

分子链构象变化对高分子液晶相行为的影响*

林嘉平 周达飞

(华东理工大学高分子材料系 上海 200237)

摘 要 聚肽高分子溶解在含有机酸的有机溶剂中可以在室温条件下形成液晶. 随着温度的下降, 体系中的酸分子会引起聚肽分子链发生由刚性螺旋结构向柔性无规线团结构的构象转变. 这种转变将导致一个由液晶态向非液晶态的相变. 在 Flory 格子理论和 Zimm-Bragg 理论的基础上, 作者已提出了有关这一现象的理论解释, 并通过引入一个与温度有关的库恩链长径比 r_k , 使理论进一步完善, 更切实际地解释聚肽液晶的相行为. 此外, 还讨论了不同分子刚性, 不同高分子-溶剂作用系数 χ 对液晶相行为的影响, 以及研究了聚肽液晶的有序参数.

关键词 Flory 格子模型, 高分子液晶, 分子链构象转变

Flory 首先将格子模型应用在高分子液晶领域, 成功地解释了溶致型液晶的相行为, 建立了高分子液晶分子理论^[1]. 七十年代起, 随着高强度、高模量的液晶材料 Kevlar 的工业化, 人们对液晶的研究兴趣剧增. 在 Flory 与他的合作者的共同努力下, 早期的分子理论得以进一步完善, 其应用领域也得到了扩展, 如他们研究了多分散体系、三元体系、包括“软”相互作用等等^[2~5]. 但在这些研究中都忽视了分子链在形成液晶相时构象的转变. 事实上分子链构象的转变对液晶的相行为影响重大. Flory 也注意到了这一点^[6]. 在 1984 年前后, 他与 Matheson 合作提出有关液晶相变过程中分子链构象转变的理论^[7~9]. 在这一理论模型中, 液晶相向非液晶相的转变, 以及刚性螺旋链构象向柔性无规线团构象转变是相互耦合的. 两种转变相互影响.

关于液晶相转变与分子链构象转变耦合的实验例子是所谓的 Re-entrant 非液晶态相转变^[10~15]. 当高分子聚肽如 PBLG(聚 L-谷氨酸- γ -苯甲酯)溶解于含有机酸如 DCA(二氯乙酸)的二元有机溶剂中时, 如果溶液的浓度足够高, 处于刚性螺旋链的 PBLG 可以在室温下形成均一的液晶态. 将此液晶溶液降温, 溶液中的酸分子会进攻 PBLG 分子内用于形成螺旋链构象的氢键, 从而使其转变为柔性的无规线团构象. 因为柔性的无规线团结构不能支持液晶相, 从而造成了一个由液晶态向非液晶态的相转变. 这个转变被称为 Re-entrant 非液晶态相转变. 另外, 如果将在室温下处于液晶态的溶液升温, 还可以观察到另一个由液晶态向非液晶态的相转变. 图 1 中空心圆圈所示是 Lin 等^[14]观察到的 PBLG 在 EDC(1, 2-二氯乙烷)/DCA 中的相行为. 相图显示了两个液晶态向非液晶态的相转变, 一个在高温, 一个在低温. 当温度下降时, 溶液中酸分子会引起 PBLG 发生刚性螺旋结构向柔性无规线团的转变, 这种转变可用 NMR 跟踪^[14]. 由于柔性无规线团结构不能支持液晶相, 因而通过显微镜可观察到一个由液晶态向非液晶态的相转变^[14].

用 Flory 格子理论解释 Re-entrant 现象,最早的工作是由 Lin 和 Abe 等开展的^[13,14].他们在 Flory-Matheson 模型的基础上(Flory-Matheson 模型尚不能解释 Re-entrant 现象),假定体系中高分子-溶剂相互作用系数 χ 为负值,通过分析液晶相与非液晶相中不同的 χ 值来进行的.之后, Lin 又在这一工作的基础上,对上述研究做了进一步的完善,提出了一个较完整的 Re-entrant 理论^[15].其工作的最主要一点就是假定处于非液晶态中的聚肽分子链构象服从 Zimm-Bragg 原理^[16,17].图 1 中实线所示曲线是重绘的一个典型理论计算结果.比较实验结果与理论计算值,我们可以看到从定性的角度,理论可以很好地解释实验现象.但这个理论仍存在着不足之处,首先,对于高温的液晶态向非液晶态的转变,理论将其解释为是由分子链构象转变引起的,即分子链构象从刚性螺旋结构向柔性无规线团转变.这与实际情

