

张其锦
编著

聚合物液晶导论

中国科学技术大学出版社

聚合物液晶导论

张其锦 编著



中国科学技术大学出版社

1994 • 合肥

(皖)新登字 08 号

图书在版编目(CIP)数据

聚合物液晶导论/张其锦 编著. —合肥:中国科学技术大学出版社,1994年4月

ISBN 7-312-00547-0

- I 聚合物……
- II 张其锦 编著
- III ①聚合物 ②液晶 ③导论
- IV O

凡购买中国科大版图书,如有白页、缺页、倒页者,
由印刷厂负责调换

中国科学技术大学出版社出版发行

(安徽省合肥市金寨路 96 号,230026)

中国科学技术大学印刷厂印刷

全国新华书店经销

*

开本:850×1168/32 印张:6.75 字数:180 千

1994 年 4 月第 1 版 1994 年 4 月第 1 次印刷

印数:1—2000 册

ISBN 7-312-00547-0/O · 140 定价:5.60 元

内 容 简 介

聚合物液晶研究是聚合物科学领域中的一个重要分支。本书系统地介绍了聚合物液晶的理论处理、研究现状和发展前景。论述由浅至深,既有一些基本现象的深入探讨,也包括聚合物液晶研究中的前沿问题。着重对主链型和侧链型聚合物液晶的合成、结构与性能关系和相关的性能分别做了介绍。

本书可作为高等学校、高年级学生和研究生教材。同时,也可作为从事聚合物液晶研究及相关材料制备人员的参考书。

54.57
19

前 言

近 10 多年来,聚合物液晶研究获得了迅速发展.这不仅因为聚合物液晶是聚合物科学和液晶科学相互交叉而形成的全新的研究领域,而且因为聚合物液晶材料在制备超强聚合物纤维和非线性聚合物材料中得到了应用,促使人们更仔细地去考察聚合物液晶的特有性质,合成具有更新颖结构的聚合物液晶材料,并进一步探索在上述应用中所需的最佳相关条件,等等.在这样一种背景下,中国科学技术大学材料科学与工程系在研究生和高年级本科生中开设了聚合物液晶课程,本书即是在上述授课基础上编写而成的.

聚合物科学和液晶科学的历史都不很长,获得飞速发展的时间均在最近半个世纪以内.聚合物液晶在聚合物科学中具有更为普遍的含义——聚合物介晶态.介晶态是聚合物凝聚态结构研究中的一个重要概念和研究内容.为区别计,在聚合物液晶科学中,介晶态的属性归为双变介晶性;而真正的聚合物液晶被称为单变介晶性,其被研究是本世纪 60 年代中期以来的事情.

本书共由 4 章组成.在第 1 章中,简练地叙述了聚合物液晶领域的发展过程,并对聚合物液晶的相关内容,如命名、分类和简单表征方法等,进行了介绍.第 2 章介绍了分子理论对液晶体系的处理,以及处理聚合物液晶的 Flory 格子理论和更早期的有关理论.虽然这些并非最新理论的研究,但对用清楚的物理图象来认识聚合物液晶会有一定帮助.第 3、4 两章分别系统地介绍了主链型聚合物液晶和侧链型聚合物液晶,包括它们的合成、性质和应用等.

作为导论,本书对各种相关问题均列出了详细的参考文献,附在各章后面,使有兴趣的读者可按图索骥,以获得更为翔实材料.同时,也以此来弥补作者才学的不足.

本书特别满足那些想把聚合物液晶作为一门科学来了解的读者

的兴趣。其既可作为该门学科的入门向导,又可以把读者带到丰富多彩的该领域的科学前沿。书中内容还可以作为进行聚合物液晶研究和教学的相关人员的参考资料,也可以给理科大学高分子化学与物理专业方向的高年级同学以及相近专业的研究生提供有益的参考。

