

· 现代高分子科学丛书 ·

吴大诚 主编

高分子液晶

吴大诚
谢新光 著
徐建军



四川教育出版社

现代高分子科学丛书

高分子液晶

吴大诚
谢新光 著
徐建军

四川教育出版社

一九八八年·成都

责任编辑：胡宇红

封面设计：邱云松

版面设计：唐 璞

现代高分子科学丛书

吴大诚 主编

※ 高分子液晶 吴大诚 谢新光 徐建军 著

四川教育出版社出版

(成都盐道街三号)

四川省新华书店发行

自贡新华印刷厂印刷

开本850×1168毫米 1/32 印张11.125字数 279 千

1988年7月第一版

1988年7月第一次印刷

印数：1—890册

ISBN7-5408-0377-0/G·360

定价：3.80元

内 容 提 要

541141/24

高分子液晶是一门新兴的边缘科学，涉及化学、物理学和生物学的最新发展，可以认为是现代高分子科学飞速发展的前沿之一。本书在简要介绍液晶的背景之后，着重研究了主链和侧链液晶高分子的化学合成，天然大分子的液晶态，高分子液晶的结构、性质和应用，同时还概括阐述了液晶分子理论的现状。研究高分子液晶对于发展新型高性能高分子材料和探索液晶态在生命过程中的作用，均具有重大意义。

本书可作为高等院校有关专业的教材，适于大学生、研究生和教师阅读，也可供有关的科研人员和工程技术人员参考。

序

Herman Staudinger 是本世纪最富有独创精神的化学家之一，由于他坚韧不拔的努力，高分子化学终于在20年代后期作为一门独立学科而诞生了。尔后，愈来愈多的合成化学家、物理化学家和物理学家参加了高分子科学的研究工作，逐渐形成了包括高分子化学、物理化学和物理学的完整知识体系。在过去的半个多世纪中，出现了一代伟大的开拓者，除公认的奠基者Staudinger之外，其中的杰出代表还有 Carothers、Natta、Kirkwood、Kramers、Kuhn、Debye和Flory。今天，十分遗憾，上面提及姓名的各位大师都已谢世，他们的同龄人中，健在者也已经停止研究工作。由这些先驱所建立的高分子科学已经发展到比较完善的程度，可以称之为经典高分子科学(Classical polymer Science)，其内容充分反映在国内外繁多的教材和专著中。

高分子材料工业自30年代后期开始跃进，天然高分子在生命现象中的重要性，都是高分子科学发展的动力和源泉。目前，这些领域的研究并非山穷水尽；相反，仍然有许多挑战性问题摆在科学界面

前,这些问题中,有一些用经典理论并不能很好解释,甚至完全不能解释。例如,高分子物理化学中最有影响、目前仍然流行的Flory-Huggins晶格模型就是一种“经典”的平均场理论。借鉴于固体物理学中对临界现象和相变研究的发展历史,可以肯定,“近代”理论的兴起并取代“经典”理论是一种必然的趋势。在分子科学的其他分支领域中,也有这种趋势,只是在近代与经典理论之间的界限很难如此明确划分。或许,唯一可以肯定的仅仅是:近代分子科学(Modern Polymer Science)的大厦已经破土动工。

这套丛书不可能对近代分子科学作完整介绍,仅约请中国科学院化学研究所、生物学部、复旦大学、中国科学技术大学和成都科技大学数位中年科学家和教授,执笔撰写,介绍近代分子科学的部分主要内容,涉及到分子流体的动力学和分子理论、分子的断裂、天然大分子的晶体结构、分子合金、聚合物中的孤子、分子的分离、开环聚合与体积膨胀、分子液晶以及分子科学中的计算机模拟。本丛书仍然涉及到众多不同领域,作者的专业背景不尽相同,写作风格也因人而异。每位作者在各自专门领域中显然有更大的发言权,他们对于题材的取舍拥有充分的自由,主编者对此不作过多限制。值得提出的是,本丛书作者中有些

自1979年开始陆续在国外进修并学成归国，有些目前仍在海外工作，各书中介绍的基础理论和最近发展，就是他们多年来潜心研究的心得，包括一部分他们自己的最新成果。本丛书适于高分子专业及相邻学科的大学高年级学生、研究生、教师以及科学工作者和工程技术人员学习参考。

