

手征性侧链液晶高分子取向结构的研究*

宋文辉 陈寿羲** 金永泽 张树范

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 用偏光显微镜, 红外二色性和 X-射线衍射研究了一种手征性侧链液晶高分子的相态织构和弛豫行为. 偏光显微镜观察这种侧链液晶高分子冻结取向液晶态薄膜时, 可观察到与剪切方向垂直的明暗相间的条带织构. 红外二向色性的结果表明, 取向态中侧链上的介晶基元倾向于与剪切方向垂直排列. 取向和非取向膜的 X 射线衍射揭示了该侧链液晶高分子具有反铁电性液晶的两套反相螺旋结构. 取向薄膜在液晶态的弛豫行为表明, 取向作用能促进侧链高分子近晶相层状结构的生长, 而且介晶基元的取向在弛豫过程中能保持下来.

关键词 手征性侧链液晶高分子, 取向结构, 条带织构

侧链高分子液晶既具有小分子液晶的光电敏感性, 又具有高分子材料的力学性能和加工性能^[1], 有可能用作新型的功能材料. 近年来, 发现含手征性基团的侧链高分子液晶呈现空间螺旋结构. 近晶相中每一层内分子成倾斜排列, 结构上的不对称导致出现与分子垂直而与层面平行的自发极化矢量, 从而使液晶具有铁电性或反铁电性. 这类铁电体的新材料可被广泛地应用于光学记录、贮存和显示材料领域, 因而引起人们的极大兴趣^[2,3]. 手征性铁电高分子液晶成为近年来液晶科学研究的热门课题. 尽管有关近晶相的研究报导很多, 但至今人们对近晶相液晶的研究尚不如向列相那样深刻, 尤其是关于高分子液晶近晶相的各种织构特征、取向态织构的认识还有许多不清楚之处^[4~7].

以往的研究表明, 热致性和溶致性的主链型高分子液晶向列相的特征之一是在取向液晶态分子的弛豫过程中呈现明暗相间的条带织构^[8,9]. 这种条带织构是沿取向方向规则排列并周期性弯曲成锯齿状微纤结构的一种光学效应. 尽管有很多关于主链型高分子液晶态剪切条带的研究报道, 但对条带织构的形成机理尚不清楚. 侧链高分子液晶往往具有许多与小分子液晶相似的特征, 普遍认为侧链高分子液晶态受剪切后的弛豫过程中不会出现这类的条带织构. 最近, 文献[10]报道在剪切一种新型的侧链液晶高分子向列相时, 观察到条带织构. 这种侧链液晶高分子的介晶基元是直接横挂在主链上的, 不含柔性间隔链段, 作者认为横挂的刚性介晶基元显著影响着主链的构象, 使整个高分子变得很刚硬, 从而呈现与主链高分子液晶向列相相似的行为. 文献[11]报道了在一种含不对称介晶基元的主链型液晶高分子近晶 A 相的取向薄膜中也观察到规则的条带织构.

本文在研究一种手征性侧链液晶高分子近晶相取向态织构时, 发现这种手征侧链液晶高分子的冻结取向液晶态在偏光显微镜下也呈现出与主链型高分子液晶态相似的剪切

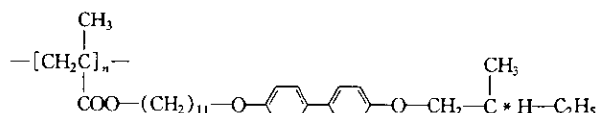
* 1998-01-05 收稿, 1998-04-09 修稿; 本工作得到国家基础性重大关键项目·高分子凝聚态基本物理问题研究的资助; ** 通讯联系人

诱发条带织构.同时还观察到这种条带织构在弛豫过程中能生成出现规则排列的近晶 A 相的焦锥织构和近晶 C * 相的双套反相螺旋结构.利用红外二向色性和 X-射线衍射对其取向态结构进行了深入的探讨.

1 实验部分

1.1 材料与样品制备

本工作所用的聚合物是一种含 11 个亚甲基柔性间隔链段的聚甲基丙烯酸酯类的手征性侧链液晶高分子,简称 Ps-11,其数均分子量为 25,000,有关合成工作参见文献[12],其化学结构式如下:



取向液晶薄膜是将聚合物夹于两片载玻片之间,在 100℃ 下恒温 10min,剪切后迅速在空气中冷却至室温,然后在偏光显微镜下观察.再把取向薄膜置于热台上,在偏光显微镜下跟踪取向液晶态的弛豫过程.