况不符,一般认为高温的液晶态向非液晶态的转变是由于温度上升,分子链柔性增加而造成的^[18].其次,理论过高地估算了体系形成液晶相的临界浓度, V_p, V'_p .

在这篇论文中,我们将引进一个与温度有关的库恩链长径比 x_k 取代原理论中的刚性链长径比 x ,从而进一步完善理论,使其与实验结果更加吻合.在此基础上,我们计算研究了不同的链刚柔性,不同的高分子-溶剂作用系数(χ)对液晶相行为的影响.另外,我们还研究了温度对液晶有序度参数(S)的影响.

1 理论

1.1 Re-entrant 理论的简介

在本节中我们只对 Re-entrant 理论做简单介绍,详细理论推导可见文献^[15].对于分子链构象可变液晶高分子的自由能, Flory 和 Matheson 已经写出了它们相应的表达式^[9].在格子模型中,他们引入了一个同分子刚性螺旋结构与柔性无规线团结构间构象转变有关的自由能项:

$$- \sum_i m x_i (\theta \ln s - \rho \ln \sigma) \quad (1)$$

式中 x 是高分子的链节数,同时它也等于分子链的长径比, s 是螺旋构象状态相对于无规线团构象状态的统计权重, σ 是开始一个螺旋构象状态所相对应的统计权重, m 是在每一个高分子链节中聚肽分子的氨基酸重复单元数, θ 是高分子链中螺旋构象链段所占的分数, ρ 是螺旋构象链段起始端所占的分数.

理论计算结果^[9]和实验数据^[14]都证实,无论聚肽分子处于什么体系,只要它进入液

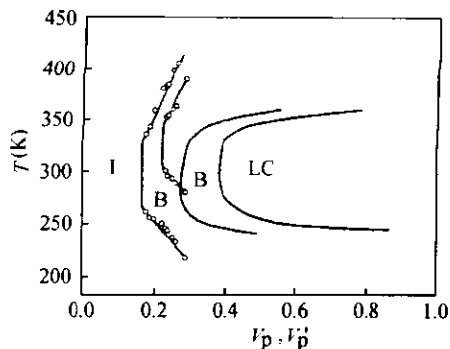


Fig. 1 The plot of T versus V_p, V'_p

Shown by open circles is the experimental phase diagram of PBLG/DCA/EDC solution obtained for PBLG ($M_v = 6.2 \times 10^4$) dissolved in DCA/EDC (80/20 W/W) as reported by Lin *et al.*^[14] Solid lines indicate the calculated phase diagram as reported in curve a of Figure 2 of Ref. [15]

I: isotropic phase, B: biphasic region, LC: liquid crystalline phase

晶相,则都采取刚性螺旋分子链构象.于是我们假定处于液晶相的分子采取螺旋链构象.液晶相中的分子链构象转变非常协同(cooperativity)^[14,15].当螺旋构象刚性链液晶态与非液晶态相平衡时,其化学位相等的表达式为:

$$\ln(1 - V_p) + (1 - 1/x) V_p + \chi V_p^2 - \ln(1 - V'_p) - V'_p(y - 1)/x + \ln[1 - V'_p(1 - y/x)] - \chi V_p'^2 = 0 \quad (2)$$

$$\ln V_p + (x - 1) V_p + \chi x(1 - V_p)^2 - \ln V'_p - V'_p(y - 1) + \ln f_1 - \chi x(1 - V'_p)^2 + mx \ln[1 - \rho/(1 - \theta)] + mx \ln s + \ln \sigma = 0 \quad (3)$$

