

## 柔性高分子/小分子液晶混合物的自洽场理论

王家芳 张红东 邱枫 杨玉良\*

(复旦大学高分子科学系聚合物分子工程教育部重点实验室 上海 200433)

**摘要** 发展了柔性高分子/小分子液晶混合物连续自洽场理论. 将小分子液晶模型化为取向与位置无关的单体分子, 小分子液晶间存在各向异性的 Maier-Saupe 相互作用. 该理论可还原成高分子和各向同性小分子组成的 Flory-Huggins 溶液理论和纯液晶的 Maier-Saupe 液晶理论. 通过数值解自洽场方程组, 还将理论用于研究柔性高分子/小分子液晶混合物相分离界面性质. 得到的结果与用 Helfand 格子界面理论和 Monte Carlo 模拟的结果一致.

**关键词** 自洽场理论, 界面, 柔性高分子, 液晶

## Self-consistent Field Theory of Mixtures of Flexible Polymers and Small Liquid Crystalline Molecules

WANG, Jia-Fang ZHANG, Hong-Dong QIU, Feng YANG, Yu-Liang\*

(Department of Macromolecular Science, Key Lab of Molecular Engineering of Polymers of Education Ministry, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract** The continuum self-consistent field theory on mixtures of flexible polymers and small liquid crystalline molecules is developed. Small liquid crystalline molecules are modeled as monomers with orientations independent of their positions and Maier-Saupe anisotropic interaction between small liquid crystalline molecules is considered. For homogeneous case, the self-consistent field theory is reduced into Flory-Huggins solution theory and Maier-Saupe liquid crystal theory. The theory is applied to study the interfacial properties in mixtures of flexible polymers and small liquid crystalline molecules by solving the self-consistent field equation set numerically. The basic results are consistent with those obtained by Helfand lattice interface theory and lattice Monte Carlo simulation.

**Keywords** self-consistent field theory, interface, flexible polymer, liquid crystal

众所周知,多组分多相材料中界面对材料性能有重要影响. 对各向同性的多相高分子体系的界面及其形成动力学的研究已经比较成熟<sup>[1-4]</sup>. 而含液晶的各向异性多相高分子体系虽然已经做了不少很好的工作<sup>[5-8]</sup>, 但仍未完善. 含液晶的高分子复合体系在液晶增强复合材料和液晶光电显示方面都有应用<sup>[9-11]</sup>. 所以我们尝试发展含液晶的高分子体系的自洽场理论, 本文介绍初步的研究工作.

由于液晶分子各向异性, 柔性高分子/小分子液晶混合物的相行为比较复杂. 我们曾经结合 Flory-Huggins 溶液理论和 Maier-Saupe (或 Lebwohl-Lasher) 液晶理论, 得到柔性高分子/小分子液晶混合物的自由能, 并计算了柔性高分子/小分子液晶混合物的相图<sup>[12,13]</sup>. 液晶分子的有序化影响了相

平衡, 体系既存在液-液相分离也存在液相-向列相相分离. 我们还曾分别采用结合 Lebwohl-Lasher 液晶理论的 Helfand 格子界面理论<sup>[14]</sup> 和格子 Monte Carlo 模拟<sup>[15,16]</sup> 研究了柔性高分子/小分子液晶混合物界面问题. 这些理论研究和模拟揭示了在发生液相-向列相相分离时, 由于液晶分子的有序排列, 柔性的高分子链几乎完全排除于有序化的液晶富集相之外, 而且界面要比各向同性的高分子溶液相分离界面窄得多.

由于柔性高分子/小分子液晶混合物的界面比较窄, 它的界面有可能接近格子的大小, 也就是液晶小分子的长度, 所以连续的理论模型更适合于这样体系的研究. 此外, 对于界面性质(界面张力和界面厚度)对 Flory-Huggins 作用参数

\* E-mail: ylyang@scrap.stc.sh.cn

Received January 26, 2003; revised April 15, 2003; accepted April 28, 2003.

国家自然科学基金(Nos. 20004002, 19832050)、国家重大基础研究规划(No. G1999064800)和全国优秀博士学位论文作者专项基金资助项目.

及 Maier-Saupe 作用参数的依赖关系,特别是标度关系还不是很明确.所以本文将采用连续自洽场理论来研究柔性高分子/小分子液晶混合物.

相比于格子模型,连续自洽场理论更适用于柔性高分子/小分子液晶混合物的窄界面的研究.在平均场理论的层次上,自洽场理论能够最系统、最准确地描述非均相聚合物熔体,它还能够提供关于链构象、相结构和热力学性质的具体信息,此外还内含界面性质<sup>[2,3]</sup>.自洽场理论已经成功地用于聚合物共混物和溶液的界面<sup>[3]</sup>,聚合物界面吸附<sup>[17]</sup>,嵌段聚合物微相分离<sup>[18,19]</sup>等方面的研究.把连续自洽场理论推广至含各向异性的液晶分子混合物体系的研究是很有意义的.

