

文章编号 :1009-038X(2000)04-0368-03

液晶嵌段共聚物的微相分离

杨 成, 刘晓亚, 陈明清, 贺 蓉, 倪忠斌
(无锡轻工大学化学与材料工程学院, 江苏无锡 214036)

摘 要:用分子结构参数计算了一类含有液晶聚酯和聚乙二醇的嵌段共聚物的无扰尺寸和扩展因子,进而应用 Meier 的微相分离理论对该类液晶嵌段共聚物的微区尺寸进行了理论计算,并用透射电镜测试了该液晶嵌段共聚物的微区尺寸,实验结果与理论计算值相符.

关键词:液晶嵌段共聚物 微相分离 扩展因子

中图分类号:O63 文献标识码:A

Microphase Separation of Liquid Crystalline Block Copolymer

YANG Cheng, LIU Xiao-ya, CHEN Ming-qing, HE Rong, NI Zhong-bin
(School of Chemical and Material Engineering, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036)

Abstract: The unperturbed dimension and extension factor of a block copolymer comprise of liquid crystalline polyester and poly(ethylene glycol) were calculated by molecular structure parameter, then the domain size of liquid crystalline block copolymer was calculated by Meier's microphase separation theory, and the domain size of liquid crystalline block copolymer was tested by transmission electron microscopy (TEM), the experiment result agrees with the value calculated from the theory.

Key words: liquid crystalline block copolymer; microphase separation; extension factor

嵌段共聚物独特的性能来源于嵌段间因热力学不相容而产生的微相分离. 20 世纪 60 年代后期以来,嵌段共聚物的微相分离成为人们竞相研究的对象,其中研究得最深入的是聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物. 自从发现嵌段共聚物的微相分离现象以来,许多科学家对微相分离作过统计热力学的研究,其中理论完整并被广泛应用的有 Meier 和 Helfand 的理论^[1]. 但是,对一些新型的嵌段共聚物的微相分离的研究还很少. 本研究利用 Meier 理论和透射电镜对这类液晶嵌段共聚物的微相分离进行了理论和实验研究.

1 微相分离的理论基础

对于由 A 链节和 B 链节组成的嵌段共聚物, Meier^[1]首先讨论了链密度均匀性的要求对于球状微区尺寸的影响. 他把微区内链密度均匀时的微区尺寸与链尺寸的关系作为微相分离微区尺寸与链尺寸的关系. 设 A 链节数为 σ_A 、链节长为 l , 当结点固定于 r' 处, 全部 σ_A 个链节均处于半径为 R 的球内, 则在 r 处找到含 n 个链节的次链的自由端点的几率为 $W(n; \bar{r}, \bar{r}', R)$, 在 $\bar{r}$ 处含有 σ_A 个链段的 A 链的数密度 $\rho(\sigma_A, \bar{r}, \bar{r}', R)$ 为 W 对 n 的加和:

$$\rho(\sigma_A;\overline{r},\overline{r'},R)=\sum_{n=1}^{\sigma_A}W(n;\overline{r},\overline{r'},R)\tag{1}$$

该几率函数满足以下的扩散方程：

$$\frac{\partial W}{\partial n}(n;\overline{r},\overline{r'},R)=\frac{l^2}{6}\nabla^2W(n;\overline{r},\overline{r'},R)\tag{2}$$

在微区内，整个 A 链的总密度为 $\Omega(\sigma_A,\overline{r},R)$ ，它是许多链在 $\overline{r}$ 处的数密度 $\rho(\sigma_A;\overline{r},\overline{r'},R)$ 的加和。

$$\Omega(\sigma_A;\overline{r},R)=\frac{\eta_A}{4R^3}\sum_{n=1}^{\sigma_A}$$

$$\frac{\sum_{m=1}^{\infty}\frac{R}{r}\sin\left(\frac{m\pi r}{R}\right)\sin\left(\frac{m\pi r'}{R}\right)\exp\left\{-\sigma_A l^2 m^2 \pi^2/6R^2\right\}}{\sum_{p=1}^{\infty}(-l)^p\frac{1}{P}\sin\left(\frac{P\pi r'}{R}\right)\exp\left\{-\sigma_A l^2 P^2 \pi^2/6R^2\right\}}\tag{3}$$

