

# 高分子液晶条带织构的计算机模拟

杨胜林\*, 金俊弘, 李光

(东华大学纤维材料改性国家重点实验室, 上海 200051)

**摘要:** 首先建立了描述液晶畸变的 Frank 自由能的向量形式与张量形式之间的关系, 由此得到了 Frank 弹性常数与描述液晶相变的取向序参量  $S_{ij}$  的一阶空间导数的展开系数间的关系. 结合包括 Landau-de Gennes 取向自由能、Maier-Saupe 各向异性相互作用自由能和 Frank 自由能的液晶自由能泛函, 用原胞动力学方法对关于  $S_{ij}$  的 Ginzberg-Landau 方程进行了数值求解. 在弯曲弹性常数远小于展曲弹性常数的前提下, 模拟了二维液晶在剪切松弛下条带织构的形成及其小角光散射图样, 考查了初始剪切速率的影响. 结果发现, 由于弯曲弹性常数远小于展曲弹性常数, 使纵向的展曲变形松弛速率远比横向的弯曲变形松弛速率迅速, 从而导致纵向的条带结构的形成; 初始剪切速率增大, 开始出现条带织构的诱导时间减小且条带的特征尺寸变小, 与实验结果一致.

**关键词:** 高分子液晶; 条带织构; 计算机模拟

中图分类号: O64 文献标识码: A

## Computer Simulation of Band Texture Formation in Liquid Crystalline Polymer

Yang Shenglin\*, Jin Junhong, Li Guang

(State Key Laboratory for Modification of Polymers Materials and Chemical Fiber, Donghua University, Shanghai 200051)

**Abstract** The relationship between the vector version and tensor version of Frank distortion energy for the liquid crystal was established, through which the relationship between the Frank elastic constants and the expansion coefficients of spatial derivatives for the orientational order parameter  $S_{ij}$  of liquid crystalline polymer was obtained. Ginzberg-Landau equation for the orientational order parameter  $S_{ij}$  was numerically solved by using the cell dynamical system, which involves a free energy functional containing Landau-de Gennes orientational free energy, Maier-Saupe anisotropic interaction free energy and Frank distortion free energy. In case of the splay elastic constant being much larger than the bend elastic constant, the evolution process of band textures in liquid crystalline polymer during the shear relaxation and its small angle light scattering patterns were simulated. The influence of preshear rate on the band forming and band structure was investigated. It was found that the formation of longitudinal band textures is due to the much rapider longitudinal splay relaxation than the latitudinal bend relaxation, and the induced times of band forming and the characteristic length of band structure decrease with the increasing of preshear rate, which is consistent with the experimental results.

**Keywords** Liquid-crystalline polymers, Band texture, Computer simulations

\* Corresponding author, E-mail: slyang@dhu.edu.cn Received 9 August 2003; in final form 16 December 2003.

## 1 引 言

众所周知,高分子液晶态存在有序微区结构,在外力作用后的取向弛豫过程中,高分子液晶内往往形成一种独特的条带织构.在扫描电镜下观察可发现条带织构实际上是由许多沿外力作用方向规则取向排列并周期性地弯曲成锯齿状的微纤结构所组成,由于消光程度的不同,它们在偏光显微镜的正交偏振片下可以观察到明暗相间的条带图样<sup>[1]</sup>.诱发高分子液晶产生条带织构的外力场通常是剪切应力,实验结果表明,条带织构不是在剪切过程中产生的,而是在剪切停止后的弛豫过程中形成的;液晶态受剪停止后并不能立刻观察到条带织构,而必须经过一定的诱导时间后才逐渐出现,诱导时间的大小不但与剪切速率有关,而且与溶液浓度有关<sup>[2]</sup>.