本文采用连续自洽场理论研究柔性高分子/小分子液晶混合物的热力学行为及界面性质.将小分子液晶简单地模型化为取向与位置独立的单体分子.这样简单的模型大大减少了计算量,而且能够基本反映真实体系的某些特征,也是进一步发展更完善模型的基础.首先我们给出了柔性高分子/小分子液晶混合物的自洽场理论的基本推导;然后给出了均相状态的自由能,并通过数值求解自洽场方程组得到界面性质,并重点讨论与先前理论研究结果的比较.

## 1 理论模型

考虑一个体积为  $V$  的不可压缩的二元柔性高分子/小分子液晶混合物,它由  $n_p$  个聚合度为  $N_p$  的柔性高分子和  $n_l$  个小分子液晶组成,其中下标  $p$  和  $l$  分别表示柔性高分子和小分子液晶.该混合物在正则系综中配分函数可写成位型积分,如下:

$$Z = \left( \prod_{k=1, p} \frac{z_k^{n_k}}{n_k!} \right) \int D^n \{r_1, \cos\theta\} D^{n_p} \{r_p(\cdot)\} P_p^n \{r_p(\cdot)\} \cdot \delta(\hat{\phi}_1 + \hat{\phi}_p - 1) \exp(-\beta H_{int}) \quad (1)$$

其中,  $z_k$  是动能引起的单链配分函数.  $\delta$  函数用于实现不可压缩性条件.小分子液晶的取向独立于位置,所以它的构象用它的位置和取向  $\{r_1, \cos\theta\}$  表示.柔性高分子链可认为是高斯链,它的构象由其各个链节的位置  $\{r_p(\cdot)\}$  决定,而且给定构象  $\{r_p(\cdot)\}$  的几率  $P_p \{r_p(\cdot)\}$  符合标准的 Wiener 分布的数学形式

$$P_p \{r_p(\cdot)\} \propto \exp \left\{ -\frac{3}{2b^2} \int_0^{N_p} d\tau \left[ \frac{\partial r_p(\tau)}{\partial \tau} \right]^2 \right\} \quad (2)$$

其中,  $b$  是柔性高分子链的 Kuhn 统计链段长度,也是小分子液晶的长度.

体系的相互作用哈密顿包括小分子液晶与柔性高分子间各向同性的排斥和小分子液晶分子间各向异性的吸引<sup>[20]</sup>.它可写成:

$$H_{int} = -\frac{1}{2} \int dr \int d(\cos\theta) d(\cos\theta') \chi_{MS} \hat{S}(r, \cos\theta) \hat{S}(r, \cos\theta') + \int dr \chi_{FH} \hat{\phi}_1(r) \hat{\phi}_p(r) \quad (3)$$

其中,  $\chi_{FH}$  是 Flory-Huggins 作用参数;  $\chi_{MS}$  是 Maier-Saupe 作用参数.

微观的密度算符  $\hat{\phi}_\alpha(r)$  和取向序参量算符  $\hat{S}(r, \cos\theta)$  可分别定义为:

$$\hat{\phi}_p(r) = \nu \sum_{i=1}^{n_p} \int_0^{N_p} d\tau [r - r_{p,i}(\tau)] \quad (4)$$

$$\hat{\phi}_1(r) = \nu \sum_{i=1}^{n_l} \delta(r - r_{1,i}) \quad (5)$$

和

$$\hat{S}(r, \cos\theta) = \nu \sum_{i=1}^{n_l} \delta(r - r_{1,i}) \delta(\theta - \theta_{1,i}) P_2(\theta_{1,i}) \quad (6)$$

其中,  $P_2(\theta) = [3\cos^2(\theta) - 1]/2$  为二阶 Legendre 多项式,  $\nu$  为柔性高分子链链节和小分子液晶的体积.

为了能对上面的位型积分进行计算,通过 Hubbard-Stratonovich 变换引入了微观算符对应的集约变量  $\phi_p$ ,  $\phi_1$  和  $S$  及其相应的共轭自洽分子场  $\omega_p$ ,  $\omega_1$  和  $\psi$ <sup>[21]</sup>.利用这些集约变量,配分函数可以写成:

$$Z = \int D\phi_1 D\omega_1 D\phi_p D\omega_p DSD\psi D\xi \cdot \exp[-\beta F\{\phi_1, \omega_1, \phi_p, \omega_p, S, \psi, \xi\}] \quad (7)$$

