

液晶聚合物/柔性链聚合物共混体系相分离形态

杨胜林* , 梁伯润 , 李 光

(东华大学纤维材料改性国家重点实验室, 上海 200051)

摘 要 : 利用元胞动力学方法在二维情况下对浓度、取向序参量的含时 Ginzberg-Landau 方程进行数值求解, 研究了液晶聚合物/柔性链聚合物共混体系的相分离动力学, 考察了浓度、取向有序过程的耦合对相分离形态的影响. 结果表明, 此耦合作用对相分离的时间进程以及相分离图样的空间排布都有影响. 液晶聚合物的取向有序相当于增加了两组分间的不相容性而促进两相分离, 两个序参量在热力学方面的耦合使液晶聚合物趋向于沿着界面方向取向, 而动力学方面的耦合使液晶聚合物分子沿着其取向方向扩散, 相分离图样的空间排布由这两种效应共同决定. 通过极化率张量的定义用数值方法模拟得到了相分离体系的小角光散射图样, 结果表明, 散射强度分布具有方位角依赖性, 它是由浓度、取向序参量的空间变化共同决定的.

关键词 : 液晶聚合物 ; 共混物 ; 相分离动力学 ; 形态 ; 计算机模拟

中图分类号 : O64 文献标识码 : A

Phase Separating Morphology of

Liquid Crystalline Polymer/Flexible Polymer Blend

Yang Shenglin* , Liang Borun , Li Guang

(State Key Laboratory for Modification of Polymers Materials and Chemical Fiber , Donghua University , Shanghai 200051)

Abstract The phase-separation kinetics of liquid-crystalline polymer/flexible polymer (LCP/FP) blend was studied with the coupled time-dependent Ginzberg-Landau equations for compositional order parameter ϕ and orientational order parameter S_{ij} , which were numerically solved by means of the cell dynamical system in two dimensions. The influence of coupling between compositional and orientational ordering processes on the phase separating morphology was investigated. It was found that the orientational ordering promoted the compositional ordering, i. e., the increasing of the magnitude of orientational order equaled the decreasing of the compatibility between two phases. Moreover, the spatial distribution of phase-separated structures is determined by both the thermodynamic factor, which means the nematic direction of LCP domains parallel to the interface is preferable, and kinetic factors, which imply LCP has a tendency to diffuse parallel to the nematic direction. The small-angle light scattering patterns are numerically reproduced by means of the optical Fourier transformation of spatial variation of the polarizability tensor a_{ij} , and the azimuthal dependence of the scattering intensity distribution is interpreted.

Key words Liquid-crystalline polymer, Blend, Phase-separation kinetics, Morphology, Computer simulation

* 通讯联系人, E-mail: slyang@dhu.edu.cn 收稿日期: 2002-04-08; 修回日期: 2002-08-07.

1 引言

含液晶的聚合物共混体系具有许多有趣的性质和应用前景而引起人们的广泛兴趣^[1],如柔性高分子和小分子液晶的复合体系,若使小分子液晶以 1 μm 左右的液滴方式均匀分散在聚合物基质中,利用液晶的光电响应,可制成电光显示器件^[2-4];又如液晶聚合物(liquid crystalline polymer, LCP)与柔性链聚合物(flexible polymer, FP)的共混物能在流场作用下形成 LCP 以微纤形式分散于 FP 基体中的结构,这些微纤能起到增强作用,还能克服用宏观纤维增强时存在的缺点^[5]。这类材料的性能强烈地受到其相形态的影响,如何通过热力学因素如相容性等^[6]和动力学因素来控制相形态是决定此类材料制备工艺的关键。与一般的聚合物共混体系相比,这类共混物中的液晶组分存在各向异性的有序结构,必然表现出不同的相行为,因而,无论从应用技术还是从理论上考察这类体系的相形态形成机制都是非常有意义的。

对于这类体系的相分离动力学,目前理论和实验研究较多的是小分子液晶和柔性高分子的共混体系^[7-9],而对液晶聚合物共混体系的相分离研究多集中在实验观察方面,理论研究相对较少^[10-17],其中比较重要的有 Liu 等人^[13-17]和 Fukuda 的工作^[13-17],他们用热力学集团展开法^[18]推导得到了含液晶聚合物的共混体系的自由能和相分离动力学的运动方程。在这些工作的基础上,我们将探讨 LCP/FP 共混体系相分离过程中浓度、取向有序的耦合对相分离形态的影响,用数值方法模拟得到体系的相分离图样和小角光散射(small angle light scattering, SALS)图样,并和 Nakai 等人的实验结果^[19,20]进行对比。

2 理论

2.1 序参量

选择蠕虫状链为大分子模型,假设蠕虫状链由 N 个圆柱状链节组成,每个链节的长度为 a_0 ,链刚性可由一个无量纲的弹性常数 κ 表征, $N/\kappa \rightarrow \infty$ 和 $N/\kappa \rightarrow 0$ 的极限则分别对应于无规线团链和硬棒状链,FP 可用无规线团链表征而 LCP 可用硬棒状链表征。为简化讨论,假设这两种链的几何参数 a_0 、 N 取为相同,而且直径都取为 $d_0 = a_0 \sqrt{4/\pi}$,链节体积则为 a_0^3 。对于棒状大分子和无规线团状大分子组成的共混体系(分别用 A 、 B 指代),其相形态可用两

个序参量描述,一个是浓度序参量,定义为:

$$\phi_k(\mathbf{r}) = a_0^3 \sum_{\beta \in K} \int_0^N ds \alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}^\beta(s)) \quad (1)$$

它表示组分的体积分数,另一个是取向序参量,它是一个二阶张量:

$$S_{ijk}(\mathbf{r}) = a_0^3 \sum_{\beta \in K} \int_0^N ds [\dot{\mathbf{R}}_i^\beta(s) \dot{\mathbf{R}}_j^\beta(s) - \frac{1}{d} \delta_{ij} \alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}^\beta(s))] \quad (2)$$

式(1)、式(2)中, $K=A, B$; r 为位矢; s 为沿分子链的曲线坐标; $\mathbf{R}(s)$ 为第 β 个分子链中位于 s 处的链节的位矢; $\dot{\mathbf{R}}(s)$ 为该链节的切向量, $\dot{\mathbf{R}}(s) = \partial \mathbf{R}(s) / \partial s$; d 为空间维度。

