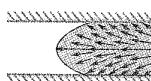


Disklinationen in flüssigkristallinen Polymerschmelze

Disclinations in Liquid Crystalline Polymer Melts

K. Geiger,
Stuttgart,
Germany



1 Einleitung

Flüssigkristalline Substanzen sind anisotrope Flüssigkeiten, die sich in einer kondensierten, mesomorphen Phase zwischen dem festen und flüssigen Aggregatzustand befinden. Aus der Anisotropie dieser Substanzen resultieren besondere rheologische Eigenschaften und eine damit verbundene komplexe, verformungsinduzierte Entwicklung von Defekten und zusammengesetzten Texturen. Die Interpretation der Zusammenhänge zwischen Verformung und Defekten erfordert einen vertieften Einblick in die Physik der anisotropen, kondensierten Materie. Das Ziel des hier folgenden Beitrages ist es, eine dreidimensionale geometrische Illustration der Symmetrieelemente, der makroskopischen Verzerrungen, der lokalen Symmetriebrechung und der daraus entstehenden Defekte zu geben, beschränkt auf den Fall der nematisch-flüssigkristallinen Phase.

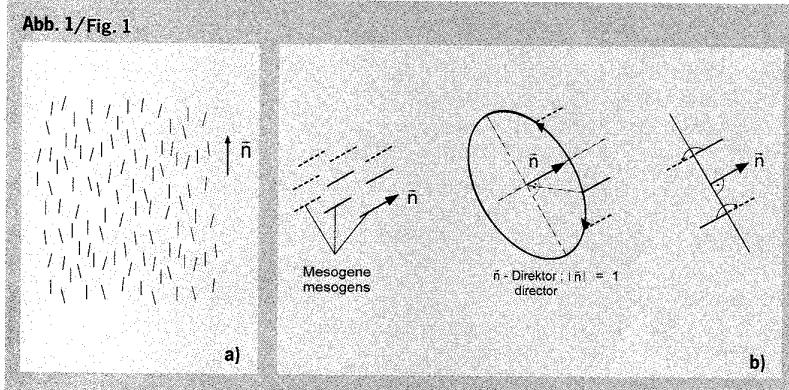
2 Symmetrieelemente der nematisch-mesomorphen Phase in flüssigkristallinen Substanzen

Grundvoraussetzung für die Ausbildung einer orientierungsbedingt geordneten nematischen Phase ist die zylindrische Gestalt der steifen Molekülbausteine einer Flüssigkeit. Abb. 1a zeigt Stäbchenmoleküle, sogenannte Mesogene, in der nematischen Phase. Der Direktor \vec{n} charakterisiert die Vorzugsrichtung der Mesogene. Die nematisch-mesomorphe Phase besitzt gegenüber der isotropen Phase eine im Ganzen gebrochene Symmetrie. Die globale Symmetriebrechung kennzeichnen, gemäß der Darstellung in Abb. 1b, drei wesentliche Symmetrieelemente [1].

Abb. 1:
a) Orientierungsbedingte Ordnung mesogener Einheiten
b) Symmetrieelemente der nematisch-mesomorphen Phase

Fig. 1:
a) Orientational order of mesogenic units,
b) Symmetry elements of the nematic mesomorphic phase.

Abb. 1/Fig. 1



1 Introduction

Liquid crystalline substances are anisotropic liquids that exist in a condensed, mesomorphic phase between the solid and liquid state. The peculiar rheological properties and the complex strain induced development of defects and assembled textures result from the anisotropy of these substances. The interpretation of the relation between strain and defects requires a deeper insight into the physics of the anisotropic condensed matter. The aim of the following contribution is to give a three-dimensional geometric illustration of the symmetry elements, of the macroscopic distortions, of the local symmetry breaking, and of the development of defects, limited to the case of nematic liquid crystalline phases.