1.2 表征方法

用 DSC(Pekin-Elmer DSC-7)测试聚合物的升温降温过程的相转变温度,在带有热台(Mettler FP-52)的偏光显微镜(Olympus BH-2)下观察其液晶态织构及相转变.用小角光散射仪(SL-1)来观察样品的 Hv 散射图样.用两块氯化钠单晶片剪切取向的样品测其红外二向色性,所用的仪器为 Bruker IFS-113V 型富利叶红外分光光度计.X-射线衍射曲线是由 Siemens D-500 型 X-射线衍射仪测得,Fe 靶.X-射线衍射图样则采用配有平板照相机的 TF-1 型的 X-射线衍射仪,Cu 靶.曝光条件:30kV, 6h.

2 结果与讨论

2.1 相转变和相态织构

利用 DSC 升温曲线,并结合偏光显微镜织构的观察,初步判断 Ps-11 手征性侧链液晶高分子所具有的相态和对应的相转变温度,其中熔点为 90℃,S_C* 相到 S_A 相的转变温度为 98℃,清亮点为 117℃.与普通侧链液晶高分子一样,由于高分子液晶态的粘度较高,它的近晶相织构很难象小分子近晶相液晶那样容易形成.在织构形成过程中发现,将样品从各向同性态缓慢降温进入液晶态(如 110℃)恒温一定时间,便能生长出尺寸足够大的近晶 A 相特征织构,如图 1a 所示.从图中可以看到,近晶 A 相的典型的焦锥织构.当把温度降到 98℃ 以下时,视野中焦锥织构上很快就呈现出如图 1b 所示的层线织构.这表明由于分子横向偶极矩和末端基团中不对称碳原子的存在,分子自发扭曲而形成了 S_C* 中 S_{CA}* 相,S_C* 或 S_{CA}* 相是手征性侧链液晶高分子具有铁电性或反铁电性的特征织构.由此可见,要想得到典型的近晶相织构,应先从各向同性态降温到近晶 A 相,并恒温生成较大的焦锥织构.因为近晶 A 相一般温度较高,液晶态粘度较低,容易生成近晶相.

2.2 取向态织构和弛豫行为

将在近晶 A 相的样品剪切取向后冻结成液晶玻璃态取向薄膜,在偏光显微镜下可观

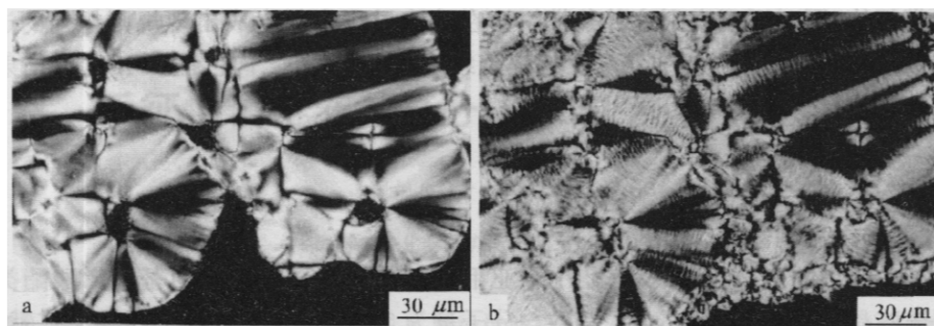


Fig. 1 POM micrographs of focal-conic texture of smectic A phase (a) and twisted smectic C* phase (b)

察到与主链型液晶高分子剪切诱发条带织构相似的取向织构(图 2). 从图 2a 中可以看到, 这种取向近晶相在冻结弛豫过程中形成与剪切方向相垂直的条带织构, 条带的宽度约为 $1\mu\text{m}$ 左右. 当转动样品时, 条带织构发生明暗交替变化, 每当旋转 45° 度时, 视野中的双折射强弱也发生交替变化. 图 2b 为取向样品的小角激光散射图象, 可看到呈现与条带垂直的光栅式衍射斑点. 由此可进一步推测 Ps-11 取向近晶相在冻结过程中弛豫成沿取向方向平行排列并周期性弯曲成锯齿状的微纤结构.