为描述体系的光学性能,定义极化率张量为:

$$a_{ijk}(\mathbf{r}) = a_0^3 \sum_{\beta \in K} \int_0^N ds \left\{ [\dot{\mathbf{R}}_i^\beta(s) \dot{\mathbf{R}}_j^\beta(s) - \frac{1}{d} \delta_{ij}] \times \left(a_{\parallel}^\beta - a_{\perp}^\beta \right) + \frac{a_{\parallel}^\beta + (d-1)a_{\perp}^\beta}{d} \delta_{ij} \right\} \times \alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}^\beta(s)) \\ = \delta_k S_{ijk}(\mathbf{r}) + b_k \phi_k(\mathbf{r}) \delta_{ij} \quad (3)$$

式中, a_{\parallel}^β 、 a_{\perp}^β 分别为平行和垂直于大分子 β 的链节的主轴方向上的极化率; $\delta_\beta \equiv a_{\parallel}^\beta - a_{\perp}^\beta$ 为此链节各向异性的极化率;而 $b_\beta \equiv \frac{a_{\parallel}^\beta + (d-1)a_{\perp}^\beta}{d}$ 为此链节的平均极化率。共混体系极化率可用 $a_{ij} = a_{ijA} + a_{ijB}$ 来表征。

我们讨论 LCP/FP 共混体系从一个各向同性的均匀态骤冷到不稳区后的相分离动力学过程。此时,FP 和 LCP 将发生相分离,同时液晶聚合物将逐渐呈现向列态,从而得到一个各向同性的柔性链富集区和各向异性的刚性链富集区共存的相形态。在这种情况下只有 LCP 相具有取向有序,故 $S_{ijB} = 0$;同时若假设体系不可压缩,则有 $\phi_B = 1 - \phi_A$,这样只需用 S_{ijA} 和 ϕ_A 来描述体系的相形态。在下面的讨论中,若无说明将省略 S_{ijA} 和 ϕ_A 的下标“ A ”。

2.2 自由能

LCP/FP 共混体系的自由能 $F[\phi, \mathbf{S}]$ 为^[13,17]:

$$\beta a_0^3 F[\phi, \mathbf{S}] = \int d\mathbf{r} \left\{ \frac{\phi}{N} \ln \phi + \frac{1-\phi}{N} \ln(1-\phi) + \chi \phi(1-\phi) + \frac{1}{2} (B - \omega) \text{tr}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{S}) - \frac{C}{3} \text{tr}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{S}) + \frac{D}{4} (\text{tr}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{S}))^2 + \frac{M}{2} (\partial_i \phi)^2 + \frac{L_1}{2} (\partial_k S_{ij})^2 + L_0 \partial_i \phi \partial_j S_{ij} \right\} \quad (4)$$

体系总能量包括 Flory-Huggins 混合自由能、Landau-de Gennes 取向自由能以及反映界面贡献的梯度项。式(4)中, χ 、 ω 分别为各向同性、各向异性相互作用参数; B 、 C 、 D 、 L_0 及 L_1 为 Landau 展开系数。

2.3 动力学方程

序参量的运动方程选取 Liu 等人的结果的简化形式^[14]:

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \Gamma_{\phi\phi} \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta \phi(\mathbf{r}, t)} + d\Gamma_{\phi S} \left(\nabla_i \nabla_j - \frac{1}{d} \delta_{ij} \nabla^2 \right) \frac{\delta F}{\delta S_{ij}(\mathbf{r}, t)} \quad (5a)$$

$$\frac{\partial S_{ij}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = d\Gamma_{\phi S} \left(\nabla_i \nabla_j - \frac{1}{d} \delta_{ij} \nabla^2 \right) \frac{\delta F}{\delta \phi(\mathbf{r}, t)} - 2\Gamma_{SS} \left(\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \frac{2}{d} \delta_{ij} \delta_{kl} \right) \frac{\delta F}{\delta S_{kl}(\mathbf{r}, t)} \quad (5b)$$

式中, $F = \beta a_0^3 F[\phi, \mathbf{S}]$ 为无量纲的自由能, 各个 Γ 是 Onsager 系数, 它们和无规线团链的重心扩散系数、棒状链的平动扩散系数以及转动扩散系数有关。

2.4 光散射

在一个二维格子上计算式(5)可以作为薄膜体系的模型。为了模拟此体系的 SALS 图样, 先定义一个直角坐标系 $OXYZ$, 设 \mathbf{i} 、 \mathbf{j} 和 \mathbf{k} 是三个坐标方向上的单位向量。将格子放置在竖直的 OXY 平面上, 入射光沿着水平的 OZ 方向射入, 起偏器 \mathbf{P} 和检偏器 \mathbf{A} 分别置于格子前后, 并假设有一个检测器在 \mathbf{A} 后且垂直于 OZ 放置。因此, 对 H_H 散射有 $\mathbf{P} // \mathbf{A} // \mathbf{i}$; 对 V_V 散射有 $\mathbf{P} // \mathbf{A} // \mathbf{j}$; 而对 H_V 散射有 $\mathbf{P} // \mathbf{i}$ 和 $\mathbf{A} // \mathbf{j}$ 。

由式(3)可知, 共混体系在两相共存区的极化率为:

$$a_{ij} = \delta_A S_{ij} + \phi(b_A - b_B) \delta_{ij} + b_B \delta_{ij} \quad (6)$$

式中最后一项表示一个均匀的各向同性介质的光散射, 它对散射的贡献是一个直流量, 为了方便在下面的讨论中将忽略这一项。假设 \mathbf{M} 为入射光的电场 \mathbf{E} 作用下的诱导偶极矩, \mathbf{O} 为平行于检偏器偏振方向的单位向量。这样对于 V_V 散射诱导偶极矩为:

$$\begin{aligned} (\mathbf{M} \cdot \mathbf{O})_{V_V} &= \mathbf{M}_V \cdot \mathbf{O}_V \\ &= [\mathbf{a} \cdot E_0 \mathbf{j}] \cdot \mathbf{j} \\ &= E_0 [\delta_A S_{yy} + \phi(b_A - b_B)] \quad (7) \end{aligned}$$

