

专·论·与·综·述

高分子液晶向列相的向错结构

陈寿羲 宋文辉 钱人元

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

提要 高分子液晶态向错结构在正交偏振片下呈现出具有不同数目黑刷子的纹影织构,是由于分子指向矢取向排列上的不连续性所引起的一种光学效应。近年来,高分子液晶态向错结构的研究已取得了较大进展,发展和应用片晶装饰、条带织构装饰和表面裂纹装饰等技术可以在电镜和偏光显微镜下直接观察各种向错结构。本文简要介绍高分子液晶态向列相的向错和反转壁结构的几何学、高强度向错以及近年在实验上观察各类型向错形态的研究进展。

关键词 高分子液晶态, 向列相, 向错结构, 片晶装饰, 条带织构装饰, 表面裂纹装饰

高分子液晶薄层在偏光显微镜正交偏振片下,通常呈现出多种中介相的特征织构,液晶态织构的研究是鉴别中介相类型、探索液晶态内部分子指向矢场变化及边界条件对分子取向影响规律等的重要信息。小分子化合物液晶态织构的研究表明,所谓的中介相织构实质上是液晶态中不同种类缺陷结构的一定分子取向排列方式所呈现的一种光学图象。已知液晶态的缺陷结构有位错和向错两种,其中向错是向列型液晶态的一种主要缺陷。向错是由于液晶态中分子取向排列上的不连续性所引起的,由于它是分子取向方向上的改变,因而称为向错。在偏光显微镜下观察高分子液晶厚样品(20~100 μm)时,通常只看到象细丝漂浮在介质中的黑丝状织构(thread texture)。而观察高分子液晶薄样品(10 μm)时,则可看到2条或4条黑刷子相交于一点的纹影织构(schlieren texture),它们分别对应于强度 $s=\pm 1/2$ 和 $s=\pm 1$ 两种类型的向错。相对于指向矢理想的平行排列的情况,向错点附近发生了指向矢排列的畸变,从连续介质力学的角度可用曲率弹性表达。向列相分子指向矢取向的改变有展曲形变、扭曲形变和弯曲形变3种形式,其所对应的曲率弹性分别为 K_{11} 、 K_{22} 和 K_{33} 。向错的畸变能正比于 s^2 ,因而,强度越高的向错则越不稳定,一般 s 大于1的高强度向错很难出现,只能观察到强度 s

$=\pm 1/2$ 和 $s=\pm 1$ 的向错。小分子液晶态向错在实验上只限于对纹影织构的研究,很少能直接观察到向错的指向矢取向排列图像。近年来,高分子液晶研究的发展,为研究液晶态向错结构提供有利条件。高分子液晶体系不同于小分子液晶化合物之处是它具有较高的粘度、分子链弛豫时间长和非平衡态的特点,使高分子液晶态可以被淬火冻结成液晶玻璃态,然后退火冷结晶,以便在室温下应用多种研究手段进行观察其向错结构。Wood和Thomas^[1~3]首先应用高分子结晶特性的片晶装饰技术在电子显微镜下直接观察到高分子液晶态中强度 $s=\pm 1/2$ 的向错形态,我们实验室应用片晶装饰^[4]和条带装饰^[5]技术分别在电镜和偏光显微镜下观察到强度为 $s=\pm 1/2$ 和 $s=\pm 1$ 两种类型的向



陈寿羲 1934年生于福建莆田县。1957年毕业于厦门大学化学系。1982~1984年德国弗莱堡大学高分子化学研究所访问学者。现任中国科学院化学研究所研究员。从事高聚物分子聚集态结构的研究。主要从事结晶高聚物的形态结

构和结晶动力学过程、液晶性高分子的相转变过程、条带织构和向错结构等方面的研究。在国内外学术刊物上发表论文80余篇,曾获中国科学院自然科学二等奖和中国科学院科技成果二等奖。