在本书的出版过程中,王洪雷、李乔同志做了大量工作,在此表示衷心感谢。

本书仅集作者有限阅历而成,谬误和不足之处在所难免,敬请读者给予批评指正。

张其锦

1993年7月

于中国科学技术大学

10202/04

目 次

前言	(I)
1 绪论	(1)
1.1 概述	(1)
1.2 小分子液晶简史	(4)
1.3 小分子液晶分类	(7)
1.4 聚合物液晶简史	(14)
1.5 聚合物液晶分类	(15)
1.6 聚合物液晶的识别和一般表征方法	(18)
1.6.1 偏光显微镜	(18)
1.6.2 折射率测定	(19)
1.6.3 粘度测定	(19)
1.6.4 DSC 测定	(20)
本章参考文献	(23)
2 聚合物液晶的理论处理	(26)
2.1 概述	(26)
2.2 简化的分子理论	(28)
2.2.1 对称性和取向参数	(29)
2.2.2 分子势能	(32)
2.2.3 取向分布函数	(33)
2.2.4 向列态的热力学分析	(35)
2.3 Onsager 的理论处理	(39)
2.4 Flory 的理论处理	(41)
2.5 Onsager 理论与 Flory 理论的比较	(45)

2.6	Maier-Saupe 理论在聚合物液晶体系的应用	(47)
	本章参考文献	(50)
3	主链型聚合物液晶	(53)
3.1	概述	(53)
3.2	溶致主链型聚合物液晶	(53)
3.2.1	溶致主链型聚合物液晶的结构	(54)
3.2.2	溶致主链型聚合物液晶的合成	(56)
3.2.3	溶致主链型聚合物液晶的各向异性	(63)
3.2.4	溶致液晶溶液的流动行为	(65)
3.2.5	溶致液晶溶液的纺丝	(68)
3.2.6	小结	(72)
3.3	热致主链型聚合物液晶	(72)
3.3.1	热致主链型聚合物液晶的分子设计	(73)
3.3.2	热致主链型聚合物液晶的合成	(78)
3.3.3	热致主链型聚合物液晶的形态与表征	(83)
3.3.4	热致主链型聚合物液晶的结构与性能	(86)
3.3.5	热致主链型聚合物液晶的取向度	(103)
3.3.6	结构性能关系的实验结果与理论预计的比较 ...	(106)
3.3.7	热致主链型聚合物液晶的性质	(109)
3.4	主链型聚合物液晶研究的新进展	(116)
	本章参考文献	(118)
4	侧链型聚合物液晶	(125)
4.1	概述	(125)
4.2	非双亲侧链型聚合物液晶	(127)
4.2.1	结构模型与合成路线	(127)
4.2.2	相转变	(153)
4.2.3	相结构	(163)

4.2.4 外场的影响	(171)
4.2.5 稀溶液的性质	(182)
4.2.6 应用	(185)
4.3 双亲侧链型聚合物液晶	(196)
4.3.1 结构模型与合成	(197)
4.3.2 性质	(198)
本章参考文献.....	(199)

