

刚性棒状结构低聚体中的向列型 液晶-各向同性相平衡*

吴大诚

(成都科学技术大学高分子材料系)

摘 要

对无溶剂缩聚反应所得多分散刚性棒状分子体系的热致向列型液晶 (N)-各向同性 (I) 相平衡, 进行了研究。在理论中同时考虑了多分散性和取向依赖性相互作用对相平衡的影响; 在实验中发现, 对于聚对羟基苯甲酸酯, 当数均聚合度 $\overline{DP}_n$ 约为 3 时, 在较宽温度范围内, 可观察到 N-I 相平衡存在。

向列型液晶是重要的液晶形态之一。能够产生向列型液晶相的分子一般具有刚性棒状结构, 芳环(常见为苯环)或其它杂环即这种刚性结构的基本单元^[1]。低分子向列型液晶已有广泛研究及相应理论^[2-4]。Flory 曾提出棒状分子统计力学理论^[5]。最近该理论已扩充至包括具有取向依赖性相互作用(即各相异性相互作用)的体系, 即 Flory-Ronca 理论^[6]。

低分子同系列纯化合物的液晶转变行为是验证理论的判据之一。研究同系列二元、三元混合物体系, 以及具有某种分子量分布的多分散体系, 同样也有一定意义。对于多分散体系, 虽曾研究过具有 Flory 和 Poisson 分布的特例^[7,8], 但并没有考虑到分子间的各向异性相互作用。

Warner 和 Flory^[9]根据 Flory-Ronca 理论研究了二元体系; 在此基础上, 本文作者与 Flory 研究了具有任意分布的多分散体系。要制备数均聚合度很低的棒状分子多分散体系模型化合物, 采用缩聚方法较为适当, 为此, 选择对羟基苯甲酸苯酯的缩聚, 并加入适量苯甲酸苯酯以控制聚对羟基苯甲酸酯 (PHB) 的聚合度。

理 论 预 示

本工作的完整理论及数值计算较为冗长, 将另文介绍。在计算程序中, 可以处理任意分子量分布的模型化合物, 此处仅给出表征 PHB 分子量分布^[10]的实例:

$$v_n^0 \approx w_n^0 = (1-p)^2 n p^{n-2} / (2-p) \quad (1)$$

式中 v_n^0 和 w_n^0 分别为 n 聚体的体积分数和重量分数; p 和 $(1-p)$ 分别是链增长和终止几率。

* 1983年3月1日收到。

根据 Flory 液晶理论, 聚合度为 n 的分子在 N、I 相之间的相平衡要求其化学势相等, 即

$$\mu'_n = \mu_n \quad (2)$$

此处及以下带撇号量表示属于 N 相。假定 n 聚体分子的长径比为 x , 则可推导出 n 聚体的分子在 N 和 I 相中的体积分数 v'_n 和 v_n 间有下列关系:

$$v'_n = v_n f_{1,n} \exp(\beta x) \quad (3)$$

式中 $\beta = 1 - \bar{y}/\bar{x}' - (1/\bar{x} - 1/\bar{x}') + \gamma(1 - \bar{s}/2)$ 。 β 表示式中所含的各参数定义为: 序度参数

$$\bar{s} = \sum_n s_n v'_n; \quad \bar{s}_n = 1 - (3/2)f_{3,n}/f_{1,n};$$

无序指数

$$\bar{y} = \bar{x} \sum_n (\bar{y}_n v'_n / x); \quad \bar{y}_n = (4/\pi) x f_{2,n} / f_{1,n}; \quad \gamma = \bar{s} / \Theta.$$

$\bar{x}$ 为 I 相的数均长径比, $\bar{x}'$ 为 N 相数均长径比, 对比温度 $\Theta = T/T^*$ 。其中 $f_{1,n}$ 、 $f_{2,n}$ 和 $f_{3,n}$ 为下列积分的简记符号:

$$f_{g,n} = \int_0^{\pi/2} \sin^g \varphi \exp \left[-x \left(\frac{\pi}{4} \alpha + \frac{3}{2} \gamma \sin \varphi \right) \sin \varphi \right] d\varphi \quad (g = 1, 2, 3)$$