2 Symmetry elements of the nematic-mesomorphic phase in liquid crystalline substances

Presupposition for the evolution of an orientational ordered nematic phase is the cylindrical form of the stiff molecule segments in liquids. Fig. 1a shows rod-like molecules, the so-called mesogenic units in the nematic phase. The director \vec{n} characterizes the preferential direction of the mesogenic units. Compared with the isotropic phase, the nematic-mesomorphic phase possesses a broken symmetry in whole. The global symmetry breaking characterizes, as shown in Fig. 1b, three essential symmetry elements [1]. They are defined concerning

- ▷ all translations of the mesogenic units in space,
- ▷ all rotations of the mesogenic units with arbitrary angle around the director \vec{n} and
- ▷ all rotations of the mesogenic units with integer multiples of π around arbitrary axes perpendicular to their long axes.

The local orientation of each single mesogenic unit of a liquid crystalline substance varies from the director \vec{n} and leads to a macroscopic distortion of the director field already in quiescent state. The continuum mechanical theory, which describes the distortion of cylindrical symmetric molecular long range order in the nematic mesophase, was developed by Oseen [2] and by Frank [3]. In this theory the free energy density in the nematic liquid is assumed to be a quadratic function of the curvature strains splay ($\text{div } \vec{n}$), twist ($\vec{n} \cdot \text{rot } \vec{n}$) and bend ($\vec{n} \times \text{rot } \vec{n}$) according to equation (1). The three elasticity constants K_1 , K_2 and K_3 quantify the contribution of these curvature strains to the free energy density. All three constants have the same order of magnitude for low molecular substances LC.

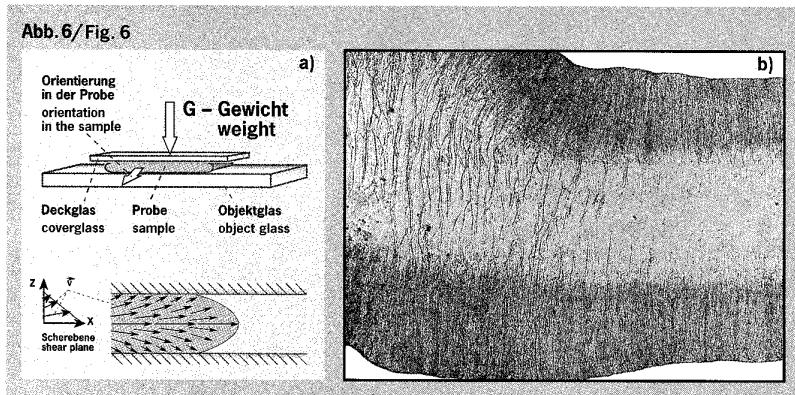
Abb. 6/ Fig. 6

Abb. 6:
a) Versuchsanordnung zur Erzeugung von Torsionsdisklinationen in dünnen LCP-Filmen

b) Zerflossene LCP-Probe (Material: LCP Vectra B 950, $T = 340^\circ\text{C}$)

Fig. 6:
a) Experimental arrangement to produce twist disclinations in highly oriented thin LCP-films,
b) Deliquesced LCP-sample with oriented disclination loops oriented in the flow direction (material: LCP Vectra B 950, $T = 340^\circ\text{C}$).

Verankerung der Mesogenen) und haben eine zum Film senkrecht stehende Linie L , die sich über die Filmdicke ausdehnt. Eine $s = +1/2$ - und eine $s = -1/2$ -„integer“ Keildisklination schließen sich, gemäß der schematischen Darstellung in Abb. 5a, zu einem Disklinationsdipol zusammen [8].

Torsionsdisklinationen, die in dickeren Flüssigkeitschichten erscheinen, schließen sich zu einer mikroskopisch ausgedehnten, geschlossenen Schleife gemäß der Darstellung in Abb. 5b zusammen. Die Mesogene innerhalb der Schleife liegen in der Schleifenebene, außerhalb dieser stehen sie zu der Schleifenebene senkrecht [9], [10]. In Abb. 5b ist das Torsionsdisklinationspaar $|s| = 1/2$ an diametral gegenüberliegenden Stellen der Schleife dargestellt. Die dreidimensionale axonometrische Darstellung, projiziert auf die Ebene des Bildes, lässt die $|s| = 1/2$ -„integer“ Torsionsdisklination als Keildisklination von gleicher Stärke erscheinen, wenn man die Trajektorien tangential zu der Abbildung der Mesogene in Abb. 5b nachzeichnet. Damit ist die topologische Äquivalenz aller Disklinationen gleicher Stärke demonstriert.