其中 η_A 为 A 链在微区内的总数。

对整个微区求相对理想分布 Ω_0' 的绝对偏差

$$\int_{r/R=0}^1|\Omega'(\sigma_A;\overline{r},R)-\Omega_0'|(\frac{r^2}{R^2})d(r/R)\tag{4}$$

然后，再求极小值便得到相应的密度最均一

时的 $R/(\sigma_A l^2)^{1/2}$ 值，结果为 $R=\frac{4}{3}(\sigma_A l^2)^{1/2}$ ，这里链的尺寸相对于无扰尺寸有伸长 α ，因此

$$R=\frac{4}{3}(\sigma_A l^2)^{1/2}=\frac{4}{3}\alpha(\sigma_A l^2)_0^{1/2}\tag{5}$$

其中 α 为链在微区内的扩张因子，由 A、B 两链段微相分离的自由能变化决定，这一自由能变化包括：

1) A、B 结点必须处于界面层内产生的熵减：

$$\Delta S_p=kN\ln\frac{3\sigma_A\Delta R}{(\sigma_A+\sigma_B)R}$$

2) A 链被限于微区内、B 链被限于微区外时产生的熵减为：

$$\Delta S_V=Nk[\ln P(\sigma_A,r',r<R)+\ln P(\sigma_B,r',r>R)]$$

3) 因微区内链的扩张而减少表面能所导致的熵减为：

$$\Delta S_{el}=-\frac{3}{2}Nk(\alpha^2-l-2\ln\alpha)$$

4) A、B 两链段微相分离时的焓变：

$$\Delta H=NkT\chi\phi_A$$

其中 $\phi_A=\sigma_A/(\sigma_A+\sigma_B)$ 。

5) 微区界面处 A—B 链段的相互作用，界面能为 γ ，总的表面自由能为 $G_S=\eta_d4\pi R^2\gamma$ 。其中链密

度 $\eta_d=\frac{NM_A}{\overline{N}_\rho(\frac{4}{3})\pi R^3}$ ，将微区尺寸换成链尺寸：

万方数据
$$G=\frac{9}{4}\frac{N_\rho M_A}{N\alpha(\sigma_A l^2)_0^{1/2}}$$

形成微区的自由能变化为：

$$\Delta G/NkT=\ln\left(\frac{\sigma_A+\sigma_B}{3\sigma_B}\right)\left(\frac{R}{\Delta R}\right)-\ln P(\sigma_A,r',r<R)-\ln P(\sigma_B,r',r>R)+\frac{3}{2}(\alpha^2-1-2\ln\alpha)+\frac{9\gamma M_A}{4\alpha\overline{N}_\rho kT(\sigma_A l^2)_0^{1/2}}-\frac{\chi\sigma_A}{\sigma_A+\sigma_B}$$

这里仅第四和第五项有 α ，平衡的 α 值决定于这两相的竞争，微分后得到 α 的极值 α_m ，

$$\alpha_m^3-\alpha_m=\frac{4\gamma M_A}{3Nk\rho T(\sigma_A l^2)_0^{1/2}}\tag{6}$$

Meier 将此理论应用于层状微区的结构，得到微区尺寸和链尺寸的关系：

$$R=1.4\alpha(\sigma_A l^2)_0^{1/2}$$

2 液晶嵌段共聚物微相分离的微区尺寸的理论估算

嵌段共聚物由液晶聚酯 A 段和聚乙二醇 B 段组成，A 段重复单元为 4，相对数均分子质量为 2 176。通过这两段的分子结构参数和一些实验数据，对其微区尺寸进行计算。