在本丛书即将陆续发排付印之际，主编者愿借此机会，向具有精深学术造诣并表现友好合作精神的各位作者，向为出版丛书而付出辛勤劳动的四川教育出版社的同志，表示衷心的感谢。

当然，与其他任何书籍一样，这套丛书中的各本著作，其缺点和错误也绝不能幸免，尤其当论及一些最新结果时，论点的正确与否还有待时间的考验。但是，阅读手稿的经验使我深信，本丛书的读者从这里肯定可以更快了解到近代高分子科学中一些飞速发展的前沿。

吴大诚

1985年9月23日

目 录

序

第一章 液晶导论	1
1.1 作为中间态的液晶	1
1.2 液晶的研究简史	5
1.3 液晶的分类	9
1.4 液晶的物理结构	13
1.5 液晶的化学结构	23
参考文献	32
第二章 液晶的分子理论	35
2.1 Pople-Karasz模型	36
2.2 Maier-Saupe 理论	42
2.3 McMillan模型	48
2.4 Onsager-Zwanzig理论	52
2.5 Flory理论	58
参考文献	72
第三章 主链液晶高分子	74
3.1 主链液晶高分子的结构原则	74
3.2 溶致和热致主链液晶高分子	76
3.3 主链液晶高分子的化学合成	94
3.4 主链液晶高分子的新发展	105
参考文献	115

第四章	侧链液晶高分子	117
4.1	侧链液晶高分子的链结构与相态行为	117
4.2	侧链液晶高分子的化学合成	135
4.3	侧链液晶高分子的新发展	160
	参考文献	163
第五章	天然大分子的液晶态	165
5.1	纤维素及其衍生物	165
5.2	多肽和蛋白质	175
5.3	核酸	188
5.4	烟草花病毒	191
5.5	膜	193
5.6	细胞	200
	参考文献	203
第六章	高分子液晶的结构和性质表征	205
6.1	高分子液晶的热转变行为	205
6.2	高分子液晶的织构	212
6.3	高分子液晶的X射线衍射研究	223
6.4	高分子液晶的序参数	257
6.5	高分子液晶在电场和磁场中的行为	272
6.6	高分子液晶的流变行为	283
	参考文献	292
第七章	高分子液晶的应用	294
7.1	高强度高模量材料	294
7.2	分子增强复合材料	325
7.3	光学记录、贮存和显示材料	330
7.4	光导材料	339
	参考文献	343

第一章 液晶导论

1.1 作为中间态的液晶

简而言之，物质有气态、液态和固态三种聚集状态。例如，水这种物质，就可形成水蒸气、液态水和晶态冰三种状态。从宏观现象看来，这三种状态的差异是再明显不过了。由于气体和液体的粘度较小，容易发生流动，因此又通常将二者总称为流体。与此相反，若物质的粘度很大，在通常时间标尺内不会出现流动，则视为与流体完全相对的另一类物质——固体。固态物质又可以分为晶态和非晶态两类，它们在光学和其它许多性质上差别很大。与气体的密度相比，液体和固体的密度大得多，说明其中分子堆砌要紧密得多，因此液态和固态常统称为“凝聚态”。

物质在宏观性质上的差异，可以从它们在微观结构方面的不同加以解释。从分子序看来，气体中分子是完全无序的，理想晶体中分子排列具有三维远程有序。液体中分子序介于上述二种极端情况之间，其中分子的排列并没有三维远程有序，通常的液体仅仅存在近程有序。非晶态固体中分子序的特征与液体中十分相近，例如玻璃就可以看成是一种冻结的液体。晶体分子高度规则的点阵结构及点阵上分子的取向，使其许多性质有很明显的空间方向依赖性，不同方向上物理参数不同的这种特征称之为各向异性。晶体的光学、电学、磁学、力学等许多性质都呈现出较高度的各向异性。与此相反，普通液体中，由于分子远程有序的完全破坏，各个方向上的物理参数不再有变化，这种各向同性是“正常”液体的基本特征。