其中,自由能密度可写为:

$$\begin{aligned} & \frac{-\beta F\{\phi_1, \omega_1, \phi_p, \omega_p, S, \psi, \xi\}}{V} = \\ & \frac{\chi_{MS}}{2V} \int dr \int d(\cos\theta) d(\cos\theta') S(r, \cos\theta) S(r, \cos\theta') - \\ & \frac{\chi_{FH}}{V} \int dr \phi_1 \phi_p + \frac{1}{V} \int dr \phi_1 \omega_l + \frac{1}{V} \int dr \phi_p \omega_p + \\ & \frac{1}{V} \int dr d(\cos\theta) S \psi + \frac{\bar{\phi}_p}{N_p} \ln \frac{Q_p}{V} + \bar{\phi}_1 \ln \frac{Q_1}{V} + \\ & \frac{1}{V} \int dr \xi (1 - \phi_1 - \phi_p) - \frac{\bar{\phi}_p}{N_p} \ln \bar{\phi}_p - \bar{\phi}_1 \ln \bar{\phi}_1 \end{aligned} \quad (8)$$

式中,  $\bar{\phi}_1$  和  $\bar{\phi}_p$  分别为小分子液晶和柔性高分子的平均浓度.

$Q_\kappa$  是分子  $\kappa$  在其自洽场作用下的单链配分函数,可以写为:

$$Q_1[\omega_1(r), \psi(r, \cos\theta)] = \int dr \exp[-w_1(r)] \cdot \int d(\cos\theta) \exp[-\psi(r, \cos\theta) P_2(\cos\theta)] \quad (9)$$

$$Q_p[\omega_p(r)] = \int D\{r_p(\cdot)\} P_p \{r_p(\cdot)\} \cdot \exp \left\{ -\int_0^{N_p} d\tau \omega_p[r_p(\tau)] \right\} = \int dr q_p(r, N_p) \quad (10)$$

其中,格林函数  $q_p(r, \tau)$  服从初始条件为  $q_p(r, 0) = 1$  的扩散方程:

$$\frac{\partial q_p(r, \tau)}{\partial \tau} = \frac{b^2}{6} \nabla^2 q_p(r, \tau) - \omega_p(r) q_p(r, \tau) \quad (11)$$

以上的推导是严格的,没有任何假设.但是我们仍不能直接处理这样的泛函积分,而且也没必要这样做.通常我们所求的状态(如平衡态)是自由能面上的极值点,这时可采用鞍点近似,对自由能做泛函变分得到下列的自洽场方程组:

$$\omega_p(r) = \chi_{FH} \phi_1(r) + \xi(r) + \lambda_p \quad (12)$$

$$\omega_1(r) = \chi_{FH} \phi_p(r) + \xi(r) + \lambda_1 \quad (13)$$

$$\phi_p(r) = \frac{\bar{\phi}_p V}{N_p Q_p} \int_0^{N_p} d\tau q_p(r, \tau) q_p(r, N_p - \tau) \quad (14)$$

$$\phi_1(r) = \frac{\bar{\phi}_1 V}{Q_1} \exp[-\omega_1(r)] \int d(\cos\theta) \cdot \exp[-\psi(r, \cos\theta) P_2(\cos\theta)] \quad (15)$$

$$\psi(r, \cos\theta) = -\chi_{MS} \int d(\cos\theta') S(r, \cos\theta') \quad (16)$$

$$S(r, \cos\theta) = \frac{\bar{\phi}_1 V}{Q_1} \exp[-\omega_1(r)] \cdot \exp[-\psi(r, \cos\theta) P_2(\cos\theta)] P_2(\cos\theta) \quad (17)$$

$$\phi_1 + \phi_p = 1 \quad (18)$$

其中,  $\lambda_1$  和  $\lambda_p$  是为实现柔性高分子和液晶浓度守恒的 Lagrange 乘因子.这些方程与方程(9),(11)组成一个封闭的方程组,通过解自洽场方程组,可以得到均相体系,及相分离界面的性质.

在鞍点近似下,自由能密度可简化为

$$\frac{\beta F\{\phi_1, \omega_1, \phi_p, \omega_p, S, \psi, \xi\}}{V} = \frac{\chi_{MS}}{2V} \int dr \left[ \int d(\cos\theta) S \right]^2 + \frac{\chi_{FH}}{V} \int dr \phi_1 \phi_p - \frac{1}{V} \int dr \phi_1 \omega_1 - \frac{1}{V} \int dr \phi_p \omega_p - \frac{\bar{\phi}_p}{N_p} \ln \frac{Q_p}{V} - \bar{\phi}_1 \ln \frac{Q_1}{V} + \frac{\bar{\phi}_p}{N_p} \ln \bar{\phi}_p + \bar{\phi}_1 \ln \bar{\phi}_1 \quad (19)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 均相状态

