

盘状液晶材料(1)聚集态结构及分子工程

王涛* 周恩乐

(中国科学院长春应用化学所高分子物理实验室, 长春, 130022)

提要 介绍了盘状液晶材料的相分类和不同聚集态结构的特点, 并对盘状液晶体系的分子工程和其它扩展性研究进行了综述。

关键词 盘状液晶, 分子工程, LB膜, 液晶弹性体

1 盘状液晶材料简介

具有液晶性的大多数物质, 一般都是由细长棒状或扁平片状分子结构的有机化合物构成的。它们可以是较小分子量的, 也可以是聚合物。盘状分子也可能呈现液晶态, de Gennes 在他著名的《液晶物理学》^[1]一书中就曾预言圆盘状分子可以形成液晶相。1977年, 印度学者 Chandrasekhar^[2]首次合成出了盘状液晶。这种盘状液晶分子中心有一块刚性的平板状芳香性核心, 外围连接着 3、4、6、8、9、条较柔顺的侧链。一般盘状分子的厚度在 1nm 以内, 直径数 nm。图 1 给出了一些盘状液晶分子的实例。盘状液晶态的发现打破了一般认为介晶物质多为棒状结构的观念, 在理论上具有十分重要的意义^[3]。

盘状液晶从其被发现后一直处于高速发展之中。仅在几年内, 人们又相继合成出了大量的盘状液晶, 并对盘状液晶的不同相态结构特征及分类有了深入的了解^[4,5]。1983年, 盘状液晶首次实现了高分子化^[6], 这是一种带苯并菲类盘状介晶基元的侧链液晶高分子。之后, 人们又相继合成出多种主链盘状液晶高分子^[7,9]。近年来, 研究者们从分子工程的概念出发, 开发出了多种分子结构的功能性盘状液晶^[10,11], 使盘状液晶体系进一步拓宽。

在与盘状液晶的分子结构的研究与开发的同时, 盘状液晶的应用研究也在 80 年代中后期

蓬勃发展起来, 其主要集中在一维电导光导能量传输以及纤维材料方面, 对在光电显示器件方面的应用最近也见报道^[12,13]。

盘状液晶与已有一百多年研究历史的棒状液晶相比, 只是液晶家族中的年轻一员, 它的发展还不到 20 年。但它的特殊性、发展速度和发展前景已经使它在整个液晶王国中举足轻重。仅 1996 年 1~4 月美国化学文摘(CA ISSUE 1-8)就收集有关盘状液晶的学术文献 31 篇, 技术专利 9 篇。

2 盘状液晶的分类及相结构特征

由于盘状液晶介晶基元与棒状介晶基元在液晶态中的作用原理的差别, 人们习惯上, 将盘状液晶单独分类, 并冠以“Discotic”一词中的字头 D 以示区别。

盘状液晶分子倾向于沿分子平均平面的法线彼此平行相叠排列, 无序的侧链对盘状分子中间相结构的形成起着关键作用。盘状分子的



王涛 男, 1969 年出生。1991 年毕业于吉林大学化学系高分子材料专业。1996 年获中科院长春应用化学研究所高分子化学与物理专业理学博士学位。同年参加工作, 主要从事结晶性高分子及液晶材料的聚集态结构和性能研究。