E_0 为入射光的电场强度。对于化学结构相近的 LCP 和 FP(如液晶共聚酯和聚酯共混物 X7G/PET), 一般对两种链节自身来讲, 都应有 $a_{//} \gg a_{\perp}$, 而两种链节的 $a_{//}$ 或 a_{\perp} 却分别近似相等。根据前文的定义,

应有 $|b_A - b_B| \ll \delta_A$ 。若只考虑 $(b_A - b_B) > 0$ 的情况, 且选择 $\frac{b_A - b_B}{\delta_A} = \frac{1}{10}$, 则式(7)可改写为:

$$(\mathbf{M} \cdot \mathbf{O})_{V_V} = S_{yy} + \phi/10 \quad (8)$$

为了方便, 可省略常数项 $E_0 \delta_A$ 。类似地, 可以得到:

$$(\mathbf{M} \cdot \mathbf{O})_{H_H} = S_{xx} + \phi/10 \quad (9)$$

$$(\mathbf{M} \cdot \mathbf{O})_{H_V} = S_{xy} \quad (10)$$

体系的散射强度 I 可由诱导偶极矩的光学 Fourier 变换近似得到, 亦即:

$$I \approx |F[(\mathbf{M} \cdot \mathbf{O})]|^2 \quad (11)$$

F 表示 Fourier 变换, $\langle \rangle$ 为系综平均。

2.5 数值模拟

若用 CDS(cell dynamical system)方法^[21, 22], 在二维情况($d=2$)下, 对非线性偏微分方程组(5)进行数值模拟, 先要对序参量、自由能泛函以及运动方程进行改写。令:

$$\Psi = 2\phi - 1 \quad (12)$$

将式(12)带入式(4)的第一行, 展开到 Ψ^4 项并省略常数项, 整理得到:

$$\begin{aligned} F = \frac{1}{N} \int d\mathbf{r} \left\{ \left[-\frac{\tau_1}{2} \Psi^2 + \frac{g_1}{4} \Psi^4 + \frac{1}{2} (\partial_i \Psi)^2 \right] + \right. \\ \left. \left[-\frac{\tau_2}{2} \text{tr}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{S}) + \frac{g_2}{4} (\text{tr}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{S}))^2 + \right. \right. \\ \left. \left. \frac{1}{2} (\partial_k S_{ij})^2 \right] + \partial_i \Psi \partial_j S_{ij} \right\} \quad (13) \end{aligned}$$

这里, $\tau_1 = \frac{N\chi}{2} - 1$, $g_1 = \frac{1}{3}$, $\tau_2 = N\omega - \frac{4}{1 + \Psi}$, $g_2 = \frac{64}{(1 + \Psi)^3}$ 。在二维情况下 $\text{tr}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{S}) = 0$, $I - N$ 相

变成为二级相变。为简便起见, 已令 $M = L_0 = L_1$, 且忽略了它们的浓度依赖性; 空间长度约化为

$x' = \frac{x}{\sqrt{NM}}$ 。再将时间约化为 $t' = \frac{t}{N^2 M / 4 \Gamma_{\phi\phi}}$, 并令 $F' = NF$, 序参量的运动方程变为:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \nabla^2 \frac{\delta F'}{\delta \Psi} + \lambda_1 \left(\nabla_i \nabla_j - \frac{1}{2} \delta_{ij} \nabla^2 \right) \frac{\delta F'}{\delta S_{ij}} \quad (14a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_{ij}}{\partial t} &= \lambda_1 \left(\nabla_i \nabla_j - \frac{1}{2} \delta_{ij} \nabla^2 \right) \frac{\delta F'}{\delta \Psi} - \\ &\lambda_2 \left(\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \delta_{ij} \delta_{kl} \right) \frac{\delta F'}{\delta S_{kl}} \quad (14b) \end{aligned}$$

这里, $\lambda_1 = \frac{\Gamma_{\phi S}}{\Gamma_{\phi\phi}}$, $\lambda_2 = \frac{NM\Gamma_{SS}}{2\Gamma_{\phi\phi}}$, λ_1 、 λ_2 可以分别用来表征 ϕ 、 S_{ij} 的耦合强度和 LCP 链的刚性。式(14)相

应的 CDS 离散形式为：

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}, t+1) = & \Psi(\mathbf{r}, t) - \Delta_D \{ [\mathcal{F}(\Psi(\mathbf{r}, t))] - \Psi(\mathbf{r}, t) + \\ & D_1 \Delta_D \Psi(\mathbf{r}, t) + D_1 \nabla_{D_i} \nabla_{D_j} S_{ij}(\mathbf{r}, t) \} - \\ & \lambda_1 (\nabla_{D_i} \nabla_{D_j} - \frac{1}{2} \delta_{ij} \Delta_D) \{ [\mathcal{F}(S_{ij}(\mathbf{r}, t)) - \\ & S_{ij}(\mathbf{r}, t) + D_2 \Delta_D S_{ij}(\mathbf{r}, t) + D_2 \nabla_{D_i} \nabla_{D_j} \Psi(\mathbf{r}, t) \} \end{aligned} \quad (15a)$$

$$\begin{aligned} S_{ij}(\mathbf{r}, t+1) = & S_{ij}(\mathbf{r}, t) - \lambda_1 (\nabla_{D_i} \nabla_{D_j} - \frac{1}{2} \delta_{ij} \Delta_D) \times \\ & \{ [\mathcal{F}(\Psi(\mathbf{r}, t)) - \Psi(\mathbf{r}, t) + D_1 \Delta_D \Psi(\mathbf{r}, t) + \\ & D_1 \nabla_{D_i} \nabla_{D_j} S_{ij}(\mathbf{r}, t) \} + \lambda_2 (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \\ & \delta_{ij} \delta_{kl}) \{ [\mathcal{F}(S_{kl}(\mathbf{r}, t)) - S_{kl}(\mathbf{r}, t) + \\ & D_2 \Delta_D S_{kl}(\mathbf{r}, t) + D_2 \nabla_{D_k} \nabla_{D_l} \Psi(\mathbf{r}, t) \} \end{aligned} \quad (15b)$$

