

聚对苯甲酰胺液晶态球晶生长机理*

陈寿羲 龙程奋 金永泽 蔡丽英
(中国科学院化学研究所) (清华大学化工系)

摘 要

本文用热台偏光显微镜和透射电子显微镜研究了聚对苯甲酰胺 (PBA)/ H_2SO_4 液晶态生长球晶的形态结构和结晶机理。结果表明, PBA/ H_2SO_4 向列型晶相具有过冷状态, 可达 30—40°C 左右, 并可生长球晶结构, 一般直径可达 5 毫米左右。20 Wt% 溶液在不同的过冷态结晶时, 可以生成三种形态的球晶结构, 这是由于构成球晶的基本结构单元——有序微区结构在不同过冷条件下堆砌排列的规整程度不同的缘故。球晶的形态结构只与过冷程度有关, 而与溶液的浓度无关。同时还研究了变温和剪切应力下结晶的球晶形态。

浓度高于临界值的聚对苯甲酰胺 $\left[\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH} \right]_n$ (下称 PBA) 溶液, 在一定的温度范围内呈现向列型中介相特征^[1-3]。当温度高于清亮点温度时, 它转变为各向同性溶液, 而低于凝固点温度时, 则形成各向异性固体。一些工作表明, 全对位芳香聚酰胺液晶态快速冷却时, 可出现过冷状态^[4], 并生长球晶^[5]。高分子液晶态具有冷却结晶这一性质。因此有可能仔细地研究它们的结晶过程和机理。Fujita 等^[6]曾研究聚-L-谷氨酸甲酯 (PMLG) 的胆甾型液晶态球晶的生长机理。但有关芳香聚酰胺向列型液晶态球晶生长机理和形态结构的研究尚少。本文应用热台偏光显微镜和透射电子显微镜对 PBA/ H_2SO_4 体系向列型中介相的组织特征及其在不同过冷条件下球晶生长过程和形态结构进行了研究。

实 验 部 分

本文所用的聚合体 $[\eta] = 2.017 \text{ dl/g}$, 经 60°C 真空干燥 24 小时后, 置于干燥器中待用。在 100% H_2SO_4 中配制成重量百分浓度为 12—20% 的溶液。

1. 液晶态组织的观察

将液晶溶液置于样品池内, 密封后置于偏光显微镜加热台上, 等速升温 (2°C/分), 观察其相转变过程及中介相织态结构的变化, 拍照记录。

2. 球晶生长过程和形态观察

取少量液晶溶液涂于二片载玻片之间, 先在高于呈现向列相的温度下恒温一分钟后,

* 1981年8月17日收到。

迅速转移到已恒温在一定温度的热台上进行等温结晶,观察球晶生长过程并拍照记录。

3. 透射电子显微镜试样的制备

将已经在不同过冷条件下结晶的试样放在水中凝固,充分漂洗除去残留的硫酸后,经超声波粉碎,制成电镜用试样,用国产 DX-4 型透射电子显微镜观察和拍照。

结果与讨论

1. 向列型液晶态的组织特征

为了确保液晶态结晶是在向列型液晶的过冷态下进行,因此必须了解 PBA/H₂SO₄ 体系呈现向列型液晶的组织结构特征及其所在的温度范围。图 1 为 20% 浓度的 PBA/H₂SO₄ 溶液在升温过程中退偏振光强度变化曲线。