* 通讯联系人。

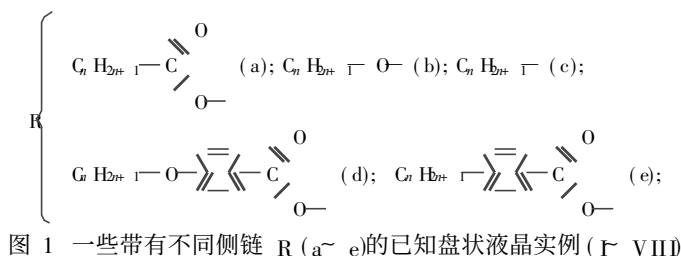
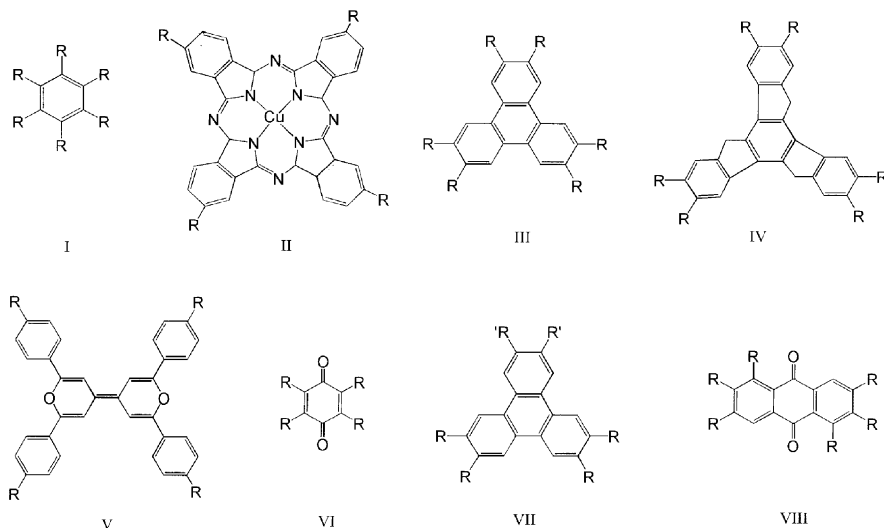


图 1 一些带有不同侧链 R (a~ e) 的已知盘状液晶实例 (I~ VIII)

特殊形状决定了所形成液晶相的两种基本类型: 向列相和柱相 (见图 2)。

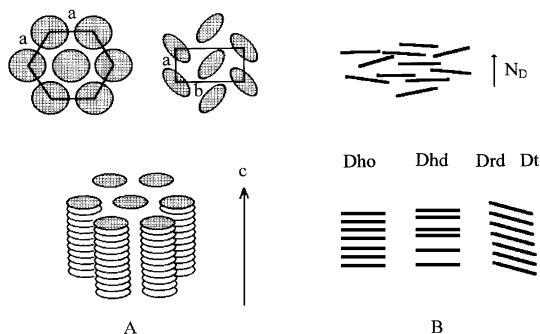


图 2 盘相的结构

A 是柱相的二维点阵的平面图; 圆圈表示分子平面与柱轴垂直, 椭圆表示分子平面与柱轴倾斜; B 是不同盘相中分子位置的有序性, 线段代表分子平面; Dho 代表六方柱内有序盘状液晶相, Dhd 代表六方柱内无序盘状液晶相, Dnd 代表正交无序盘状液晶相, Dt 代表倾向盘状液晶相。

2.1 向列相 (N_D)

最简单的盘状液晶相是向列相, 它是与普

通棒状分子向列相一样的各向异性流体。在 N_D 相中, 盘状分子质心不具有位置有序性, 分子的法线倾向于沿某一空间方向 (指向矢 n) 排列, 并可以用一个序参数来考察分子相互平行排列的倾向。 N_D 相也可以存在手征性结构, 即 N_D^* 相^[14, 15], 这种特殊的盘状液晶向列相类似于一般的胆甾相。在一些体系中, 随温度变化, N_D 相可以出现在柱相温度之上或之下, 出现重入现象^[16], 这可能是发生了与棒状液晶的重入行为类似的分子结合。

2.2 柱相 (Columnar phase)

盘状分子体系中与棒状分子的近晶相对应的是柱相。柱相的特征是盘状液晶分子相叠形成一束束的分子柱, 而这些柱又共同堆垛成二维点阵。在柱内, 分子的位置有短程或长程序, 但这些相不是三维晶体, 柱相具有二维位置长程序和三维取向长程序。

迄今发现的所有柱相可以用柱内分子堆垛

还设计合成了硬盘状高分子 $C^{[25-27]}$ 、以及各种棒盘混合的二、三聚体和高分子^[28-32], 它们的结构和性能千差万别

化合物 G 由于其独特的分子形状类似德国美因兹大学的徽记被冠以“美因兹的轮子”的称号^[33]。这种化合物只有良好的结晶性而无液晶态。以另一种方式结构组装的化合物 H 的分子可以给出一种层状、柱状结构混合的高有序液晶态^[33, 68]。

以一个硬盘为中心、外围对称连接 6 个盘状液晶基元的星型盘状液晶分子最近也被合成出来^[34]。这种化合物为非晶性物质, 具有高分子才特有的玻璃化转变现象, 其形成的 Dh_o 的清亮点比纯单盘液晶的要高。图 4 给出了其结构组装思想的示意图