离散微分算子 Δ_D 、 ∇_{D_i} 、 ∇_{D_j} 的定义见文献 [21, 22]。元胞映射 \mathcal{F} 的形式为：

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(\Psi) = & \frac{A_1 a_1 \Psi}{[a_1^2 + \Psi^2(A_1^2 - 1)]^{1/2}}, \\ a_1 = & \sqrt{\tau_1/g_1} \end{aligned} \quad (16a)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(S_{ij}) = & \frac{A_2 a_2 S_{ij}}{[a_2^2 + 2S_{ij} S_{jk}(A_2^2 - 1)]^{1/2}}, \\ a_2 = & \sqrt{2\tau_2/g_2} \end{aligned} \quad (16b)$$

我们在平方格子上进行计算，采用周期边界条件。取 $N_\chi = 2 \frac{2}{3}$ ， $N\omega = 3$ 相应的浓度 Ψ 和取向度 S

的平衡值约为 ± 1 和 ± 0.5 ($a_1 = 1$ ， $a_2 = 0.5$)。运动方程内的参数 λ_1 、 λ_2 选为 0.05 和 0.0025；CDS 计算中的参数 A 、 D 取值分别为 $A_1 = 1.3$ ， $D_1 = 0.5$ 和 $A_2 = 1.5$ ， $D_2 = 0.5$ 。本文若无特殊说明，取值不变。

3 结果与讨论

3.1 浓度、取向耦合对相畴粗化过程的影响

由自由能可以得到 LCP/FP 共混体系的相图，如图 1 所示。在三个典型的淬冷过程中，临界淬冷时 (quenching A)， $\bar{\phi} = 0.5$ ，由于 $N_\chi > 2$ ， $N\omega \bar{\phi} = 1.5 < 2$ 因此，体系被淬冷到相分离的不稳区但处于取向有序的稳定区。此时，只有当相分离到一定程度，使 LCP 富集相满足 $N\omega \bar{\phi} > 2$ 时，取向才随之发生。由式 (12)，CDS 计算中选取的初始条件为： $\Psi = 0 \pm 0.01$ ， $S_{ij} = 0 \pm 0.01$ ，均表示在区间 $[-0.01, 0.01]$ 内均匀分布的随机数。

图 2 a~d 是 CDS 模拟得到的临界淬冷时的双连续相分离图样，同 Nakai 等人得到的在 256°C 下退

火时 X7G/PET 薄膜的相分离过程的 POM 图样十分相似^[19, 20]。LCP/FP 分散相相畴尺寸的增长同时依从两个机理，一是 FP 富集区的蒸发-凝聚过程，二是 LCP 网络的破裂收缩。图 2 e~h 中的左右指向的两组箭头分别指出了这两种增长过程。前者是因为在 LCP 富集区发生取向有序时，LCP 分子平行接近有利于降低自由能，从而倾向于排出更多的 FP 分子；后者是由于式 (4) 含 L_0 项的存在，使 LCP 的取向在平行于界面时自由能降低，于是那些尺寸较小的网络连接部分发生破裂、收缩，因为它们的取向是垂直于周围较大尺寸相区界面的。相反地，LCP 富集区的蒸发-凝聚和 FP 网络的破裂比较少见，图 2 e~h 中的几个 LCP 液滴在 FP 液滴消失的过程中几乎保持不变。

为考察相分离过程中相畴特征尺寸随时间增长的规律是如何受到取向有序过程影响的，首先定义 LCP 相畴的特征尺寸为：

$$\bar{k}(t) = \frac{2\pi}{k(t)}$$

$\bar{k}(t)$ 为平均波数，定义为：

$$\bar{k}(t) = \frac{\int dk k S(k, t)}{\int dk S(k, t)}$$

这里 $S(k, t)$ 是结构参数 $S(\mathbf{k}, t) \equiv |\phi(\mathbf{k}, t)|^2$ 的圆平均，而 $\phi(\mathbf{k}, t)$ 是 $\phi(\mathbf{r}, t)$ 的 Fourier 变换， $\bar{\phi}$ 为系综平均。作为参照，可在 FP/FP ($A = 1.3$)、FP/LCP ($A_1 = 1.3$ ， $N\omega = 3$)、FP/LCP ($A_1 = 1.3$ ， $N\omega = 5$) 和 FP/LCP ($A_1 = 1.5$ ， $N\omega = 3$) 四个体系间进行对

