

刚柔相嵌液晶高分子的液晶二级相变温度*

王新久

(清华大学化学系和北京液晶工程研究中心 北京 100084)

摘要 讨论了刚柔相嵌液晶高分子的向列相-各向同性相转变与其分子结构的关系, 给出了该一级相变的液晶二级相变温度 T^* 与这类液晶高分子的液晶基元和间隔基的长度、柔顺性(相关长度)以及它们之间的相互作用的关系的解析表示式。分析了液晶基元与间隔基连接处的表观弯曲(接口效应)对 T^* 的影响。文中的结论与实验相符。

关键词 液晶高分子, 刚柔相嵌液晶高分子, 向列相-各向同性相转变温度, 液晶二级相变温度, 刚柔相嵌液晶高分子的接口效应

相当多的一类液晶高分子是由相当刚性的液晶基元和比较柔顺的烷基、烷氧基或硅氧烷基等间隔基相嵌组合而成的线型共聚高分子。它们能形成热致液晶。这类刚柔相嵌液晶高分子的向列相-各向同性相(N-I)的相变温度与其分子结构密切相关^[1]。一些作者分别从理论上讨论了上述现象^[2,3]。本文的目的是在 Wang 和 Warner 的理论及数值计算的基础上^[3], 给出液晶高分子 N-I 液晶二级相变温度 T^* 与液晶高分子的结构参数的解析表示式。在此基础上还讨论这类液晶高分子的液晶基元与间隔基相接处的表观弯曲(接口效应)对其液晶二级相变温度的影响。它还可以解释液晶高分子的 N-I 相变温度随间隔基的碳原子数变化的奇偶效应等。

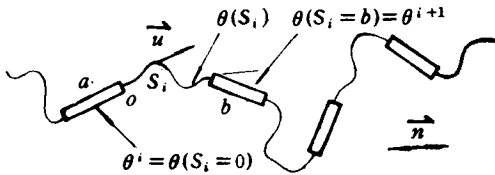


Fig. 1 The schematic of main chain liquid crystal polymer with semiflexible spacers

曲(接口效应)对其液晶二级相变温度的影响。它还可以解释液晶高分子的 N-I 相变温度随间隔基的碳原子数变化的奇偶效应等。

1 模型

典型的刚柔相嵌液晶高分子的结构, 示意于图 1, 其中刚性液晶基元部分由长棒表示, 每段长为 a ; 间隔基部分每段伸长为 b , 其相关长度(或称为构象保持长度)为 l_0 , 高分子的聚合度为 N 。记棒-棒, 间隔基-间隔基, 棒-间隔基的相互作用势为 V_1, V_2 和 V_{12} 。

刚性棒的作用势可以表示为类似 Maier-Saupe 的形式^[4]

$$V_A^i = -[V_1 \phi S_A + V_{12}(1 - \phi) S_B] a P_2(\hat{\mathbf{u}}^i \cdot \hat{\mathbf{n}}) \equiv -U a P_2(\mathbf{u}^i \cdot \mathbf{n})$$

而间隔基则看作是蠕虫状链, 它的作用势为

$$\begin{aligned} V_B^i &= \int_0^b \left\{ -[V_{12} \phi S_A + V_2(1 - \phi) S_B] P_2(\hat{\mathbf{u}}(s_i) \cdot \hat{\mathbf{n}}) + \frac{1}{4l_0\beta} \left(\frac{d\hat{\mathbf{u}}}{ds_i} \right)^2 \right\} ds_i \\ &\equiv \int_0^b \left[-W P_2(\hat{\mathbf{u}} \cdot \hat{\mathbf{n}}) + \frac{1}{4l_0\beta} \left(\frac{d\hat{\mathbf{n}}}{ds} \right)^2 \right] ds \end{aligned}$$

* 1994-05-06 收稿; 国家基金资助项目

这里采用了中间参数:

$$U = V_1 \phi S_A + V_{12}(1 - \phi) S_B; \quad W = V_{12} \phi S_A + V_2(1 - \phi) S_B$$