1 绪 论

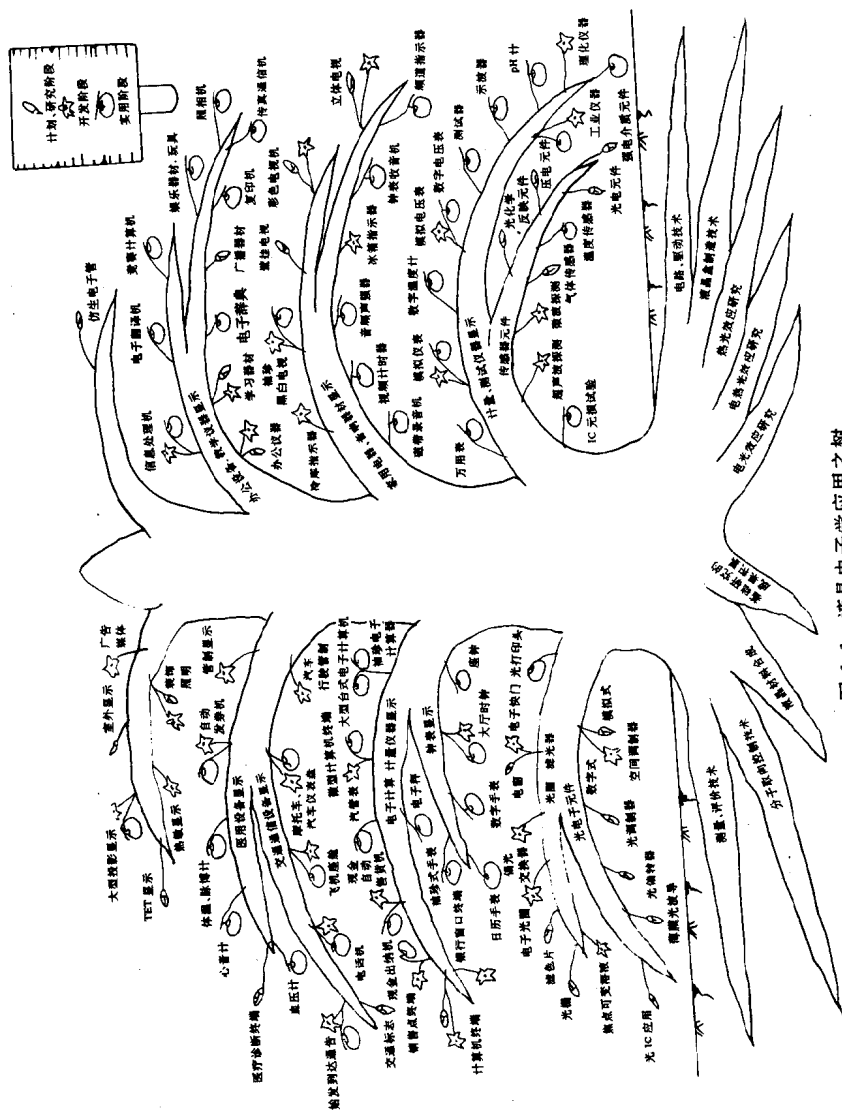
1.1 概 述

在日常生活中,液晶材料正在被愈来愈多的人所认识.究其原因,在于液晶材料已走出实验室,在社会生活的许多方面获得了应用.其中最为人们熟知的要算液晶显示材料,它已被广泛应用于电子表、电子计算器和彩色电视显示屏幕等等.松本正一绘制的液晶电子学应用之树较为全面地反映了这方面的最新进展^[1],如图 1.1 所示.

有关生物液晶的研究工作,如用液晶的结构和原理来解释广泛的生命现象,也取得了极大的成功^[2]. 研究结果表明,良好的液晶态结构,为生物体内的生物化学反应提供了最为合适的环境.对于生物的生长发育和分化,生物液晶也创造了比较理想的条件.例如,人和动物在液晶态的环境中进行新陈代谢,长出的毛发和肌肉纤维的强度最高.

按照上述生物学规律,美国杜邦公司利用聚合物液晶态的特异性,成功地制备出超高强度的聚酯纤维^[3]. 这一杰出工作,不仅将超强聚合物材料的制备提高到了一个新的水平,而且把液晶研究扩展到了聚合物科学领域.目前,聚合物液晶已成为一门新兴的边缘学科,并在制备高强度、高模量材料,光学记录、贮存和显示材料,以及光导聚合物材料等方面获得了应用^[4].

顾名思义,液晶即液态晶体.这种定义的含义将在以后详细讨论.此处需要指出的是,这样一种概念已超出以往液体为各向同性、晶体则往往为固体的认识,其所指的物质状态既具有液体的流动性,



又具有晶体的各向异性的特征。随着性能范围的扩大,其应用范围也相应扩大了。而这些应用正是基于液晶材料对周围环境条件的变化而做出的反应。主要包括以下几种效应:

(1)温度效应。温度的变化会引起一种称为胆甾液晶态的结构变化,使得液晶体的光吸收波长发生变化,因而液晶体本身的颜色也随之改变。有人形象地称之为“变色龙”。根据液晶材料的这一特性,已制出很多有用的专门试剂,用于金属探伤、微电子学中热点(短路处)的探测和致冷机的漏热检查等等。

(2)电光效应。这一效应是指外加电场的变化会引起液晶体的光学性质的变化。正是这一特性,使得液晶材料在电子学中获得广泛应用,最常见的即是液晶显示材料。这方面的详细情况在松本正一等著的《液晶的最新技术》一书中已有全面介绍。