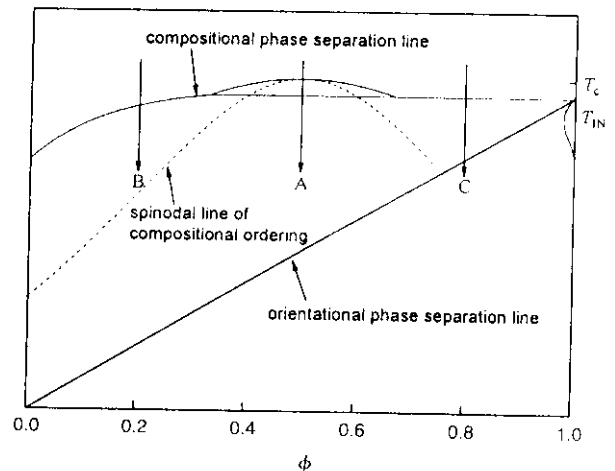


图 1 LCP/FP 共混体系的相图

Fig. 1 Phase diagram of the LCP/FP blend system

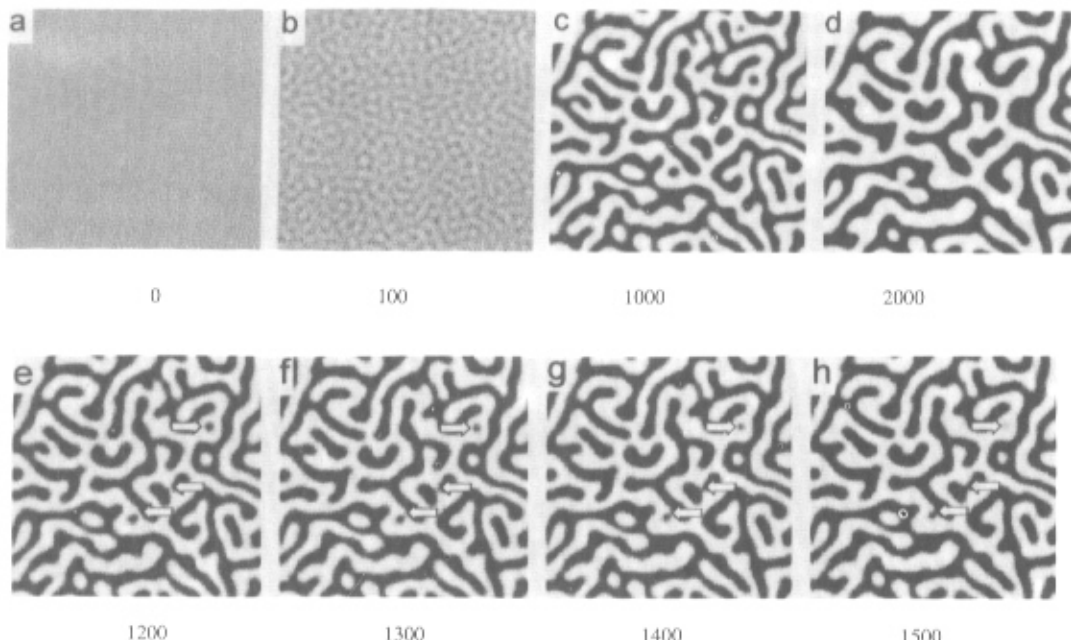


图 2 a~d : LCP/FP 共混体系在临界淬冷时的相分离过程 ; e~h : LCP 畴的粗化过程. 浓度以灰度表示, 白域代表纯 LCP, 黑域代表纯 FP. 图中数字是时间步长, 格子尺寸为 128×128 .

Fig. 2 a~d : Time evolution of the composition profile of a critically quenched LCP/FP blend
e~h : Illustration of the coarsening process of LCP domains (lower)

We use a gray scale where black corresponds to pure FP and white corresponds to pure LCP. The numbers are time steps after quenching. Mesh size is 128×128 .

比, 其中 FP/FP 表示两种具柔性链、不存在取向有序 的聚合物共混体系. 根据 CDS 对参数 A 、 D 的定 义, A 与淬冷度和相容性相关而 D 表征扩散能力. 当 A 相对于 D 较大时, 体系分相速度快, 到达平衡 的时间短, 相畴尺寸较小; 反之亦然. 图 3 是临界淬 冷 ($\phi = 0.5$) 时, 上述各体系的特征长度随时间的演 化规律. 可以看出, 取向程度增加相当于 A_1 变大, 亦 即相当于增加了 FP、LCP 间的不相容程度. 从图 3 还可以看出, 特征尺寸的增长大致满足标度率 $l \sim t^{1/3}$, 说明浓度图样的演化具有自相似性, 并与实验 结果^[19, 20]一致.

当 LCP/FP 两相体积比不是 1:1 的非临界淬冷 时, 同一般的聚合物共混体系一样, 将形成稀有组分 以液滴的形式分散于连续相中的相分离图样. 但模 拟结果表明, 分散相液滴的形状多为椭圆形, 特别 是体积较大的液滴更是如此, 而两种组分都为柔性 链聚合物的共混体系分散相液滴一般呈正圆形, 这 是 LCP 平行于界面取向造成的各向异性的界面张 力所致.

当体系中 LCP 的含量很少, 如 $\phi = 0.2$ 左右时,

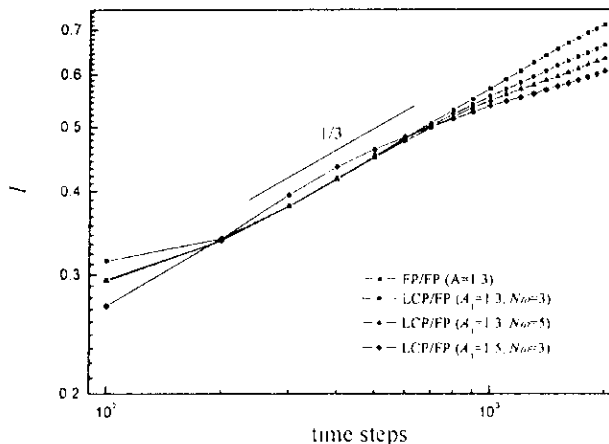


图 3 不同共混体系的特征尺寸随时间的演化曲线 直线的斜率为 1/3, 每条曲线是在 101×101 的 格子对上对 20 个独立 CDS 计算取平均得到的.

Fig. 3 Time evolution of the characteristic length l
The solid line has a slope of 1/3 as marked.
Data were obtained as averages over 20 independent CDS runs performed on a 101×101 lattice.

此时体系被淬冷到相分离的亚稳区(quenching B),

将遵从成核诱导相分离的机理^[21, 22]. 由于我们所用的相分离动力学方程是定态的, 不包含热噪声, 而且此时尚未达到取向相变的 spinodal 点 ($N\omega\bar{\phi} < 2$), 因此, 相分离的演化不能进行, 但可以人为地形成一些核来促使相分离进行. 为此, 先在格子上随机布下 $\psi = 1$ 的“种子”, 每个种子至少包含四个格点, 所有种子包含的格点数约占总格点数的 10%, 再在剩下的格点上形成涨落为 $[-0.01, 0.01]$ 的平均分布的随机数, 但维持所有格点上 ψ 的平均值为 -0.6 , 再取 $S_{ij} = 0 \pm 0.01$, 其它参数同上. 图 4 a ~ d 是成核诱导相分离的过程. 由于此时稀有组分 LCP 的体积分数较低, 所形成的液滴分布较分散, 表面张力的作用不足以引起液滴的团聚, 此时分散相尺寸的增长主要依从蒸发-凝聚机理, 因此体积较小的液滴不断消失而体积较大的液滴逐渐变得更大. 相反地, 当 FP 的含量很少如 $\bar{\phi} = 0.8$ 左右时, 体系将被淬冷到另一支相分离亚稳区 (quenching C), 但是, 此时体系处于取向相变的不稳区 ($N\omega\bar{\phi} > 2$), 因此, 体系将首先发生取向有序. 由于 LCP 相畴取向后将倾向于排出 FP 分子以降低能量, 当某一区域被排出而聚集的 FP 分子达到一定浓度后便形成相分离的核, 于是相分离随即发生, 因此并不需要预先布下种子核.