Folgt man längs der Disklinationsschleife dem Einheitsvektor \vec{L} , so wird nach einer viertel Länge $l/4$ der Schleife \vec{L} zu dem Drehvektor $\varphi \cdot \vec{v}$ parallel. Die Liniensingularität entspricht an dieser Stelle einer Keildisklination. Die scherinduzierte Verformung dieser Schleife in LCP-Schmelzen mit hoher Querbiegungskonstante wird eine Konzentration der Spannungen (z.B.: Schubspannung) gerade an dieser Stelle bewirken.

Gleichungen/equations

$$F_d = \frac{1}{2} \cdot [K_1 \cdot (\operatorname{div} \vec{n})^2 + K_2 \cdot (\vec{n} \cdot \operatorname{rot} \vec{n})^2 + K_3 \cdot (\vec{n} \times \operatorname{rot} \vec{n})^2] \quad (1)$$

$$d\vec{b} = 2 \cdot \sin \frac{\varphi}{2} \cdot \vec{v} \times \Delta \vec{x} = \varphi \cdot \vec{v} \times \Delta \vec{x} \quad (2)$$

$$\varphi = s \cdot \psi + \varphi_0 \quad (3)$$

$$\text{mit } s = \pm \frac{1}{2}, \pm 1, \pm \frac{3}{2}, \dots, \text{oder } \varphi_0 = 0$$

$$s = +1 \rightarrow \varphi_0 = 0 \quad \text{oder} \quad \varphi_0 = \frac{\pi}{2}$$

disclination of equal strength if one draws the trajectories tangentially to the projection of the mesogenic units. The topological equivalence of all disclinations of equal strength is demonstrated therewith.

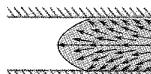
If one follows the unit vector \vec{L} along the disclination line, the rotation vector $\varphi \cdot \vec{v}$ is parallel to \vec{L} after a length $l/4$ of the loop. The line singularity corresponds to a wedge disclination at this point. The shear induced deformation of this loop in LCP-melts with high splay constant leads to a concentration of stresses (e.g. shear stress) even at this point.

4 Shear induced development of line disclinations in LCP-melts

The twist disclination loops develop in liquid crystalline polymers in that their highly oriented thin layers melt and their uniform texture relaxes into an energetically favourable equilibrium texture. The disclination lines orient during shear flow of the LCP-melt in shear direction. Fig. 6a shows a simple experimental arrangement in which a thin LCP film oriented in direction of the arrow (uniaxially stretched) with constant loading at the upper glass plate deliquesces perpendicularly to its original orientation at the melt temperature [11]. The width of the film (cca. 1mm) is much larger than its thickness (cca. 5μm), so that one may neglect the planar extensional flow component in comparison to the shear flow during the deliquescence of the sample. Fig. 6b shows a deliquesced LCP-sample. The light scattering dark disclination loops oriented in the flow direction appear numerous and are extended about macroscopic regions. The well contrasted optical image of this thread or line texture is a consequence of the locally noncontinuous director field on the disclination line L ; the incident light is intensively scattered through the topological barrier of the twist disclination and the core of the disclination thus appears dark.

Fig. 7a, b show the same sample between crossed polars in orthogonal (with $\vec{n} \perp$ to polarizer) and in diagonal (with \vec{n} under 45° inclined to the polarizer) position. One recognizes bright regions between the in-flow direction oriented disclination lines in the orthogonal position, which are then dark in the diagonal position and vice versa. The periodic change of the bright and dark regions between the orthogonal and the diagonal position of the sample indicates disclination loops, which are elongated in the shear plane in the flow direction. They have a strength $|s| = 1/2$ and due to this defect type exhibit a $\pm 45^\circ$ orientation of the mesogenic units between two adjacent disclination loops. The number of lines oriented in the flow direction increases with increasing shear strain. At the same time the lines become shorter and less contrasted.