错形态。同时已有一些报道^[6~8],在 高分子液晶向列相中观察到强度 $s > 1$ 的高强度向错。在很小外力场作用下可以形成均匀取向的条带织构(banded texture)是高分子液晶态的特征织构^[9~12],它是高分子液晶态的一种没有任何缺陷结构的织构,因而施加外场是消除液晶态中缺陷结构的有效途径。高分子液晶态中所存在的向错结构将直接影响高分子体系的流变和光学性质,以及成型材料的力学性能,因此,研究高分子液晶态向错结构的形成和相互作用状态,以及消失过程,不仅具有理论意义,而且有实际应用的价值。本文简要介绍高分子液晶向列相的向错结构和最近的研究进展。

1 向错结构的几何学^[13~15]

高分子液晶向列相薄层在偏光显微镜正交偏振片下呈现出不同数目黑刷子相交于一点的纹影织构,黑刷子条纹说明,在这些区域分子的光轴(指向矢)正好与交叉偏振片之一相平行或垂直,因而光不能通过另一偏振片。因此,纹影织构实质上是向错结构分子取向排列方式的一种光学效应。一个奇异点(或称为核心)周围有时出现 2 条黑刷子,有时出现 4 条黑刷子。如果转动交叉偏振片,可以看到核心位置不变,而黑刷子却随着交叉偏振片的转动而旋转。正向错对应的条纹作相同方向转动,而负向错对应的纹影随样品作相反方向转动。在二维向列相液晶薄层中,只有展曲和弯曲二种弹性畸变。当 $K_{11} = K_{33} = K$ 时,其弹性畸变自由能最小的条件归结为一个简单的方程式,其解的形式如下

$$\Phi(\theta) = s\theta + c \quad (1)$$

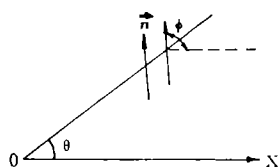


图1 沿 θ 角极线上指向矢的取向排列

式中各参数之间的关系如图1中所示,其中 θ 角是从向错核心 O 到指向矢 $\vec{n}$ 上任意一点的连线与横坐标 X 之间的夹角,而 Φ 角为该点指向矢与横轴 X 间的方位角。从图1可知,当沿极线与 X 轴成 θ 角的各点与其起偏振片的方向平行或垂直,因而光不能通过检偏振片,即在 θ 角处产生一黑色消光刷子,并每当 Φ 角变化 $\pi/2$ 时发生同样的黑色消光刷子。因此,二条相邻黑刷子之间的角度为 $\Delta\theta = \Delta\Phi/s = \pi/2s$ 。这样,在正交偏振片下观察向错时,则出现 $2\pi/\Delta\theta = 4s$ 条黑刷子,即向错强度定义为:

$$|s| = \text{黑刷子的数目} / 4$$

(1)式中 s 是向错强度, c 是常数。对于 $s=1$ 的向错,其形式不依赖于常数 c ,当 c 改变 Δc 时,其向错图像不变,只是绕核心转动了 $\Delta c/(1-s)$ 的角度;而对于 $s=1$ 的向错形态则随着 c 值($c = \Phi - \theta$)的不同而变化,因而有 $c=0$ 、 $c = \pi/4$ 和 $c = \pi/2$ 等不同指向矢排列形式的向错图像。即 $c=0$ 时,其分子指向矢呈辐射状取向排列; $c = \pi/2$ 时,其分子指向矢取向排列成一组同心圆环;当 $0 < c < \pi/2$ 时,其分子指向矢的排列为由一组对数螺旋线组成的图像。图2绘出了高分子液晶向列相中奇异点周围 $s = \pm 1/2$ 和 $s = \pm 1$ 等几种向错的指向矢取向排列图像。