式中 V_p 为高分子的体积分数, y 是无序指数, 符号(')用来表示液晶相. 计算上述等式还需下列一系列辅助关系:

$$f_p = \int_0^{\pi/2} \sin^p \Psi \exp(-\alpha \sin \Psi) d\Psi \quad (4)$$

$$\alpha = -(4/\pi)x \ln[1 - V'_p(1 - y/x)] \quad (5)$$

$$y = (4/\pi)x(f_2/f_1) \quad (6)$$

$$s = (1 - \rho/\theta)/[1 - \rho/(1 - \theta)] \quad (7)$$

$$\sigma = \rho^2/(\theta - \rho)(1 - \theta - \rho) \quad (8)$$

$$\chi = -1.667 + 352/T \quad (9)$$

对于处于非液晶态的聚肽分子链构象,根据不同条件,如:温度、溶液酸度,它可呈现螺旋结构或无规线团结构.我们假设它服从著名的 Zimm-Bragg 理论^[16,17].根据 Zimm-Bragg 理论,统计权重 s 与螺旋构象形成过程中的自由能变化有下列关系:

$$s = \exp(-\Delta G_0/RT) = \exp(-\Delta H_0/RT + \Delta S_0/R) \quad (10)$$

式中 ΔH_0 与 ΔS_0 是螺旋构象形成过程中相应的焓变与熵变.对于分子量高的聚肽来讲,其 θ 可表示为:

$$\theta = 1/2 + (s - 1)/2[(1 - s)^2 + 4\sigma s]^{1/2} \quad (11)$$

为了能够更好地描述在含酸介质中聚肽的分子构象, s 必须进一步修正为:

$$s_c = s/(1 + Ka) \quad (12)$$

式中 a 是酸的活度系数, K 是平衡常数,可写成:

$$K = \exp(-\Delta G_c/RT) = \exp(-\Delta H_c/RT + \Delta S_c/R) \quad (13)$$

其中 $\Delta H_c < 0$, $\Delta S_c < 0$. 上述的 Re-entrant 理论可以较好地描述具有 Re-entrant 现象的高分子聚肽液晶相行为.

1.2 Re-entrant 理论的进一步完善

对处于酸介质中的聚肽液晶,如 PBLG/DCA/EDC 体系,温度升高时,能够观察到一个由液晶态向非液晶态的转变.这样的转变在其它溶致型液晶中同样可以观察到的.完善前的 Re-entrant 理论假定聚肽分子在 320K 至 360K 范围内存在一个由刚性螺旋构象向无规线团构象的转变.这个转变被用来描述聚肽分子由于温度升高而产生的分子链柔性增大.事实上,聚肽分子的刚性螺旋结构向无规线团结构的构象转变,一般发生在很高的温度(大于 500K).为了使理论模型更加与实际情况吻合,我们修正了以前理论计算中所使用的热力学参数(a , ΔH_0 , ΔH_c 等),使高温构象转变发生在 500K~700K.图 2 表所示

是改变了参数后,表征聚肽分子链构象的螺旋构象链段所占分数(θ)与温度的关系.计算所用热力学参数在图标中列出.由图可以看到,聚肽在含酸溶剂中可有两个刚性链向柔性链的转变.一个发生在低温,这个转变造成了聚肽液晶的 Re-entrant 相变.另一个发生在高温(500K~700K).这时由于温度的作用,聚肽分子链本身将变得十分柔软.我们将用一个与温度有关的库恩链来描述这种分子链柔性的增加.图 2 中还显示了聚肽溶液中随着酸度 a 的增加,聚肽分子处于刚性螺旋结构的温度范围变窄.

Flory 首先将库恩链长径比 x_k 的概念引入格子理论中^[19],理论推导虽然简单,但是可以比较好地描述半刚性链的实验结果.聚肽分子如 PBLG,虽然是刚性链分子,但当它处于酸性介质中时,由于酸分子对分子螺旋结构中氢键的作用,会使其具有一定的柔性.另外,温度的升高,对分子链柔性会有进一步的贡献.这样我们就可以用 x_k 取代 x ,根据文献[18],库恩链长径比可表示为:

$$x_k = 2(q/d)$$

(14)

式中 q 为聚肽分子的链持续长度.理论和实验的结果都表明 q 具有温度依赖性,根据 Bosch 等的报道^[20], q 与温度的关系可表示为:

$$q = q_0(T_0/T)$$

(15)

式中 q_0 为聚肽分子在室温(T_0)下的链持续长度.对于 PBLG 来讲,文献[18]报道为 150nm,而 d 为 1.56nm.由式(14)和式(15)可见,当温度(T)升高时, x_k 变小,分子链柔性增大.