但是，上述的分类是不完全的，它们只能视为一些极端的情况。从凝聚态物质的分子序来看，有两个极端：完全的晶体是理

想的三维远程有序结构，而各向同性液体和玻璃中则只有近程有序，这两种极端之间必然有一些中间态。液晶就是液态和晶态之间的一种中间态，它既具有液体的易流动特性，又具有晶体的某些特征（如光学各向异性）。从分子序来看，液晶中分子往往具有一维或二维远程有序，即介于理想的液体和晶体之间。由于这类物质显示出液体和晶体性质的组合，所以除现在已经广泛采用的术语“液晶”外，还采用过“流动晶体”和“晶态流体”等术语。液晶和“正常”液体（或更确切称各向同性液体）之间的区别十分明显，利用液晶与晶体类似的光学、电学或磁学各向异性实验可将它们明确区分。除液晶外，还有另外两类介于完全有序晶体和各向同性液体之间的中间态——塑晶和构象无序晶体。

要更深入一步理解各种中间态，可以从完全有序晶体出发。在理想分子晶体中，组成晶体的分子规则地排列在三维空间点阵上，分子运动包括整个分子的平动、转动和分子内某些单键内旋转引起构象变化这三类基本的运动形式。若分子热运动能量足以克服这些运动的势垒，相应的分子序即发生了破坏。这三种运动在一定程度上是独立的，因此将完全有序晶体加热熔化形成各向同性液体时，对应于上述三种运动形式，熔化熵 ΔS_f 包括位置熵 ΔS_{pos} 、取向熵 ΔS_{or} 和构象熵 ΔS_{conf} 三部分：

$$\Delta S_f = \Delta S_{pos} + \Delta S_{or} + \Delta S_{conf}$$

对于不同类别化学物质的各种相变过程，这三种运动对于熵变化的贡献是不相同的。例如，就晶体-液晶转变说来，熔化时解取向对熔化熵的贡献 ΔS_{or} 很小，说明这种取向运动的分子序仍然被保留下来，这就是液晶结构的基本特征。

要正确表征分子序的特征，应当区分平动有序、转动有序和构象有序。根据另一些作者的命名，前两类有序又分别称为位置有序和取向有序。很明显，平动有序的实现与分子的形状无关，转动有序仅对于非球状分子（通常是棒状或碟状这两种不对称分子）才有意义，而构象有序对于能表现旋转异构的多原子分子则

十分重要。塑晶、液晶和构象无序晶体这三种中间相的存在正是与这三类分子序有关。从完全的三维晶体点阵出发,假如分子的取向有序消失了,代之以取向无序,但仍然保留其位置有序的点阵特征,即成为了“取向无序晶体”中间相,这就是塑晶。另一方面,假如位置有序的点阵特征消失了,呈现出流体的结构特点,但仍然保留其取向有序,即成为“取向有序流体”或“位置无序晶体”中间相,这就是液晶。假如保留完全有序晶体的大部分位置有序和取向有序,但失去了其构象有序,则出现了第三类中间相——“构象无序晶体”。

液晶和塑晶在分子形状上明显不同,这是它们行为差异的根本原因。大多数塑晶是由球状分子所组成的,转动的势垒与点阵能量相比甚小,因此当温度升至某一临界值之后,分子的能量足以克服转动的势垒,但在能量上并不足以破坏晶体的点阵。这样一来,就会出现一种相态,其中分子从平动位置来看是有序的,但从转动取向来看又是无序的。这种相态有时也称之为无序晶体。当然,温度继续升高,一旦分子热运动的能量足以破坏晶体点阵时,这种中间相就会转变为各向同性的液态。这种无序晶态中间相最令人惊奇的特性是:在受到外加应力作用时,这种状态的材料表现出相当的柔软性,容易发生“塑性”形变。因此,根据这种宏观特征把这种类型的物质命名为“塑晶”。与塑晶的分子不同,构成有序流体即液晶这种中间相的分子常有不对称的棒状或盘状结构,它们要转动发生再取向的活化能很高。因此,在液晶相中,尽管晶体点阵结构完全消失了,但分子仍然保留一定程度的取向有序。虽然,在某些情况下,同时也可以保留部分平动序度。但是,总的来说,不再有点阵结构,这种中间相表现出与液态相似的流动度,但同时又具有一定程度的分子取向有序,部分表现出晶体的特征,因此就把这种中间相称为有序流体相——液晶。构象无序晶体保留了大部分位置有序及取向有序,显然是一种最接近于完全有序晶体的中间相。