在液晶态中单个孤立存在的向错其弹性畸变能将趋于无穷大,因此任何一个向错总是与其周围其他形式的向错相互作用而存在的。而且通常是相邻两个核心具有不同符号的同类型向错,即由一个正向错和另一个负向错组成向错对。除了相同类型的向错对之外,不同类型的向错之间也可以相互作用。两个不同符号的向错互相吸引趋向合并,或消失或形成一个强度等于原来向错强度代数之和的新向错,表现为向错核心的密度不断减小,这种现象在接近于各向同性化转变温度时更为显著。但是对整体样品而言,其所有向错强度的总代数和应等于零。

向错可以发生在一个点上、一条线上或一个面上,因而纹影织构中的奇异点可能是向错点,也可能是垂直于液晶薄层的向错线。根据液

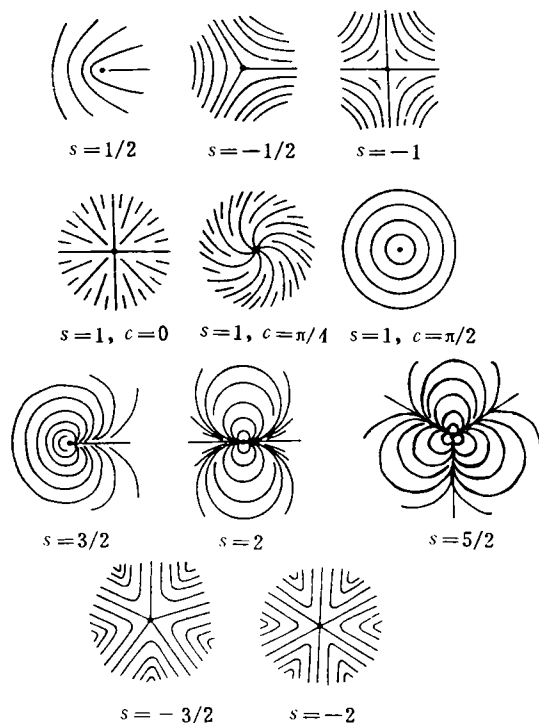


图2 液晶向列相各类型向错指向矢取向排列图像

给出指向矢的取向排列,虚线表示反转壁的边缘。在反转壁的两侧,液晶指向矢都是沿外场方向取向排列。在反转壁内部,分子指向矢的取向排列是连续逐渐地改变取向方向;到达壁中心处,指向矢取向方向转了 90° ,因而在壁中心出现一条 90° 的线。在反转壁的两侧,分子指向矢的取向发生了 180° 的改变。因此,在交叉偏振片下观察时,可以看到两条分别处于 90° 两侧成相互平行而且粗细不同的黑色纹影。当旋转样品时,大面积的样品将呈现亮暗变化。

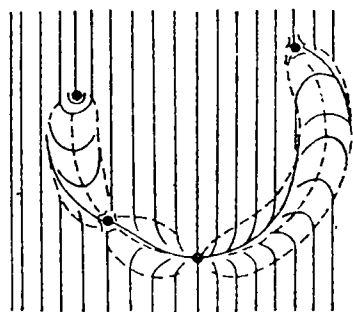


图3 液晶态反转壁附近指向矢取向排列示意图

晶弹性能理论,液晶向列相向错的能量与向错强度的平方成正比。因此, $s > 1$ 的向错线是不稳定的,将向第三方向逸散而消失。而 $s = \pm 1/2$ 的向错线则是稳定的,因为它无法逸散成连续结构而又保持强度不变。因此可以知道,纹影织构中具有四条黑刷子的核心,即 $s = \pm 1$ 的向错是点向错;而 $s = \pm 1/2$ 的向错必定是具有相同强度向错线的端点,即为线向错。向错面是完全不稳定的,由于畸变能较大,奇异面具有自发消失的倾向,面的连续性将不存在,最多留下几条向错线。但在外场作用下,即允许奇异面以弥散墙的形式存在。