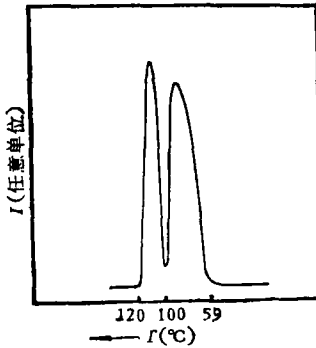


图 1 PBA/H₂SO₄ 20Wt% 溶液在升温过程中退偏振光强度变化

可以看出,退偏振光强度变化曲线为二个完全分离的峰,说明该体系在升温过程中产生由向列型中介相转变为另一个中介相。实验数据表明,产生相转变的温度随溶液浓度增加而增高。从图 2 为图 1 中二个峰温度区域内的中介相组织结构特征。图 2 可见, PBA/H₂SO₄ 体系在不同温度区域内呈现不同的组织结构。图 2-a 为典型的向列型液晶的特征结构,它呈现出细长的线状结构,弯曲而且互相交叉。随着温度逐渐升高,线状结构逐渐变稀,直到它们全部消失,出现图 2-b 所示的结构。这种结构双折射最弱,对应于图 1 两峰之间退偏振光强度最低的状态。如继续升温时则转变成另一种中介相的组织(图 2-c),最后转变为各向同性溶液,不呈现任何结构。只要体系温度不超过转变成各向同性溶液的温度,当体系降温时其组织结构可以按原顺序复现向列型结构特征。当体系温度降低到低于原来液晶的凝固体熔化温度时,发现并未发生凝固,而是出现过冷状态,并保持向列型液晶的组织特征。有趣的是,在过冷状态的向列型液晶中可以生长球晶。

图 2-a 为典型的向列型液晶的特征结构,它呈现出细长的线状结构,弯曲而且互相交叉。随着温度逐渐升高,线状结构逐渐变稀,直到它们全部消失,出现图 2-b 所示的结构。这种结构双折射最弱,对应于图 1 两峰之间退偏振光强度最低的状态。如继续升温时则转变成另一种中介相的组织(图 2-c),最后转变为各向同性溶液,不呈现任何结构。只要体系温度不超过转变成各向同性溶液的温度,当体系降温时其组织结构可以按原顺序复现向列型结构特征。当体系温度降低到低于原来液晶的凝固体熔化温度时,发现并未发生凝固,而是出现过冷状态,并保持向列型液晶的组织特征。有趣的是,在过冷状态的向列型液晶中可以生长球晶。

最后转变为各向同性溶液,不呈现任何结构。只要体系温度不超过转变成各向同性溶液的温度,当体系降温时其组织结构可以按原顺序复现向列型结构特征。当体系温度降低到低于原来液晶的凝固体熔化温度时,发现并未发生凝固,而是出现过冷状态,并保持向列型液晶的组织特征。有趣的是,在过冷状态的向列型液晶中可以生长球晶。

2. 球晶的形态结构和生长机理

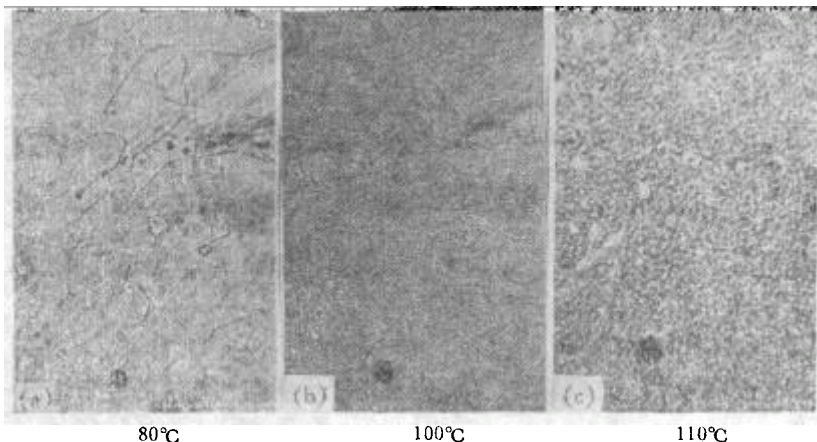


图 2 PBA/H₂SO₄ 20Wt% 溶液升温过程中织态结构变化

PBA/H₂SO₄ 体系向列型液晶态过冷程度可达 30—40℃, 但一般成核密度很小, 球晶生长速度较慢, 因此球晶可以长得较大, 直径可达 5 毫米左右, 可用肉眼直接观察. PBA/H₂SO₄ 溶液态生长的球晶形态结构只与体系的过冷程度有关, 而与溶液的浓度无关. 以 20% 浓度的溶液为例, 在不同过冷程度下结晶时, 可以生成三种形态的球晶结构.