从上述讨论中可以知道，各种分子序的出现通常与其特殊的分子结构密切相关。事实上，塑晶主要属于一些简单分子的物质，如 N_2 、 CO 、 HCl 、 H_2S 、 CH_4 、 SiH_4 、 CF_4 、 CCl_4 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ 、2,3-二甲基丁烷、环己醇、反式1,4-二甲基环己烷、樟脑等，这些分子十分近似于球状。高分子显然具有复杂得多的结构，还没有发现塑晶态。小分子液晶在几何形状上出现明显的不对称性，最常见的是棒状和盘状分子；高分子液晶通常含有棒状和盘状单元的介晶基团，所组成的高分子显现出较大的链刚性，因此高分子液晶态常认为是刚性链和半刚性链高分子的特征状态。小分子构象无序晶体的代表是环状烷烃，如 $(\text{CH}_2)_{24}$ ， $(\text{CH}_2)_{96}$ 等。这一类中间相包括了一些主要的柔性高分子：聚乙烯、聚四氟乙烯、聚偏氯乙烯、聚三氟氯乙烯、尼龙、聚二乙基硅氧烷；还包括半刚性高分子，如聚对苯二甲酸乙二醇酯。应注意的是，一些刚性很强的链，如聚羟基苯甲酸酯、聚有机偶磷氮也可以出现这种构象无序晶体中间态。

各向同性液体“冻结”形成了普通玻璃，因此普通液体和玻璃中的分子序相同，只有近程有序，完全缺乏远程有序。同样，由液晶、塑晶和构象无序晶体这些“液体结构”可以冻结成“固体结构”，分别成为液晶玻璃、塑晶玻璃和构象无序晶体玻璃。因此，在凝聚态理想的极限结构之间，可以发现六种不同的中间态（图1.1）。本书的对象是液晶，尤其是高分子液晶，但有时也不免涉及液晶玻璃，即冻结了的液晶态。液晶玻璃中与液晶中的分子序特征相同，常称之为液晶序。

综上所述，可以把液晶定义为各向同性液体与完全有序晶体之间的一种中间态，简单说来是一种取向有序流体，它既有液体的易流动性，又有晶体的双折射等各向异性的特征。从微观结构上看来，小分子液晶的分子或高分子液晶的结构单元常具有棒状或盘状等不对称的结构特征，因此分子或结构单元整体转动活化能较高，容易保存其取向有序。液晶中，结构单元具有一维或二