2 计算结果

聚肽体系相平衡时,非液晶相和液晶相各自对应的高分子体积分数 V_p , V'_p 可通过式(2)和式(3)辅以式(4)~(8)计算得到,非液晶相中聚肽分子链构象服从式(10)~(13),体系中 χ 与 T 的关系假定其服从式(9).

图 3 所示是计算所得聚肽的一个典型的相图.横坐标为高分子体积分数,左纵坐标为参数 χ ,右纵坐标为相应的温度 T .计算中我们用一个与温度无关的库恩链长径比 $x_k = 100$ 代替刚性分子链长径比 x ($x_k = 100$ 仅是范例),热力学参数由图标中列出,从图中可以看到,对于处于液晶态的溶液来讲,当温度下降时,可发生一个由液晶态向非液晶态的相转

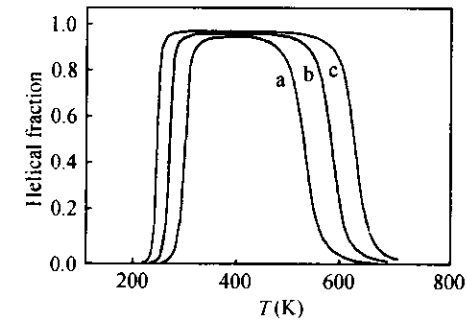


Fig.2 Temperature dependence of helical fraction as a function of acid activities a) 0.72, b) 0.67, and c) 0.62
Here $\Delta H_0 = -1440\text{cal/mol}$, $\Delta S_0 = -1.25\text{cal/molK}$, $\Delta H_c = -2040\text{cal/mol}$, $\Delta S_c = -3.0\text{cal/molK}$, and $\sigma = 10^{-4}$

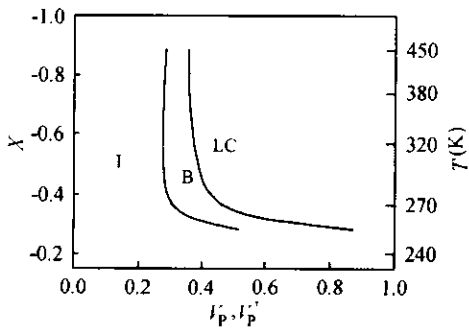


Fig.3 Phase diagram calculated for $x_k = 100$, in which $\Delta H_0 = -1440\text{cal/mol}$, $\Delta S_0 = -1.25\text{cal/molK}$, $\Delta H_c = -2040\text{cal/mol}$, $\Delta S_c = -3.0\text{cal/molK}$, $a = 0.67$, $m = 10$ and $\sigma = 10^{-4}$
I) isotropic phase, B) biphasic region, LC) liquid crystalline phase

变. 这个相转变是由于分子链构象变化引起的. 当温度升高至 450K 时, 由于聚肽分子仍然处于刚性螺旋结构, 所以并不能象完善前理论那样可预测到一个由液晶态向非液晶态的相转变.

当引入了与温度有关的库恩链长径比之后, 即 x_k 由式(14), (15)决定. 其相行为由图 4 所示. 图 4 还显示了不同聚肽分子链持续长度 q_0 对聚肽相行为的影响. 计算结果表明, 当温度升高时, 分子链柔性增大, 相应的库恩链长径比 x_k 变小. x_k 值的变化造成了一个聚肽液晶随温度升高而发生的液晶态向非液晶态的相转变. 计算结果还显示当 q_0 值由小变大, 也就是从 71.5nm 增加至 150nm 后, 体系由非液晶态向液晶态转变的临界浓度朝低浓度方向移动, 与此同时, 体系的两相共存区变窄.

