

条带织构装饰技术观察含 T—型液晶基元的热致性聚芳酯液晶态的向错*

宋文辉 陈寿羲 金永泽 钱人元

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

周其凤

(北京大学化学系 北京 100871)

摘 要 采用条带织构装饰新技术研究了含 T—型液晶基元的热致性聚芳酯液晶态的向错形态, 经过培养的液晶样品无需剪切, 淬火后便可呈现出围绕向错点取向排列的条带织构, 而条带织构长轴的垂直方向正代表了液晶基元的指向矢方向, 这样, 在普通偏光显微镜下就能直接观察到这些条带织构装饰的强度 $S=\pm 1/2$ 和 $S=\pm 1$ 的向错, 并观察到 $S=-3/2$ 的高强度向错和闭环状的反转壁。

关键词 向错, 条带织构, 高分子液晶态, 热致性聚芳酯

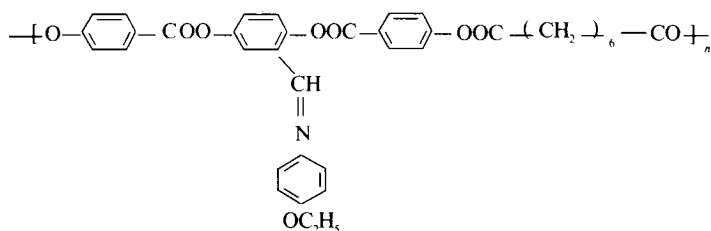
与小分子液晶相似, 高分子液晶向列相的缺陷结构有向错和反转壁, 它们是指中介相分子在一点或一条曲线上取向排列发生不连续变化。由于向错的存在, 液晶薄层在偏光显微镜下呈现出二条或四条刷子形黑色条纹相交于一点的纹影织构, 根据向错强度定义 $S=1/4 \times$ 黑刷条纹的条数, 它们分别对应于强度 $S=\pm 1/2$ 和 $S=\pm 1$ 的向错, 且向错的畸变自由能与 S^2 成正比, 因此强度越高, 则向错就越不稳定, 一般 $|S|>1$ 的向错很难出现^[1-8], 只有少量文献^[4-6]报道了在个别小分子液晶中观察到 $|S|>1$ 的高阶向错。近年来, 人们根据高分子分子链弛豫时间较长和可以结晶的特性, 将高分子液晶态淬火冻结成液晶玻璃态, 然后退火冷结晶, 应用片晶装饰技术在电子显微镜下直接观察到高分子液晶态向列相中存在 $S=\pm 1/2$ 和 $S=\pm 1$ 的全部两类共六种向错形态^[7-10]。前文^[11], 我们报道了一种新的方法即条带织构装饰技术研究主链型热致性高分子液晶态中的向错, 可以很方便地在普通偏光显微镜下观察到热致性聚芳酯冻结液晶态所存在的强度 $S=\pm 1/2$ 的向错形态及其相互作用的状态, 省去了片晶装饰技术复杂的制样过程并为结晶性不好或不能结晶的高分子液晶材料缺陷结构的研究提供了一条捷径。本文在对新型的含 T—型液晶基元的热致性聚芳酯液晶态织构的研究中, 除了观察到用条带织构装饰的强度 $S=\pm 1/2$ 和 $S=\pm 1$ 的向错之外, 还观察到 $|S|>1$ 的高强度向错和闭环状的反转壁。

1 实验部分

所用的聚合物为一种含 T—型液晶基元的热致性聚芳酯, 同时还有 6 个亚甲基的柔

* 1993-05-14 收稿; 国家基础性研究重大关键项目高分子凝聚态基本物理问题研究资助项目

性间隔链段, 简称 Z-6, 其化学结构式如下:



其分子量为 $M_w=8100$, DSC 测得其 $T_m=92^\circ\text{C}$, $T_i=217^\circ\text{C}$.

将聚合物溶于四氯乙烷溶剂中配成浓度为 1.0wt% 的溶液. 取少量溶液滴在 100°C 预热的玻片上, 待溶剂蒸发形成一液晶薄层. 将液晶薄层在 185°C 恒温 20min, 接着迅速冷却至室温, 然后在偏光显微镜(Olympus BH-2)下观察其冻结液晶态织构.

液晶态取向薄膜是将聚合物夹于两载玻片之间, 在 160°C 下恒温 10min, 剪切后迅速冷却到室温, 然后将剪切试样放在 190°C 下热处理 10min 再淬火, 接着在偏光显微镜下观察.