图 4 e ~ h 为取向诱导相分离的演化过程. 在经过相当长的诱导期后, 在体系的局部区域逐渐出现 FP 的富集液滴相, 液滴周围 LCP 的浓度要比其它地方高. 注意, 此时 FP 分散相液滴在取向状态下 LCP 的影响而呈不规则形状.

3.2 浓度、取向耦合对相畴空间排布的影响

上面谈及“浓度、取向的耦合”是指由式(4)表示的体系的自由能中所代表的两个序参量之间的热力学关系, 它导致的结果是取向增加了组分间的不相容程度, 取向平行于相界面. 但是, 仔细分析浓度、取向序参量的时间演化方程即式(5)中含 $\Gamma_{\phi S}$ 的耦合项可知, ϕ 的演化仅在 LCP 的取向方向上与 S 的演化发生耦合, 也就是说, LCP 趋向于沿着分子链本身取向的方向扩散, 这是浓度、取向过程在动力学方面的耦合. 可以想象, 在相分离的初期 LCP 分子应该是垂直于界面的, 当相分离到一定程度而出现明显的两相相畴时, LCP 富集区开始了取向有序过程, LCP 分子才逐渐偏转而平行于界面排列以降低能量. 因此, 热力学和动力学方面决定的取向、浓度序参量间的耦合关系是对立的, 势必会对相分离形态特别是相畴的空间排列方式产生影响.

为了更清楚的反映这一影响, 可以考察 LCP 具

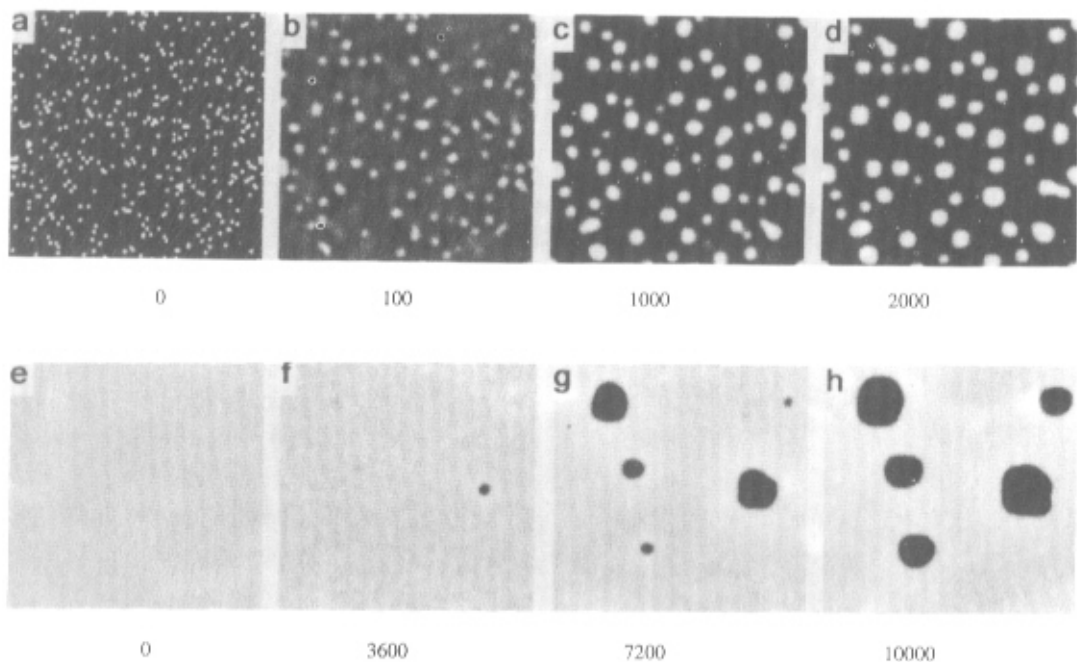


图 4 a ~ d : LCP 为稀有组分时的成核相分离过程 ; e ~ h : FP 为稀有组分时的取向诱导相分离过程

Fig.4 a ~ d : Time evolution of phase separation in the nucleation regime with LCP as the minority species

e ~ h : Time evolution of orientation induced phase separation with FP as the minority species

有较强各向异性相互作用的特殊情况. 若选择 $N\omega = 5$, 由于 LCP 取向的临界点为 $N\omega\phi = 2$, 因此, 在临界淬冷 ($\bar{\phi} = 0.5$) 时, 初始状态已经处于取向的不稳区. 更进一步, 假设在相分离之前体系已存在取向有序, 而且取向沿着 X 轴方向, 即选择 $S_{yy} = 0 \pm 0.05$, $S_{xx} = -S_{yy} = 0.3 \pm 0.05$, $\Psi = 0 \pm 0.01$ 为初始条件. 图 5 a ~ d 是用 CDS 模拟得到的相分离图样, 计算中 $\lambda_1 = 0.1$, 其它参数不变. 由于事先假设初始状态时 LCP 分子沿 X 轴取向, 可以发现, 相分离的结果是出现垂直于 X 轴的 LCP 条状相畴, 这是 LCP 分子沿

着其取向方向扩散的结果. 但是, 如果除去浓度和取向间的这种耦合, 即令式 (5) 中的 $\Gamma_{\phi S} = 0$ ($\lambda_1 = 0$), 采用同上面一样的初始条件进行模拟, 将得到图 5 e ~ h 所示的相分离图样. 可见, 此时 LCP 条带状相畴接近于平行 X 轴分布, 这是因为此时的相形态发展完全由各向同性的扩散控制, 而界面平行于 LCP 分子取向可以降低自由能. 综合以上的分析可知, LCP/FP 相分离形态是动力学因素 (含 $\Gamma_{\phi S}$ 的项) 和热力学因素 (含 L_0 项) 共同作用的结果.