图 3 为该溶液在 20℃ 等温结晶时生成球晶的显微照相, 由图可见球晶是在向列型液晶态母体中生长的, 与一般高聚物球晶相似, 也具有沿径向呈辐射状结构. 但在正交偏振片下, 它不呈现一般球晶特有的黑十字消光图象. 在显微镜下仔细观察时, 可以看到, 球晶的生长过程是液晶态溶液中有序微区结构凝固析出而堆砌排列的过程. 因而可以认为, 由于体系在过冷程度较大的情况下结晶时, 球晶生长速度较快, 组成球晶的基本结构单元——有序微区结构的堆砌排列相对于微区结构中分子链择优取向的方向是无规的, 因而它所构成的球晶在正交偏振片下不呈黑十字消光图象.

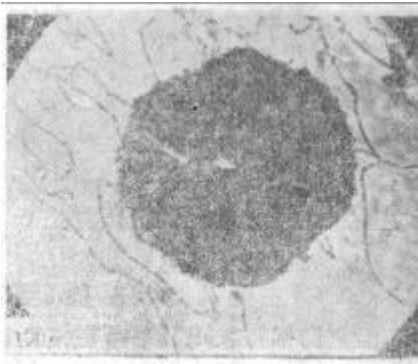


图 3 PBA/H₂SO₄ 溶液生成球晶形态的显微照相(正交偏振片下)
浓度: 20Wt%, 20℃



图 4 PBA/H₂SO₄ 溶液生成的球晶形态的显微照相(正交偏振片下)
浓度: 20Wt%, 50℃

图 4 为 50℃ 等温结晶时生长的球晶形态结构. 从图可见, 球晶形态具有显著的放射状的微纤结构和清晰的黑十字消光图象. 用一级红玻璃片检定为负光性球晶. 图 5 为 50℃ 下球晶的生长过程, 它与 20℃ 球晶生长过程有很大的不同. 球晶生长初期是形成束状结构(图 5-a), 其大小在微米量级. 随球晶生长的继续进行, 在束的两端不断产生分枝而成两个扇状结构, 随着扇状结构不断发展, 球晶不断长大, 最后扇形两端互相靠近而形成完整的球晶(图 5-d). 由于过冷程度较小, 球晶生长速度较慢, 因而球晶的微区结构可以规则地堆积排列起来, 即每个有序微区结构中分子链的择优取向的方向均朝向球晶的某一定方向排列, 因而在正交偏振片下球晶呈现出黑十字消光图.

图 6 为 60℃ 等温结晶所生成的球晶形态, 这类球晶形态由二种结构组成, 中心部分的形态与图 4 所示球晶形态一样, 具有辐射状的微纤结构和明显的黑十字消光图. 有趣的是在其周围继续生长的不是微纤结构, 而是成径向辐射状排列的片状结构, 当在正交偏振片下观察时, 中心部分有黑十字消光, 而片状结构部分没有双折射. 当试样自然冷却至室温后再观察时, 则见到在片状结构的前沿部分又继续结晶成微纤状结构, 同时片状结构部分在正交偏振片下出现明显的黑十字消光图象. 经一级红玻片检定为正光性球晶.