(3)理化效应。当液晶体中掺入其它物质以后,液晶体的物理化学性质将会发生变化,称为液晶的理化效应。在溶致液晶中,溶剂条件,如pH值、其它成分等的变化,使得液晶行为产生变化,也应归于这一效应。

理化效应在生命活动中有重要意义。人体正是通过体液条件的控制来帮助实现各种生命活动的。

实现理化效应的另一途径是使掺入的物质与外界物质发生化学反应。例如,在某种胆甾型液晶中,加入一种碱性胆固醇衍生物。然后,把这种掺杂后的液晶体与氯化氢、氰氢酸等有毒气体接触,毒气与掺杂的胆固醇衍生物进行反应,其产物会造成胆甾液晶的吸光波长发生变化。这一性质已被广泛应用于有毒气体的监测,即根据胆甾液晶的颜色变化来判断是否有毒气存在。

除了上述三类主要的效应外,还有许多其它效应的研究报道。例如,与光电效应类似的磁效应、作为光电效应逆过程的光生伏特效应、超生波作用带来的超生效应、外力作用下的应力效应和高能辐射造成的辐照效应,等等。

1.2 小分子液晶简史

普遍认为,液晶的最早发现源自于奥地利植物学家莱尼茨尔的一个实验观察^[5]. 莱尼茨尔当时正在研究类固醇的成份测定,还制成了胆甾醇苯甲酸酯的晶体,如图 1.2 所示. 由于晶体具有单一熔

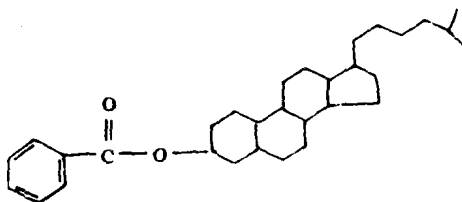


图 1.2 胆甾醇苯甲酸酯的化学结构

点的性质,为表征上述化合物,莱尼茨尔首先就测定了它的熔点. 然而,在观察熔融的过程中,发现了一个新的现象:在当时已达最高纯度的胆甾醇苯甲酸酯却有两个熔点. 第一个熔点是 145.5°C ,达到这个温度之后,结晶熔融,成为一个混浊粘稠的液体. 第二个熔点是 178.5°C ,只有加热到这个温度,混浊粘稠的液体才变为透明的液体^①. 将透明液体按逆方向进行冷却,上述两个转变温度同样出现. 同时,在冷却过程中,体系还呈现出不断变化的鲜艳颜色:开始是鲜绿色;随着温度降低,依次变为深绿色、深藏青色、黄绿色、黄色、橙红色和鲜红色;凝固以后则变为无色.

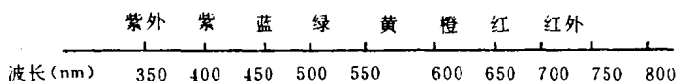
面对这样一种新奇而又可以重复出现的实验现象,由于科学发展和实验手段的历史局限等原因,莱尼茨尔无法解释. 从现代科学的观点来看,上述实验现象起码包括下述内容:

(1) 在两个转变温度处,表征体系的热力学一级参数——体积

① 由于原始文献年代较早,对于最初这两个熔点的报导有些出入. 如吴大诚等记为 $146.6\sim 180.6^{\circ}\text{C}$ ^[6]; Brown 等记为 $146\sim 178.5^{\circ}\text{C}$; 而较多的人认为温度范围为 $145.5\sim 178.5^{\circ}\text{C}$ ^{[3][9]}, 此处采用后者.