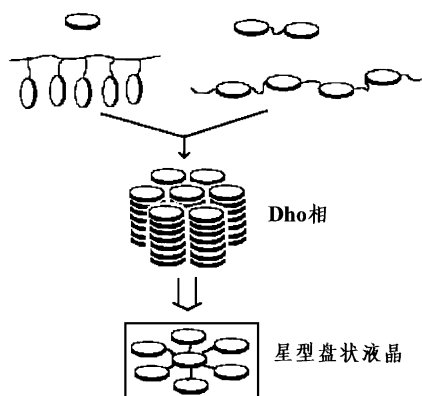


图 4 星型盘状液晶分子的结构组装思想

另外, 靠分子间特殊作用力, 例如, 氢键作用或络合金属离子作用, 将非盘状分子组装成盘形结构来获得柱状液晶相最近也见报道^[24, 35, 36]。

3.2 盘状液晶的功能组装

液晶的结构组装丰富了液晶体系, 引入了复杂多样的分子结构和相态。为满足科技发展的需要, 液晶化合物开始多功能化, 即将特殊功能基团引入到液晶体系中或直接连接到液晶分子上, 使液晶分子具有特殊的功能, 人们又称之为液晶的“功能组装”^[11]。功能组装后的盘状液晶分子在结构和相态上具有更丰富的变化, 本

小节将概略介绍两种特殊的盘状液晶分子功能组装的例子: 盘状液晶电荷转移复合体系和掺杂过渡金属离子的盘状冠醚体系

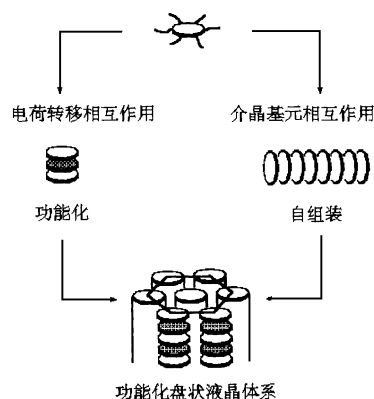


图 5 通过 C-T 相互作用诱导液晶相的示意图

3.2.1 盘状液晶电荷转移复合体系 富电子的盘状苯并菲衍生物掺杂以电子受体, 如 2, 4, 7-三硝基芴酮 (TNF), 可以将介晶性和电荷转移复合相互作用 (Charge-transfer interactions) 两种有序因素结合起来 (见图 5)。C-T 相互作用加强了盘状分子间的相互作用, 对盘状分子形成柱状结构有促进作用。在一些非液晶性的盘状分子体系中利用 C-T 相互作用可以稳定柱状结构, 从而在体系中引入高有序的 Dh_o 相^[38]。

由于盘状液晶态中柱状结构具有二维平面群堆砌性, 利用 C-T 相互作用在分子柱侧向引入无序因素, 可以起到降低盘状液晶相有序性的作用^[39]。

当掺杂物的侧链长度与盘状分子的侧链长度一致时, C-T 复合物只起到稳定柱状结构的作用, 对柱与柱之间的堆砌无影响, 在体系中引入了有序的 Dh_o 相。当掺杂物的侧链长度超出盘状分子的侧链长度范围时, 虽然 C-T 相互作用仍对形成分子柱起促进作用, 但所形成的分子柱的侧向对称性降低, 对柱之间的规整堆砌起破坏作用, 这种情况下只引入了柱状向列相 (N_c), 对于盘状液晶高分子的电荷转移复合体系也存在类似的作用结果^[37]。

手征性盘状液晶化合物的研究一直受到研究者的关注^[40~43]。Green等人^[44]于1990年研究了手性TNF掺杂物对盘状液晶体系的作用,并用CD spectra法检测了这些体系的手征性。对于掺杂和未掺杂的高分子盘状液晶手性薄膜,在 $\lambda = 200 \sim 400 \text{ nm}$ 时具有典型的CD特征谱。掺杂作用在盘状液晶体系中引入了高光学活性的特殊螺旋形柱状结构。