此处 $\alpha = -\ln(\bar{y}/\bar{x}')$ 。 T^* 是 Flory-Ronca 理论中表示分子间各向异性相互作用强弱的特征温度。标有横线量为平均值。对于 $\bar{y}$ 、 $\bar{s}$ 和 $f_{g,n}$ 等显然仅以 N 相有关, 省略撇号。根据两相物料守恒原理, 令各相同性相的体积分数为 Φ , 则应有下列关系:

$$\Phi v_n + (1 - \Phi) v'_n = v_n^0 \quad (4)$$

式中 v_n^0 是 n 聚体在相分离前的初始体积分数, 所讨论情况如(1)式所示。当聚合物每一个链节长径比为 L_0 时, 显然有 $x = nL_0$; 且当 $L_0 = 1$ 时, 有 $x = n$ 。对于 PHB 模型化合物, 可取 $L_0 = 1.3$ (见本文式(6))。

在数值计算中, 在给定的分子量分布函数 v_n^0 、 γ 和 L_0 值后, 用尝试法对 α 和 β 求解。其有意义的结果可归纳为:

(1) 对于多分散棒状分子体系, N、I 相可能在比较宽的温度范围内共存。因此, 与纯化合物的 N-I 转变不同, 很难定义出“清亮点” (clearing point)。为说明这一点, 图 1

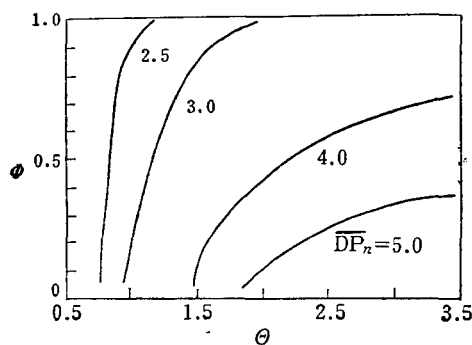


图1 几种模型化合物的 Φ - Θ 关系 $L = 1$

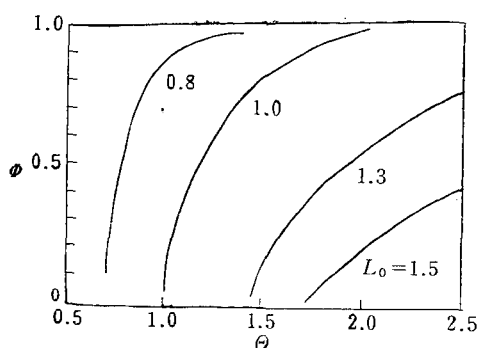


图2 参数 L_0 对一种模型化合物 Φ - Θ 关系的影响

给出了几种模型化合物的 Φ - Θ 关系, 它们的分子量分布函数为(1)式所代表。

(2) 计算结果表明, L_0 是一个重要参数。对 $\overline{DP}_n = 3.00$ 具有(1)式分布的不同 L_0 的模型化合物, Φ - Θ 关系如图 2 所示。

(3) 正如 Flory-Ronca 理论所表明, T^* 是另一个重要的参数。对于 $\overline{DP}_n = 3$, 且 $L_0 = 1.3$ 的情况, 假定不同 $T^*(K)$ 时, Φ - T 关系如图 3。由此可见取向依赖性相互作用在 N-I 相平衡中的意义。

(4) 发生相分离后, N 相的 $\bar{x}'$ 将大于 I 相的 $\bar{x}$, 即在某种程度上有分级现象发生, 较高聚合度的分子将择优分布于 N 相。图 4 给出了一个典型的计算例, 其模型化合物相分离之前具有(1)式的分布 v_n^0 , $L_0 = 1.3$, $\overline{DP}_n = 3.25$, 相分离的条件是 $\Theta = 2.30$ 且 $\Phi = 0.50$, 分离后 N、J 两相的分布分别用 v'_n 和 v_n 表示。