——发生了不连续变化,说明是一级转变;同时,由于转变过程是可逆的,可知新出现的物态为热力学平衡态。

(2)可见光的波长与颜色具有下述对应的关系:



体系随温度降低,呈现出的颜色由低波长向高波长转变。这说明体系的吸收特性逐渐向短波长方向移动^[10]。

(3)体系呈现混浊、不透明状态,说明体系存在着散射。

从实验上和理论上认清上述实验现象和液晶物质的不同层次结构的关系,是促进液晶科学发展的动力。例如,对于液晶体系的光散射现象,认为是由直径为微米量级的小微粒造成的,而且每个小微粒在光学上各向异性,散射是退偏振的,各微粒间的光散射不相干。这种理论在液晶领域流行了近 30 年。然而,尽管它能较好地解释液晶的光学现象,在理论上却很难解释液晶微粒的形成。因为形成这种微粒,要求液晶的取向矢量在直径区域内保持不变,而在边界上突然跳跃为另一种取向,这就造成体系具有较大的内能,这和一般的量热实验结果不符。德热纳(De Gennes)对大量实验结果的研究表明:造成散射的原因是取向矢量的涨落^[11]。完成此涨落要求液晶相具有均匀的旋转光轴,而在液晶相中要完成此旋转仅需很小的能量。这就解释了液晶相为什么具有很强的光散射。为表彰德热纳的这一工作,瑞典科学院授予他 1991 年度诺贝尔物理学奖。

完成上述工作,很大程度依赖于新的实验手段的建立。例如,将激光应用于液晶光散射的研究^[12]。这是发现奇特的晶体熔融过程的莱尼茨尔不可能具备的。同时,由于是植物学家,莱尼茨尔将自己的发现和样品交给了当时已很著名的物理学家莱曼进行研究^[13]。莱曼使用偏光显微镜观察胆甾醇苯甲酸酯在 145.5~178.5℃ 范围的光学性质时,发现已熔融的液体具有双折射现象。由于这种双折射现象被认为是晶体的典型性质,莱曼定义这种集液体和晶体二重性质

为一体的状态为液晶(liquid crystals)态^①。

从那时开始,人们进行了新的液晶物质的寻找以及对液晶的各向异性性质的研究。然而,由于没有突出的实用背景,加上近代物理学的建立,很多著名的科学家转向半导体的研究,使得液晶的研究出现低潮,这种状况一直延续了60多年。

新的转折发生在1957年。美国肯特州立大学的Brown等人总结了从1888年到1956年间的有关液晶研究的475篇论文,发表在《化学评论》上^[15]。在这篇综述文章中,对液晶研究已获得的结果进行了深入的讨论。尽管这些讨论以现在的知识来看是很简单的,但是,在这些讨论基础上建立起来的液晶的分类、命名以及各种状态的分析仍在目前的液晶研究领域中使用着。这篇综述的另一个意义是给了液晶研究一个有力的推动,使自那时以来的液晶研究至今不衰。

50年代后期以来出现的液晶研究新高潮的另一个原因在于,液晶材料已走出科学家的实验室,在实际应用中得到了很大发展。其中的主要项目包括:

(1)美国韦斯廷豪斯(Westinghouse)研究所的弗加森(Ferguson)小组对液晶的分子结构、光学特性及工业应用进行了研究,设计出了根据胆甾型液晶的颜色变化来测定表面温度的方法。

(2)1968年,美国无线电(RCA)公司的研究员海尔迈耶(Heilmeyer)发现,在外加电场的作用下,向列型液晶的透明薄膜出现了混浊。在此基础上,很快地完成了器件的设计和试制,制成数字和文字显示器、液晶钟表等一系列产品。

工业上的发展,反过来又激发了大学和科研机构里的基础研究。人们从结构与物性的关系出发,从化学和物理两个方面对液晶现象重新进行了定义、分类,并从理论上进行了表征和描述,使得液晶研

① 最近考证到第一届诺贝尔化学奖获得者、荷兰的范特霍夫(Van't Hoff)在1887年就在阿姆斯特丹大学写信给莱曼,在信中对一些铵盐的液晶现象进行了介绍,并随信寄去了一些样品,这说明莱曼可能在更早时期就开展了对液晶的研究^[14]。

究进入了一个新阶段。在众多的学术著作、会议论文和研究论文中,至今仍有参考价值和指导意义的有英国 Hull 大学有机化学教授 Gray 的专著《液晶的分子结构和性质》^[16]和法国法兰西贵族学院 De Gennes 教授的专著《液晶物理》^[17]。