式中 ϕ 是液晶基元的体积比, 相应地, $(1 - \phi)$ 是间隔基的体积比。 $\mathbf{u}^i$ 表示第 i 刚棒的长轴方向, $\mathbf{u}(s_i)$ 表示第 i 段间隔基上一点 s_i 的切线矢量, $\mathbf{n}$ 是指向矢。 S_A 和 S_B 分别表示刚性液晶基元和间隔基的有序参数。 a, b 和 l_0 分别是刚棒和间隔基的长度以及间隔基的相关长度, P_2 是二阶勒让德多项式。

于是, 取向配分函数 Z 可以表示为

$$Z = \int \prod d(\cos \theta^i) \left[\sum_{i=1}^N D[\mathbf{u}(s_i)] \exp \left[\sum_{i=1}^N \beta a U P_2(\cos \theta^i) \right] \right. \\ \left. \cdot \exp \left\{ \sum_{i=1}^N \int_0^b \beta W P_2(\cos \theta(s_i)) - \left(\frac{1}{4l_0} \right) \left(\frac{d\mathbf{u}}{ds_i} \right)^2 \right\} ds_i \right] \\ \prod_{i=1}^N \{ \delta[\theta_i - \theta(s_i = 0)] \delta[\theta_{i+1} - \theta(s_i = b)] \}$$

这里 $\beta = 1/k_B T$, k_B 是玻尔兹曼因子; 式中 δ 函数代表在刚柔段相接处刚性棒的长轴取向与半柔性链切线同方向, $D[\mathbf{u}(s_i)]$ 代表对高分子的所有可能的构象积分。 其中蠕虫状链部分的取向分布几率可以用椭圆波函数 $Sp_n(\theta)$ 表示^[5], 如果在起始端链切线的 $\theta(s_i = 0) = \theta_0$, 而在终端链切线的 $\theta(s_i = b) = \theta_b$, 则取向分布几率表示为

$$G(\theta_0, \theta_b; b) = \sum_n Sp_n(\theta_0) Sp_n(\theta_b) \exp(-\lambda_n b/l_0)$$

λ_n 是与 Sp_n 对应的本征值。 由于 λ_n 的指数关系, 可以只保留最大因子, 即最小的 λ_0 项。 将 G 代入 Z 中, 并且作变量代换 $z = \cos \theta$, 于是

$$Z = \int \prod_{i=1}^N \exp[\beta a U P_2(z_0^i)] \prod_{i=1}^N \delta(z_b^i - z_0^{i+1}) \prod_{i=1}^N [Sp_0(z_0^i) Sp_0(z_b^i) \exp(-\lambda_0 b/l_0) dz_0^i dz_b^i]$$

或

$$Z = \exp(-\lambda_0 N b/l_0) \left\{ \int_0^b \exp[\beta a U P_2(z)] [Sp_0(z)]^2 dz \right\}^N$$

于是系统的自由能表示为:

$$F/Nk_B T = \frac{\beta}{2} (a U S_A + b W S_B) + \lambda_0 b/l_0 - \ln \left\{ \int \exp[\beta a U P_2(z)] [Sp_0(z)]^2 dz \right\}$$

其中椭圆波函数 Sp_0 和本征值 λ_0 分别为

$$\lambda_0 = \frac{1}{30} (\beta l_0 W)^2 + \cdots; \quad Sp_0(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n P_n(z)$$

其中系数值(令 $d = \beta a U$)

$$a_0 = 1 - \frac{d^2}{810} + \cdots, \quad a_1 = 0; \quad a_2 = -\frac{d}{9} + \frac{2d^2}{567} \cdots, \quad a_3 = 0;$$