图 5 所示的结果是体系中高分子与溶剂相互作用系数 χ 对相行为的影响. 在 Flory-Matheson 理论中^[9], 为了使数学处理简单, 假定液晶相中的高分子-溶剂相互作用系数 χ' 与非液晶相中的 χ 相同. 实际上, χ' 与 χ 应该是不同的. 根据 Abe 的建议^[13], 在含有机酸的聚肽溶液中 χ' 与 χ 应同为负值, 且 χ' 大于 χ . 后者是由于在非液晶态中, 溶剂分子与聚肽会通过氢键存在着一定的作用. 我们计算了 $\chi' = 0.8\chi$ 和 $\chi' = 0.95\chi$ 两种情况(在本文的其它相图计算中, 我们都假定 $\chi' = \chi$). 随着 χ' 与 χ 差别的增加, 两相共存区变宽, 与此同时, 形成液晶相的临界浓度数值增加. 这个结果表明, 液晶态与非液晶态中不同的 χ 会对低温液晶态向非液晶态转变作出贡献^[14], 但是引起低温相转变的最主要因素还应是分子链构象的转变^[15].

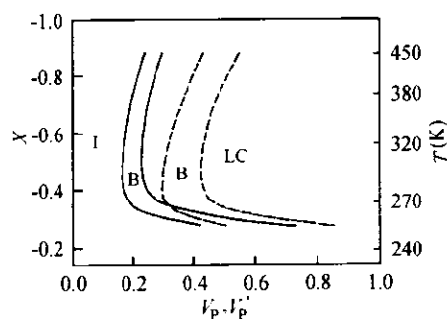


Fig. 4 Phase diagrams calculated for $q_0 = 150\text{nm}$ (solid lines), $q_0 = 71.5\text{nm}$ (dash lines)

Invariant parameters used in the calculation are $\Delta H_0 = -1440\text{cal/mol}$, $\Delta S_0 = -1.25\text{cal/molK}$, $\Delta H_c = -2040\text{cal/mol}$, $\Delta S_c = -3.0\text{cal/molK}$, $\alpha = 0.67$, $m = 10$, $d = 1.56\text{nm}$ and $\sigma = 10^{-4}$

I) isotropic phase, B) biphasic region, LC) liquid crystalline phase

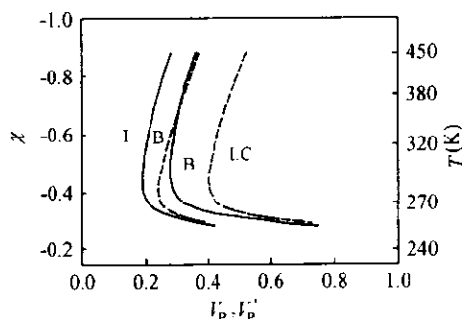


Fig. 5 Phase diagrams calculated for $\chi' = 0.95\chi$ (solid lines), and $\chi' = 0.8\chi$ (dash lines)

Invariant parameters used in the calculation are $\Delta H_0 = -1440\text{cal/mol}$, $\Delta S_0 = -1.25\text{cal/molK}$, $\Delta H_c = -2040\text{cal/mol}$, $\Delta S_c = -3.0\text{cal/molK}$, $\alpha = 0.67$, $m = 10$, $q_0 = 150\text{nm}$, $d = 1.56\text{nm}$, and $\sigma = 10^{-4}$

I) isotropic phase, B) biphasic region, LC) liquid crystalline phase

在格子理论中, 液晶相的有序参数(S)可表示为^[6]:

$$S = 1 - (3/2)(f_3/f_1) \quad (16)$$

聚肽液晶的 S 与温度关系通过上式可以计算. 图 6 中上部曲线是计算结果. 计算中我们取 $q = 150\text{nm}$, $V_p' = 0.32$. 图中实线部分代表纯液晶态中有序参数与温度的关系, 而虚线部分代表在两相共存时, 相应液晶相的有序参数. 由图中结果可以看到, 液晶体系的有序参数随温度的升高而下降. 这种下降是由于当温度升高时, 分子链柔性增大, 对应的库恩链段变短造成的.