Marrucci 认为条带织构是由剪切流场作用下液晶相邻取向微区内的指向矢发生周期性翻转所致<sup>[3]</sup>,但这似乎与条带织构仅在流动停止一定时间后才形成的实验观察结果不符;Chan 等人认为剪切流场使液晶取向度发生周期性的空间变化并利用 Leslie-Erickson 方程计算模拟了条带织构<sup>[4]</sup>,但其计算过程相当复杂;张红东等人利用 Monte Carlo 方法模拟了具有弯曲弹性的全取向半刚性链簇的松弛过程<sup>[5]</sup>,半刚性链簇最后形成了条带织构,揭示出条带织构中独特的弯曲结构的形成与体系的焓和熵间的微妙平衡有关;Picken 等人认为高分子液晶条带织构的形成是由于液晶取向畸变能的展曲弹性常数大于弯曲弹性常数<sup>[6]</sup>.然而,他们在讨论中没有考虑液晶取向自由能的熵项(Landau-de Gennes 自由能)和焓项(Maier-Saupe 自由能)的影响,仅以 Frank 弹性自由能为控制项考察取向松弛,其计算结果与实验结果不尽一致.

本工作从展曲弹性常数大于弯曲弹性常数的观点出发,全面考察液晶取向自由能的熵、焓和畸变项,通过关于取向序参量的 Ginzberg-Landau 方程的数值求解来模拟高分子液晶条带织构的形成.数值计算采用元胞动力学方法(CDS, Cell Dynamical System),计算迅速、稳定,可以在微机上进行.

## 2 模 型

条带织构与液晶的取向畸变有关,而描述向列相畸变的 Frank 自由能的经典形式为<sup>[7]</sup>:

$$2F_n = K_1(\text{div}\mathbf{n})^2 + K_2(\mathbf{n} \cdot \text{curl}\mathbf{n})^2 + K_3(\mathbf{n} \times \text{curl}\mathbf{n})^2$$

$$= K_1 n_{i,i} n_{j,j} + K_2 (n_{i,j} n_{j,i} - n_{i,i} n_{j,j} - n_{j,j} n_{k,i} n_{k,j}) + K_3 n_{i,j} n_{k,i} n_{k,j} \quad (1)$$

式中,  $K_1$ 、 $K_2$  和  $K_3$  分别为展曲、扭曲和弯曲形变的弹性常数;  $\mathbf{n}$  为取向矢,它是一个单位矢量.

描述液晶的取向还可以采用张量形式的序参量  $S$ , 此时向列相的畸变自由能可以表示为序参量  $S$  的一阶空间导数的所有可能组合形式的和<sup>[8]</sup>

$$2F_S = \alpha_1 S_{ii,k} S_{jj,k} + \alpha_2 S_{ik,j} S_{ik,j} + \alpha_3 S_{ik,i} S_{jk,j} + \alpha_4 S_{ik,j} S_{jk,i} + \text{H. O. T} \quad (2)$$

H. O. T 表示高阶项(Higher Order Terms);  $\alpha_i$  为弹性常数.

对于单轴取向的向列相液晶,取向张量与取向矢的关系可表示为:

$$S_{\alpha\beta} = S(n_\alpha n_\beta - \delta_{\alpha\beta}/d) \quad (d \text{ 为空间维度}) \quad (3)$$

根据  $\mathbf{n}$  的定义和向量微分法则,容易得到  $n_i n_i = 1$  和  $n_i n_{i,j} = 0$ , 考虑  $d=2$  的情况,可以得到:

$$S_{ii,k} S_{jj,k} = 0 \quad (4)$$

$$S_{ik,j} S_{ik,j} = 2S^2 n_{i,j} n_{i,j} \quad (5)$$

$$S_{ik,i} S_{jk,j} = S^2 (n_{i,j} n_{k,i} n_{k,j} + n_{i,i} n_{j,j}) \quad (6)$$

式(2)中含  $\alpha_4$  的这一项在考虑本体总能量时可以略去,因为在对本体求积分时它可以通过分步积分法归并到其它项中去<sup>[9]</sup>.式(2)中的 H. O. T. 仅下列一项需要保留:

$$\alpha_5 S_{ij} S_{ik,i} S_{jk,j} = \alpha_5 2S^3 (n_{i,j} n_{k,i} n_{k,j} - \frac{1}{2} n_{i,j} n_{i,j}) \quad (7)$$

而更高次项的影响可以忽略,因为对照式(1)所有的物理内容已经包含在低次项中;而且取向度  $S$  取值为  $[0, 1]$ ,  $S$  的高次项值很小.