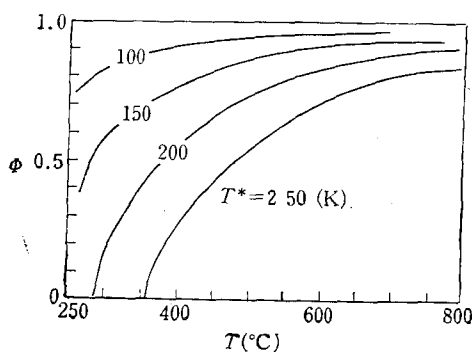


图 3 参数 T^* 对模型化合物 Φ - T 关系的影响

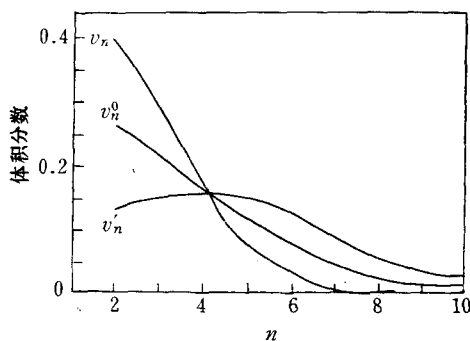


图 4 一种模型化合物在相分离前后的分子量分布

实 验 部 分

1. PHB 的合成

在带有搅拌器、温度计和充氩气的三颈瓶中, 加入定量的对羟基苯甲酸苯酯和适量的苯甲酸苯酯(见表 1)。反应物加热溶化后, 在 200—210°C 处理 1 小时, 然后在 240—250°C 下保温 5 小时, 进行缩聚。反应中产生的苯酚用氩气流除去, 并收集。反应后期, 停止通氩气, 抽空除去剩余苯酚。

表 1 PHB 的制备和相平衡的观察

[PHOB]/[PB]*(克分子比)	0.50	1.00	1.09	1.25	1.375	1.50	2.00
理论聚合度 $\overline{DP}_n$	2.50	3.00	3.09	3.25	3.375	3.50	4.00
157—210°C 的相平衡	一相: 各向同性相	二相: 各向同性相和向 列型液晶相			三相: 各向同性相、向列 型液晶相和晶相		一相: 晶相

* [PHOB] 和 [PB] 分别表示为它们的初始克分子数。

2. 相平衡

PHB 样品加热至 220°C 熔化, 并在此温度下搅拌 10—20 分钟。然后将含有熔融样品的试管移入离心机中, 离心机样品架置于恒温烘箱中, 控制在 157、191 或 210°C。放

置一小时,使样品达到给定温度下的热平衡。此后离心 5 分钟,样品分成界线清晰的不同相态。其中各向同性相是透明的。最后将样品用冷水迅速冷却,样品冷却后层间界面仍清晰可见,用测高仪确定各层高度,换算为每一相的体积分数。

结 果 和 讨 论

1. 较高分子量 PHB 无任何溶剂^[4],本工作合成的低分子量 PHB 也未找到使之完全溶解的溶剂^[4]。因此不能直接对相分离前后样品的分子量分布的理论计算加以验证。本文中相分离前后的样品的平均聚合度采用化学计量关系得出的计算值,并简单假定分子量分布具有(1)式所表示的形式。此外,由于羟基苯甲酸苯酯未完全反应,且在产物中含有一端为羟基的低聚体,使产物的表征更加复杂^[4]。因此,不可能全面严格地定量比较本文的理论实验。

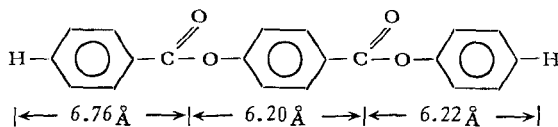
2. 本工作从实验上发现,对于所合成的最低平均分子量的样品 ($\overline{DP}_n = 2.5$),在实验温度下,仅有各向同性液态,随 $\overline{DP}_n$ 增大,开始出现 N、I 两相共存,然后(当 $\overline{DP}_n \geq 3.375$)出现包括晶态的三相共存(见表 1)。各种样品中三相的体积分数示于表 2。

3. 对于 $\overline{DP}_n \geq 3$ 的缩聚实验,均可观察到反应进程中体系突然失去各向同性的现象。但是,当 $\overline{DP}_n \geq 4$ 时,体系整个转变成固态。根据表 1、2 的结果,不难理解这种在反应进程中发生的现象。

表 2 各向同性和晶相体积分数与初始聚合度 $\overline{DP}_n$ 和温度 T 的关系

$T(^{\circ}\text{C}) \backslash \overline{DP}_n$		2.50	3.00	3.09	3.25	3.375	3.50	4.00
各向同性相	130	1.00	0.22	0.03	0.01	0	0	0
	157	1.00	0.83	0.67	0.38	0.48	0.21	0
	191	1.00	0.84	0.69	0.43	0.51	0.25	0
	210	1.00	0.85	0.70	0.48	0.52	0.27	0
晶 相	157	0	0	0	0	0.16	0.43	1.00
	191	0	0	0	0	0.10	0.21	1.00
	210	0	0	0	0	0.10	0.14	1.00