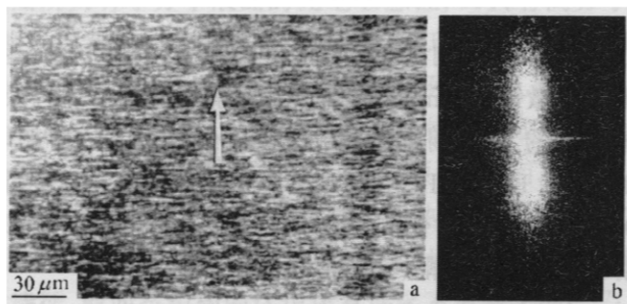


Fig. 2 POM micrograph of oriented film of Ps-11 sheared at 100°C and corresponding small-angle light scattering Hv pattern

把取向样品放在热台上加热, 可以在偏光显微镜下观察到, 当加热到 90°C 以上时, 条带织构略有弛豫变宽(见图 3a), 条带变得更加规整. 但只要温度保持在 98°C 以下, 条带织构无论放置多久将不会产生明显的变化. 一旦温度升高液晶态进入近晶 A 相时, 条带织构开始急剧变化, 出现相转变. 在几分钟内就生长出锥顶与椭圆锥底交错并列、紧密堆砌的有序焦锥织构. 椭圆锥底的长轴在 $4\sim 15\mu\text{m}$ 范围内, 并不再随恒温时间而改变, 这表明

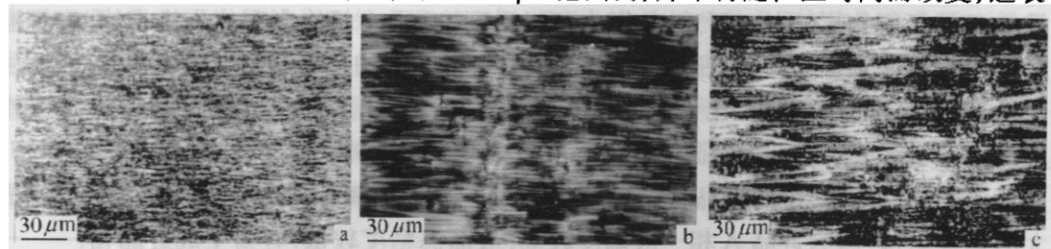


Fig. 3 POM micrographs of oriented films of Ps-11 annealed at 95°C for 10min (a); at 98°C for 10min (b) and then cooled to 90°C (c)

近晶 A 相中每一层的面法线与剪切方向垂直,如图 3b 所示.接着降温,当降低到 98℃ 以下时,规整的焦锥织构上立即出现与剪切方向一致的层线织构.此时每一层内介晶基元都自发倾斜,形成螺旋结构.由层线的旋向可以推断,螺旋轴与剪切方向垂直,如图 3c 所示.从图 3c 中的小角激光散射图样看,尽管由于焦锥织构和螺旋结构的出现,光散射增强,光栅式的散射图样变得较弥散,但仍表明取向作用能促进液晶高分子近晶相织构的生长,而且介晶基元的取向在弛豫过程中能保持下来,这与主链型液晶高分子向列相取向态织构的弛豫行为是不同的^[13].在近晶相流体边缘有时也能观察到与图 3c 类似的有序层线焦锥织构,这是由于流体边缘剪切应力引起的取向织构,如图 4 所示.