对于均相状态,自洽场方程组可以进一步地简化.均相状态下相应的物理量用上标“hom”来表示.因为自洽分子场  $\omega_1^{\text{hom}}$  和  $\omega_p^{\text{hom}}$  的绝对值大小对体系没有影响,所以可假设

$\omega_p^{\text{hom}} = 0$  和  $\omega_1^{\text{hom}} = 0$ , 由此得到:

$$\psi^{\text{hom}} = -\chi_{MS} \int d(\cos\theta') S^{\text{hom}}(\cos\theta') \quad (20)$$

$$S^{\text{hom}}(\cos\theta) = \frac{\phi_1^{\text{hom}} V}{Q_1^{\text{hom}}} P_2(\cos\theta) \exp[-\psi^{\text{hom}} P_2(\cos\theta)] \quad (21)$$

和

$$Q_1^{\text{hom}} = V \int d(\cos\theta) \exp[-\psi^{\text{hom}} P_2(\cos\theta)] \quad (22)$$

这就是均相液晶体系的 Maier-Saupe 自洽关系式.相应地,均相体系自由能密度可以写成:

$$\beta f^{\text{hom}} = \frac{\beta F^{\text{hom}}}{V} = \frac{1}{2} \chi_{MS} \left[ \int d(\cos\theta) S^{\text{hom}}(\cos\theta) \right]^2 - \phi_1^{\text{hom}} \ln Q_1^{\text{hom}} + \chi_{FH} \phi_1^{\text{hom}} \phi_p^{\text{hom}} + \frac{\phi_p^{\text{hom}}}{N_p} \ln(\phi_p^{\text{hom}}) + \phi_1^{\text{hom}} \ln(\phi_1^{\text{hom}}) \quad (23)$$

其中第一项为小分子液晶间各向异性作用焓贡献,第二项为小分子液晶的取向熵贡献,而最后三项是各项同性的高分子溶液的 Flory-Huggins 自由能密度.

由此可以看出通过自洽场理论推导得到的均相自由能与先前用简单平均场理论处理得到的结果是完全一致的<sup>[12]</sup>.由这个自由能出发,利用热力学关系可以得到化学势和相图,详细结果可参考文献[12]和文献[22].

### 2.2 相分离的界面

相分离情况下,假设在柔性高分子富集相和小分子液晶富集相间的界面为平面,这样可以在一维空间( $z$  方向)数值解自洽场方程得到界面浓度分布和界面性质(界面厚度和界面张力).计算方法如下:首先假设初始浓度分布  $\phi_1(r)$  和  $\phi_p(r)$  以及压力场  $\xi(r) = 0$ , 然后根据方程(12)和(13)可以计算自洽分子场  $\omega_1(r)$  和  $\omega_p(r)$ , 同时  $S(r, \cos\theta)$  和  $\psi(r, \cos\theta)$  可以根据方程(16)和(17)自洽地求解,最后用得到的分子场  $\omega_1(r)$  和  $\omega_p(r)$  解扩散方程得到格林函数,再根据方程(15)和(14)更新浓度分布  $\phi_1(r) + \phi_p(r)$ , 而压力场  $\xi(r)$  则用  $\xi(r) = [\omega_1(r) + \omega_p(r) - \chi_{FH}]/2$  关系式来更新.重复上面的迭代过程直至满足一定的收敛条件.界面的性质对柔性高分子的链长具有依赖性,这将在下文进行讨论.由于计算在链长很大时容易不稳定,所以在考虑其它因素影响时采用了较短的链长如  $N_p = 5$ .虽然这相对实际的高分子链太短,但这不影响界面对其因素的依赖性和结果.

计算得到的界面浓度分布用双曲正切函数  $\phi(z) = A \tanh(2z/\zeta)$  加以拟合,其中  $\zeta$  为界面厚度.界面张力  $\gamma$  用  $\gamma = B \int dz \left[ \frac{d\phi(z)}{dz} \right]^2$  关系式计算,其中  $B$  为常数<sup>[23]</sup>.在后面的讨论中,界面厚度和界面张力分别约化为  $\zeta/b$  和  $\gamma/B$ .分别讨论了它们对 Flory-Huggins 作用参数  $\chi_{FH}$ , Maier-Saupe 作用参数  $\chi_{MS}$  和柔性高分子链链长  $N_p$  的依赖关系.

