

## 第五节 液晶态聚合物

### 一. 基本概念

#### 1. 液晶(liquid crystal)

某些物质的结晶熔融或溶解后, 虽失去固体刚性, 获得液态物质**流动性**, 却仍部分保持晶态物质分子的**有序性**, 从而在物理性质上呈现**各向异性**, 形成一种兼有液体和晶体部分性质的过渡状态, 称为**液晶态**, 该状态下的物质称为**液晶**。

有序性介于液体的各向同性和晶体的三维有序之间, 结构上保持着一维或二维有序排列。

2017/3/30

高分子课程教学 授课: 陈涛

1

#### 3. 清晰点 (清亮点, clear point)

当结晶聚合物加热到熔点时开始融化, 最初形成浑浊的液体, 具有很好的流动性, 但又具有光学双折射, 只有当温度继续升高到某一点时, 才突然变为各向同性的透明液体。后面这个过程也是热力学一级转变过程, 相应的转变温度称为**清晰点**。从**熔点到清晰点之间的温度范围**, 物质为各向异性的液体, 形成液晶。

2017/3/30

高分子课程教学 授课: 陈涛

4

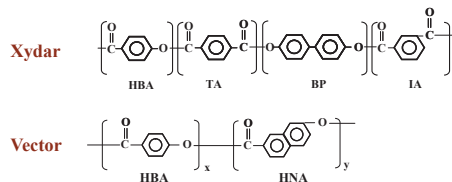
### 2. 液晶的分类

#### (1) 按形成条件分

##### 热致性液晶 (thermotropic)

一定温度范围内呈现液晶性的物质。

如: 聚芳酯Xydar, Vector, Rodrum



2017/3/30

高分子课程教学 授课: 陈涛

7

### 2. 液晶原 (mesogenic core, 液晶基元或介原)

形成液晶的物质通常具有**刚性的分子结构**, 呈棒状或近似棒状的构象, 这样的结构部分称为液晶原或介原, 是液晶各向异性所必需的结构因素。

液晶基元包括棒状(条状)、盘状或双亲性分子

棒状(calamitic) 长径比大于4

盘状(discotic) 轴比小于1/4

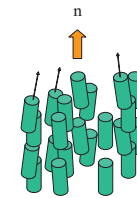
2017/3/30

高分子课程教学 授课: 陈涛

2

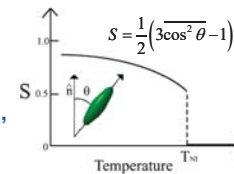
#### 4. 指向矢

引用矢量来描述液晶分子的排列状态: 在一定的温度范围内(或一定的浓度范围内), 液晶分子趋向于沿分子长轴方向平行排列(择优取向)的方向被称为指向矢。



#### 5. 有序参数(order parameter) S

液晶态的有序性可采用有序参数S定量的描述。有序参数S表示了取向有序的程度, 分子完全取向排列时S=1, 分子完全无规取向排列S=0。



2017/3/30

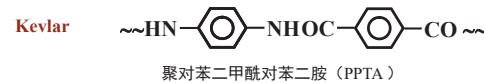
高分子课程教学 授课: 陈涛

5

#### 溶致性液晶 (lyotropic)

一定浓度溶液中呈现液晶性的物质。

如: 核酸, 蛋白质, 芳族聚酰胺PBT, PPTA (Kevlar) 和聚芳杂环PBZT, PBO等。



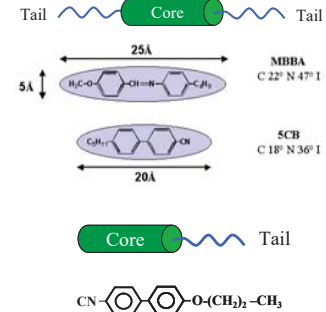
典型的溶致性液晶高分子, 熔点高于分解温度, 不能通过加热的方法获得液晶, 但可溶解于适当的溶剂中实现液晶性。利用液晶相低粘度和良好的流动性进行溶液纺丝, 可制造高强度和高比模量的纤维。