C-T相互作用除了在盘状液晶体系中引入具有六方对称性的Dho相和向列型的Nc相外,还可以在特定体系中引入Dro相^[69,70],这主要取决于所形成的柱状结构的对称性和稳定性。

3.2.2 盘状冠醚金属离子复合体系 一些侧链合适取代的N酰化氮杂冠醚分子可以自组装成盘状液晶相。由于在柱结构中的冠醚空穴相互连接成管状,它又被称为管状相(Tubular)^[45~49]。这些化合物的盘状液晶性是由其大环体系具有一定的刚性引起的,但同时大环体系的刚性又降低了其络合金属离子性。

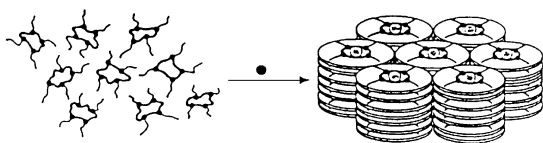


图6 氮杂冠醚通过络合过渡金属离子形成柱状相的示意图

为将冠醚特有的、以络合金属离子为代表的主客体(Host-guest)相互作用与盘状液晶性结合起来,Liebmann等人^[50]将酰胺化氮杂冠醚通过化学反应转化成胺化氮杂冠醚,降低了冠醚环的刚性,提高了对金属离子的络合性能,而损失的盘状刚性再通过络合金属离子来改善,得到稳定的柱状晶相(见图6)。

3.3 盘状液晶LB膜

LB膜作为具有特异结构的有机超薄膜在科学研究和实际应用中都倍受人们的重视。事实上,早在本世纪30年代,当人们寻找功能型LB膜时,已初步研究了卟啉类和酞菁类化合物

中的一些硬性盘形分子的成膜性^[51,52]。当盘状液晶材料问世后,人们就从超分子工程的角度有意识地将引入到LB膜的领域中^[53,54]。研究者们对于盘状液晶分子LB膜的主要研究兴趣在于,将液晶性质与双亲自组装性结合起来后,盘状液晶分子的特殊分子形状是否会在气液界面产生特殊结构的薄膜。

有关盘状液晶分子的气液界面成膜性,单层膜和多层膜的结构方面最早由Laschewsky^[55]作了系统的讨论。1991年,Karthauss等人^[56]将电荷转移相互作用引入了LB膜结构中,大大提高了膜的规整性和稳定性。之后不久,盘状液晶高分子的LB膜研究也见报道^[57,58]。德国Ringsdorf小组对盘状液晶LB膜采用衍射手段进行了结构分析,证实了LB膜这种特殊超分子组装体系中盘状液晶分子的特殊聚集状态,并与本体结构进行了对比^[57]。

值得一提的是,首例室温盘状液晶LB膜已于1995年获得^[59]。这一实验结果的价值在

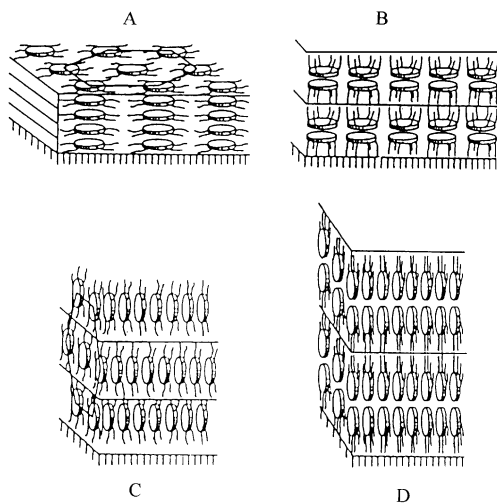


图7 盘状液晶LB膜的不同结构示意图,通过侧链的有序性和核的取向区分

于直接在水面上形成了多层膜,并由此开发出一种制备高质量LB膜的新途径。另外,结构组装或功能组装的盘状液晶分子的LB膜研究也是目前发展趋势之一^[45,60~63]。

3.4 盘状液晶弹性体

稳定的宏观取向的棒状液晶高分子弹性体由 Kupfer 和 Finkelmann^[64]于 1991 年采用外力场作用下的弱交联法首次获得。他们提出了一种制备稳定的规则取向的单晶性液晶弹性体的二步法: (1) 首先施加外力场使弱交联体系产生各向异性的交联网络构象, 即使指向矢做相应的排列; (2) 再增加化学交联点来固定网络各向异性