在柔性高分子/小分子液晶混合物中,相分离可以由柔性高分子与小分子液晶间各向同性的排斥作用以及小分子液晶间的各向异性的吸引作用所驱动.图1为在  $N_p = 5$  时不同的  $\chi_{FH}$ 和  $\chi_{MS}$ 情况下界面的浓度分布.它反映了随着  $\chi_{FH}$ 或  $\chi_{MS}$ 的提高,相分离程度增大.当  $\chi_{MS} < \chi_{MS,c} = 4.541$  ( $\chi_{MS,c}$ 为纯液晶发生液态向列态转变的临界  $\chi_{MS}$ ),混合物的界面与各向同性高分子溶液的界面相同,说明发生液相-液相相分离,界面只决定于  $\chi_{FH}$ .当  $\chi_{MS} > \chi_{MS,c}$ ,混合物的界面明显要比各向同性的高分子溶液的界面窄得多.同时,小分子液晶富集相几乎为纯液晶相.从下面的讨论可以知道此时发生液相-向列相相分离,小分子液晶分子在小分子液晶富集相中有序排列,小分子液晶强烈地排斥柔性高分子以实现有序排列,所以相分离程度提高<sup>[14~16]</sup>.值得注意的是,当  $\chi_{MS} > \chi_{MS,c}$ ,即使在  $\chi_{FH} = 0$  情况下仍可以发生相分离,而在各向同性的高分子溶液中当  $\chi_{FH} < \chi_{FH,c} = (1/\sqrt{N_p} + 1)^2/2$  时便不会发生相分离,这说明了仅仅小分子液晶间各向异性相互吸引也可以导致相分离.

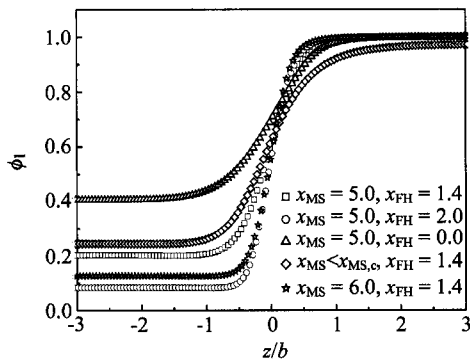


图1 柔性高分子/小分子液晶混合物相分离界面轮廓  $\phi_1(z)$  ( $N_p = 5$ ) (空间以 Kuhn 长度为单位)

Figure 1 Interfacial density profiles  $\phi_1(z)$  along the interfaces in mixtures of flexible polymers and small liquid crystalline molecules with  $N_p = 5$  (the distance from the interface is measured in unit of the Kuhn length  $b$ )

在  $\chi_{MS} > \chi_{MS,c}$  时发生液相-向列相相分离可以从取向序参量界面分布得到证实.图2描述取向序参量  $\tilde{S} = \int d(\cos\theta) S(r, \cos\theta)$  在界面上的分布.在柔性高分子富集相中取向序参量为零说明在柔性高分子富集相中小分子液晶处于各向同性态.沿着界面至某个位置取向序参量由零突跃至一个非零的值,然后再上升到一个恒定的值.所以在界面上小分子液晶发生了从液相至向列相的一级相转变.这转变发生在界面上小分子液晶浓度达到  $\phi_1 = \chi_{MS,c}/\chi_{MS}$  的位置.在格子 Monte Carlo 模拟中也观察到这样的一级转变,但由于有限尺寸效应的存在使取向序参量的突变不明显<sup>[15]</sup>.

在小分子液晶富集相中取向序参量大小仅依赖于 Maier-Saupe 作用参数,而与 Flory-Huggins 作用参数及柔性高分子链链长无关.从上面理论推导可以知道取向序参量仅仅

决定于  $\chi_{MS}\phi_1$ ,而发生液相-向列相相分离时小分子液晶富集相中小分子液晶浓度接近为 1,这样就不难理解为什么在小分子液晶富集相中取向序参量大小仅依赖于 Maier-Saupe 作用参数.

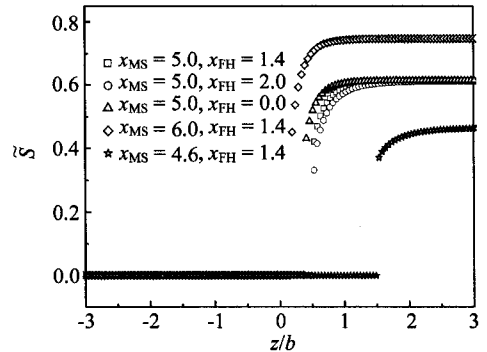


图2 柔性高分子/小分子液晶混合物相分离界面取向序参量  $\tilde{S}$  分布 ( $N_p = 5$ ) (空间以 Kuhn 长度为单位)

Figure 2 Orientation order parameter  $\tilde{S}$  distribution along the interfaces in mixtures of flexible polymers and small liquid crystalline molecules with  $N_p = 5$  (the distance from the interface is measured in unit of the Kuhn length  $b$ )