2017/3/30

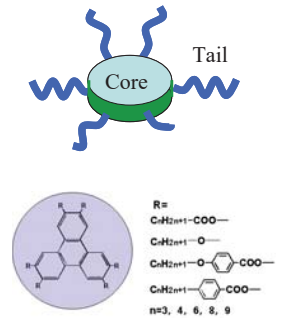
高分子课程教学 授课: 陈涛

8

棒状:



盘状:



2017/3/30

高分子课程教学 授课: 陈涛

3

## 二. 高分子液晶的结构

### 1. 液晶形成的条件

(1) 有刚性结构单元

如多重键、苯环、芳杂环等刚性基元, 是液晶高分子**有序排列的结构要素**。

(2) 分子间有一定的相互作用

以维持分子的有序排列, 形成稳定的液晶态。如较强的极性基团、高度可极化基团或氢键等。

(3) 分子具有不对称几何形状

(4) 有一定的柔性结构单元

液晶具有**流动性的结构要素**

2017/3/30

高分子课程教学 授课: 陈涛

6

#### 感应液晶

外场(力, 电, 磁, 光等)作用下进入液晶态的物质。

如PE在适当高压下出现液晶态称为压致液晶。

#### 流致液晶

通过施加流动场而形成液晶态的物质 ---- 聚对苯二甲酰对氨基苯甲酰肼。

2017/3/30

高分子课程教学 授课: 陈涛

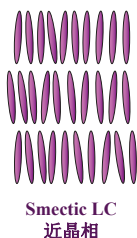
9

## (2)按分子排列方式

### A. 近晶型 (smectic)

是所有液晶中具有**最接近结晶结构**的一类。通常是一种混浊粘稠液体。

棒状分子依靠所含官能团提供的垂直于分子长轴方向的强有力的相互作用，互相平行排列成**层状结构**，分子的长轴垂直于平面。



在层内，分子排列保持着大量的**二维固体有序性**。这些层片并非完全刚性，分子可以在**本层内活动**，但不能来往于各层之间。通常情况下，各个层片取向并不统一，层片之间可以相互滑动。近晶型液晶在各个方向上都非常**粘滞**。

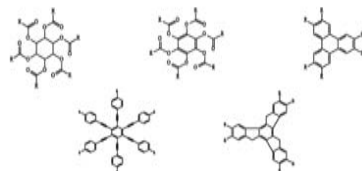
2017/3/30

高分子课程教学 授课：陈涛

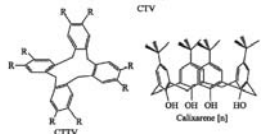
10

## (3)按液晶基元的形态分

筏型 (nematic)



碟型 (discotic)



碗型 (bowllic)

2017/3/30

高分子课程教学 授课：陈涛

13



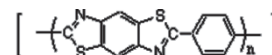
聚苯甲酰胺 (PBA)

首个非肽类溶致液晶高分子，1960年代美国杜邦公司生产，向列型液晶，经溶液纺丝得高强纤维，称为**B纤维或芳纶14**，用作**轮胎帘子线**。



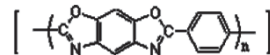
聚对苯二甲酰对苯二胺 (PPTA)

典型的溶致性液晶，首个大规模工业化的液晶高分子，1972年杜邦公司生产，商品名**Kevlar**。强度、比模量和密度分别是钢的6-7倍、2-3倍和1/5，广泛用于航空及宇航材料。



聚苯并噻唑 (PBZT)

溶致性高聚物，有高的强度和比模量，良好的环境稳定性，新一代航天材料。



聚苯并噻唑 (PBO)