1993 年, Bengs 等人^[65]采用上述方法处理了盘状液晶体系, 获得了指向矢极规整的大体积单畴的盘状液晶样品, 满足了快电、光传导的结构要求。但由于他们在第二步交联反应中沿用了棒状体系的棒状交联物, 对体系的稳定性有一定的破坏, 液晶弹性体的清亮点有所降低。

Disch 等人^[66]采用全盘状液晶基元的交联物彻底解决了这一问题, 得到的高稳定宏观有序的盘状液晶弹性体作为电、光传输材料具有极大的应用价值。

致谢: 本工作受国家科委基础性研究重大关键项目“高分子凝聚态的基本物理问题研究”和国家自然科学基金的支持, 在此表示感谢。

4 参考文献

- DeGennes P G. The Physics of Liquid Crystals. Oxford University Press, 1974
- Chandrasekhar S, Sadashiva B, Suresh K. Pramana 1977, 9 471
- Chandrasekhar S. Liquid Crystals. Cambridge Cambridge Univ. Press, 1977
- Chandrasekhar S. Liquid Crystals of Disklike Molecules in Advances in Liquid Crystals. vol. 5, edited by Brown Glenn H. New York: Academic Press, 1982
- Billard J. Discotic Mesophases: A Review in Liquid Crystals of One and Two-Dimensional Order. Edited by Helfrich W and Heppke G. Berlin: Springer-Verlag, 1980
- Kreuder W, Ringsdorf H. Makromol Chem, Rapid Commun, 1983, 4 807
- Kreuder W, Ringsdorf H, Tshirner P. Makromol Chem, Rapid Commun, 1985, 6 367
- Herrmann-Schönherr O, Wendorf J H, Kreuder W, Ringsdorf H. Makromol Chem, Rapid Commun, 1985, 7 97
- Wenz G. Makromol. Chem, Rapid Commun, 1985, 6 577
- Bauer S, Plesnivý T, Ringsdorf H and Schuhmacher P. Makromol Chem, Macromol. Symp, 1992, 64 19
- Ringsdorf H, Voigt-Martin I G, Wendorff J, Wustefeld R, Zentel R. Molecular Engineering of Liquid Crystalline Polymers in Chemistry and Physics of Macromolecules. edited by Fisher E W, Schulz R C and Sillescu H. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1991
- Ito Yoji, Okazaki Masaki, Kawada Ken. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 07, 325, 221 [95, 325, 221] (Cl. G 02B5/30)
- Myata Akio. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 07, 113, 995 [95, 113, 995] (Cl. G02F1/13)
- Chandrasekhar S. Phil Trans Roy Soc Lond, 1983, A309 93
- Levelut A M, Oswald P, Chanem A and Malthete J. J Phys (Paris), 1984, 45 745
- Nguyen Huu Tinh, Foucher P, Destradé C, Levelut A M, Malthete J. Mol Cryst Liq Cryst, 1984, 111 277
- Destradé C, Bernard M C, Gasparoux H, Levelut A M, Nguyen Huu Tinh. Proc Int, Liq Cryst Cont, Bangalore, 1979
- Billard J. Proc Cof Liq Cryst One, Two-Dimension Order, Garmisch-Partenkirchen, 1980
- Alopova O B, Shabyshev L S, Bobrov V I. Izv Akad Nauk Ser Khim, 1995, 7 1256
- Clarkson G J, Cook A, McKewon N B, Treacher K E, Ali-Adib Z. Macromolecules, 1996, 29(3): 913
- Clarkson G J, Hassan B M, Maloney D R, Mekeown N B. Macromolecules, 1996, 29(5): 1854
- Dahn U, Erdelen C, Ringsdorf H, Festag R, Wendorff J H, Heiney D A, Maliszewski N C. Liq Cryst, 1995, 19 (6): 759
- Boden N, Bushby R J, Cammidge A N, Headdock G. J Mater Chem, 1995, 5(12): 2275
- Paulus W, Ringsdorf H, Diele S, Pelzl G. Liquid Crystals, 1991, 9(6): 807
- Srin C, Bosio L, Simon J. J Chem Soc Chem Commun, 1987, 379
- Beck A, Hanack M, Lehmann H. Synthesis, 1987, 8 703
- Caseri W, Sauer T, Wegner G. Makromol Chem, Rapid Commun, 1988, 9 651
- Lillya C P, Murthy Y L N. Mol Cryst Liq Cryst Lett, 1985, 2 121

