折叠(Secondary folded)构象,对应 $\lambda_1 \approx \lambda_2$ ; (3)三级折叠(Tertiary folded)构象,对应 $2\lambda_1 \approx 3\lambda_2$ 。为了对二维高分子的各类折叠构象进行分类,我们组<sup>[55]</sup>引入了形状参数( $Q$ ),定义为 $Q=(\lambda_1+\lambda_2)/L$ 。通过系统模拟,Xu等<sup>[55]</sup>分析了溶剂条件 $\alpha_{ps}$ 对二维高分子构型的影响,并基于形状参数构建了相图,如图12(A)所示。该研究清晰呈现了折叠构象随溶剂环境的演化规律,将二维高分子构象划分为6类:当 $Q>0.23$ 时,二维高分子呈现渐近平坦构象[图12(B)];当 $0.12<Q\leq 0.18$ 和 $0.18<Q\leq 0.23$ 时,二维高分子分别对应二级[图12(D)]和一级[图12(C)]折叠构象;在 $0.10<Q\leq 0.12$ 区间内,构象受 $\alpha_{ps}$ 调控,当 $\alpha_{ps}\leq 30$ 时,呈现三级折叠构象[图12(E)],而 $\alpha_{ps}>30$ 时,则呈现圆柱构象[图12(F)];当 $Q\leq 0.1$ 时,二维高分子呈现塌缩构象[图12(G)]。

此外,该研究发展了一个理论模型来解释二维高分子在不同溶剂条件下折叠构象的形成,该模型刻画了聚合物弯曲能与溶剂排斥能之间的竞争关系。通过建立二者的相关性,可得到以下理论表达式:

$$\frac{k}{\gamma} (A_0 l_3^2 \times (\beta^3 - 1)) = 2l_1 l_2 + 4\sqrt{l_1 l_2} l_3 - \frac{2l_1 l_2}{\beta} - 4\beta l_3 \sqrt{\frac{l_1 l_2}{\beta}}$$

如图13所示,可以将模拟结果代入该理论模型中进行分析。对于半折叠(V-folded)构象中(即一级折叠和二级折叠构象),折叠参数 $\beta=2.00$ ,而对于三级折叠(NV-folded)构象,折叠参数 $\beta=1.83$ 。该理论模型有效解释了折叠构象的存在及其形成机制,为二维高分子折叠构象的稳定性提供了合理的物理解释。

### 3 总结与展望

系统梳理了柔性二维高分子这一高分子科学新兴领域的发展脉络,重点回顾了理论与模拟研究方向的最新进展。高分子科学的研究正在从传统的一维线形结构向二维拓扑结构拓展,而柔性二维高分子因其独特的构象特性而成为高分子物理研究的重要对象。早期关于系连模型的研究初步揭示了自回避相互作用在维持二维网络平坦构象中的关键影响。进入21世纪,Knauert等<sup>[53]</sup>的工作系统阐明了二维片状高分子的多种形态,包括平坦、塌缩、圆柱和折叠构象,并首次将其构象标度关系与特性黏度等宏观输运性质直接关联起来。近期,Chremos与Horkay<sup>[54]</sup>通过引入可调网格尺寸的新型二维高分子网络模型,在理论上解释了长期存在争议的平坦与皱缩构象,发现二者可在特定条件下共存,其构象取决于网络尺寸与网格大小的协同作用,从而弥合了早期理论与模拟之间的差异。此外,Xu等<sup>[55]</sup>系统考察了柔性二维高分子在不同溶剂条件下的构象转变,揭示了从平坦到多级折叠,再到最终塌缩构象的完整演化路径,并建立了相应的理论模型和相图,进一步深化了对二维高分子构象及其调控机制的理解。

柔性二维高分子领域依然充满机遇与挑战。当前的理论与模拟成果不仅解释了物理机制,更为突破制备瓶颈提供了具体的指导策略,体现了理论对实验的重要引领作用。首先,基于对弯曲刚度与构象相图的模拟研究,实验合成可更注重单体的刚性设计。通过在单体中引入特定的旋转位阻或柔性连接基团,调控分子链的微观弯曲模,有望在合成阶段即精确诱导二维高分子形成圆柱形或特定折叠等非平坦构象。其次,关于网格尺寸与皱缩转变的理论模型提示我们,拓扑结构设计是调控宏观形貌的关键。在合成策略上,可以通过控制聚合反应的交联密度或引入缺陷工程来调节网格大小,从而利

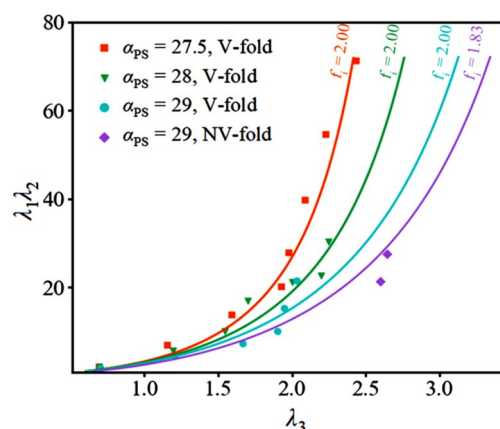


Fig. 13 Fitting relationship between the V-folded structure and the NV-folded structure when  $\alpha_{ps}=27.5, 28.0, \text{ and } 29.0$ <sup>[55]</sup>

Copyright 2024, AIP Publishing.