$$a_4 = \frac{d^2}{525} + \cdots, \quad a_5 = 0; \cdots$$

将上式以及 U, W 的关系代入 F 中, 并精确到 S_A, S_B 的二次项, 则有,

$$\begin{aligned}
 F/Nk_B T = & \left[\frac{a+b}{2} V_1 - \beta \left(\frac{a^2}{10} V_1^2 + \frac{bl_0}{30} V_1 V_2 + \frac{al_0}{15} V_1 V_{12} \right) \right] S_A^2 \phi^2 \\
 & + \left[\frac{a+b}{2} V_2 - \beta \left(\frac{a^2}{10} V_1 V_2 + \frac{bl_0}{30} V_2^2 + \frac{al_0}{15} V_{12} V_2 \right) \right] (1-\phi)^2 S_B^2 \\
 & + 2 \left[\frac{a+b}{2} V_{12} - \beta \left(\frac{a^2}{10} V_1 V_{12} + \frac{bl_0}{30} V_{12} V_2 + \frac{al_0}{15} V_1 V_{12} \right) \right] \phi(1-\phi) S_A S_B
 \end{aligned}$$

刚柔相嵌液晶高分子的 $N-I$ 转变是一级相变, 精细的数值计算^[3]以及实验^[1]已经说明了这一点, 将自由能的展开式精确到较高次项也能说明这一点。液晶二级相变温度 T^* 是过冷各向同性相的极限温度, 当温度低于该温度时, 材料完全进入液晶相。液晶二级相变温度 T^* 虽然不是真实的 $N-I$ 一级相变温度 T_c , 但是, 由于该相变是弱的一级转变^[6], 理论估计 $(T_c - T^*)$ 并不大, 实验上也发现 $(T_c - T^*)$ 仅在几度以内。所以可以将 T^* 看作是 T_c 的比较好的近似值。系统的 $N-I$ 液晶二级相变温度由其系数的下述关系决定:

$$\begin{aligned}
 & \left[\frac{a+b}{2} V_1 - \beta \left(\frac{a^2}{10} V_1^2 + \frac{bl_0}{30} V_1 V_2 + \frac{al_0}{15} V_1 V_{12} \right) \right] \left[\frac{a+b}{2} V_2 - \beta \left(\frac{a^2}{10} V_1 V_2 \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. + \frac{bl_0}{30} V_2^2 + \frac{al_0}{15} V_{12} V_2 \right) \right] - \left[\frac{a+b}{2} V_{12} - \beta \left(\frac{a^2}{10} V_1 V_{12} + \frac{bl_0}{30} V_{12} V_2 \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. + \frac{al_0}{15} V_1 V_{12} \right) \right]^2 = 0
 \end{aligned}$$

假定适用于二元向列相混合物的 Berthelot 定律^[7], 近似适用于这里的液晶基元和间隔基二元系统, 于是下列关系近似成立

$$V_{12}^2 \approx V_1 \cdot V_2.$$

经过化简, 为

$$k_B T^* = \frac{1}{15(a+b)} (3a^2 V_1 + bl_0 V_2 + 2al_0 \sqrt{V_1 V_2})$$

2 液晶二级相变温度 T^* 与液晶高分子结构的讨论

上式表示了 T^* 与液晶高分子中液晶基元和间隔基的几何尺寸和相互作用的关系。从中可以直接看出: a 增大, T^* 将迅速增大; b 增大, T^* 将减小; l_0 增大, T^* 将线性增大; 这些结论与实验和数值计算基本相符^[1,3]。 V_1 和 V_2 增大, T^* 也将增大。

图 2 中示意给出 T^* 与间隔基的长度 b 的关系。可见当 b 很小时, 随着 b 增加, 开始时 T^* 迅速降低; 当 b 较大时, T^* 慢慢减小, 并趋于蠕虫状链的值。而当 b 很短以至趋于零时, 刚柔相嵌高分子成为棒状基元构成的连接链。如果 l_0 也很小, 棒与棒之间没有相互作用, 这就是所谓“自由连接链”模型。由于棒与棒之间没有相互作用, 每个棒相当于 Maier-Saupe 液晶单元, 上式当 $b \rightarrow 0$ 和 $l_0 \rightarrow 0$ 时正好化简为 Maier-Saupe 理论的结论: $k_B T^*/aV_1 = 0.2$; 如果 $l_0 \neq 0$, 即是弹性连接链的情况, T^* 会增大^[8], 增加的程度与 l_0 成正比:

$$k_B T^* = 1/5(aV_1 + 2/3l_0 \sqrt{V_1 V_2})$$

以上结论皆与精细的关于 $N-I$ 相变温度 T_c 的数值计算的结果^[3]大致相同, 两者随液晶高分子的分子参数变化的关系相似, 而且数值上也很接近。本文由于是解析表示的形式, 从而对应用很有意义。文献^[3]将理论估计与实验数据进行了详细的比较, 发现两者