2.3 取向膜的红外二向色性

为了揭示取向近晶相条带织构中分子链取向的状况,采用红外二向色性法对 Ps-11 的取向薄膜进行研究,Ps-11 取向薄膜的红外二向色性光谱图示于图 5 中,其主要谱带所对应的基团取向情况列于表 1 中,二向色性比 $R = A_{\parallel}/A_{\perp}$,其中 $A_{\parallel}$ 和 $A_{\perp}$ 分别为基团振动偶极矩改变的方向平行和垂直于剪切方向时基团振动谱线的吸收强度.根据一些已知谱线的跃迁矩方向与分子链方向的关系,可以断定取向的 Ps-11 近晶相的条带织构中含介晶基元的侧链的取向方向.苯环的三个骨架伸缩(1607, 1502, 1466 cm^{-1})、—O— 不对称伸缩振动(1247 cm^{-1})和苯环 C—H 面内振动(1044 cm^{-1})谱带的跃迁矩方向与介晶基元轴线方向一致,而这些谱带的红外二向色性比 $R < 1$,表明这些谱带的跃迁矩是倾向垂直于剪切方向,即侧链上的介晶基元是倾向与剪切方向垂直排列.而这种侧链液晶高分子的主链自然会沿着外力取向场方向排列^[14],这与主链型液晶高分子向列相中介晶基元沿外力场方向取向排列是完全不同的.

从以上结果表明,侧链液晶高分子在流动取向过程中的分子结构保持了原来有序微区结构中的分子结构,意味着高分子液晶态的流动取向过程是以有序微区结构为基本运动单元取向排列的过程.

2.4 X-射线衍射分析

为了进一步了解 Ps-11 近晶相取向结构的本质,我们对非取向和取向的薄膜做了广角 X-射线衍射测试.图 6 为非取向薄膜的 X-射线衍射曲线,从图中可以看出在 2θ 为 20°

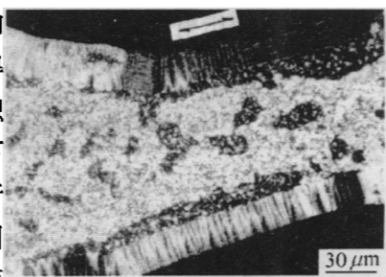


Fig. 4 POM micrograph of oriented focal-conic texture formed at the boundary of the sample

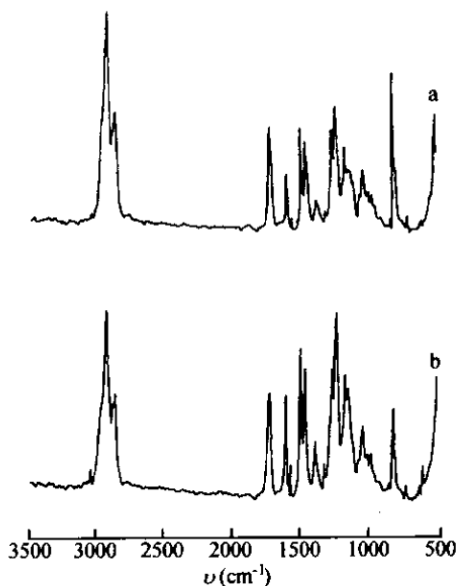


Fig. 5 IR spectra of oriented polymer Ps-11

a) electric vector parallel to the shearing direction $A_{\parallel}$;
b) electric vector normal to the shearing direction $A_{\perp}$

附近没有与晶体结构周期相对应的衍射峰,只是在 $2\theta = 3.24^\circ$, 6.44° 和 9.66° 处有明显的衍射峰,分别对应 Bragg 周期为 3.44, 1.73 和 1.15nm. 显然 Ps-11 近晶相中存在周期为 3.44nm 有序结构的三级衍射,同时还可以清楚看到其二级衍射 ($d = 1.73$). 图 7 为取向薄膜的 X-射线衍射图样,其中赤道上的衍射弧 ($2\theta = 5.10^\circ$, Cu 靶),正对应于衍射取向中的最强衍射峰 ($2\theta = 6.44^\circ$, Fe 靶). 仔细观察还可发现衍射弧实际上已分裂为二对倾斜角

Table 1 Values of dichroic ratios for some absorption bands of the oriented smectic phase of Ps-11 polymer

Band(cm^{-1})	Tentative assignment	$R = A_{\parallel}/A_{\perp}$
824	Henylene ring C—H out-of-plane bending	>1
1044	Phenylene ring C—H in-of-plane bending	<1
1247	—O— Asymmetric stretching	<1
1466	Phenylene ring stretching	<1
1502	Phenylene ring stretching	<1
1607	Phenylene ring stretching	<1
2857	C—H Stretching	>1
2918	C—H Asymmetric stretching	>1