高分子液晶态的另一种缺陷结构是墙或反转壁,它一般是在施加外场(电、磁、力场)时指向矢取向形成的。这时液晶态会出现另一种黑刷子纹影织构,即形成一对一对接近平行的纹影。每一对黑刷子的两端联结两个向错点,由于所联接的向错的类型和符号不同,而形成不同的墙或反转壁形式^[16]如图3中所示。图中实线

2 高分子液晶态高强度的向错

液晶向列相向错的畸变自由能与其强度 s 的平方成正比,因而高强度的向错一般是不稳定的,在高温下尤甚,往往会分裂成低强度的向错。文献^[17]报道了一个高强度 $s = 5/2$ 的向错被分裂成一个 $s = 1/2$ 和另一个 $s = 1$ 的低强度向错,所以,通常很难观察到它们的存在。关于高分子液晶向列相高强度向错的观察,Galli等^[18]首先报道了,在含偶氮双(1,4-苯撑)介晶基元的加聚产物液晶态接近于各向同性化温度下观察到具有8条黑刷子的纹影织构,它相当于强度 $s = \pm 2$ 的向错。最近,陆续已有几篇报道,在不同介晶基元结构的高分子液晶态中观察到稳定存在的 $s > 1$ 的高强度向错的纹影织构。在一类具有T-型介晶基元的热致聚芳酯液晶向列相中已观察到了有6条、8条和10条黑刷子的纹影织构(图4),它们分别对应于 $s = \pm 3/2$ 、 $s = \pm 2$ 和 $s = \pm 5/2$ 等不同强度的高阶向错^[6,19]。在这

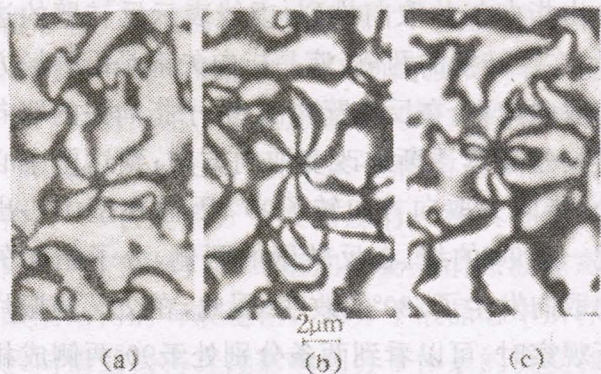


图4 高分子液晶态高强度向错的纹影结构

(a) $s=3/2$; (b) $s=2$; (c) $s=5/2$

些高强度的向错中,多数是与邻近的较低强度的向错($s=\pm 1/2$ 和 $s=\pm 1$)相联结,而只有少数是高强度向错之间相互联结组成的向错对(图5),即为 $s=+3/2$ 和 $s=-3/2$ 、 $s=+3/2$ 和 $s=-2$ 的向错对。类似的现象也在另一类带有

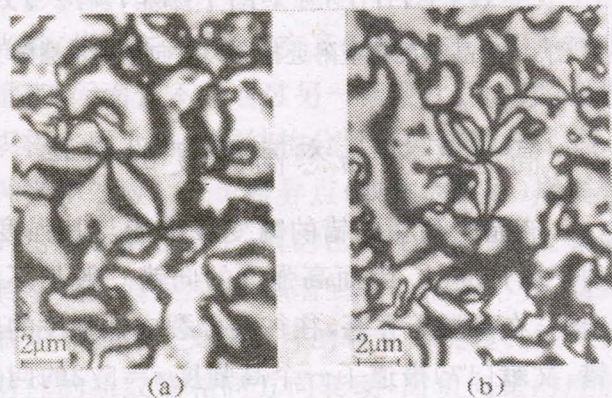


图5 高强度向错对

(a) $s=3/2$ 和 $s=-3/2$; (b) $s=3/2$ 和 $s=-2$

CH_3 取代基的主链型聚芳酯液晶向列相中观察到 $s=\pm 3/2$ 的高强度向错,以及它们相互联接所形成的向错对^[20]。由此可见,在液晶态中能够比较稳定存在高强度的向错结构。除此之外,高强度向错比较容易在液晶的共混体系中观察到。Witteler 等^[21]在一种2,5-双取代聚亚苯的共聚物和聚乙二醇的共混体系液晶态中观察到具有8条和12条黑刷子的纹影结构,它们分别对应于 $s=+2$ 和 $s=-3$ 的高强度向错对。