2017/3/30

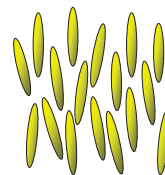
高分子课程教学 授课：陈涛

16

## B. 向列型 (nematic)

棒状分子之间平行排列，但重心的排列是无序的，因而只呈现固体的**一维有序性**，即只有方向序，没有位置序

在外力作用下，由于这些棒状分子容易沿流动方向取向，并可在流动取向中相互穿越，因此，向列型液晶都有相当大的**流动性**。这种液晶的**有序度最低**，粘度也小。



Nematic LC  
向列相



2017/3/30

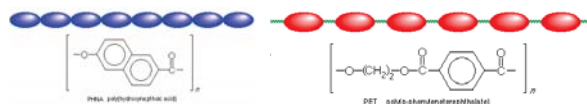
高分子课程教学 授课：陈涛

11

## (4)按液晶基元在分子链中的位置

### A. 主链液晶(main-chain liquid crystalline polymer)

液晶基元位于主链上，链的柔顺性是影响液晶行为的主要因素。**完全刚性**的高分子，熔点很高，通常**不出现热致型液晶**，而可以在适当溶剂中形成溶致液晶。在主链液晶基元之间引入柔性链段，增加了链的柔性，使聚合物的 $T_m$ 降低，可能呈现热致型液晶行为。

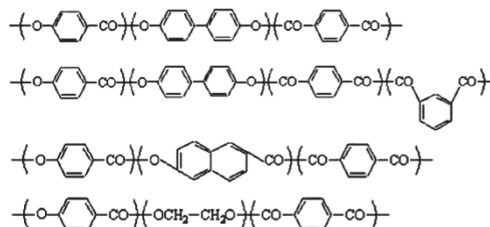


2017/3/30

高分子课程教学 授课：陈涛

14

## 聚芳酯



是热致性液晶的代表，不仅可以制造纤维和薄膜，而且可作为新一代工程塑料使用。

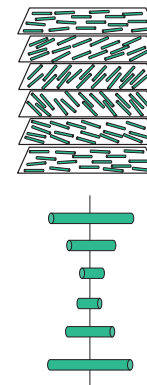
2017/3/30

高分子课程教学 授课：陈涛

17

## C. 胆甾型 (cholesteric)

具有彩虹般的颜色和极高的旋光性，与分子的特异排列有关：分层堆积，层间可以相互滑动；每一个平面层扁平的长型分子平行排列，与向列型相似；但长轴在层片平面上，在相邻两层之间，由于伸出层面平面外的光学活性基团的作用，每一层分子的长轴取向相对于下一层都有一定角度的扭转，层层累加起来，形成螺旋面结构。分子的长轴方向在旋转360度后复原。两个取向相同的分子层之间的距离，称为胆甾型液晶的螺距。