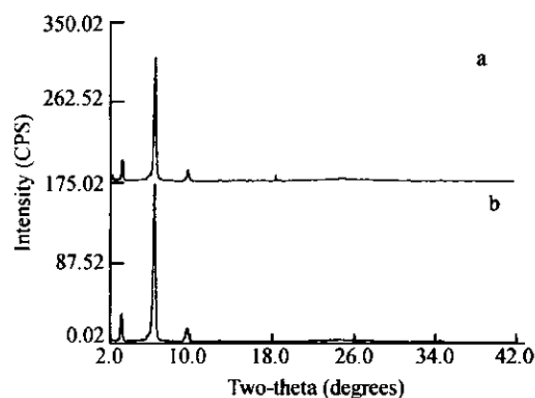


Fig. 6 X-ray diffractograms of Ps-11

a Unoriented film quenched from 100°C ; b unoriented film quenched from 90°C

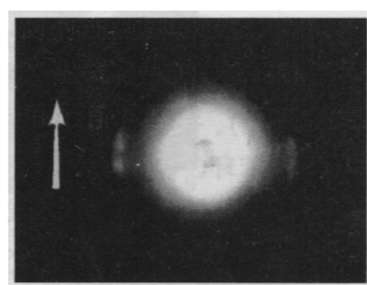


Fig. 7 X-ray diffraction pattern of Ps-11 sheared at 100°C and then quenched to room temperature (the arrow indicates orientation direction)

约为 10 度的衍射斑点,由此推测 Ps-11 属于反铁电性侧链液晶高分子^[15,16]. X-射线衍射中的 3.44nm 周期结构对应反铁电性液晶所特有的双层结构,即相邻两层的介晶基元沿相反方向倾斜排列,沿层的法线介晶基元倾斜的方向逐渐改变,形成两个套在一起的相位相反的双螺旋结构,如图 8 中所示. 因而,Ps-11 所呈现的层线焦锥织构应属于近晶 S_C^* 相,二级衍射周期 1.73nm 对应于真正的层间距,表现出较强的衍射峰. 取向薄膜中层状有序周期的衍射斑点位于赤道上,表明近晶相的层是与取向方向平行的,即层内的介晶基元倾向于层法线方向,而与取向方向垂直,这与红外二向色性测定的结果是一致的.

从以上的实验现象中,我们对 Ps-11 取向近晶相态中分子凝聚态结构得到一些启示. 在近晶 A 相中,柔性主链呈无规状态,通过较长柔性间隔链段连接的侧链介晶基元之间

存在较强的各向异性相互作用,形成平行排列的分子层,液晶的指向矢与分子层法线方向一致,呈焦锥织构.这种层状结构中层内分子间的强烈的各向异性作用远大于层间的相互作用,当近晶 A 相受到剪切作用时,柔性主链带动由侧链介晶基元组成的分子层有序微区结构同时沿剪切方向取向,成为理想的近晶 A 相的二维有序层状结构.在淬火过程中,这种书架式的层状结构因部分能量释放而弛豫弯曲成周期性锯齿状的取向层状结构.这时介晶基元指向矢仍与分子层法线方向平行,即侧链垂直于剪切方向.

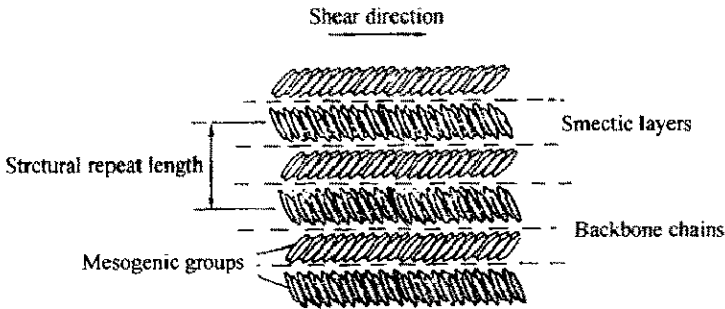


Fig. 8 Schemes of orientation arrangement of macromolecules of Ps-11

当取向薄膜重新加热到 S_C^* 相时,由于体系粘度太大,织构没有明显的变化.而当进入高温的 S_A 相时,液晶体系粘度降低.又由于强烈的表面作用,这些与取向方向平行的分子层畸变成复杂的焦锥织构,与无取向作用的焦锥织构相比,这类的焦锥的角度不大,锥顶与椭圆锥底交错并列,紧密堆砌.当再次降温到 S_C^* 相时,焦锥内相邻两层的介晶基元都自发地组成一组,一组内两层介晶基元沿相反方向倾斜,沿着层的法线,介晶基元倾斜的方位逐渐改变,而出现两个套在一起的双螺旋结构,螺旋轴与取向方向相垂直.这是手征性侧链液晶高分子表现铁电性的特征结构.