2 结果与讨论

和棒状主链型热致性高分子液晶一样^[11, 12], 这种含 T- 型液晶基元的热致性聚芳酯在偏光显微镜下呈现向列相液晶的特征纹影织构, 它是向列相中固有向错的一种光学效应. 随着热处理温度升高, 有些向错消失或合并成新的向错, 有序微区增大, 向错点密度不断减少, 表现为纹影织构逐渐长大, 且 Z-6 的纹影织构能长得比其它高分子液晶的纹影织构大得多, 类似小分子液晶的纹影织构. 当有序微区增大到一定尺寸时将试样淬火, 可呈现出围绕向错点成有规则排列的条带织构的冻结液晶态, 这些宽度约 $1\mu\text{m}$ 的热致条带织构与主链型高分子液晶受剪切并淬火后形成的剪切条带织构相似, 是分子链沿应力(热应力或剪切应力)方向规则排列并弯曲成周期性锯齿状的微纤结构的光学效应^[18], 条带织构与分子链的平均取向间的关系如图 1 所示, 虽然相邻条带间分子链取向排列分别偏离纤维轴方向成一定角度(约 15°), 但是分子链的平均取向是垂直于条带的长轴方向, 而链的方向正代表了液晶基元的指向矢方向. 显然, 这些热致条带的取向排列方式直接反应了液晶态中向错周围分子链的排列形式.

图 2 为 Z-6 液晶态经条带织构装饰的强度为

$S=\pm 1/2$ 的一对向错形态的偏光显微镜照相, 从图中可以清晰地看到围绕向错有规则取向排列的条带织构, 并呈现出 $S=\pm 1/2$ 向错的形态. 图 2 的两角是根据图 1 中条带织构与分子链的平均取向方向关系, 描绘出的其对应的分子链排列形式. 可见, 条带织构装饰技术与片晶装饰技术相似, 也可以清晰地反映出高分子液晶态中的向错形态, 而且

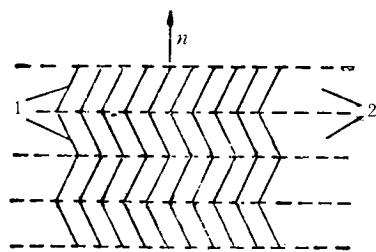


Fig.1 Schematic diagram showing the relationship between the banded texture and the average of molecular chain direction in oriented film of a thermotropic aromatic polyester
1. molecular chain; 2. banded texture

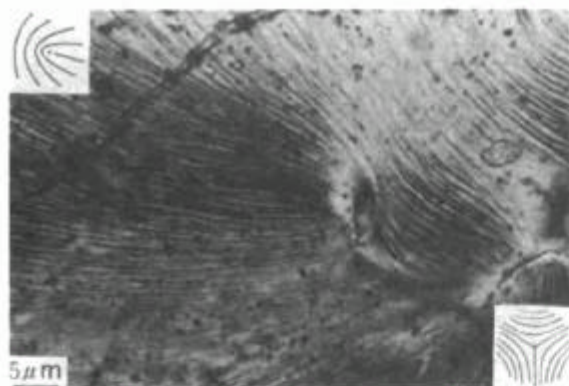


Fig.2 Banded texture decorated POM micrograph of a pair of disclinations of $S=1/2$ in the nematic phase of Z-6, and the corresponding mapped director orientations

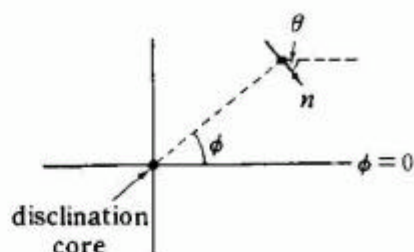


Fig.3 Identification of the angles θ and φ (in polar coordinates) for describing a disclination

只需在偏光显微镜下就可进行观察,避免了电子显微镜中的电子束辐照损伤,大大简化了实验过程。向错一般都不是单个孤立存在的,而通常是像图2中看到的那样,符号相反的向错相互作用而稳定存在,与片晶装饰的向错相比,条带织构装饰的向错的尺寸很大,向错间距增加了3~4个数量级($\times 10^{-1} \sim \times 10^3 \mu\text{m}$),甚至还更大。这是由于条带织构装饰的样品是在较接近清亮点的温度下长时间培养出来的,在恒温过程中,液晶态中符号相反的向错相互吸引而逐渐消失或合并成强度等于原来两个向错强度的代数和的向错,向错密度不断减小,向错间距增大,向错之间相互作用力减弱,加之高分子粘度较大,单靠吸收热能而无外力场作用,向错很难完全消失,最终形成了所观察到的间距很大的向错,样品淬火后形成的热致条带则根据向错点的类型而取向,整体呈无规排列。