维的远程有序

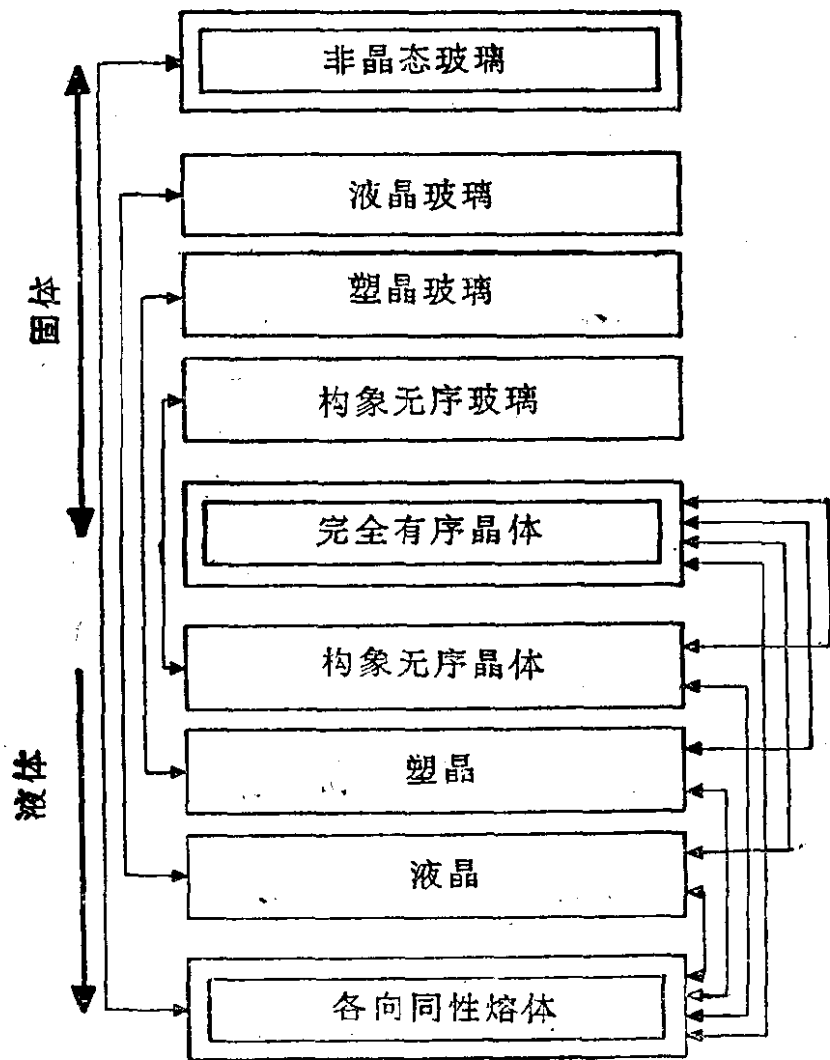


图1.1 高分子的三种主要理想相态与六种介晶之间的关系

1.2 液晶的研究简史

液晶研究的始端可追溯至上世纪中叶，但首次明确认识液晶是在1888年，由奥地利植物学家 Reinitzer 的观察得出的。他制备了胆甾醇苯甲酸酯，加热时发现这种化合物的熔化现象很特殊，在晶体熔点 146.6°C 与变为透明液体的“清亮点” 180.6°C 之间，形成一种乳白混浊的液体，这就是今天熟知的液晶。事实

上，正是根据 Reinitzer 提供的线索，德国物理学家 Lehmann 用偏光显微镜观察了这些胆甾类化合物，发现了这些乳白混浊液体具有晶体特征的双折射现象，他认为这是具有流动性的晶体，并由此命名为液晶。稍后，Lehmann 的工作更扩充了液晶的品种，并确定了一些术语。十分有趣的是，在发现液晶的头 20 年中，不断有研究者就理论上液晶是否存在的问题提出质疑。

尽管关于液晶的发明权有所争议，但目前公认上述二位科学家是这一领域的先驱，他们共同开创了液晶的研究。从开始，液晶就是不同学科领域的科学家共同关注的对象。以他们的研究作为开端，在本世纪初对于胆甾型液晶进行了广泛的化学和物理学研究。在这一时期，通过大量的实验观察，发现在温度变化时有些胆甾型液晶的颜色会发生改变，有些向列型液晶会出现奇妙的电学和光学效应，这为今天的液晶电子学奠定了基础。

这些初期的工作，从基础研究的角度来看，开创了一个崭新的领域，具有重大的意义。但是，由于没有突出的实用背景，因此没有引起科技界的广泛重视，广大公众对此也十分陌生。虽然，本世纪 20 和 30 年代，由于近代物理学的兴起，出现了从量子力学观点研究液晶的动向，并召开了两次液晶专题讨论会，但是液晶的研究不再是热门，甚至可以说已经基本上销声匿迹。

直至 50 年代后期和 60 年代中期，液晶的研究才又重新提上日程，出现了新的研究高潮。这次高潮的出现，首先是由于液晶应用已经崭露头角，走出了化学家和物理学家的实验室。这个时期，美国 Westinghouse 研究所的 Fergason 小组对液晶的分子结构、光学特性及工业应用进行了研究，设计出了以胆甾型液晶的颜色变化来测定表面温度的方法。美国无线电公司(RCA)的 Heilmeyer 等人，在研究液晶这类新材料独特的光学特性时发现，施加直流电场可以使某些液晶变为乳白色，不用偏振片也能观察到纯粹的光散射效应，他称之为动态光散射。几乎与此同时，Williams 就外电场使向列型液晶取向的实验作了深入研究。动态光散射是一种