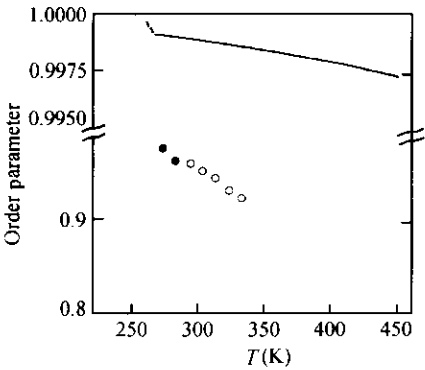


Fig. 6 Variation of the order parameter with temperature
Solid and dash lines indicate the calculated result for $q_0 = 150\text{nm}$, $V_p' = 0.32$. Also shown by Circles is the experimental values obtained for PBLG sample ($M_v = 10.9 \times 10^4$) dissolved in DCA/EDC (80/20 W/W) ($V_p' = 0.32$) as reported by Lin *et al.*^[14] Solid circles designate the order parameter in the biphasic region

3 讨论

3.1 聚肽分子在含有机酸溶剂中的相行为

文献报道聚肽分子 PBLG 的链持续长度 $q_0 = 150\text{nm}$ ^[18], 其相应的理论相图由图 4 实线所示. 将其与图 1 中的实验结果相比较, 我们看到完善后的理论与以前的计算结果(图 1 实线所示)相比能够更好地与实验结果相吻合. 理论预测了两个由液晶态向非液晶态的转变. 一个发生在低温时, 它是因分子链构象由刚性链螺旋结构向柔性链转变引起. 另一个发生在高温时, 它是由于温度升高, 使螺旋刚性链柔性增大造成的(在维持螺旋链构象下的分子柔性增大), 而在以前的理论中我们是用假定的高温螺旋结构向无规线团构象转变来描述的.

用一个与温度有关的 x_k 取代格子理论中的 x 来解释溶致型液晶高温液晶态向非液晶态的转变, 不仅仅适用于聚肽溶致型液晶, 经过一定的修改, 还可以解释其它类型溶致型液晶因温度升高而产生的相变行为.

完善以前的理论对于体系形成液晶态的临界浓度预测结果, 从低温的 Re-entrant 区到高温的液晶态向非液晶态转变区都偏高. 对于这种偏高, 我们做过种种解释, 例如: 理论没有考虑液晶态中的分子间与取向有关的“软”作用, 但当考虑了这种作用之后, 理论的预测结果没有很大的改善^[21]. 在本工作中, 当用一个与温度有关的 x_k 取代 x 之后, 理论预测临界浓度偏大的缺点得到了解决. 目前, Flory 格子理论只能对一些简单的实例做到定

量.聚肽体系的参数变量过为复杂,定量描述有一定的困难,但论文工作中对理论的修正,使其向更切实际地描述聚肽体系的相行为进了一步.

3.2 液晶相有序参数

完善以前的理论并不能预测液晶相有序参数与温度之间的关系,即:理论计算结果显示,随着温度的变化,有序参数为一恒定值.这与实验现象不符.当我们引入一个与温度有关的库恩链后就克服了这一缺陷.在图 6 下方我们将实验所得的 PBLG/DCA/EDC 体系的有序参数随温度的变化重新绘制在上面作为比较(圆圈所示),PBLG 的有序参数是由 $^2\text{H-NMR}$ 测定的,对实验的详细描述见文献[14].通过将实验数据与理论结果相比较,可以看到目前的理论可以很好地解释液晶体系分子有序参数随温度升高而下降的规律,但是理论对分子有序参数的估算过高.许多文献报导^[18]Flory 格子理论对高分子液晶有序参数的计算要大于实验数值.对于这种过高的计算数值,Abe^[22]认为主要是由于格子理论对液晶体系中与取向有关的自由能估算过高.具体表现为式(5)中 α 值过大.若以某些略低于计算所得的 α 值代替 α ,会使理论计算同实验数值趋与吻合.Abe 建议用实验方法直接测定 α 值.