在二维情况下,扭曲形变不可能实现,  $\mathbf{n} \cdot \text{curl}\mathbf{n} = 0$ , 故有

$$n_{i,j} n_{i,j} = n_{i,i} n_{j,j} + n_{i,j} n_{k,i} n_{k,j} \quad (8)$$

将式(4)~(7)代入式(2),注意式(8),不难得到

$$2F_S = (2\alpha_2 S^2 + \alpha_3 S^2 - \alpha_5 S^3) n_{i,i} n_{j,j} + (2\alpha_2 S^2 + \alpha_3 S^2 + \alpha_5 S^3) n_{i,j} n_{k,i} n_{k,j} \quad (9)$$

对比式(9)和式(1),可知:

$$2\alpha_2 S^2 + \alpha_3 S^2 - \alpha_5 S^3 = K_1 \quad (10)$$

$$2\alpha_2 S^2 + \alpha_3 S^2 + \alpha_5 S^3 = K_3 \quad (11)$$

若  $K_1 \gg K_3 > 0$ , 不难从式(10)、(11)得到关系:

$$2\alpha_2 + \alpha_3 \approx -\alpha_5 S \quad (12)$$

描述液晶相变的 Ginzberg-Landau 方程为<sup>[10]</sup>:

$$\frac{\partial S_{ij}}{\partial t} = -\Gamma(\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \delta_{ij} \delta_{kl}) \frac{\partial F}{\partial S_{kl}} \quad (13)$$

式中,  $\Gamma$  为与液晶分子的转动扩散系数有关的动力

学系数； $(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk} - \delta_{ij}\delta_{kl})$  项保证  $\mathbf{S}$  为一对称无迹张量； $F$  为液晶的自由能泛函<sup>[11,12]</sup>：

$$F = \int d\mathbf{r} \left\{ \frac{1}{2} (B - \omega) \text{tr}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{S}) + \frac{1}{4} D [\text{tr}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{S})]^2 + \frac{1}{2} \alpha_2 S_{ik,j} S_{ik,j} + \frac{1}{2} \alpha_3 S_{ik,i} S_{jk,j} + \frac{1}{2} \alpha_5 S_{ij} S_{lk,i} S_{lk,j} \right\} \quad (14)$$

式(14)中  $\mathbf{r}$  为位矢, 注意在式(3)的定义下,  $d=2$  时,  $\text{tr}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{S})=0$ .

为了考察条带织构的特征尺寸, 可以引入结构参数  $S_{ij}(\mathbf{k}, t)$ ：

$$S_{ij}(\mathbf{k}, t) = \langle S_{ij}(\mathbf{k}, t) S_{ij}(-\mathbf{k}, t) \rangle \quad (15)$$

其中,  $S_{ij}(\mathbf{k}, t)$  为  $S_{ij}(\mathbf{r}, t)$  的 Fourier 变换：

$$S_{ij}(\mathbf{k}, t) = \int d\mathbf{r} S_{ij}(\mathbf{r}, t) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

$\mathbf{k}$  为特征波矢； $\langle \rangle$  表示系综平均. 条带的特征尺寸可表示为：

$$l(t) = 2\pi/k_{\max}(t) \quad (16)$$

式中  $k_{\max}$  为结构参数取最大值所对应的特征波矢的幅值. 此外, 由文献[12,13]可知, 液晶的小角光散射(SALS)图的强度  $I$  与序参量  $\mathbf{S}$  存在如下关系：

$$I \propto \langle S_{xy}(\mathbf{k}, t) S_{xy}(-\mathbf{k}, t) \rangle \quad (17)$$

### 3 计算和模拟方法

采用 CDS 方法<sup>[14]</sup> 在二维格子上进行数值求解, 用 CDS 对式(13)、(14)进行处理后得到的迭代关系为<sup>[12,13]</sup>：

$$S_{ij}(\mathbf{r}, t+1) = S_{ij}(\mathbf{r}, t) - (\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk} - \delta_{ij}\delta_{kl}) \times \left[ -\frac{Aa S_{kl}(\mathbf{r}, t)}{[a^2 + S^2(A^2 - 1)]^{1/2}} + S_{kl}(\mathbf{r}, t) - D_1 \nabla^2 S_{kl}(\mathbf{r}, t) - D_2 \nabla_k \nabla_a S_{al}(\mathbf{r}, t) - D_3 S_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) \nabla_\alpha \nabla_\beta S_{kl}(\mathbf{r}, t) \right] \quad (18)$$