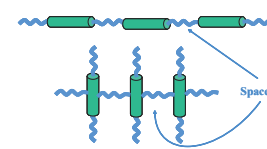


2017/3/30

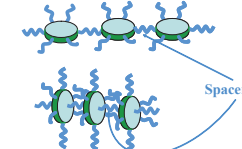
高分子课程教学 授课：陈涛

12

棒状主链



盘状主链聚液晶



液晶类型	结构形式	名称
主链型		纵向性
		垂直型
		星型
		盘型
		混合型

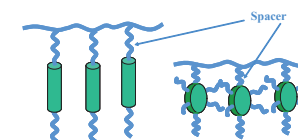
2017/3/30

高分子课程教学 授课：陈涛

15

## B. 侧链液晶(side-chain liquid crystalline polymer)

液晶基元位于侧链上。



侧链型		梳型
		多重梳型
		盘梳型
		嫁接型
		混合型
		网型

2017/3/30

高分子课程教学 授课：陈涛

18



2017/3/30

高分子课程教学 授课: 陈涛

19

### 3. 粘度与剪切力的关系

当剪切力较小时, 液晶态溶液粘度的降低大于一般的高分子溶液, 即液晶态溶液的粘度对剪切力比一般溶液敏感。

当剪切力大到一定值后, 溶液的粘度只和溶液的浓度有关。因为在高剪切力下, 液晶态溶液和一般高分子溶液中的流动单元都已全部取向, 差别消失。

2017/3/30

高分子课程教学 授课: 陈涛

22

### 3. 传感器

胆甾型液晶的颜色随温度变化的特性, 可用于温度的测量, 小于0.1℃的温度变化, 可借助颜色的变化用视觉辨别。胆甾型液晶的螺距会因某些杂质的存在而受到强烈的影响, 从而改变颜色, 这一特性可用作某些化学药品的痕量蒸汽的指示剂。

### 4. 功能材料

- ①光记录存储材料。通过激光光束照射发热而改变液晶高聚物的结构而达到记录的目的。
- ②功能分离膜

2017/3/30

高分子课程教学 授课: 陈涛

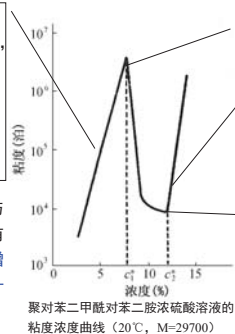
25

## 三. 高分子液晶的流动特性

### 1. 粘度与浓度之间的关系

低浓度区, 刚性高分子在溶液中均匀分散, 无规取向, 各向同性溶液, 与普通的高分子溶液相同, 随着浓度的增加, 粘度迅速增大。

临界浓度  $C_1^*$  和  $C_2^*$  与分子量和体系的温度有关, 一般随分子量的增大而下降, 随温度的升高而增大。



极大值  $C_1^*$ , 体系开始建立有序区, 形成向列型液晶, 粘度迅速下降。

进一步增大浓度, 溶液分子开始从有序进入无序排列, 呈现常规高分子流体的性能。

浓度继续增大, 液晶态溶液比例增加, 粘度减小, 当成为均一的各向异性液晶态溶液时, 粘度达到极小值  $C_2^*$ 。

2017/3/30

高分子课程教学 授课: 陈涛

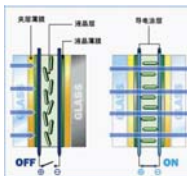
20

## 四. 液晶高分子的应用(自学)

### 1. 液晶显示技术

这是利用向列型液晶的灵敏的电响应特性和光学特性的例子。

可应用于数码显示、电光学快门, 甚至复杂图象的显示, 作成电视屏幕、广告牌等。



2017/3/30

高分子课程教学 授课: 陈涛

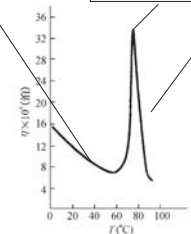
23

### 2. 粘度与温度的关系

极大值  $T_2^*$ , 体系开始形成向列型液晶, 粘度迅速下降。

温度继续降低极小值  $T_1^*$  后, 完全有序, 粘度随温度变化与普通高分子相同。

液晶溶液的浓度增加, 粘度出现极大和极小值的温度将向高温方向移动。



高温区, 刚性高分子在溶液中均匀分散, 无规取向, 各向同性溶液, 与普通的高分子溶液相同, 随着温度降低, 粘度迅速增大。

2017/3/30

高分子课程教学 授课: 陈涛

21

### 2. 液晶纺丝技术

刚性高分子溶液形成的液晶体系的流变学特性是: 高浓度、低粘度和低切变速率下的高取向度。

液晶纺丝技术解决了通常情况下高分子溶液的高浓度必然伴随高粘度的难题, 可以在较低的牵伸倍率下获得较高的取向度, 避免纤维在高倍拉伸时产生内应力和收到损伤, 从而获得高强度、高模量、综合性能好的纤维, 可使纤维的力学性能提高两倍以上。

2017/3/30

高分子课程教学 授课: 陈涛

24