十分有潜在应用前景的实验现象，要实际应用必须要研制出在室温下工作的液晶材料。为此，化学家积极配合，在很短时间内就合成出了所需的Schiff碱向列型液晶，并完成了器件的设计和试制，相继出现了数字和文字显示器件、液晶窗帘（用电改变透明度的窗玻璃）、静止画面显示装置、液晶钟表、液晶显示仪表。这些试制的产品当时并不成熟，但已经使研究者们欣喜若狂，但公司领导者们将其作为企业机密而禁止发表。直至1968年6月，才通过记者招待会的形式向全世界公布。

除了工业界研究机构醉心于这些发明之外，大学中的科学家也开始从化学和物理学的基础方面来理解液晶，在1962年这一液晶研究新高潮的初期，就出现了英国Hull大学有机化学教授Gray的专著《液晶的分子结构和性质》，这一优秀著作迄今仍有价值。

在这样的背景之下，由美国Kent州立大学Brown等人召集，于1965年举办了第一届“国际液晶会议”，尔后几乎每两年举行一次会议，与会者愈来愈多，所论及的内容愈来愈丰富。此外，尚有“社会主义国家液晶讨论会”，西德固体物理应用研究所（IAF）主办的“液晶讨论会”，美国化学会的“液晶讨论会”，日本的“液晶讨论会”，印度的“Bangalore 液晶讨论会”。从1972年开始每两年一次的美国 Gordon 讨论会的液晶物理化学讨论也颇具特色。

上述的液晶研究历史仅仅是以液晶显示为中心的一些研究，这些液晶材料几乎都是小分子有机化合物，因此液晶的这部分研究是有机化学、分子物理学和电子学之间形成的边缘科学。目前处于研究领先地位的仍是欧美各国，其中显示器件研究是美国领先，但实现大量生产的是日本，然而在液晶材料方面欧洲有独到之处。据统计，已经报道6000种以上的小分子有机化合物，它们都可以显示出液晶态。

概括说来，液晶的研究至本世纪50年代还只有理论上的意

义。但在60年代，情况发生了很大变化，以 RCA 公司进行液晶显示和光阀方面的工作为标志，液晶找到了实际用途。从那时起，液晶逐渐走出了化学家和物理学家的实验室，成为一种重要的特种工业材料，液晶制品甚至闯入了普通人的日常生活。今天，液晶显示的电子手表、计算器等已经十分常见，袖珍电视机也即将投放市场，在工业电子学及消费电子学产品方面的应用还有很大的潜力。除显示外，液晶还可用于温度检测、应力检测、无损探测、医学诊断、色谱和各种波谱分析。这些应用极大地推动了液晶化学合成和液晶物理的研究工作，使液晶的研究发展为一门新的边缘科学。

从材料的化学特征看来，液晶理论和应用先驱工作中涉及的似乎主要是小分子物质。然而，历史上科学家所观察的第一种液晶体系其实是大分子，这就是髓磷脂，它是神经组织的结构单元，由蛋白质、磷脂和胆固醇组成。其后，对高分子液晶的研究几乎停顿，仅有1937年对烟草花病毒液晶态的报道和50年代对多肽液晶态的研究，至60年代这一领域才重新开始活跃起来。

高分子液晶的大规模研究工作尽管起步较晚，但目前已经发展为液晶中令人瞩目的领域，其重要性绝不亚于小分子液晶。前面已经谈过，小分子液晶是有机化学和电子学之间的边缘科学，高分子液晶则是高分子科学、高分子材料学和生命科学之间的边缘科学。以芳香族聚酰胺为基础由液晶纺丝制得的纤维，其强度和模量都很高，大大超过了普通化学纤维，因之被誉为“魔法纤维”，在国外已经开始了较大规模的工业生产，成为高技术中不可代替的高性能材料。在生命现象中，起关键作用的生物大分子及聚集体——蛋白质、核酸、病毒、细胞等，在某些条件下都表现了液晶态的特征，液晶广泛被假定作为许多生物体系的模型。因而，无论从材料科学或从生命科学的角度上看，高分子液晶的研究均值得从事化学、物理学和生物学的工作者共同关注。

由于液晶的研究属于边缘科学，因此需要不同专业背景的科