用排除体积效应实现对二维高分子从各向异性平坦态到分形皱缩态的按需定制。最后,柔性二维高分子在不同溶剂中的多级折叠行为表明,溶剂工程是调控其凝聚态结构的有效手段。实验上可利用良溶剂与不良溶剂的交互处理,诱导二维高分子发生可逆的折叠与展开,这不仅为制备具有特定堆叠结构的材料提供了新路径,也为其在智能响应器件中的应用奠定了物理基础。综上所述,深化理论预测与实验合成的迭代互动,特别是将模拟中确立的标度关系与相图应用于指导材料设计,将是推动柔性二维高分子从概念走向实际应用的关键驱动力。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Staudinger H., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1920**, *53*, 1073
- [ 2 ] Anguita J. V., Smith C. T. G., Stute T., Funke M., Delkowski M., Silva S. R. P., *Nat. Mater.*, **2020**, *19*, 474
- [ 3 ] Taub A., de Moor E., Luo A., Matlock D. K., Speer J. G., Vaidya U., *Annu. Rev. Mater. Res.*, **2019**, *49*, 327
- [ 4 ] Tran H., Feig V. R., Liu K., Zheng Y., Bao Z. N., *Macromolecules*, **2019**, *52*, 3965
- [ 5 ] Charles A. P. R., Jin T. Z., Mu R., Wu Y., *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, **2021**, *20*, 6027
- [ 6 ] Pfitzner A. K., Von Filseck J. M., Roux A., *Trends Cell Biol.*, **2021**, *31*, 856
- [ 7 ] Zhao X., Chen X., Yuk H., Lin S., Liu X., Parada G., *Chem. Rev.*, **2021**, *121*, 4309
- [ 8 ] Rubinstein M., Colby R. H., *Polymer Physics*, Oxford University Press, New York, **2003**
- [ 9 ] Sakamoto J., van Heijst J., Lukin O., Schlüter A. D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 1030
- [ 10 ] Li Z., Tang M., Jiang C., Bai R., Bai W., *Macromol. Rapid Commun.*, **2018**, *39*, 1700880
- [ 11 ] Kuehl V. A., Yin J., Duong P. H., Mastorovich B., Newell B., Li-Oakey K. D., Parkinson B. A., Hoberg J. O., *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 18200—18207
- [ 12 ] Rodenas T., Luz I., Prieto G., Seoane B., Miro H., Corma A., Kapteijn F., Llabrés i Xamena F. X., Gascon J., *Nat. Mater.*, **2015**, *14*, 48—55
- [ 13 ] Huang N., Wang P., Addicoat M. A., Heine T., Jiang D., *Angew. Chem.*, **2017**, *129*, 5064—5068
- [ 14 ] Li C., Wang Y., Zou Y., Zhang X., Dong H., Hu W., *Angew. Chem.*, **2020**, *132*, 9489—9493
- [ 15 ] Wang S., Wang Q., Shao P., Han Y., Gao X., Ma L., Yuan S., Ma X., Zhou J., Feng X., *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 4258—4261
- [ 16 ] Roman H. E., *Polymers*, **2024**, *16*, 3400
- [ 17 ] Haldar S., Roy K., Nandi S., Chakraborty D., Puthusseri D., Gawli Y., Ogale S., Vaidhyanathan R., *Adv. Energy Mater.*, **2018**, *8*, 1702170
- [ 18 ] Lim E. L., Wei Z. H., *Mater. Futures*, **2023**, *2*, 027501
- [ 19 ] Hadi M. K., Wang X., Peng Y., Sangaraju S., Ran F., *PS&T*, **2024**, *1*, 366—412
- [ 20 ] Li Z., Lin Z., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, *13*, 45130
- [ 21 ] Ren Y., Xu Y., *Chem. Soc. Rev.*, **2024**, *53*, 1823
- [ 22 ] Zhao R., Liu G., Koko P., Wang M., Feng X., *Org. Chem. Front.*, **2025**, *12*, 2457
- [ 23 ] Payamyar P., King B. T., Öttinger H. C., Schlüter A. D., *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 18—34
- [ 24 ] Kissel P., Erni R., Schweizer W. B., Rossell M. D., King B. T., Bauer T., Götzinger S., Schlüter A. D., Sakamoto J., *Nat. Chem.*, **2012**, *4*, 287—291
- [ 25 ] Bhole R., Payamyar P., Murray D. J., Kumar B., Teator A. J., Schmidt M. U., Hammer S. M., Saha A., Sakamoto J., Schlüter A. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 14134—14141
- [ 26 ] Kory M. J., Wörle M., Weber T., Payamyar P., van de Poll S. W., Dshemuchadse J., Trapp N., Schlüter A. D., *Nat. Chem.*, **2014**, *6*, 779—784
- [ 27 ] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D. E., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A., *Science*, **2004**, *306*, 666—669
- [ 28 ] Côté A. P., Benin A. I., Ockwig N. W., O’Keeffe M., Matzger A. J., Yaghi O. M., *Science*, **2005**, *310*, 1166—1170
- [ 29 ] Liu K., Wang L., Dong R., *J. Mater. Chem. C*, **2020**, *8*, 10696—10718
- [ 30 ] Schlüter A. D., Payamyar P., Öttinger H. C., *Macromol. Rapid Commun.*, **2016**, *37*, 1638—1650
- [ 31 ] Evans A. M., Strauss M. J., Corcos A. R., Hirani Z., Ji W., Hamachi L. S., Aguilar-Enriquez X., Chavez A. D., Smith B. J., Dichtel W. R., *Chem. Rev.*, **2021**, *122*, 442—564
- [ 32 ] Ren Y., Xu Y., *Chem. Soc. Rev.*, **2024**, *53*, 1823—1869
- [ 33 ] Servalli M., Schlüter A. D., *Annu. Rev. Mater. Res.*, **2017**, *47*, 361—389
- [ 34 ] Wang C., Zhang Z., Zhu Y., Yang C., Wu J., Hu W., *Adv. Mater.*, **2022**, *34*, e2102290
- [ 35 ] Liu C., Wang Z., Zhang L., Dong Z., *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*, 18784—18789
- [ 36 ] Li Y., Gao H., Yu H., Jiang K., Yu H., Yang Y., Song Y., Zhang W., Shi H., Lu Z., *Sci. Adv.*, **2019**, *5*, eaaw9120
- [ 37 ] Gao H. M., Zhao L., Liu K., Lu Z. Y., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2021**, *12*, 2340—2347
- [ 38 ] Nelson D., Piran T., Weinberg S., *Phys. Rev. B*, **2004**, *74*, 9