2.1 液晶聚酯段 A 的无扰尺寸

A 为半刚性链高分子，其无扰尺寸为：

$$(\sigma_A l^2)_0^{1/2}=(n_k l_k^2)^{1/2}=(n_k l_k)l_k=(\sigma_A l_u)l_k$$

其中 n_k 为模型分子所含的库恩链段数目， l_k 为库恩链长， σ_A 为实际分子链的重复链节数， l_u 等于一个重复链节在伸直链上的投影长度。从化学结构计算得 A 的重复单元的长度 l_u 为 33 Å，库恩链长为 50 Å^[2]。所以 A 段分子链的无扰尺寸为：

$$(\sigma_A l^2)_0^{1/2}=81.24\text{ Å}$$

2.2 扩展因子 α 的计算

根据式(6)，求 α 需要先求 A、B 两种高分子的界面张力 γ_{AB} ，对于没有氢键相互作用的物质，存在以下关系^[5]：

$$\gamma_{AB}\approx(\gamma_A^{1/2}-\gamma_B^{1/2})^2$$

其中 γ_A 、 γ_B 分别为两种聚合物的表面张力。

表面张力同内聚能密度的关系为^[3]

$$\gamma=0.75e_{\text{coh}}^{2/3},$$

其中 e_{coh} 为内聚能密度。

因为这些参数都具有加和性，所以聚合物的这些参数可以用重复单元进行计算。通过计算得

$$\gamma_A=50.75\times10^{-7}\text{ J/cm}^2,$$

$$\gamma_B=38.5\times10^{-7}\text{ J/cm}^2,\gamma_{AB}=0.845\times10^{-7}\text{ J/cm}^2.$$

根据式(6)，
$$a_m^3-a_m=\frac{4\gamma M_A}{3Nk\rho T(\sigma_A l^2)_0^{1/2}}=9.53\times$$

10^{-2} , 求解此方程得到 $a_m=1.044$.
液晶段形成层状微区, 微区的尺寸为
 $R=1.4a(\sigma_A l^2)_0^{1/2}=118.7\text{ \AA}$

3 实验部分

- 1) 液晶嵌段共聚物按文献[4]所述方法合成, 由液晶聚酯段和聚乙二醇段组成, 液晶段相对数均分子质量为 2 176.
- 2) 将样品配制成质量分数为 0.1% 的氯仿溶液, 在蒸碳的铜网上成膜, 在质量分数为 0.2% 的磷钨酸的水溶液中染色 15 min, 干燥后用日本产 JEM-100CX 透射电镜观察并照相. 加速电压为 80 kV.
- 3) 图 1 是液晶嵌段共聚物的透射电镜照片. 灰黑色区域是无定形聚乙二醇富集区, 而白色区域为液晶聚酯有序相富集区. 从图1可以看到, 液晶聚

酯段与聚乙二醇段发生了微相分离, 液晶聚酯形成连续分布的有序微区. 有序区的尺寸在 100~200 Å 左右, 这与根据 Meier 理论计算的理论值一致.

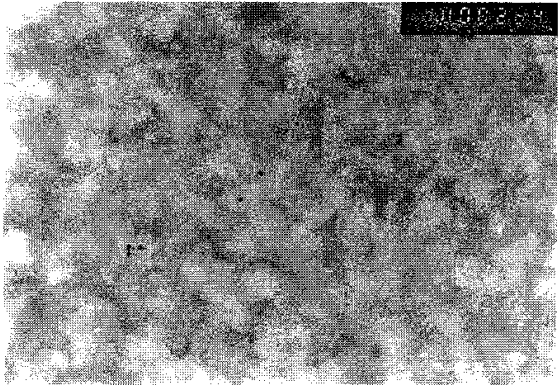


图 1 液晶嵌段共聚物的透射电镜照片 (× 50 000)
Fig.1 TEM photograph of liquid crystalline block copolymer (× 50 000)

参考文献

[1] 江明. 高分子合金的物理化学 [M]. 成都 四川教育出版社, 1988.
[2] BILIBIN A Y, TENKOVTSSEV A V, PIRANER O N, et al. Thermotropic polyester synthesis of regular polyesters from aromatic dicarboxylic acids and phenols or aliphatic diols and study of their mesomorphic properties [J]. Makromol Chem, 1985, 186 :1575~1591
[3] 范克雷维纶. 聚合物的性质 [M]. 许元泽, 赵得禄, 吴大诚译. 北京 科学出版社, 1981.
[4] 杨成, 吴大诚. 热塑性聚酯醚液晶弹性体的合成与表征 [J]. 高等学校化学学报, 1998, 19 (3) :483~486.

(责任编辑: 李春丽)