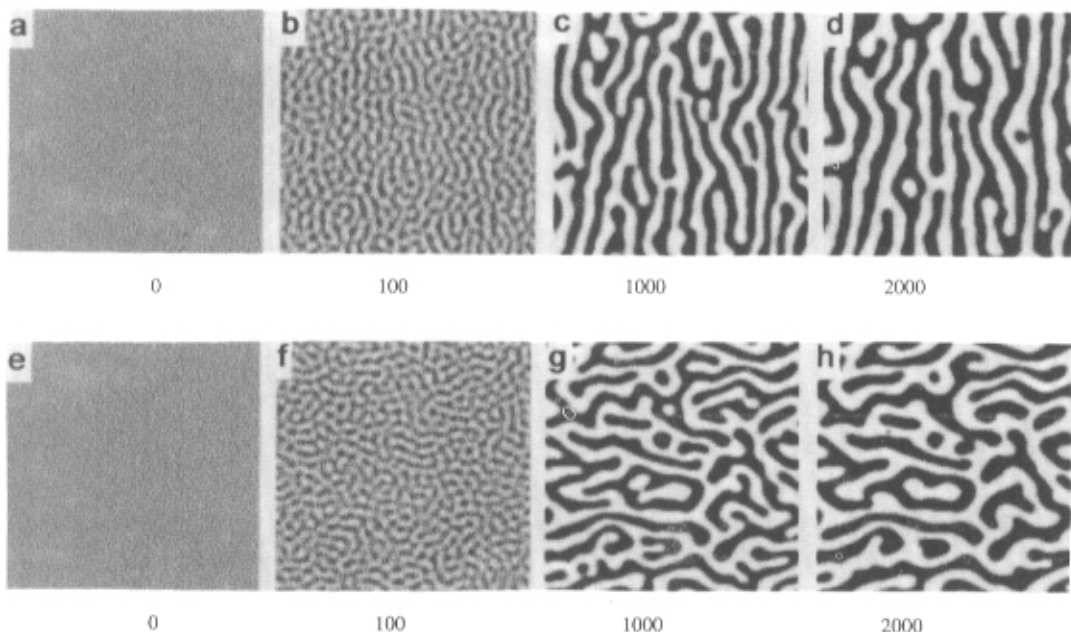


图 5 a ~ d : 浓度、取向有序存在较强动力学耦合 ($\lambda_1 = 0.1$) 时的相分离图样 ;
e ~ h : 浓度、取向有序不存在动力学耦合 ($\lambda_1 = 0$) 时的相分离图样

Fig. 5 a ~ d : Time evolution of the concentration order parameter with ($\lambda_1 = 0.1$), the existing of strong coupling between concentration and orientation order ;
e ~ h : Time evolution of the concentration order parameter without ($\lambda_1 = 0$)

图 6 a, b 分别是 2000 个时间步长后存在和不存在浓度、取向有序的强耦合时 LCP 相畴内的取向. 可见, 存在耦合作用时 LCP 分子沿着取向方向扩散的结果使大部分 LCP 还保持着沿 X 轴的取向, 但也有一部分在自由能中含 L_0 项的作用下沿界面方向取向; 在不存在耦合的情况下, 由于 LCP 取向完全由自由能控制而几乎全部平行于界面.

3.3 小角光散射

LCP/FP 共混体系的浓度分布可以从 POM 图样观察得到, 取向状况则可通过 SALS 测定. 根据式 (8) ~ (11) 的关系, 可用 CDS 计算得到的序参量模

拟了此体系的 SALS 图样. 图 7 a ~ c 是临界淬冷体系 ($N\omega = 3$) 演化 1000 个时间步长后的 SALS 模拟图样, 是在 50 个独立的初始条件下计算并取平均得到的, 与 Nakai 等人的实验所得的图样^[19] 比较, 二者符合得相当好. 从图 7 中可以看出, LCP/FP 共混体系 SALS 的强度具有方位角依赖性. 以 V_V 散射为例, 其水平方向的散射强度要比垂直方向的高, 散射图样呈左右对称的两个半月形. 散射强度的方位角依赖性取向和浓度的空间分布变化的共同结果, 这从式 (8) ~ (11) 的推导可以明显看出, 而且 ϕ 和 S_{yy} 各自的光学 Fourier 变化图样 (图 7 d, e) 都不能

解释 V_V 散射的方位角依赖性. 由于 LCP 的取向是平行于界面的, 当 LCP 相畴平行于 OY 轴取向时, S_{yy} 将取正的最大值; 平行于 OX 轴取向时, S_{yy} 取负的最小值. 分别对应于正、负 S_{yy} 的空间相关, S_{yy} 的光学 Fourier 变换图样将在水平和垂直方向上出现

极大值, 形状如同 H_V 散射图样偏转了 45° . 尽管 S_{yy} 的取值有正有负, 但 ϕ 在所有 LCP 富集区内都取正值, 而且在 FP 富集区 S_{yy} 皆为 0. 根据式 (8), 在 V_V 散射中, 正 S_{yy} 的空间相关得到加强, 而负 S_{yy} 的空间相关被消弱, 因此, 最后极大值出现在水平方向.

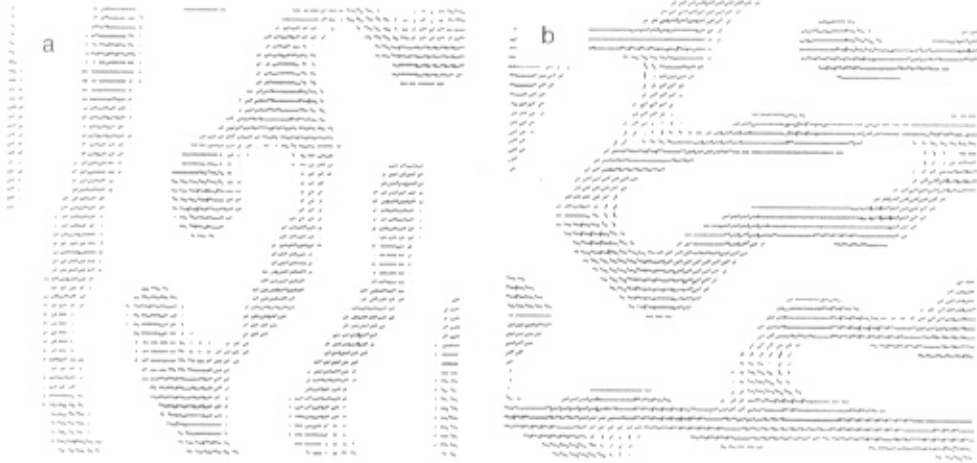


图 6 a. 浓度、取向有序存在较强动力学耦合时 LCP 相畴内的取向;
b. 浓度、取向有序不存在动力学耦合时 LCP 相畴内的取向

Fig. 6 Orientational order in LCP domains under critical quench with (a) and without (b) strong coupling between concentration and orientation order