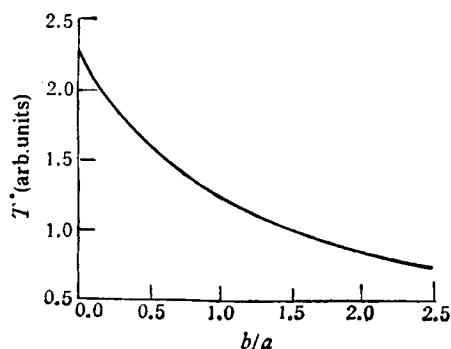


Fig. 2 The dependence of pseudo second order phase transition temperature T^* on spacer/mesogen length ratio b/a

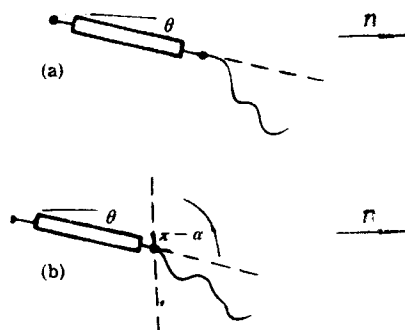


Fig. 3 The hinge effect
(a) no apparent bending, $\alpha = 0$
(b) $\alpha \neq 0$

颇相符,从而也说明本文的计算值与实验也定性相符。

3 “接口”效应

接口效应指的是液晶基元和间隔基在相接处的取向不同对液晶高分子的性质的影响。接口处可能出现如图 3 所示的两种不同情况,图 3(a)中刚性部分与半柔性部分在接口处的取向相同,刚性基元的取向是其长轴方向,半柔性链的取向是其在接口处的切线方向;而图 3(b)中两者的取向相差 α 角,这个 α 角是接口处表观弯曲的反映,它与相邻键之间的角度以及构象存在一定关系。

假定相邻两个接口处的取向分别为 0 和 α 角,下面分析此种情况下的液晶二级相变温度 T^* 。这时自由能可以表示为

$$F/Nk_B T = \frac{\beta}{2} (aUS_A + bWS_B) + \lambda_0 b/l_0 - \left(\frac{1}{2\pi}\right)^2 \iint d\phi d\phi' \left[\exp[\beta a U P_2(\cos\theta)] \right. \\ \left. S_{P_0}(\cos\theta) S_{P_0}(\cos\gamma) d\theta \right]$$

这里 γ 是刚性部分与半柔性部分的取向在接口处不一致时,间隔基在接口处的取向与指向矢之间的夹角,它与相邻液晶基元的取向 θ , 该液晶基元和相邻间隔基在接口处的取向差 α , 以及它和相邻液晶基元的方位角 ϕ 和 ϕ' 有关,即

$$\cos\gamma = \cos\theta \cos\alpha + \sin\theta \sin\alpha \cos(\phi - \phi')$$

如果将椭圆波函数 S_{P_0} 用勒让德多项式展开,即可得到

$$\left(\frac{1}{2\pi}\right)^2 \iint d\phi d\phi' S_{P_0}(\cos\gamma) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^2 \iint d\phi d\phi' \sum_{n=0}^{\infty} a_n P_n(\cos\gamma) \\ = \sum_{n=0}^{\infty} a_n P_n(\cos\theta) P_n(\cos\alpha)$$