计算中取  $A=1.5$ ,  $a=0.5$ ,  $D_1=0.5$ ,  $D_2=-0.3$ ,  $D_3=-(2D_1+D_2)/a$ .  $A$  和  $D_1$  是 CDS 方法的基本参数, 分别取 1.5 和 0.5 左右时计算最稳定<sup>[14]</sup>;  $D_1$ 、 $D_2$  和  $D_3$  分别对应于上述的  $\alpha_2$ 、 $\alpha_3$  和  $\alpha_5$ , 对向列相液晶要满足  $2\alpha_2 + \alpha_3 > 0$ <sup>[15]</sup>, 由  $\alpha_2$ 、 $\alpha_3$  和  $\alpha_5$  的相对关系可根据  $D_1(=0.5)$  决定  $D_2$  和  $D_3$ , 且需维持计算稳定;  $S = \text{tr}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{S})$ ;  $a$  是取向度  $S$  的平衡值<sup>[12]</sup>; 离散微分算子  $\nabla^2$  及  $\nabla_\alpha \nabla_\beta$  的定义见文献<sup>[14]</sup>, 离散时间、空间步长皆为 1.

我们知道, 液晶在剪切流动中会沿着流动方向取向, 为简便起见假设剪切方向沿  $X$  轴正方向, 在剪切停止的瞬间, 根据剪切应力或剪切时间的不同,

液晶取向矢沿  $X$  轴有不同的取向程度, 我们以此时的状态为初始状态, 并考虑液晶取向矢围绕  $X$  轴  $\pm\pi/4$ 、 $\pm\pi/6$  和  $\pm\pi/8$  三个角度范围内均匀取向三种情况, 相应于逐渐增大的初始剪切应力或增长的剪切时间. 计算中采用周期边界条件.

### 4 结果与讨论

图 1 是液晶取向矢在围绕  $X$  轴  $\pm\pi/4$  角度范围内均匀取向的初始状态下条带织构的形成过程. 为了便于观察, 所使用的格子尺寸为  $32 \times 32$ , 在更大尺寸格子上进行计算的结果同图 1 一致. 可见使用本模型计算可以很好地描述液晶条带织构的形成, 其形态与实验结果(见图 2)完全一致. 在式(18)中, 空间尺寸单位约化为  $Nb$ <sup>[12,13]</sup>,  $N$  为液晶高分子的聚合度, 而  $b$  为液晶高分子液晶基元的长度.  $N$  的数量级为一般为  $10^2$ , 而  $b$  的数量级约为  $10 \text{ \AA}$ , 这样计算中单个元胞的尺寸在  $0.1 \mu\text{m}$  的数量级, 这与实验结果<sup>[16]</sup>大致接近.

条带织构形成的机理可以这样理解: 当液晶的取向矢不是沿着一个方向取向时, 会产生额外的畸变能量, 畸变能的松弛使液晶取向矢趋向于沿着同一方向排列. 图 1 中黑线段代表各微区内的指向矢, 横向取向趋于一致的过程就是弯曲形变的松弛过程, 而纵向取向趋于一致的过程就是展曲形变的松弛过程. 由于我们假设展曲形变常数  $K_1$  远大于弯曲形变常数  $K_3$ , 也就是说展曲能量远大于弯曲能量, 展曲比弯曲更不稳定, 因此, 展曲形变松弛的速度要远大于弯曲形变的速度, 这样在纵向上的取向会很快趋于一致, 而横向上取向的归一过程要慢得多, 于是便形成了纵向的条带结构. 而当  $K_1 \approx K_3$  时, 由式(10)、(11)不难得到  $\alpha_5 \approx 0$ , 由这个关系进行计算后发现二维点阵上液晶的取向最终趋于一致, 没有条带出现. 这也能解释为什么在小分子液晶内观察不到条带织构: 小分子液晶的展曲和弯曲形变常数相差往往很小<sup>[9]</sup>. 事实上, 当液晶发生展曲形变时, 为维持体系的密度为一常数, 两个分子链间的楔形空隙需要由相邻的分子链的链端来填充, 这在长径比为 3 或 4 左右的小分子液晶来说并不困难; 但是对于长径比很大的高分子液晶来说, 可用于填充的链端数量少, 要维持恒定密度填充链就必须堆积, 这样会产生很大的分子间排斥力. 因此, 对于高分子液晶来说, 展曲形变是很难发生的<sup>[17]</sup>.