由向错理论得知,一个向错周围的分子指向矢排列形式是用 θ 和 φ 两个参数来表征的(见图3), φ 为向错核心(向错点或垂直于纸面的向错线)到指向矢图案上任意一点的连线与横轴 x_1 ($\varphi=0$)的夹角(极角),而 θ 为该点指向矢(切线方向)与横轴 x_1 间的夹角(方位角),在假设三个弹性常数相等的条件下,从向错的形变自由能方程推出关系式:

$$\theta = S\varphi + C$$

其中 C 为常数, S 为向错强度。对于 $S \neq 1$ 的向错,其形式不依赖于常数 C ,当 C 改变 ΔC 时,向错图案不变,只是绕核心(垂直于纸面的轴 x_3)转动 $\Delta C / (1-S)$ 的角度;而 $S=1$ 的向错形态则随着 C 值($C=\theta-\varphi$)的不同而变化,具有 $C=0$ 、 $C=\pi/4$ 和 $C=\pi/2$ 三种典型的向错图案。图4为一组Z-6液晶态经条带织构装饰后 $S=\pm 1$ 的向错形态的偏光显微镜照相,图中条带织构围绕向错点的取向呈现出 $S=\pm 1$ 的向错形态,其对应的分子指向矢取向图象示于各自的右上角;可见, $C=0$ 时, $S=1$ 的向错呈辐射状(图4a), $C=\pi/2$ 时,指向矢排列成一组在 (x_1, x_2) 平面上的同心圆(图4c),当 C 取其它值时,则是由一组对数螺旋线组成的向错形态(图4b,这里 $C=\pi/4$)。这与向错理论推导出的不同 C 值的 $S=1$ 的向错形态是相吻合的。

由于样品厚度适中,图4这组照片中能清楚地看到相交于向错点的四条刷子形黑色条纹,当交叉偏振片旋转时,四条黑色条纹分别按顺时针($S=+1$)或逆时针($S=-1$)方

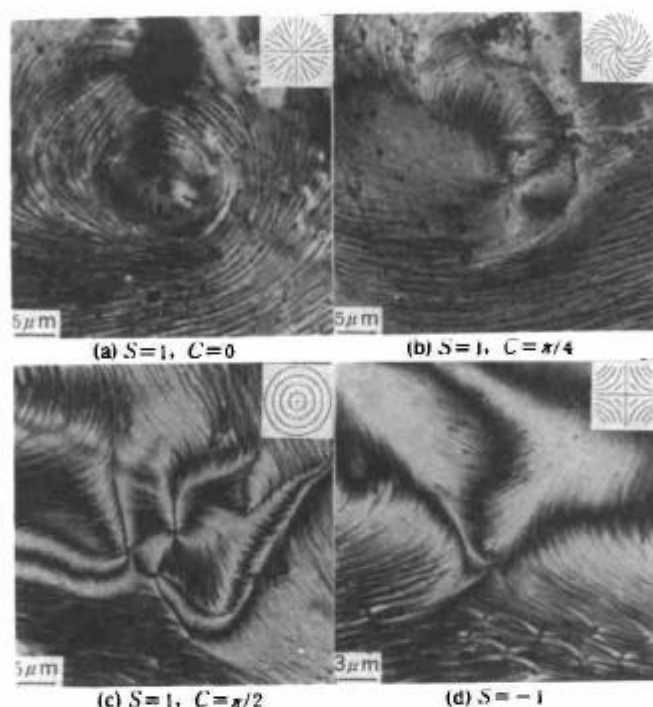


Fig.4 Banded texture decorated POM micrographs of disclinations of $S = \pm 1$,
and the corresponding mapped director orientations

向连续转动,这就将高分子液晶态向列相在偏光显微镜下的光学织构与液晶态具有的向错形态统一在同一视野中,有力地证明了用条带织构装饰技术观察热致性高分子液晶态向错形态的简便可靠性。