90 年代以来,液晶现象研究和液晶材料的研制继续向纵深方向发展。例如,在我国光学与光电子学战略研究报告中,把高清晰度彩色液晶显示器的研究列为重点项目^[18]。而 1991 年度诺贝尔物理学奖对 De Gennes 的液晶理论给予科学领域的最高评价,反映出世界科学界对液晶研究的极大兴趣和热情。

1.3 小分子液晶分类

前节已经提到,液晶状态是物质在特定条件下既具有液体的流动性,又具有晶体的各向异性性质的特殊状态。液晶物质的化学结构、凝聚态结构有何特点?它们又是怎样表现出特异性质的?对这些问题的回答,构成了液晶现象研究的主要内容。目前,人们已能够很好地定义液晶物质,并按照结构特点进行了分类。

“液晶”这一名词是莱曼在观察了莱尼茨尔提供的样品的奇特熔融过程之后,首次提出并开始使用的。由于其具有较为形象的优点,为人们所乐于采用。实际上,液晶既非真正的液体,也非真正的晶体。液晶所包含的物质结构本质是一种介晶形态(mesomorphs 或 mesoforms),而液晶则可称为介晶态(mesomorphic state)^[19]或次晶(paracrystals)^[20]。

大多数介晶态物质可分为三类:一类称之为近晶态(smectic state)^①。该词来源于希腊文 σμекту(原意为肥皂状)一词,意指油脂状物质^[21]。近晶态的结构是一种分层结构,即分子分层排列,而且分子的长轴垂直于层平面,如图 1.3(a)所示。在每一层中,分子并肩排

① 《英汉化学化工词汇》1987 年版将此译成齐端状态,虽形象化,现已多不采用。

列,造成每一层的厚度接近分子长度。例如,测得对氧化偶氮苯甲酸乙酯的近晶态层状结构的厚度为 $19.9 \text{ \AA}$,而同质量物质在晶体中的厚度为 $16.2 \text{ \AA}$,两者的比例为 $1:0.8^{[22]}$ 。这种结果被解释为:在近晶态中,分子排列是垂直的,而在晶体中有一定的倾斜。近期的 X-射线衍射结果表明:层状厚度与完全伸展(全反式构象)的长度也不精确相等。并由此推断,完全为单分子层的近晶态结构的结论也是不确切的^[23]。

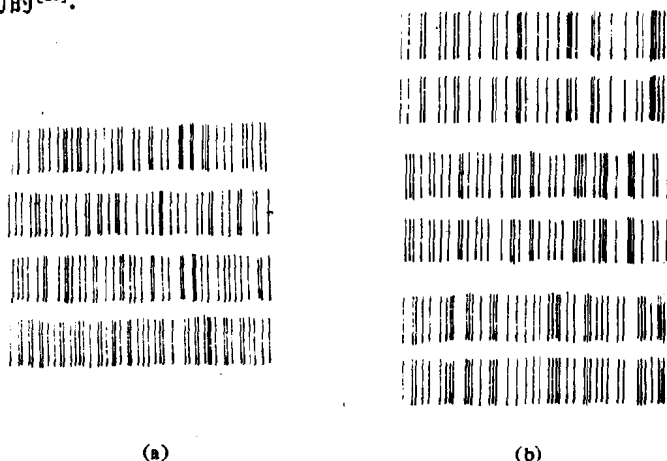


图 1.3 近晶态中分子分层排列示意图
(a)单层; (b)双层

大多数近晶态的层状结构间距是相等的。但也有一些是两层较近,形成双层(double layers)结构,如图 1.3(b)所示。例如,硬脂酸铯形成的近晶态结构^[24]。除此之外,近晶态结构还具有至少 7 种以上的子集结构^[25],在此不一一详述,仅指出它们所具有的共同特点:

- (1)近晶态为有序程度最高的一种介晶态;
- (2)近晶态为层状结构,使用 X-射线方法可测其层状厚度;
- (3)近晶态结构的每层并非晶体,而是二维流体,即具有致变性。实验发现,让近晶态通过平板上一小洞,则通过洞后,平行的层状结构消失^[26];