### 2.2.1 界面对 Maier-Saupe 作用参数的依赖

在固定  $\chi_{FH} (> \chi_{FH,c})$ ,增大  $\chi_{MS}$ 过程中当达到  $\chi_{MS,c}$ 时小分子液晶发生各向同性向各向异性相转变.图3表示  $\chi_{FH} = 1.4 > \chi_{FH,c}$ 时相分离共存相本体内小分子液晶浓度对  $\chi_{MS}$  的依赖关系.可以看到在  $\chi_{MS} = \chi_{MS,c}$ 时曲线不连续,这反映了小分子液晶从各向同性向各向异性转变.相应的不连续或转折也可以在界面张力(图4)和界面厚度(图5)对  $\chi_{MS}$  的依赖曲线中看到.当  $\chi_{MS} < \chi_{MS,c}$ 时小分子液晶的各向异性对相分离没有影响,发生液相-液相相分离,此时界面张力和界面厚度不依赖于  $\chi_{MS}$ ;而  $\chi_{MS} > \chi_{MS,c}$ 时小分子液晶间各向异性相互吸引可以导致液相-向列相相分离,界面张力随着  $\chi_{MS}$

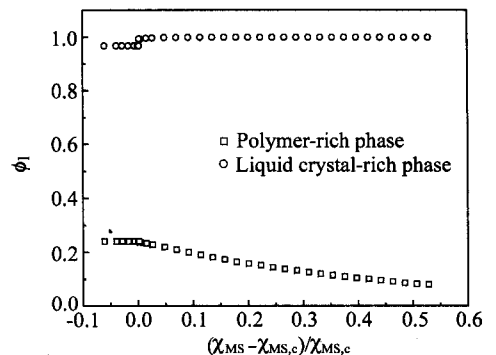


图3 相分离共存相中小分子液晶浓度  $\phi_1$  对 Maier-Saupe 参数的依赖关系 ( $\chi_{FH} = 1.4$  和  $N_p = 5$ )

Figure 3 Dependence of the bulk densities of small liquid crystalline molecules  $\phi_1$  on Maier-Saupe interaction parameter with  $\chi_{FH} = 1.4$  and  $N_p = 5$

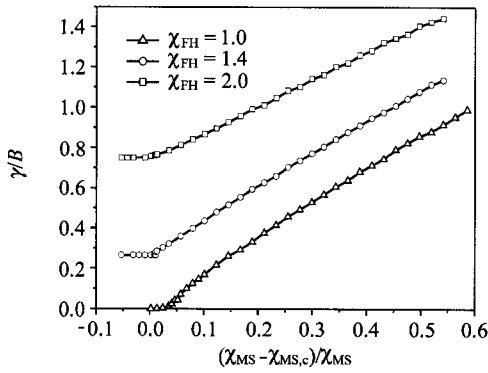


图4 在不同的 Flory-Huggins 参数下界面张力对 Maier-Saue 参数的依赖关系 ( $N_p = 5$ )

Figure 4 Dependence of the interfacial tension upon Maier-Saue interaction parameter with different Flory-Huggins interaction parameters and  $N_p = 5$

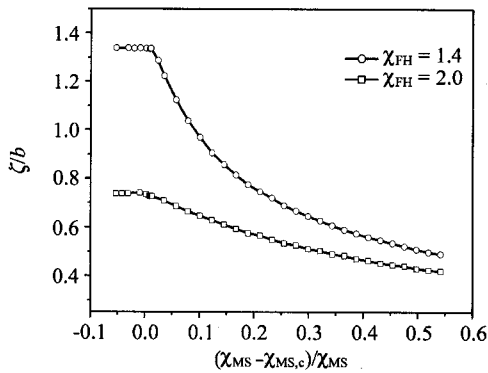


图5 在不同的 Flory-Huggins 参数下界面厚度对 Maier-Saue 参数的依赖关系 ( $N_p = 5$ ) (界面厚度以 Kuhn 长度为单位)

Figure 5 Dependence of the interfacial width upon Maier-Saue interaction parameter with different Flory-Huggins parameters and  $N_p = 5$  (the interfacial width is scaled in the unit of Kuhn length  $b$ )

线性增大,而且增长斜率基本上与  $\chi_{FH}$  无关,而界面厚度则随  $\chi_{MS}$  递减.

在  $\chi_{FH} < \chi_{FH,c}$  时,在较大  $\chi_{MS}$  情况下界面张力和界面厚度对  $\chi_{MS}$  的依赖关系基本与  $\chi_{FH} > \chi_{FH,c}$  相同.区别在于在  $\chi_{FH} < \chi_{FH,c}$  时界面张力随着  $\chi_{MS}$  降低到  $\chi_{MS,c}$  而趋向于零.这反映了体系趋向于均相化.