3 高分子液晶向列相向错形态的观察

液晶向列相的向错通常在偏光显微镜下所呈现的各种纹影结构只是其分子指向矢取向排列方式的一种光学效应。1958年 Frank^[13]根据小分子液晶理论处理而绘出了向列相各种纹影结构所对应的分子指向矢取向排列形式的图像(见图2所示),在实验上直接地观察各种向错的形态是近年来的研究方向。对小分子液晶由于体系性质的限制,实验上直接观察向错形态的研究没有实质性的进展,只有1971年 Rault^[22]应用微晶装饰技术在偏光显微镜下展现出 $s=-1$ 向错的形态;同年 Cladis 等^[23]应用气泡装饰技术在偏光显微镜下展现出 $s=+1$ 和 $s=-1$ 的一对向错形态。直到80年代高分子液晶材料合成工作的发展,为实验上直接观察液晶态中的向错形态提供了有利条件。人们根据高分子液晶态可以被冻结成玻璃液晶态和退火冷结晶以及自发产生条带结构的特性,现已开发了3种不同的装饰技术来展现高分子液晶态中的各类向错的分子指向矢取向排列图像。

3.1 片晶装饰技术

高分子液晶态可以容易被淬火冻结成液晶玻璃态而保持了原液晶态的结构,并在液晶态转变温度以下退火再结晶时,其分子链段只能原位运动重排,并形成片晶结构而展现出原向错的形态特征。电子衍射数据表明,片晶中分子链垂直于晶片长轴方向取向排列,据此可以绘出其相应的分子指向矢图像。由于高分子片晶结构的尺寸只有10nm 数量级,因而只能应用高分辨电子显微镜来观察高分子液晶态向错结构。Wood 和 Thomas^[1,2]首先应用片晶装饰技术成功地在透射电子显微镜下直接观察到高分子液晶态中强度为 $s=\pm 1/2$ 的一类向错形态(图6)。随后, Hudson^[24]和 Food 等^[25]应用片晶装饰技术和刻蚀技术相结合在扫描电子显微镜下研究大块聚芳酯冻结液晶态中的向错形态,同样观察到强度 $s=\pm 1/2$ 的向错形态和在磁

场作用下的反转壁的装饰形态。最近,我们实验室应用片晶装饰技术和四氧化钨染色技术相结合的方法,在透射电子显微镜下研究两种结构

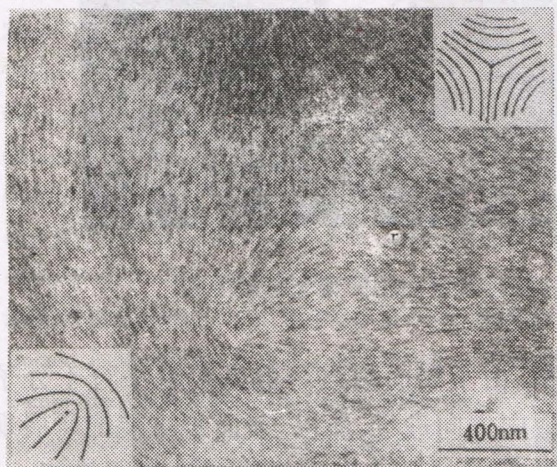


图6 片晶装饰的 $s = \pm 1/2$ 向错形态的透射电镜照相

和分子量不同的聚芳酯冻结液晶态^[4,26],除了观察到了 $s = \pm 1/2$ 一类的线向错外,还揭示了另一类 $s = \pm 1$ 的4种向错形态,如图7中所示,同时也观察到各类向错之间相互作用而形成的向错对。