从不同过冷程度下结晶试样经超声粉碎物的电子显微镜观察结果间接地支持了上述

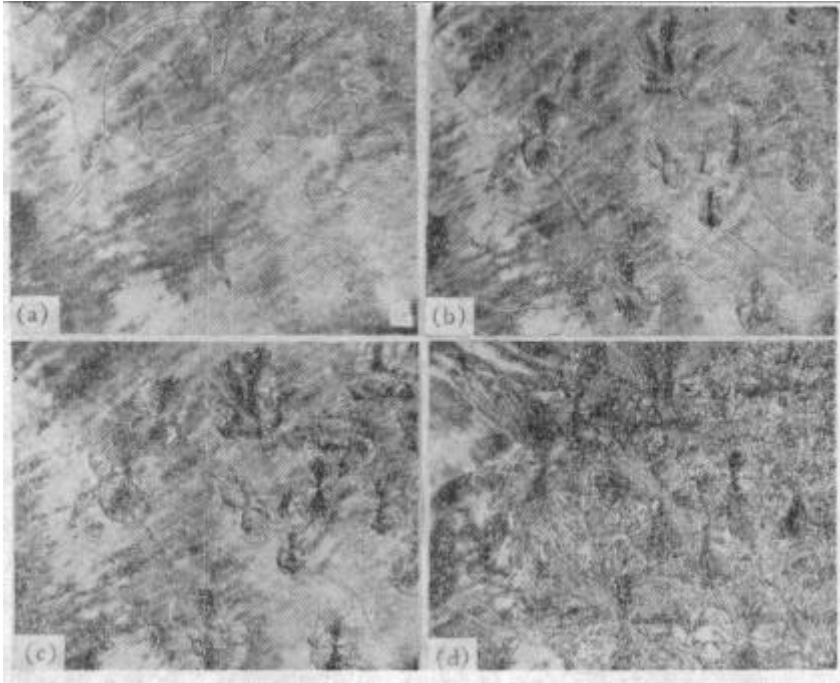


图5 PBA/H₂SO₄ 20Wt% 溶液在 50°C 下球晶生长过程显微照相(正交偏振片下)。

观点,即过冷程度大,结晶生长速度快的球晶试样(20°C)主要为球状结构(图7-a),从图中可以看出,球与球之间的排列是无规则的,但它们相互之间似乎存在相互连接的部分,每个球的平均大小为 600 Å 左右,相当于试样分子链的伸直长度。因此可以认为每个球都是由伸直了的分子链聚集排列组成。而过冷程度小,结晶生长速度慢的球晶试样(50°C),主要为微纤状结构组成(图7-b),从图中可以看到,这些微纤结构可以分裂成更细的微丝结构。而每个微丝又都由许多小球规则地排列成串珠样的结构,每个小珠的直径约 400 Å 左右,而所用试样的分子链伸直长度为 650 Å 左右。因此每条分子链可能互相贯穿于相邻的小球中,而形成串珠式的微丝结构。由于微丝之间没有分子链贯穿联结,所以微纤结构容易分裂成微丝结构。由此推测,微纤结构中分子链平行于微丝结构的长轴方向。

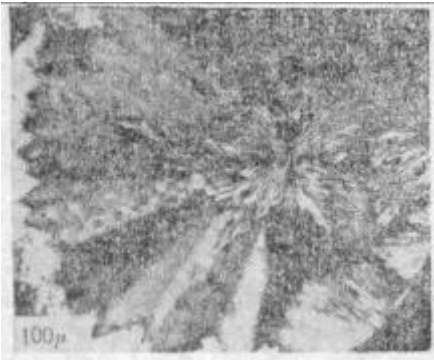


图6 PBA/H₂SO₄ 溶液生成球晶形态的显微照片(正交偏振片下)
浓度: 20Wt%, 60°C

的长轴方向。

PBA/H₂SO₄ 体系向列型液晶态结晶行为基本上与熔体相似,可以过冷结晶—熔化—再结晶多次反复进行。由于液晶态结晶时堆砌的基本结构单元为尺寸较大的微区结构,其生成的球晶结构从开始熔化到完全熔化需要一定时间,因此有利于直接观察并控制其熔化过程,来研究球晶局部熔化后重新结晶的生长过程和形态结构。图8为在 20°C 结晶时的球晶局部熔化后再在 20°C 下继续生长的球晶的形态结构。我们看到,在这种条件下