4. PHB 分子中各类链节的长度可假定为:



所以, n 聚体的总长度应为:

$$L = 6.20n + 0.58(\text{Å}) \quad (5)$$

分子的有效直径 D 仍然选择为 4.8 Å , 与 Flory 和 Ronca^[6]论文中所用一致。因此, n 聚体的长径比 x 可写成:

$$x = L/D = 1.29n + 0.121 \approx 1.3n \quad (6)$$

5. 按照本文作者的分析, 各向同性相体积分数 Φ 是在实验上作为温度的函数而可测

定的一个重要参数。该酯类四聚体纯样品的 N-I 相变温度 $T_{ni}=265^{\circ}\text{C}$, 仿照 Flory 和 Ronca^[6]的方法, 结果得出 $T^* = 115\text{K}$ 。采用此值, 按绘制图 3 的方法, 可将计算数据作图 (见图 5)。图中同时给出表 2 中 $\overline{DP}_n = 3.00$ 、3.09 和 3.25 的样品在 157、191 和 210 $^{\circ}\text{C}$ 的实验值。由图 5 可知, 实验所得 Φ 值偏低, 其原因是二聚体原料的挥发性导致其含量减小, 两种二聚体原料挥发性的差异又可导致 $[\text{PHOB}]/[\text{PB}]$ 增大。这两种因素都会引起成品低聚体平均分子量增加。

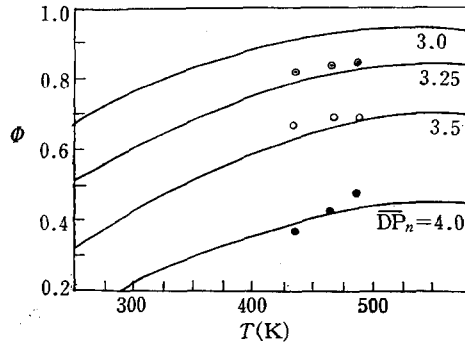


图 5 Φ - T 关系的理论计算与实验值的比较

$T^* = 115\text{K}$ 相平衡实验值: $\circ \overline{DP}_n = 3.00$; $\circ \overline{DP}_n = 3.09$; $\bullet \overline{DP}_n = 3.25$

曲线为相平衡理论计算值, 其下数字为对应 $\overline{DP}_n$ 值。

根据上述讨论, 要进一步验证本工作的理论, 尚需寻找分子量分布能加以实验测定的刚性棒状分子的低聚体。本工作中按原料克分子比计算的理论聚合度, 仅具有半定量的意义。

致谢: 十分感谢美国 Stanford 大学 Flory P. J. 教授的热情指导和鼓励, 他向作者预言了本文报道的主要现象。

参 考 文 献

- [1] Kelker, H., Hatz, R., "Handbook of Liquid Crystals", Verlag Chemie, Weinheim, 1980, pp. 115—140.
- [2] 吴大诚, 大自然探索, 1984, 2, 39.
- [3] de Gennes, P. G., "The Physics of Liquid Crystals", Clarendon, Oxford, 1974, pp. 23—55.
- [4] Chandrasekhar, S., "Liquid Crystals", Cambridge Univ. Press, Cambridge 1977, pp. 14—98.
- [5] Flory, P. J., *Proc. Royal Soc., Ser. A*, 1956, 243, 73.
- [6] Flory, P. J., Ronca, G., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1979, 54, 311
- [7] Flory, P. J., Frost, R. S., *Macromolecules*, 1978, 11, 1126
- [8] Flory, P. J., Frost, R. S., *ibid.*, 1978, 11, 1134.
- [9] Warner, M., Flory, P. J., *J. Chem. Phys.*, 1980, 73, 6327,
- [10] 吴大诚, 高分子通讯, 1985, (1), 1.
- [11] Elias, H. G., "New Commercial Polymers, 1969—1975", Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1977, p. 78

NEMATIC-ISOTROPIC PHASE EQUILIBRIA IN RIGID ROD-LIKE POLYMERS OF LOW D. P.

WU Dacheng

(Chengdu University of Science and Technology, Chengdu)

ABSTRACT

The thermotropic nematic-isotropic equilibria in an undiluted system of polydisperse rod-like molecules obtained by melt polycondensations has been investigated both theoretically and experimentally. In this paper, effects of the polydispersity and orientation-dependent (i.e. anisotropic) interactions between rod-like molecules on the phase equilibria are included. It was shown in the experimental part of this work that the thermotropic nematic-isotropic equilibria will appear in the wide range of temperature for poly(*p*-hydroxybenzoates) samples with the average D. P. equal to approximately 3.