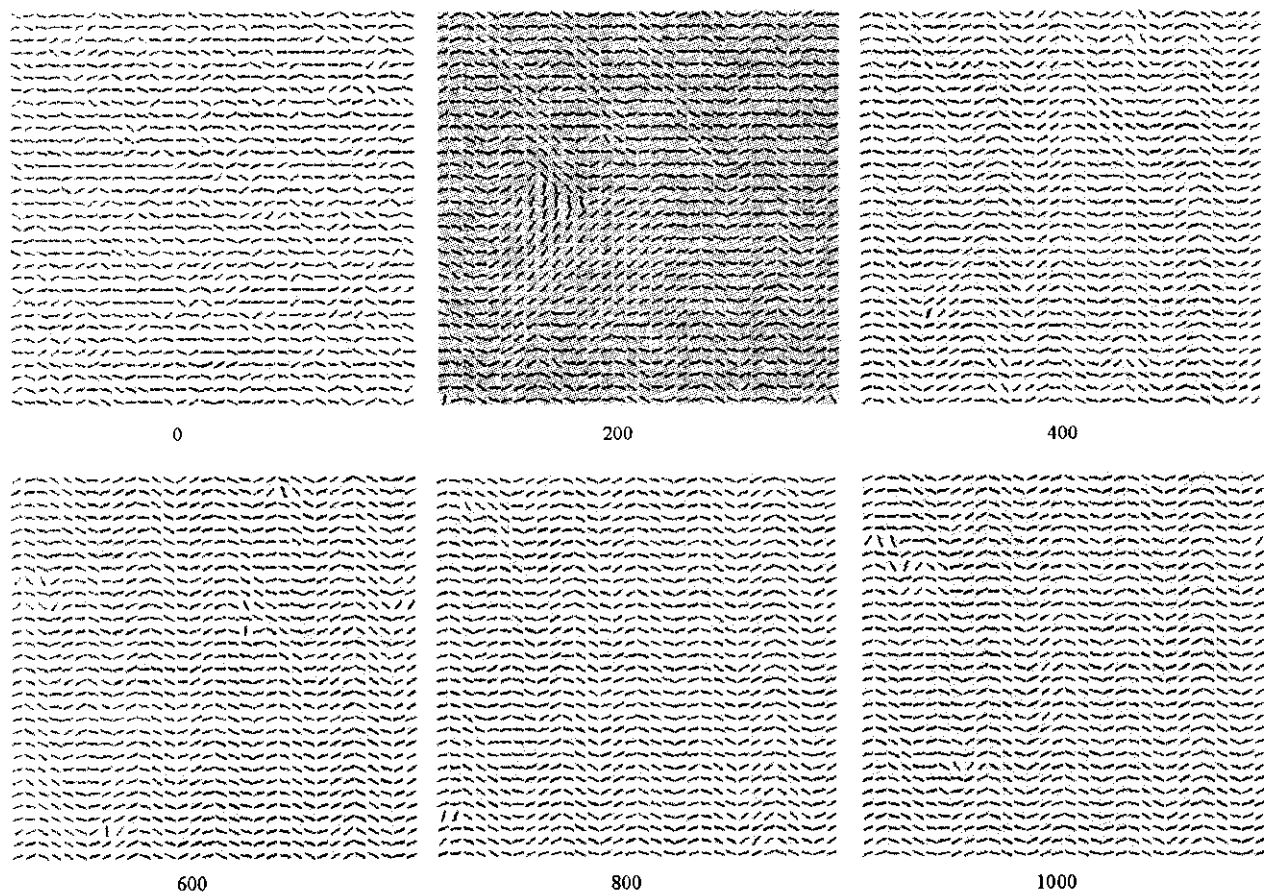


图 1 液晶取向矢在围绕  $X$  轴  $\pm\pi/4$  角度范围内均匀取向的初始状态下条带结构的形成过程  
图中黑线段代表各微区内的指向矢, 数字为模拟时间步长