3.2 条带织构装饰技术

主链型高分子液晶薄层在偏光显微镜正交偏振片下呈现出纹影织构,它是液晶态中固有向错结构的一种光学效应。这些向错结构在其液晶态转变温度以上退火热处理时,随着热处理温度的升高或时间加长,有些向错消失或合并成新的向错,表现为向错点密度不断减小(即向列微区不断增大)。当向列微区增大到一定尺寸时,将其淬火冻结,就可得到呈现围绕向错点有规则排列成一定形状的条带织构^[27]。这些条带织构的取向排列形式正好展现出液晶态中各种向错的形态,条带中分子指向矢是垂直于条带的长轴方向取向排列,因而可以绘出相应的指向矢图像。由于条带的尺寸较大,为微米量级,因而可以在偏光显微镜下进行观察。我们实验室首先发现并应用条带织构装饰技术观察主链型热致聚芳酯液晶向列相的各种向错形态^[5,28,29],观察到了包括 $s = \pm 1/2$ 、 $s = \pm 1$ 和 $s = -3/2$ 等多种向错的形态,以及反转壁的结构。

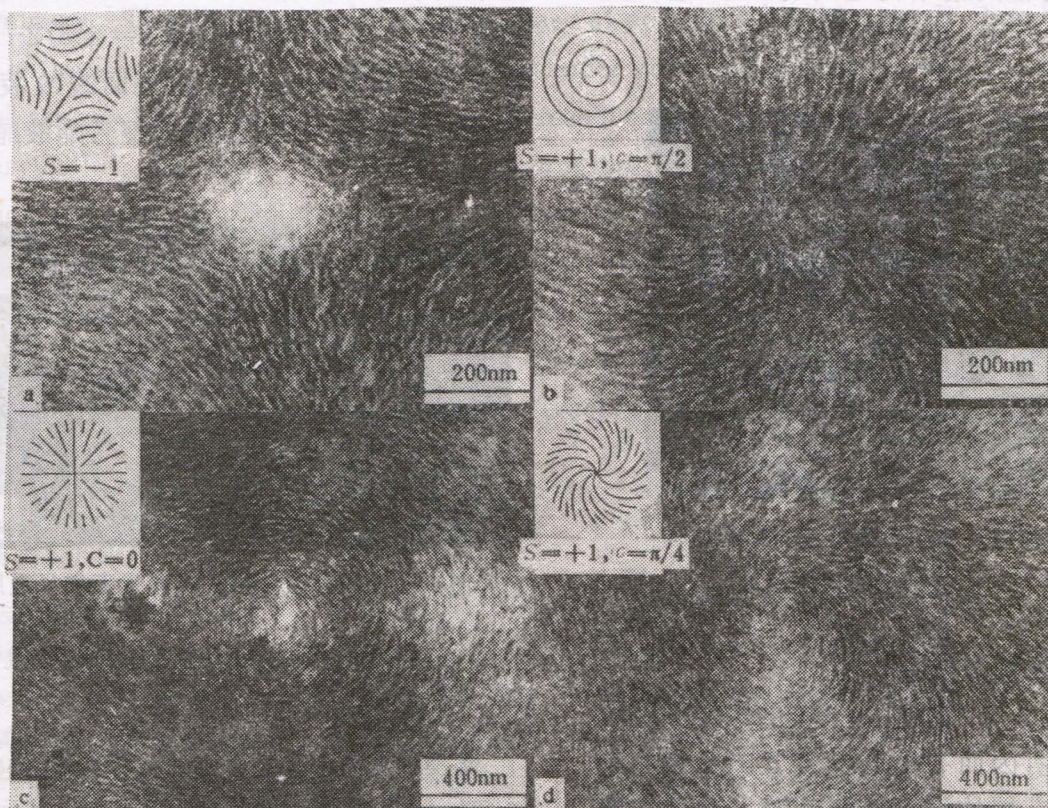


图7 片晶装饰的 $s = \pm 1/2$ 向错形态的透射电镜照相

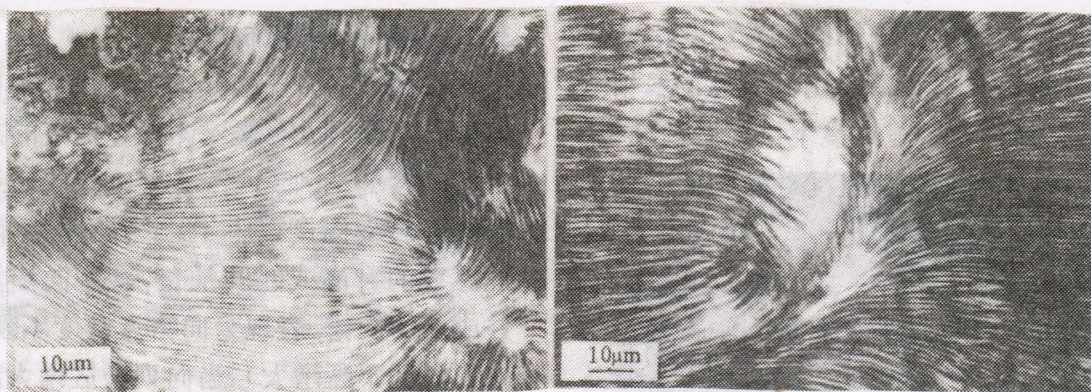


图8 条带织构装饰的 $s = \pm 1/2$ 向错形态(左)和反转壁(右)的偏光显微照相

构。图8为应用条带装饰了的聚芳酯液晶态中向错形态(a)和反转壁形态(b)的偏光显微照相。条带织构装饰技术与片晶装饰技术相比具有许多优点,可以在普通偏光显微镜下进行研究,避免了电镜观察的复杂制样过程和试样免受电子辐照损伤危害,特别适用于研究不能结晶或结晶性不好液晶高分子液晶态的向错结构。条带织构装饰技术最大的优点是可以同时观察到向错和纹影织构如图9中所示,从图中可以直观地理解纹影织构和向错结构之间的关系,它只是指向矢排列取向的一种光学效应。