### 2.2.2 界面对 Flory-Huggins 作用参数的依赖

当  $\chi_{MS} < \chi_{MS,c}$ , 混合物只能发生液-液相分离,而当  $\chi_{MS} > \chi_{MS,c}$ , 具体的相分离类型还依赖于  $\chi_{FH}$ . 如前所述,在整个  $(\chi_{FH} - \chi_{FH,c})/\chi_{FH,c}$  参数范围都存在液相-向列相相分离,即使是  $\chi_{FH} < \chi_{FH,c}$ . 但是在  $\chi_{FH,1} > \chi_{FH} > \chi_{FH,c}$  参数范围同时还可能存在液-液相分离.其中  $\chi_{FH,1}$  是指在各向同性的高分子溶液相分离时溶剂富集相的溶剂浓度达到  $\chi_{MS,c}/\chi_{MS}$  时的 Flory-Huggins 作用参数.从自由能来比较我们发现,在  $\chi_{FH,1} > \chi_{FH} > \chi_{FH,c}$  参数范围,液-液相分离具有更低的自由能,是更稳定的相分离状态.当然具体的相分离还跟相分

离途径有关.

就界面张力对 Flory-Huggins 作用参数依赖关系而言,液相-向列相相分离不遵循与液-液相分离相同的标度关系.对于液-液相分离,平均场理论预示界面张力对 Flory-Huggins 作用参数有  $[(\chi_{FH} - \chi_{FH,c})/\chi_{FH,c}]^{1.5}$  的标度关系<sup>[23,24]</sup>.如图6所示,我们的计算结果中液-液相分离服从该标度关系,而对于液相-向列相相分离,可以肯定同样的标度关系不再成立.

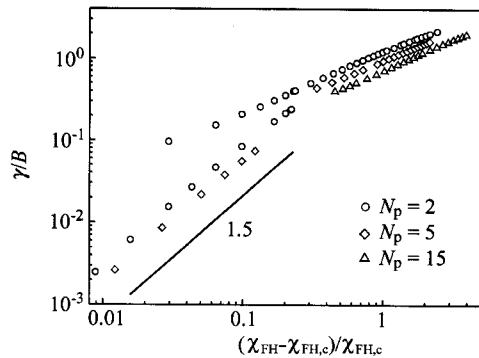


图6 不同柔性高分子链长下界面张力对约化 Flory-Huggins 参数的依赖关系 ( $\chi_{MS} = 5.0$ )

Figure 6 Dependence of the interfacial tension upon the reduced Flory-Huggins parameter with different  $N_p$  and  $\chi_{MS} = 5.0$

而对于界面厚度对 Flory-Huggins 作用参数的依赖关系,液相-向列相相分离与液-液相分离具有相同标度关系.如图7所示它们都满足  $[(\chi_{FH} - \chi_{FH,c})/\chi_{FH,c}]^{-0.5}$  的标度关系,这与平均场理论对液-液相分离的预示结果一致<sup>[23,24]</sup>.此外,在  $\chi_{FH,1}$  处,发生液相至向列相的相转变,所以曲线出现不连续.

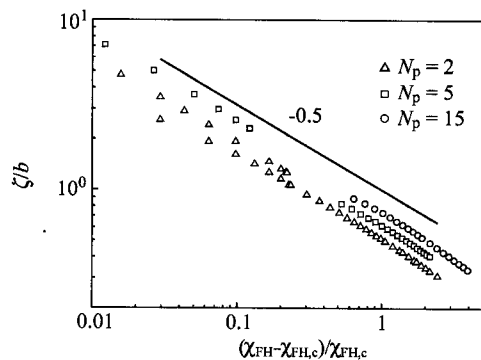


图7 不同柔性高分子链长下界面厚度对约化 Flory-Huggins 参数的依赖关系 ( $\chi_{MS} = 5.0$ )

Figure 7 Dependence of the interfacial width upon the reduced Flory-Huggins interaction parameter with different  $N_p$  and  $\chi_{MS} = 5.0$

### 2.2.3 界面对柔性高分子链链长的依赖

图8给出界面厚度和界面张力对柔性高分子链链长  $N_p$  的依赖关系.界面张力随着  $N_p$  递增并最终趋向于对应于无

限长链的渐进值.这与格子 Monte Carlo 模拟的结果一致<sup>[15]</sup>,反映了链长的增加导致相分离程度提高,界面趋向变窄.但在增加链长的同时不仅使相分离程度提高,同时也增大了界面的长度尺度.所以对于较短的柔性高分子链( $N_p < 5$ ),增长柔性高分子链链长主要是增加了界面的长度尺度,界面厚度随链长递增.对于更长的柔性高分子链( $N_p > 5$ )两种效应基本相互持平,界面厚度对链长基本无关<sup>[15]</sup>.