Fig. 1 Band texture formation process of liquid crystal under the initial condition of the directors uniformly orienting in  $\pm\pi/4$  angle range around  $X$  axis, the black bars are directors and the numbers are time steps

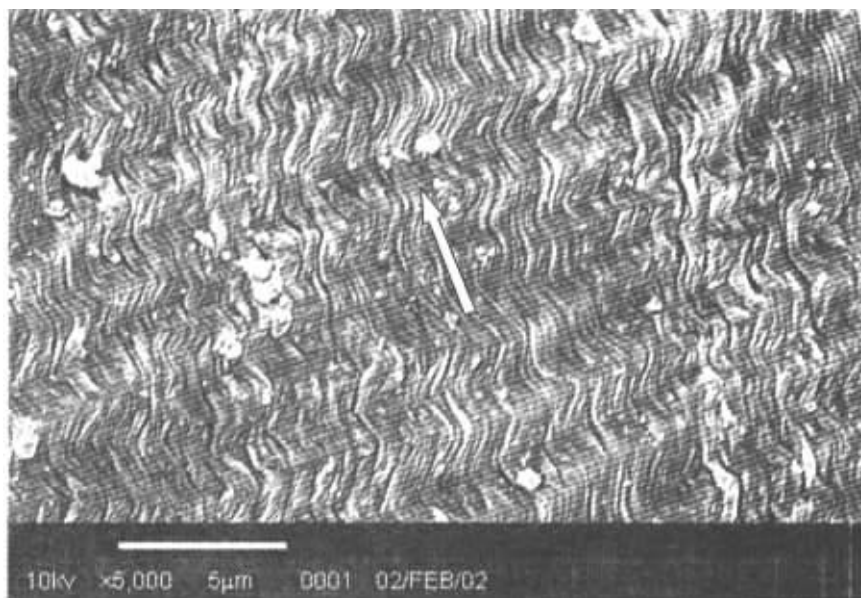


图 2 PBO 条带结构的 SEM 图像(图中白箭头指示预剪切方向)

Fig. 2 SEM patterns of band texture formed in PBO, the white arrow indicates preshear direction.

Picken 等在讨论时只考虑了畸变能(焓项)<sup>[6]</sup>, 其计算结果仅能预测横向取向一致的纵向条状区域的出现,但这些区域间的取向并不按锯齿状结构排列.本工作综合考虑了自由能的焓和熵,焓项要求液晶沿一个方向取向而熵项要求与之相反,二者之间的平衡导致了条带织构的出现,这与张红东等的结论<sup>[5]</sup>一致.

图 3 是是液晶取向矢在围绕 X 轴  $\pm\pi/4$  角度范围内均匀取向的初始状态下形成条带织构的液晶 SALS 模拟图样和实验结果的对比,二者相当一致.

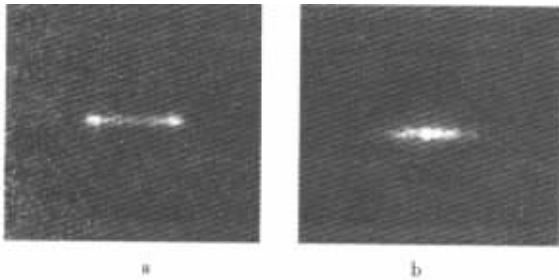


图 3 a: 模拟的液晶条带织构小角光散射图样;  
b: 实验得到的 PBO 条带织构的小角光散射图样

Fig 3 a: The simulated SALS patterns of band texture formed in liquid crystal; b: the experimentally observed SALS patterns of band texture formed in PBO.