通过类似的分析从而得出 T^* ,

$$k_B T^* = \frac{1}{15(a+b)} \left[3a^2 V_1 + bl_0 V_2 \left(1 - \frac{l_0}{4b} \sin^2\alpha \right) + 2al_0 \sqrt{V_1 V_2} \left(1 - \frac{3}{4} \sin^2\alpha \right) \right]$$

由于接口处取向的表观弯曲 α 将使 T^* 降低,而降低程度与 $\sin^2\alpha$ 成正比,即由下式表示

$$\frac{T^*(\alpha) - T^*(0)}{T^*(0)} = -\frac{\sin^2 \alpha}{4} \frac{l_0^2 V_2 + 6al_0 \sqrt{V_1 V_2}}{3a^2 V_1 + bl_0 V_2 + 2al_0 \sqrt{V_1 V_2}}$$

根据该式,可以估计接口效应对 T^* 的影响,如果 $a = b = l_0, V_2/V_1 = 0.1$, 而 $\alpha = 45^\circ$, 如果 $T^*(0) = 180^\circ\text{C}$, 则 $T^*(45^\circ) = 150^\circ\text{C}$

α 增大,将使 $T^*(\alpha)$ 降低,如果 $T^*(\alpha)$ 过小,即使 $\alpha = 0$ 时的高分子呈液晶态,但是 $\alpha \neq 0$ 时,却可能在实验上观察不到液晶态,这时的 $N-I$ 相变实际上被高分子材料的玻璃化温度或者熔融温度掩盖了。

这个效应可以解释刚柔相嵌液晶高分子的奇-偶效应: $N-I$ 相变温度随间隔基中碳原子的个数呈现振荡现象^[9],这一现象最早由 Marcellja^[10] 讨论过,后来又经过 Luckhurst 进一步从分子场理论作过解释^[11]。遗憾的是,以上工作并没有真正以高分子为对象,这一点将另外讨论。这个效应还能用来解释有些高分子只是因为分子组合秩序上很小的差异引起 $N-I$ 相变温度差异很大这一现象。

参 考 文 献

- [1] see, for instance, Ober C K, Jin J-I, Zhou Q F, Lenz R W. *Liquid Crystal Polymer I*, ed M Gordon and N A Plate, Berlin: Springer-Verlag, 1984
- [2] Yurasova T A, Semenov A N. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1991, **199**: 301
- [3] Wang X J, Warner M. *Liquid Crystals*, 1992, **12**: 385
- [4] Maier W, Saupe A. *Z. Naturforsch*, 1959, **14a**: 882
- [5] Wang X J, Warner M. *J Phys A*, 1986, **19**: 2215
- [6] P G Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford: Oxford University Press, 1974; 中译本: 液晶物理学,孙政民,王新久译,上海翻译出版公司,上海: 1990
- [7] Humphries R L, James P G, Luckhurst G R. *Symposium of the Faraday Soc*, 1971, **5**: 107
- [8] Warner M, Wang X J. *J Phys A Math Gen*, 1992, **25**: 2831
- [9] Roviello A, Sirigu A. *Makromol Chem*, 1982, **183**: 895
- [10] Marcellja S. *J Chem Phys*, 1974, **60**: 3599
- [11] Luckhurst G R. *Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers*, ed. L L Chapoy, Elsevier: 1985, 105

PSEUDO SECOND ORDER PHASE TRANSITION TEMPERATURE OF NEMATIC POLYMERS WITH SPACERS

WANG Xinjiu

(Department of Chemistry, Tsinghua University and Beijing ERC of Liquid Crystals, Beijing 100084)

Abstract The nematic-isotropic ($N-I$) transition of nematic polymers with semi-flexible spacers was examined. The pseudo second order phase transition temperature, T^* , of this transition was analytically expressed as a function of length of mesogens and spacers, persistence length of spacer chains and the interactions of and between mesogens and spacers. The hinge effect on T^* of mesogens and spacers along nematic polymer chains was envisaged, based on above theory. The predictions were in agreement with experiments.

Key words Liquid crystal polymer, Liquid crystal polymer with spacers, Nematic-isotropic transition, Pseudo second order phase transition temperature, Hinge effect