Fig. 7c explains, how a twist disclination oriented in the flow direction will be nucleated from its original position in the shear flow. The first region labels the location where the mesogenic units oriented perpendicularly to the flow direction still retain their original orientation. For a sufficiently high shear strain the mesogenic units begin to rotate into the flow direction and form $|s| = 1/2$ “integer” wedge disclinations at



4 Scherinduzierte Ausbildung von Liniendisklinationen in LCP-Schmelzen

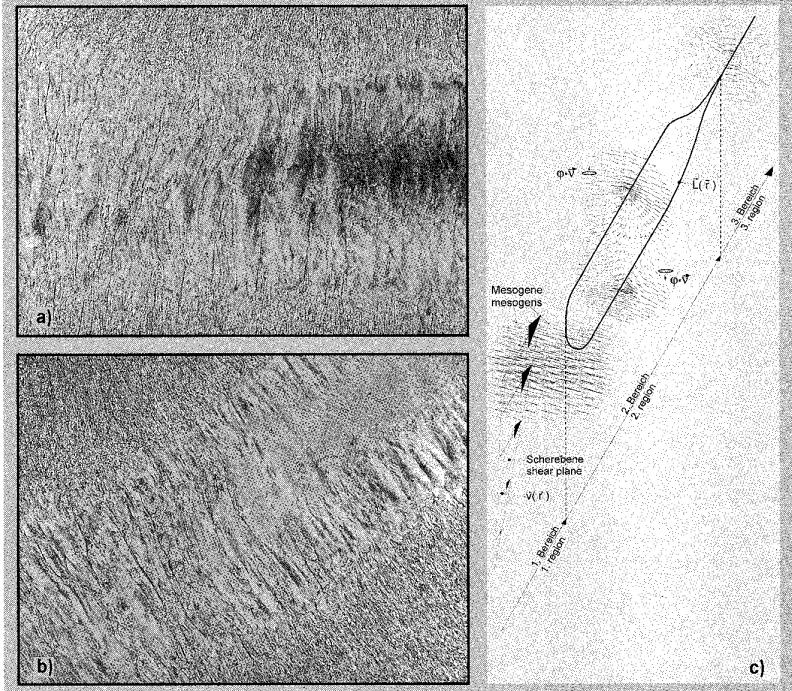
Die Torsionsdisklinationsschleifen entstehen in flüssigkristallinen Polymeren, indem deren hochorientierte dünne Schichten aufschmelzen und ihre einheitliche Textur in eine energetisch günstigere Gleichgewichtstextur übergeht bzw. relaxiert. Die Disklinationslinien orientieren sich beim Scherfließen der LCP-Schmelze in Scherrichtung. Abb. 6a zeigt eine einfache Versuchsanordnung, bei der ein dünner, in Richtung des Pfeils orientierter LCP-Film (uniaxial verstrekt) durch konstante Gewichtsbelastung an der oberen Glasplatte quer zur Orientierungsrichtung oberhalb der Schmelztemperatur zerfließt [11]. Die Filmbreite (ca. 1 mm) ist sehr viel größer als die Filmdicke (ca. 5 μm), so daß man die planare Dehnungskomponente gegenüber der Scherung während des Zerfließens der Probe vernachlässigen darf. Abb. 6b zeigt eine zerflossene LCP-Probe. Die in Fließrichtung orientierten, lichtstreuenden dunklen Disklinationsschleifen erscheinen zahlreich und sind über makroskopische Bereiche ausgedehnt. Das kontrastreiche, optische Bild dieser Faden- oder Linientextur ist die Folge der lokalen Unstetigkeit des Direktorfeldes an der Disklinationslinie L ; das einfallende Licht wird durch die topologische Barriere der Torsionsdisklination intensiv gestreut und der Kern der Disklination wird demzufolge dunkel.