用不同的初始条件进行计算,得到的条带织构形态也一致,仅开始出现条带的时间和条带的特征尺寸有所不同,图 4 为液晶取向矢在围绕 X 轴  $\pm\pi/4$ 、 $\pm\pi/6$  和  $\pm\pi/8$  三个角度范围内均匀取向三种情况下开始出现条带的时间以及条带的特征尺寸随夹角范围减小(对应于初始剪切应力的增大或剪切时

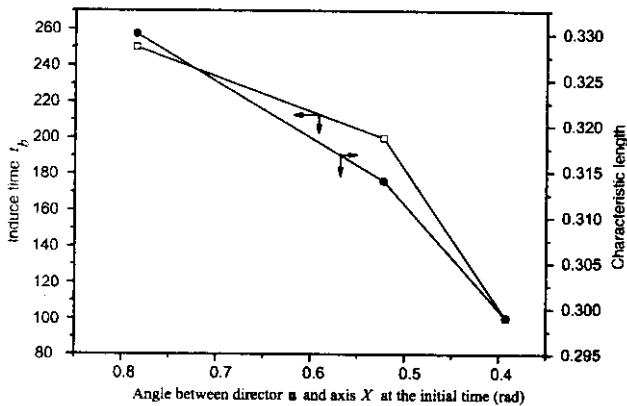


图 4 开始出现条带的诱导时间以及条带特征尺寸与预剪切条件的关系

Fig. 4 Dependence of induce time of band texture forming and characteristic length of band texture on the preshear conditions

间的增长)而变化的规律.可见随初始剪切应力的增大或剪切时间的增长,开始出现条带的时间减小而条带特征尺寸变小,这也与实验结果<sup>[2,16]</sup>一致.

需要指出的是,本工作仅仅是为了计算方便而在二维情况下进行讨论,事实上所有的物理内容都能推广到三维情况.首先,虽然三维情况下展曲可以实现,但是对比式(4)~(6)和式(1)可以发现这仅影响到 K 和  $\alpha$  关系式的常系数;其次,三维情况下式(14)中的 Landau-de Gennes 自由能包含三次方项,但液晶的 I-N 相变是一个弱一级相变<sup>[9]</sup>,亦即三次方项的绝对值很小,可以安全的忽略;此外,CDS 计算完全可以在三维点阵中进行.

### 参 考 文 献

- [1] Elliott A, Ambrose E J. *Disc. Faraday Soc.*, 1950, **9**: 246
- [2] Chen S X, Qian R Y. *Makromol. Chem.*, 1990, **191**: 2475
- [3] Marrucci G. *Pure Appl. Chem.*, 1988, **57**: 1545
- [4] Chan P K, Rey A D. *Liq. Crystals*, 1993, **13**: 775
- [5] Zhang H, Yang Y. *Macromolecules*, 1998, **31**: 7550
- [6] Picken S J, Moldenaers P, Berghmans S, Mewis J. *Macromolecules*, 1992, **25**: 4759
- [7] Frank F C. *Disc. Faraday Soc.*, 1958, **25**: 19
- [8] Edwards B J, Beris A N. *J. Rheol.*, 1989, **33**: 1189
- [9] de Gennes P G, Prost J. *The Physics of Liquid Crystals*. Second Edition. New York: Oxford University Press, 1993. 100
- [10] Liu A J, Fredrickson G H. *Macromolecules*, 1996, **29**: 8000
- [11] Liu A J, Fredrickson G H. *Macromolecules*, 1993, **26**: 2817
- [12] Yang S, Liang B. *J. Polym. Sci. : Part B: Polym. Phys.*, 2001, **39**: 2915
- [13] Yang Shenglin (杨胜林), Liang Borun (梁伯润), Li Guang (李光). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 122
- [14] Oono Y, Puri S. *Phys. Rev. A*, 1988, **38**: 434
- [15] Vertogen G, de Jeu W H. *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals*. Berlin: Springer-Verlag Press, 1988. 233
- [16] 周其凤 (Zhou Qifeng), 王新久 (Wang Xinjiu). *Polymeric Liquid Crystals (液晶高分子)*, Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 1999. 82
- [17] Meyer R B. *Macroscopic Phenomena in Nematic Polymers*. In *Polymer Liquid Crystals*. Ciferri A, Krigbaum W R, Meyer R B ed. New York: Academic Press, 1982. 135