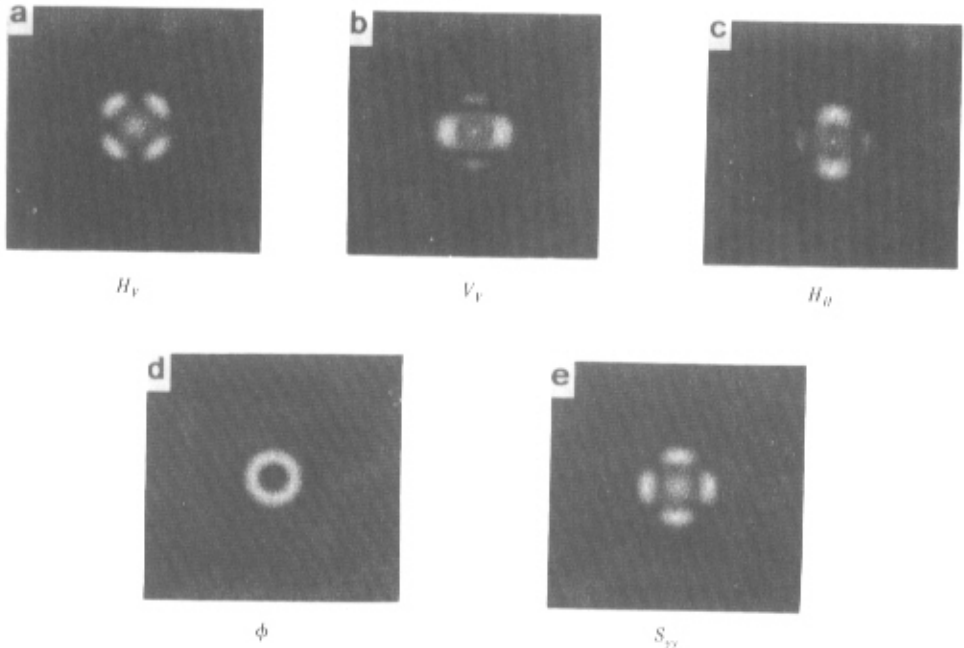


图 7 临界淬冷 LCP/FP 的 H_V (a)、 V_V (b)和 H_θ (c)散射的模拟图样;
 ϕ (d)和 S_{yy} (e)的光学 Fourier 变换图样

Fig. 7 Optical Fourier transformation patterns of H_V (a)、 V_V (b) and H_θ (c) scattering;
Optical Fourier transformation patterns of ϕ (d) and S_{yy} (e)

4 结 论

通过 LCP/FP 共混体系的浓度、取向序参量的时间演化方程的求解,研究了此体系的相分离动力学,考察了不同条件下的相分离形态,特别是浓度、取向序参量间的耦合对相分离形态的影响,并将模拟得到的相分离图样和 SALS 图样和实验结果进行了对比.从中可以得到如下结论:

1. LCP/FP 共混体系在 LCP 相畴取向后倾向于排出更多的 FP 分子,增加了两相间的不相容性.

2. 浓度、取向序参量间的耦合同时反映在自由能和运动方程中,前者使 LCP 沿着界面取向,后者使 LCP 的扩散沿着分子链的取向方向,这两种效应共同决定最后的相分离形态.

3. LCP/FP 共混体系的 SALS 强度的方位角依赖性是由浓度、取向空间分布变化共同决定的.

参 考 文 献

- [1] Dutta D , Fruitwala H , Kohli A , Weiss R. *Polym. Eng. Sci.* ,1990 ,**30** :1005
- [2] Doane J W. *MRS Bull.* ,1991 ,**16** :22
- [3] Crawford G P , Scharkowski A , Chien L C , Doane J W , Zumer S. *J. Appl. Phys.* ,1994 ,**75** :1968
- [4] Crawford G P , Scharkowski A , Fung Y K , Doane J W , Zumer S. *Phys. Rev. E* ,1995 ,**52** :1273
- [5] Kiss G. *Polym. Eng. Sci.* ,1987 ,**27** :410
- [6] Jiang Wenhua (蒋文华) , Han Shijun (韩世钧). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) ,1999 ,**12** :117
- [7] Yang Y L , Lu J M , Zhang H D , Yu T Y. *Polym. J.* ,1994 ,**26** :880
- [8] Zhang Hongdong (张红东) , Li Fuming (李福明) , Yang Yuliang (杨玉良). *Science in China* (中国科学) ,1996 ,**B24** :785
- [9] Zhang Hongdong (张红东) , Lin Zhiqun (林志群) , Yan Dong (严栋) , Yang Yuliang (杨玉良). *Science in China* (中国科学) ,1996 ,**B27** :97
- [10] Holyst R , Schick M. *J. Chem. Phys.* ,1992 ,**96** :721
- [11] Shimada T , Doi M , Okano K. *J. Chem. Phys.* ,1988 ,**88** :7181
- [12] Dorgan J R. *J. Chem. Phys.* ,1993 ,**98** :9094
- [13] Liu A J , Fredrickson G H. *Macromolecules* ,1993 ,**26** :2817
- [14] Liu A J , Fredrickson G H. *Macromolecules* ,1996 ,**29** :8000
- [15] Fukuda J. *Phys. Rev. E* ,1998 ,**58** :R6939
- [16] Fukuda J. *Phys. Rev. E* ,1998 ,**59** :3275
- [17] Fukuda J. *Eur. Phys. J. B* ,1999 ,**7** :573
- [18] Chu Jun (储浚) , Xu Xianfeng (徐先锋). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) ,2000 ,**13** :747
- [19] Nakai A , Shiwaku T , Wang W , Hasegawa H , Hashimoto T. *Polymer* ,1996 ,**37** :2259
- [20] Nakai A , Shiwaku T , Wang W , Hasegawa H , Hashimoto T. *Macromolecules* ,1996 ,**29** :5990
- [21] Oono Y , Puri S. *Phys. Rev. A* ,1988 ,**38** :434
- [22] Oono Y , Puri S. *Phys. Rev. A* ,1988 ,**38** :1542