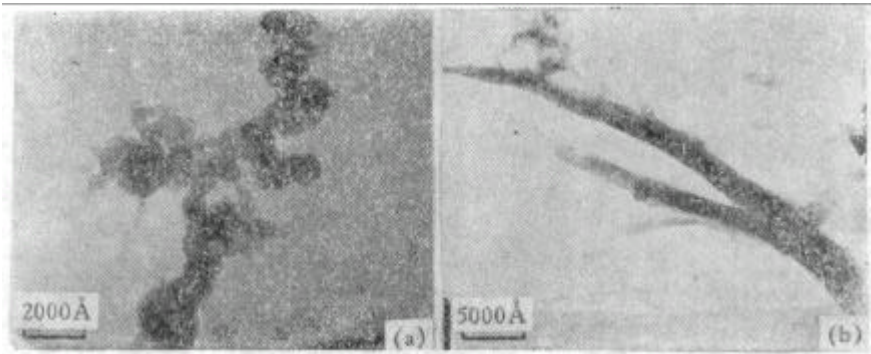


图7 PBA/H₂SO₄ 20Wt% 溶液生成球晶超声粉碎后的透射电镜照相
(a) 20°C; (b) 50°C

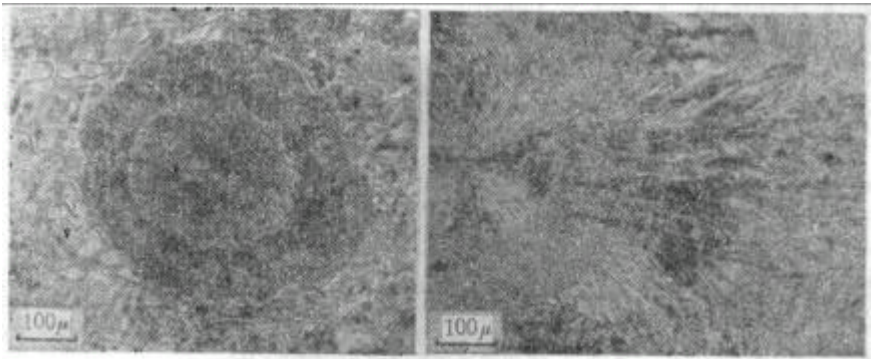


图8 PBA/H₂SO₄ 20Wt% 在20°C 结晶的球晶部分熔化后再结晶的形态的显微照相(正交偏振片下)

图9 PBA/H₂SO₄ 20Wt% 溶液在变温(50—20—50—20°C) 下结晶生长球晶的形态的显微照相(正交偏振片下)

的结晶,不是按原来的形态继续生长,而是以原有球晶的界面作为二次核再生成一层小球晶。图9为在50°C等温结晶一定时间后再置于20°C下等温结晶,如此反复进行所得到的球晶,它是由不同形态结构组成的一种复合球晶。从图中可看到不同结晶温度下所生长的那部分的形态结构正好与该温度下等温结晶所生成的球晶的形态相一致,因此,从球晶的形态特征可以判断其生成的条件。

PBA/H₂SO₄ 体系向列型液晶态经剪切后,在20°C下进行过冷结晶时,可以生长成串珠式的球晶结构。如图10-a所示,它既不同于PPTA/H₂SO₄液晶态体系剪切后缓慢凝固结晶形成的串晶结构^[7,8],又不同于柔性链高聚物熔体在剪切应力下结晶所得到的串晶结构。

对于PBA/H₂SO₄液晶态,剪切作用使得体系中有序微区结构产生取向,并形成成行排列但不连续的核心,在切应力下进行过冷态结晶时,就是以这些排列成行的晶核(行核)为中心,按球晶生长规律结晶的。由于在应力方向上球晶的生长受到相邻球晶的阻碍,只能朝垂直于应力方向生长成串珠式的球晶结构。如果行核密度较稀疏时,则生长成行排列的球晶结构(图10-b)。