图9 条带织构装饰的向错结构和纹影织构之间关系的偏光显微照相

结构。由于表面裂纹一般是沿着平行于分子链的取向方向进行,所以,表面裂纹装饰所展现的向错形态与分子指向矢取向排列图像相一致。表面裂纹装饰的向错尺寸也较大,可以在偏光显微镜下进行观察。Wang 等^[30]应用表面裂纹装饰技术展现一种可溶性的聚二乙炔/氯仿液晶态中的向错形态,只观察到了 $s = \pm 1/2$ 的一类低强度的向错。Witteler 等^[21]应用同样技术装饰溶致性聚噻唑/环己烷液晶态中的向错结构,除了展现出 $s = \pm 1/2$ 和 $s = \pm 1$ 的向错形态(图10所示)之外,还展现出 $s = \pm 3/2$ 一类的高强向错结构。Hudson 等用表面裂纹装饰技术在偏光显微镜下观察到热致聚芳酯液晶态的向错结构。



图10 表面裂纹装饰的向错形态的显微照相

3.3 表面裂纹装饰技术

高分子液晶态中刚性分子链的热膨胀和收缩有各向异性,因而有沿分子链方向劈裂的趋向,在从液晶态熔体淬火或溶剂蒸发成固态膜时,就产生平行分子链方向的表面裂纹,比较适用于研究分子链刚性大的高分子液晶态的向错

4 参考文献

- 1 Wood B A, Thomas E L. Nature, 1986, 324, 655
- 2 Thomas E L, Wood B A. Faraday Discus. Chem. Soc., 1985, 79, 229
- 3 Hudson S D, et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst, 1987, 153, 63