REFERENCES

- 1 Shibaev V P. Liquid Crystal Polymers. Plate N A, ed. New York and London: Plenum press, 1993. Chap 6, 193~201
- 2 Fukuda A, Ouchi Y, Arai H, Takano H, Ishikawa K, Takezoe H. Liquid Crystals, 1989, 5: 1055~1073
- 3 Chiellini E, Galli G, Cioni F, Dossi E. Makromol Chem, Macromol Symp, 1993, 69: 51~63
- 4 Deobert G, Dubois J C, Essedin S, Noel C. Liquid Crystals, 1986, 1: 307~315
- 5 Petrov M, Levelut A M, Durand G. Mol Cryst Liq Cryst, Let, 1982, 82: 221~229
- 6 Haase W, Pikin S A, Beresnev L A, Hiller S. Liquid Crystals, 1993, 15: 779~785
- 7 Takahashi T, Nakata F. J Macromol Sci-Phys, 1989, B28: 349~364
- 8 Qian R, Chen S. Makromol Chem, Macromol Symp, 1992, 53: 245~354
- 9 Larson R G, Mead D W. Liquid Crystals, 1992, 12: 751~768
- 10 Xu G, Wu W, Shen D, Hou J, Zhang S, Xu M, Zhou Q. Polymer, 1993, 34: 1818~1822
- 11 Pardey R, Shen D, Gabori P A, Harris F W, Cheng S Z D, Adduci J, Facinelli J V, Lenz R W. Macromolecules, 1993, 26: 3687~3697
- 12 Xiang Qian(向前), Zhang Shufan(张树范). Acta Polymerica Sinica, 1995, (1): 117~121
- 13 Chen S, Jin Y, Hu S, Xu M. Polym Commun, 1987, 28: 208~211
- 14 Roganova Z A, Smolyansky A L, Kostromin S G, Shibaev V P. Eur Polym J, 1985, 21: 645~650

- 15 Mensinger H, Biswas A, Poths H. Polym Prepr, 1992, 33:352~353
16 Takezoe H, Lee J, Ouchi Y, Fukuda A. Mol Cryst Liq Cryst, 1991, 202:85~90

STUDIES ON STRUCTURE OF ORIENTED FILM OF A CHIRAL SIDE CHAIN LIQUID CRYSTALLINE POLYMER

SONG Wenhui, CHEN Shouxi, JIN Yongze, ZHANG Shufan

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract The peculiarities of orientation in a chiral side chain liquid crystalline polymer by action shear stress were studied. The mesophases and phase transition temperatures of chiral side chain LCP Ps-11 are: crystalline- Sc^* phase ($90^\circ C$), Sc^*-S_A phase ($98^\circ C$) and S_A -isotropic phase ($117^\circ C$), determined by DSC and POM with a hot-stage. The polymer Ps-11 shows typical focal-conic texture is S_A phase and striated focal-conic texture in twisted Sc^* phase. A typical banded texture with parallel bands extended in a direction perpendicular to the shear direction can be observed during quenching from the sheared melt at the temperature of S_A phase. The width of bands is about $1\mu m$. Infrared dichroism of the oriented film reveal that the orientation of the side chains containing mesogen tend to be normal to the shear direction in the oriented film, which means the smectic layers tend to parallel to shear direction because of mesogenic director normal to layer. X-ray diffraction pattern indicates that the bilayered superstructure of smectic phase, which can be attributed to an antiferroelectric ordering exist in this polymer. The relaxation behavior of the oriented film exhibits that orientation history is useful for the growth of smectic layer and ordered focal-conic texture can rapidly be formed in the oriented film during the heat treatment.

Key words Chiral side chain liquid crystalline polymer, Oriented structure, Banded texture