3.3 研究的实际意义

从上述的研究结果可以看到对于具有一定柔性的高分子链,只要它能够产生柔性链与刚性链间的分子链构象转变,在一定的条件下都可以形成液晶.于是就有这种可能,即通过分子设计的方法合成一些分子链构象可变的均聚物或共聚物,使材料能够在液晶态下加工成型,生产高强度、高模量的新材料.此外,在生命现象中,起关键作用的生物大分子如蛋白质、核酸、病毒等,在一些条件下都会表现出液晶态的特征.液晶广泛地被假定为生物体的模型.通过对用人工方法合成的聚肽的研究,可模拟蛋白质、核酸等物质的结构与性能间的关系,这也是研究的另一个意义所在.

REFERENCES

- 1 Flory P J. Proc R Soc, London: Ser, A, 1956, 234: 73~89
- 2 Frost R S, Flory P J. Macromolecules, 1978, 11: 1134~1138
- 3 Abe A, Flory P J. Macromolecules, 1978, 11: 1122~1126
- 4 Flory P J. Macromolecules, 1978, 11: 1138~1141
- 5 Flory P J, Ronca G. Mol Cryst Liq Cryst, 1979, 54: 311~330
- 6 Flory P J. Adv Polym Sci, 1984, 59: 1~36
- 7 Matheson R R. Biopolymers, 1983, 22: 43~46
- 8 Matheson R R. Mol Cryst Liq Cryst, 1984, 105: 315~327
- 9 Flory P J, Matheson R R. J Phys Chem, 1984, 88: 6606~6612
- 10 Subramanian R, Wittebort R J, Dupre D B. J Chem Phys, 1982, 77: 4694~4697
- 11 Subramanian R, Dupre D B. J Chem Phys, 1984, 81: 4626~4629
- 12 Lin Jiaping, Furuya H, Abe A. Polymer Preprints, Japan, 1994, 43: 1481
- 13 Lin Jiaping, Abe A, Furuya H. Polymer Preprints, Japan, 1995, 44: 641
- 14 Lin Jiaping, Abe A, Furuya H, Okamoto S. Macromolecules, 1996, 29: 2584~2589
- 15 Lin Jiaping. Polymer, 1997, 38: 4837~4841
- 16 Zimm B H, Bragg J K. J Chem Phys, 1959, 31: 526~535

- 17 Dupre D B. Biopolymers, 1990, 30:1051~1060
- 18 Ciferri A. Liquid Crystallinity in Polymers. New York: VCH Pub, 1991. Chapter 6
- 19 Flory P J. Macromolecules, 1978, 11:1141~1144
- 20 Bosch A T, Maissa P, Sixou P. Physics Letter, 1983, 94A:298~300
- 21 Lin Jiaping. Polymer, 1998, 39:5495~5500
- 22 Abe A, Yamazaki T. Macromolecules, 1989, 22:2145~2149

EFFECT OF MOLECULAR CONFORMATION CHANGES ON THE PHASE BEHAVIOR OF LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS

LIN Jiaping, ZHOU Dafei

(Department of Polymer Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract In the presence of denaturing solvent, solutions of polypeptide can be liquid crystalline at room temperature. They may undergo an anisotropic-isotropic transition at low temperatures where the intramolecular helix-coil transformation occurs. On the basis of Flory's lattice model and Zimm-Bragg's notion for the helix-coil transition, a theory considering the above phenomenon has been proposed. In this work, such theory was further developed by replacing the axial ratio x with the Kuhn chain axial ratio x_k which is temperature-dependent. The calculation results show that an improved agreement between the theory and the experimental data has been achieved, and an appreciable influence on the phase behavior from both chain rigidity and polymer-solvent interaction parameter χ was found. Finally, the temperature effect on orientational parameter S was also studied. The information obtained through the investigation may find important applications, such as envisaging new routes for processing the rigid-flexible block copolymer with better mechanical properties, and helping to understand bioprocesses in the life phenomena.

Key words Flory lattice model, Liquid crystalline polymer, Helix-coil transition