- 4

Chen S X,et al. Liquid Crystals,1993,13,365
- 5

Chen S X,et al. Liquid Crystals,1993,15,247
- 6

Song W H,Chen S X,et al. Makromol. Chem. Rapid Commun,1993,14,605
- 7

Zhou Q F,et al. Liquid Crystals,1993,13,851
- 8

Viney C,Brown D J,et al. Liquid Crystals,1993,13,95
- 9

Chen S X,et al. Makromol. Chem,1987,188,2713
- 10

Chen S X,et al. Polymer Commun,1987,28,208
- 11

Donald A M,et al. Polymer,1983,24,155
- 12

Kiss G,Porter R S. Mol. Cryst. Liq. Cryst,1980,60,269
- 13

Frank F C. Discuss. Faraday Soc,1958,25,19
- 14

谢毓章. 液晶物理学. 北京: 科学出版社,1988,第四章
- 15

Donald A M,Windle A H. Liquid Crystalline Polymers. Cambridge:Cambridge Univ. Press,1992,chap. 6
- 16

Demus D,Richter L. Textures of Liquid Crystals. Verlag Chemie, Weinheim,1978,39
- 17

Madhusudana N V,Pralibha R. Mol. Cryst. Liq. Cryst, 1983,103,31
- 18

Galli G,Laus M,et al. Eur. Polym. J. 1985,21,727
- 19

Zhou Q F,Wan X H,et al. Liquid Crystals,1993,13,851
- 20

宋文辉,陈寿羲. 未发表工作
- 21

Witteler H,Wegner G,et al. Makromol. Chem. Rapid Commun. ,1993,14,471
- 22

Rault J. C. r. hebd. Seanc. Acad. Sci, Paris, 1971, B272, 1275
- 23

Cladis P,et al. C. r. hebd. Seanc. Acad. Sci, Paris,1971, B273,275
- 24

Hudson S D,et al. Makromol. Chem. Rapid COmmun , 1990,11,657
- 25

Food J,R,et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst,1990,189B,233
- 26

陈寿羲,宋文辉等. 待发表
- 27

Chen S X,et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst,1990,188,197
- 28

陈寿羲,宋文辉等. 科学通报,1993,38,236
- 29

宋文辉,陈寿羲等. 待发表
- 30

Wang W,et al. Liquid Crystals,1993,15,1
- 31

Hudson S D,et al. Macromolecules,1993,26,1270

Disclination Structure in Nematic Phase of Liquid Crystalline Polymers

Chen Shouxi,Song Wenhui,Qian Renyuan
(*Institute of Chemistry,Academia Sinica,Beijing 100080*)

Summary The disclination in nematic phase of polymeric liquid crystals shows the schlieren texture with different number of dark brushes under polarized optical microscope,which is really a optical effect of the director orientation. In recent years,the study of disclination structure of liquid crystalline polymers is making great progress. The lamellar decoration, banded texture decoration and surface crack decoration have been developed to show the morphology of disclination in nematic phase of liquid crystalline polymers. In this paper the disclination structure in nematic phase and its new research development have been reviewed.

Key words Polymeric liquid crystalline state, Nematic mesophase, Disclination, Lamellar decoration, Banded texture decoration, Surface crack decoration

(上接第256页)

亚洲聚合反应与精细高分子讨论会	丘坤元(3-192)	'94精细与石油化工新产品、新技术洽谈交易会通知	(2-封三)
'95太平洋化学年会聚合物辐射化学专家讨论会	郑 平(4-255)	中国科学院化学部(高分子学科)院士简介	施才能(3-192)
首届东亚高分子学术讨论会	江 明(4-封三)	《高分子通报》1994年总目录	《高分子通报》编辑部(4-256)
第4届太平洋高分子会议	江 明(4-封三)		
第36届国际高分子学术讨论会	江 明(4-封三)		

其 他