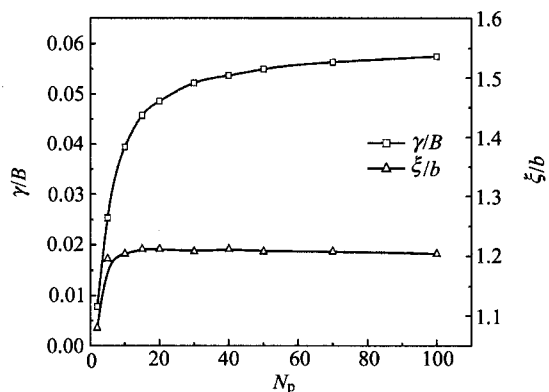


图8 界面厚度和界面张力对柔性高分子链长的依赖关系( $\chi_{MS} = 5.0$ 和 $\chi_{FH} = 0.0$ )

Figure 8 Dependence of the interfacial width and the interfacial tension upon the chain length of polymers with  $\chi_{MS} = 5.0$  and  $\chi_{FH} = 0.0$

### 3 结论

本文采用小分子液晶简单的模型,成功地将连续自洽场理论推广至柔性高分子/小分子液晶混合物体系,并重点研究了该混合物的相分离界面性质.对于均相体系,我们的理论可以还原成文献[12]和[22]的简单平均场理论(Flory-Huggins 溶液理论和 Maier-Saupe 液晶理论).而相分离界面的研究结果也与先前用 Helfand 格子理论及格子 Monte Carlo 模拟的结果一致.当然这样简单的模型对于高分子液晶来说过于简单.对于高分子液晶应该采用半刚性链模型(蠕虫状链模型),高分子液晶体系的自洽场理论研究是我们下一步的工作.

### References

1 Yang, Y.; Zhang, H. *Acta Chim. Sinica* **2000**, 58, 895 (in Chinese).

- (杨玉良,张红东,化学学报, **2000**, 58, 895.)
- 2 Helfand, E.; Tagami, Y. *Polym. Lett.* **1971**, 9, 741.
  - 3 Hong, K. M.; Noolandi, J. *Macromolecules* **1981**, 14, 727.
  - 4 Li, Y. Y.; Hou, T. J.; Wang, K. X.; Guo, S. L.; Xu, X. *J. Acta Chim. Sinica* **2000**, 58, 402 (in Chinese). (李有勇,侯廷军,王凯旋,郭森立,徐筱杰,化学学报, **2000**, 58, 402.)
  - 5 Adhikari, N. P.; Auhl, R.; Straube, E. *Macromol. Theory Simul.* **2002**, 11, 315.
  - 6 Drovetsky, B. Y.; Liu, A. J.; Mak, C. H. *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 4334.
  - 7 Li, X.; Denn, M. M. *Macromolecules* **2002**, 35, 6446.
  - 8 Cui, S.-M.; Akcakir, O.; Chen, Z. Y. *Phys. Rev. E* **2002**, 51, 4548.
  - 9 Doane, J. W.; Vaz, N. A.; Wu, B. G. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 269.
  - 10 Ding, J.; Yang, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1992**, 31, 2837.
  - 11 Drzaic, P. S. *J. Appl. Phys.* **1986**, 60, 2142.
  - 12 Zhang, H.; Li, F.; Yang, Y. *Sci. China, Ser. B* **1995**, 38, 412.
  - 13 Lin, Z.; Zhang, H.; Yang, Y. *Phys. Rev. E* **1998**, 58, 5867.
  - 14 Chen, Y.; Li, J.; Zhang, H.; Yang, Y. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, 258, 35.
  - 15 Zhu, J.; Ding, J.; Lu, J.; Yang, Y. *Polymer* **1998**, 39, 6455.
  - 16 Yang, Y.; Lu, J.; Zhang, H.; Yu, T. *Polym. J.* **1994**, 26, 880.
  - 17 Fleer, G. J.; Cohen Stuart, M. A.; Scheutjens, J. M. H. M.; Cosgrove, T.; Vincent, B. *Polymer at Interfaces*, Chapman and Hall, London, **1993**.
  - 18 Matsen, M. W.; Schick, M. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 72, 2660.
  - 19 Fredrickson, G. H.; Ganesan, V.; Drolet, F. *Macromolecules* **2002**, 35, 16.
  - 20 Maier, W.; Saupe, A. *Z. Naturforsch* **1958**, 45, 1125.
  - 21 Viglis, T. A. *Phys. Rep.* **2000**, 336, 167.
  - 22 Zhang, H.; Lin, Z.; Yan, D.; Yang, Y. *Sci. China, Ser. B* **1997**, 40, 128.
  - 23 Safran, S. A. *Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces, and Membranes*, Addison-Wesley, New York, **1994**.
  - 24 Helfand, E.; Tagami, Y. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 3592.