- 29 Malthete J, Levelut A M. *Adv Mater*, 1991, 3 94
- 30 Ebert M, Wendorff J H, Karthaus O, Ringsdorf H. *Makromol. Chem*, 1992, 193 507
- 31 Kreuder W, Ringsdorf H, Hermann-Schönherr O, Wendorff J H. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1987, 26 1249
- 32 Eletcher I D, Luckhurst G R. *Liq Cryst*, 1995, 18(2): 175
- 33 Herrmann-Schönherr O, Wendorff J H, Ringsdorf H, Tschimer P. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1986, 7 791
- 34 Plesniviy T, Ringsdorf H, Schuhmacher P, Muetz U, Diele S. *Liq Cryst*, 1995, 18(2): 185
- 35 Hanxing Z, Bing X, Swager T M. *Chem Mater*, 1996, B (4): 907
- 36 Heppinger, Lillya C P, Yang C Q. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1995, 34(15): 1637
- 37 Ringsdorf H, Wustefeld R, Zerta E, Ebert M, Wendorff J H. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1989, 28(7): 914
- 38 Bengs H, Ebert M, Karthaus O, Kohne B, Praefcke K, Ringsdorf H, Wendorff J H, Wustefeld R. *Adv Mater* 1990, 2 141
- 39 Bengs H, Ebert M, Karthaus O, Ringsdorf H, Baehr C, Wendorff J H, Wustefeld R. *Liq Cryst*, 1991, 10 161
- 40 Morris N L, Zimmermann R G, Jameson G B, Dalziel A W, Reuss P M, Weiss R G. *J Am Chem Soc*, 1988, 110 2177
- 41 Malthete J, Destrade C, Nguyen Huu Tinh, Jacques J. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1981, 64 233
- 42 Malthete J, Jacques J, Nguyen Huu Tinh, Destrade C. *Nature (London)*, 1982, 298 46
- 43 Yamanura K, Ono S, Ogoshi H, Masuda H, Kurada Y. *Synlett*, 1989, 18
- 44 Green M M, Ringsdorf H, Wagner J, Wustefeld R. *Angew. Chem Int Ed Engl*, 1990, 29 1478
- 45 Lehn J M, Malthete J, Levelut A M. *J Chem Soc Chem Commun*, 1985, 1794
- 46 Mertesdorf C, Ringsdorf H. *Liq Cryst*, 1989, 5 1757
- 47 Lattermann G. *Liq Cryst*, 1989, 6 619
- 48 Tatarsky D, Banerjee K, Ford W T. *Chem Mater*, 1990, 2 138
- 49 Idziak S H J, Maliszewski N C, Vaughan G B M, Heiney P A, Mertesdorf C, Ringsdorf H, Mccauley jr J P, Smith III A B. *J Chem Soc Chem Commun*, 1992, 98
- 50 Liebmann A, Mertesdorf C, Plesniviy T, Ringsdorf H, Wendorff J H. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1991, 30(10): 1375
- 51 Gaines G L. *Insoluble Monolayers at Liquid Gas Interfaces*. New York: Wiley Interscience, 1966
- 52 Roberts G G. *Adv Phys*, 1985, 34 475
- 53 Rondelez F, Koppel D, Sada Shiva B. *J Physique*, 1982, 43 1371
- 54 Albrecht O, Cuning W, Kreuder W, Laschewsky A, Ringsdorf H. *Colloid & Polymer Science*, 1986, 264 659
- 55 Laschewsky A. *Angew Chem Int Ed Engl Adv Mater*, 1989, 28(11): 1574
- 56 Karthaus O, Ringsdorf H, Urban C. *Makromol Chem, Macromol Symp*, 1991, 46 347
- 57 Tsukruk V V, Wendorff J H, Karthaus O, Ringsdorf H. *Langmuir*, 1993, 9 614
- 58 Karthaus O, Ringsdorf H, Tsukruk V V, Wendorff J H. *Langmuir*, 1992, 8 2279
- 59 Cornelius F, Van Nostrum et al. *Chem Eur J* 1995, 1 (3): 171
- 60 Tsukruk V V, Bengs H, Ringsdorf H. *Langmuir*, 1996, 12(3): 754
- 61 Maliszewski N C, Heiney P A, Josefowicz J Y, Plesniviy T, Ringsdorf H, Schuhmacher P. *Langmuir*, 1995, 11 (5): 1666
- 62 Ionov Radoslav, Angelova Angelina. *Phys Rev E Stat Phys Plasmas, Fluids Relat Interdiscip Top*, 1995, 52(1 - A): R21
- 63 Micheal J Cook, *Int J Electron*, 1994, 76(5): 727
- 64 Kupfer J, Finkelmann H. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1991, 12 717
- 65 Bengs H, Finkelmann H, Kupfer J, Ringsdorf H, Schuhmacher P. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1993, 14 445
- 66 Disch S, Finkelmann H, Ringsdorf H, Schuhmacher P. *Macromolecules*, 1995, 28 2424
- 67 Kazuchika Ohta, Hiromitsu Muroki, Akira Takagi, Kon-ichitataka. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1986, 140: 131
- 68 Kreuder W, Ringsdorf H, Herrmann-Schönherr O, Wendorff J H. *Angew Chem Int Ed Engl* 1987, 26(12): 1249
- 69 Ebert M, Frick G, Baehr C H, Wendorff J H, Wustefeld R, Ringsdorf H. *Liquid Crystals*, 1992, 11(2): 293
- 70 Moller M, Tsukruk V, Wendorff J H, Bengs H, Ringsdorf H. *Liquid Crystals*, 1992, 12(1): 17