值得一提的是,在偏光显微镜下不仅将向列相中 $S = \pm 1/2$ 和 $S = \pm 1$ 的六种向错形态全部观察到,还观察到六条黑色条纹相交于一点的纹影织构,其周围大部分区域同时也出现了条带织构,如图 5 所示。根据向错理论可确定此纹影织构对应强度 $S = -3/2$ 的高阶向错。由于向错的畸变能与 S^2 的平方成正比,所以这种 $|S| = 3/2$ 的向错能量较高,稳定性差,一般观察不到。对于小分子液晶,曾在两种多组份液晶体系中观察到 $S = \pm 3/2$, $S = \pm 2$, $S = 3$ 和 $S = 4$ 的高阶向错^[4,5]。最近文献[6]报道了一种单组份小分子液晶中也出现了六条黑色条纹相交于一点的纹影织构,但寿命很短暂,来不及旋转交叉偏正光以判断此纹影织构是属于 $+3/2$ 还是 $-3/2$ 的向错。高分子液晶则由于弛豫时间较长,可使液晶态淬火冻结成液晶玻璃态,从而能将这种高畸变能的向错固定下来,在室温下进行研究。改变交叉偏振光的方向,六条黑色条纹沿相反方向连续转动,且条纹数不变,六条黑色条纹旋转的角度比交叉偏振光的小,当交叉偏振光转动 3π 时,六条条纹才转了一圈。

反转壁在这种含 T- 型液晶基元的热致性聚芳酯 Z-6 液晶态中出现较多。反转壁是液晶向列相中的一种典型的线缺陷结构,在奇异线的两侧分子指向矢的方向改变了 180° 。大多数反转壁终止于向错或表面,图 6 则是一种由条带织构装饰的呈闭环状的

反转壁, 它的畸变能较高, 是在受剪切取向时局部区域被扭转, 并在 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理 10min 淬火后得到的。环内外的条带织构直接反映出反转壁两侧分子链的排列取向改变了 180° 。环起来的反转壁上, 某些壁段是两条接近平行的黑色条纹, 且其中一条比另一条锐利些, 另外一些壁段则只出现单条黑色条纹, 同时大面积的样品呈现黑色, 这是由于此位置壁外的分子链排列取向与当时交叉偏振光的方向相平行或垂直。当旋转交叉偏振光时, 此现象交替出现, 与大多数非闭合反转壁的特征相同。



Fig.5 POM micrograph of schlieren texture with 6 brushes in the nematic phase of Z-6



Fig.6 Closed inversion walls of an oriented film of Z-6 of frozen mesophase annealed at $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 10min

参 考 文 献

- [1] Frank F C. *Disc Faraday Soc.* 1958, **25**: 1
- [2] Donald A M, Windle A H. *Liquid Crystalline Polymer*. Cambridge University Press, 1992, chap 6
- [3] Hudson S D, Thomas E L. *Chemtracts—Macromolecular Chemistry*. 1991, **2**: 73
- [4] Madhusudana N V, Pratibha R. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1983, **103**: 31
- [5] Lee H, Labes M M. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1982, **82**: 199
- [6] Viney C, Brown D J, Dannels C M, et al. *Liq Crystals*, 1993, **13**: 95
- [7] Thomas E L, Wood B A. *Faraday Disc Chem Soc.* 1985, **79**: 229
- [8] Wood S A, Thomas E L. *Nature*, 1986, **342**: 655
- [9] Hudson S D, Thomas E L, Lenz R W. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1987, **153**: 63
- [10] 陈寿義, 蔡丽英, 吴永升等. 科学通报, 1992, **37** (14): 1284
- [11] 陈寿義, 宋文辉, 马子安等. 科学通报, 1993, **38**(3): 236
- [12] Chen S X, DU C M, Jin Y Z, et al. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1990, **188**: 197
- [13] Chen S X, Jin Y Z, Qian R Y, et al. *Makromol Chem*, 1987, **188**: 2713

OBSERVATION OF DISCLINATION IN NEMATIC STATE OF THERMOTROPIC AROMATIC COPOLYESTER WITH T-SHAPED MESOGENS BY BAND TEXTURE DECORATION

SONG Wenhui, CHEN Shouxi, JIN Yongze, QIAN Renyuan

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080*)

ZHOU Qifeng

(*Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract A new method, the technique of band texture decoration has been used to study the disclination of thermotropic aromatic copolyester with T-shaped mesogens. The molecular chain or director orientation patterns of the nematic mesophase is decorated by band texture formed during quenching without being sheared because the molecular director orientation lies perpendicular to the long axis of band. All six of disclinations of $S = \pm 1/2$ and $S = \pm 1$ decorated by this band texture have been observed directly under a polarizing optical microscope. Besides, a disclination of high strength $S = -3/2$ and closed inversion walls have been observed in this kind of LCP_s .

Key words Disclination, Band texture, Nematic mesophase, Thermotropic aromatic copolyester