Die Abbildungen 7a, b zeigen die gleiche Probe zwischen gekreuzten Polarisatoren in Dunkel- (mit $\vec{n} \perp$ zum Polarisator) und in Hellstellung (mit \vec{n} unter 45° geneigt zum Polarisator). Man erkennt zwischen den in Fließrichtung orientierten Disklinationslinien hell erscheinende Bereiche in der Dunkelstellung, die dann in der Hellstellung dunkel sind und umgekehrt. Das periodische Wechseln der hellen und dunklen Bereiche zwischen der Dunkel- und der Hellstellung der Probe deutet auf Disklinationsschleifen hin, die in der Scherebene in Fließrichtung gestreckt sind, eine Disklinationsstärke $|s| = 1/2$ haben und gemäß diesem Defekttyp eine $\pm 45^\circ$ Orientierung der Mesogenen zwischen zwei benachbarten Disklinationsschleifen aufweisen. Mit steigender Scherdeformation erhöht sich die Zahl der in Fließrichtung orientierten Linien. Zugleich wurden die Linien kürzer und weniger kontrastreich.

Abb. 7c verdeutlicht, wie eine in Fließrichtung orientierte Torsionsdisklination aus dem ursprünglich zur Fließrichtung senkrecht orientierten Direktorfeld in der Scherströmung nukleiert wird. Der erste Bereich markiert die Stelle, wo die zur Fließrichtung senkrecht orientierten Mesogene ihre Orientierung noch beibehalten. Bei hinreichend großer Scherdeformation beginnen die Mesogenen sich in Fließrichtung zu drehen und $|s| = 1/2$ -„integer“ Keildisklinationen in der Probenmitte zu formen. Außerhalb der Probenmitte entstehen scherinduzierte Torsionsdisklinationen, die sich im zweiten Bereich in Fließrichtung ausdehnen. Nach Überschreiten einer kritischen Länge der Disklinationslinie, die einer kritischen Scherdeformation und damit einer kritischen elastischen Spannung entspricht, verschmelzen die $|s| = 1/2$ -„integer“ Torsionsdisklinationen zu Disklinationen mit der höheren Stärke $|s| = 1$. Der dritte Bereich enthält demgemäß die dicht verteilten kürzeren und weniger kontrastreichen Schleifen bis hin zum Probenrand.



Abb. 7/Fig. 7



the centre of the sample. Outside of the centre of the sample, shear induced twist disclinations develop, which extend in the flow direction on the second region. After achieving a critical length of the disclination line, which corresponds to a critical shear strain and therewith a critical elastic stress, the $|s| = 1/2$ -“integer” twist disclinations coalesce to disclinations with the higher strength $|s| = 1$. Accordingly the third region includes the densely distributed shorter and less contrasted loops up to the sample border.



Abb. 7:
Zerflossene LCP-Probe
zwischen gekreuzten
Polarisatoren
a) in der Dunkel- und
b) in der Hellstellung,
c) Eine geometrische
Illustration der Nukleierung
und Koaleszenz von
Torsionsdisklinationen.

Fig. 7:
Deliquesced LCP-sample
between crossed polars:
a) in orthogonal and
b) in diagonal position,
c) a geometric illustration
of the nucleation and
coalescence of twist
disclinations.

- [1] Kléman, M.: "Points, Lines and Walls", J. Wiley and Sons, Chichester, UMI (1983).
- [2] Oseen, C.W.: Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik, 19A, (1925), No. 9, p. 1.
- [3] Frank, F.C.: Disc. Farad. Soc., 25c (1958), p. 19.
- [4] Meyer, R.B.: in "Polymer Liquid Crystals", ed. Ciferri et al, Academic Press, New York (1982), Ch. 6, 133.
- [5] Kléman, M.: in "Advances in Liquid Crystals", ed. Brown, G.H., Academic Press, New York (1975), 1, p. 267.
- [6] Kléman, M.: Rep. Prog. Phys., 52 (1989), p. 555.
- [7] Boulgand, Y.: in "Physics of Defects", Les Houches XXXV, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1981), p. 665.
- [8] DeGennes, P.G., Prost, J.: "The Physics of Liquid Crystals", Clarendon Press, Oxford (1993).
- [9] Graziano, D.J., Mackley, M.R.: Mol. Cryst. Liq. Cryst., 106, (1984), p. 103.
- [10] DeNéve, Th., Navard, P., Kléman, M.: Macromolecules, 28 (1995), p. 1541.
- [11] Geiger, K.: in "Mathematical Models of Liquid Crystals and Related Polymeric Systems", L.M.S. Durham Symposium in press (1996).