(下转第 48页)

- 30 Mitra G B, et al. Acta Cryst, 1974a, A30 388; ibid, 1970, B26 2124
- 31 Zhang Hongfang, Mo Zhishen, et al. CCL, 1994, 5 351
- 32 Zhang Hongfang, Mo Zhishen, et al. Chin J Appl Sci, 1995, 13 210
- 33 Langford J I, Wilson A J C (Ramachandran G N, ed,) Crystallography and Crystal perfection, New York: Academic Press, 1963
- 34 Halder N C, Wanger C N J, Advances in X-ray analysis, New York: Plenum Press, 1966
- 35 Mishra N K, et al. Acta Crystallogr, 1967, 23 867
- 36 Mitra G B, et al. Brit J Appl Phys, 1966, 17 1319
- 37 Pike E R, et al. Brit J Appl Phys, 1959, 10 57
- 38 Warren B E. X-ray Diffraction. London Addison-Wesley, 1969
- 39 Klug H P, Alexander L E. X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials New York John Wiley, 1974
- 40 Crist B, et al. J Appl Sci Polym Phys Ed, 1979, 17 1001
- 41 Langford J I. J Appl Cryst, 1968a, 1 48; ibid, 1968b, 1 131
- 42 Edwards H J et al. J Appl Cryst, 1970, 3 165; ibid, 1971, 4 43; ibid, 1971a, 4 319; ibid, 1971b, 4 472 and see ref. [4], [37]

Crystallite Size and Lattice Distortion for the Analysis of Polymer X-ray Diffraction Line Broadening

Zhang Hongfang, Gao Huan, Liu Siyang, Mo Zhishen

(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Science, Changchun 130022)

Summary In this paper five kinds of method to calculate crystallite size and lattice distortion for the analysis of polymer X-ray diffraction line broadening were reviewed. Five kinds of method are the approximation function method, Hosemann paracrystalline structural variance analysis method, Wilson variance method, Variance-range function method and fourth central moment method. Use ways and conditions for the methods above mentioned were described in more detail, and given some applied examples in our laboratory.

Key words Polymer, X-ray diffraction line broadening, Crystallite size and lattice distortion

(上接第 22页)

Discotic Liquid Crystals (I) Aggregate Structure and Molecular Engineering

Wang Tao, Zhou Enle

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Summary This paper introduce the phase classification and aggregate structure of discotic liquid crystals. Molecular engineering, LB film and liquid crystalline elastomer studies of discotic system are also reviewed.

Key words Discotic liquid crystal, Molecular engineering, LB film, Liquid crystalline elastomer