- [39] Hwa T., Kokufuta E., Tanaka T., *Phys. Rev. A*, **1991**, *44*, R2235
- [40] Spector M., Naranjo E., Chiruvolu S., Zasadzinski J., *Phys. Rev. Lett.*, **1994**, *73*, 2867
- [41] Radzihovsky L., Toner J., *Phys. Rev. Lett.*, **1995**, *75*, 4752
- [42] Paczuski M., Kardar M., Nelson D. R., *Phys. Rev. Lett.*, **1988**, *60*, 2638
- [43] Liu D., Plischke M., *Phys. Rev. A*, **1992**, *45*, 7139
- [44] Kantor Y., Kremer K., *Phys. Rev. E*, **1993**, *48*, 2490
- [45] Bowick M., Falcioni M., Thorleifsson G., *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, *79*, 885
- [46] Plischke M., Boal D., *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 4943—4945
- [47] Kantor Y., Kardar M., Nelson D. R., *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, *57*, 791
- [48] Kantor Y., Nelson D. R., *Phys. Rev. A*, **1987**, *36*, 4020
- [49] Kantor Y., Nelson D. R., *Phys. Rev. Lett.*, **1987**, *58*, 2774
- [50] Kantor Y., Kardar M., Nelson D. R., *Phys. Rev. A*, **1987**, *35*, 3056
- [51] Boal D., Levinson E., Liu D., Plischke M., *Phys. Rev. A*, **1989**, *40*, 3292—3300
- [52] Abraham F. F., Rudge W. E., Plischke M., *Phys. Rev. Lett.*, **1989**, *62*, 1757—1759
- [53] Knauert S. T., Douglas J. F., Starr F. W., *Macromolecules*, **2010**, *43*, 3438—3445
- [54] Chremos A., Horkay F., *Phys. Rev. Lett.*, **2023**, *131*, 138101
- [55] Xu J. Q., Shi R., Zhu Y. L., Lu Z. Y., *J. Chem. Phys.*, **2024**, *161*, 161101
- [56] Xu J. L., Guo S. H., Zhen M. L., Yu Z. C., Zhu Y. L., Milano G., Lu Z. Y., *MGE Advances*, **2025**, *3*, e70019

(Ed.: Y, K, S)