以上实验结果表明,液晶态球晶的生长机理和形态结构基本上与高聚物熔体球晶生

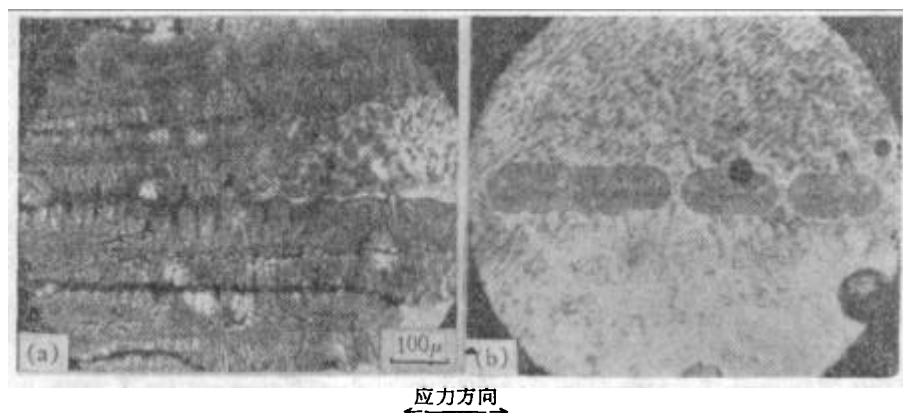


图 10 PBA/H₂SO₄ 体系向列相在剪切应力下结晶的形态结构 (20°C)

长的规律性相似,但球晶生长过程的堆砌单元不是分子链段而是微区结构。

致谢: 本工作得到钱人元教授的热情指导。所用试样为上海树脂研究所和北京合成纤维研究所提供,特表感谢。

参 考 文 献

- [1] Panar, M. and Beste, L. F., *Polymer Preprints*, 17, 65 (1976).
- [2] 陈寿羲、龙程奋、胡世如、徐懋, 高分子通讯, 1979(1), 1.
- [3] Васильва, Н. В., Платонов, В. А. Куличихин, В. Г., *Хим. Волокна*, 1979, 71.
- [4] Arpin, M., Strazielle, C. and Skoulios, A., *J. Physique*, 38, 307 (1977).
- [5] Onogi, Y., White, J. L. and Fellers, J. F., *J. Polym. Sci., -Phys.*, 18, 663 (1980).
- [6] Yuji Fujita, Ken Ichi Ito, et al., "Reports on Progress in Polymer Physics in Japan", 22 647 (1979).
- [7] 陈寿羲、龙程奋, 高分子通讯, 1979(4), 240.
- [8] Chen Shouxi, Long Chengfen and Cai Liying, "Proceedings of China-U. S. Bilateral symposium on Polymer Chemistry and Physics", Science Press, Beijing, 1981, p. 312.

SPHERULITE GROWTH MECHANISM OF POLY-p-BENZAMIDE FROM NEMATIC LIQUID CRYSTALLINE PHASE

Chen Shouxi, Long Chengfen and Jin Yongze

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

Cai Liying

(Department of Chemical Engineering, Qing Hua University)

ABSTRACT

Morphology and growth mechanism of spherulite crystallized from nematic mesophase of poly-p-benzamide in 100% H_2SO_4 have been studied by hot-stage polarizing microscopy and transmission electron microscopy. It is shown that nematic mesophase of PBA possesses a supercooled state. The degree of supercooling reached 30—40°C whereby spherulites were formed. It was found that there are three types of PBA spherulites formed from a 20 wt% solution. The orientational arrangements of domains which play the role of fundamental structural units of PBA spherulite are different when spherulites are formed from various supercooled states of the nematic mesophase. The morphology of PBA spherulites has been found to be dependent on the degree of supercooling only, being independent of the concentration of the solution. Various growth mechanisms of PBA spherulites have been discussed.