

聚对苯二甲酰对苯二胺取向态 结晶的超分子结构*

陈寿羲 龙程奋

(中国科学院化学研究所)

摘 要

本文以光学显微镜和扫描电子显微镜法研究了聚对苯二甲酰对苯二胺的100%硫酸溶液剪切取向凝固结晶所形成的超分子结构。发现各向异性态溶液中取向了的微区结构在不同松弛阶段凝固结晶时可以形成球晶、串晶和草席晶等结晶形态的微区结构的聚集体。

高聚物取向态结晶过程及结晶形态的研究,十多年来一直是一个重要的课题。由于它与高分子材料加工成型过程中结构的形成密切相关,因而受到了人们的重视。但总的来说,大多数是研究柔性链高聚物稀溶液在搅拌下结晶^[1,2]和熔融体在流动状态下结晶^[3,4]的形态结构,而对刚性链高聚物研究还较少。Платонов等^[5]在研究聚对苯二甲酰胺/DMAC-LiCl液晶剪切成膜时观察到取向的微区结构。在聚对苯二甲酰对苯二胺/浓硫酸体系中,当溶液浓度大于临界值时呈现液晶态^[6,7],即形成了许多有序的微区结构。这些有序微区结构在外力作用下产生取向,由于微区结构单元较大,松弛时间较长,足以观察其取向状态下的结晶过程,因此它是研究高聚物在不同取向状态下的结晶过程和形态结构的合适对象。

本文是在研究了聚对苯二甲酰对苯二胺(下简称PPTA)/浓硫酸体系溶液的流动特性和中介相转变的基础上,继续研究该体系各向异性溶液经剪切取向后在不同松弛阶段的凝固结晶过程及其所形成的超分子结构。

实 验 部 份

将充分干燥的分子量为33,200的PPTA聚合体溶于99.73—100% H₂SO₄中,配成重量百分浓度为1—20%的溶液。浓度小于7%时为各向同性溶液,浓度大于7%为各向异性溶液。将不同浓度的溶液涂于二片干净的载玻片之间,厚度约为10μ,用力剪切拉开,将其中一片迅速投入不同性质的凝固剂中凝固成膜,另一片置于空气中缓慢吸湿凝固即可得到具有不同超分子结构的薄膜。

所用的凝固剂有乙醇、甲醇、丙酮、正庚烷、十氢萘等有机溶剂,以及水和不同浓度

* 1978年10月25日收到。

的硫酸溶液。所得到的薄膜试样可以直接在偏光显微镜下观察或蒸发一层导电金属膜在 JSM-U3 型扫描电子显微镜下观察其超分子结构并拍照记录。

结 果 与 讨 论

1. 球晶结构

所有浓度的 PPTA/浓硫酸的各向同性溶液(包括各向异性溶液加热转变为各向同性溶液)经剪切取向后放在空气中缓慢凝固结晶或在无水乙醇等有机溶剂中凝固结晶时,均得到微晶状结构的薄膜。如用乙醇和水的混合溶剂做为凝固剂时,迅速将剪切取向的试样投入其中,所得薄膜具有较小的球晶结构,并且球晶的尺寸随水份含量增加逐渐增大,而在水中迅速凝固结晶时则形成较大的球晶结构。如果将剪切后的试样迅速投入正庚烷中,并不凝固成膜,经 10 分钟后取向的分子链完全解取向,再将它从正庚烷中取出并迅速投入水中,亦得到球晶结构的薄膜。这就是说,取向态和非取向态的各向同性溶液在水中迅速凝固结晶都可以获得球晶结构。这些球晶在偏光显微镜正交偏振片下呈现出黑十字叉消光图(如图 1 所示),球晶尺寸可达几十微米左右,用一级红玻片检定为负光性球晶。球晶突出于薄膜表面成立体结构。图 2 是图 1 中球晶的表面结构的反射光照明的显微镜照相,可以清楚地看到一个圆球状结晶。图 3 为这些球晶表面结构的扫描电子显微镜照相,从图中看到这些球晶的中心有一个呈辐射状生长的核。从形态结构来看,它与普通柔性链高聚物的球晶结构并不相同。

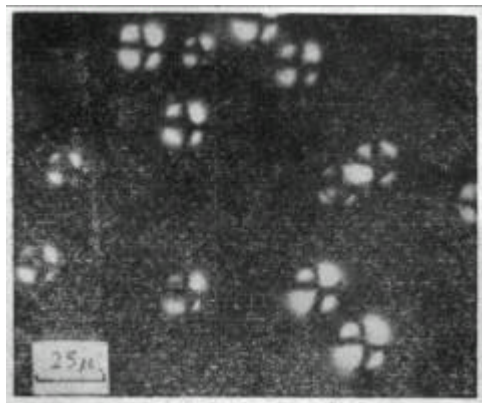


图 1 PPTA 各向同性溶液在水中快速凝固结晶形成的球晶(正交偏振片下)

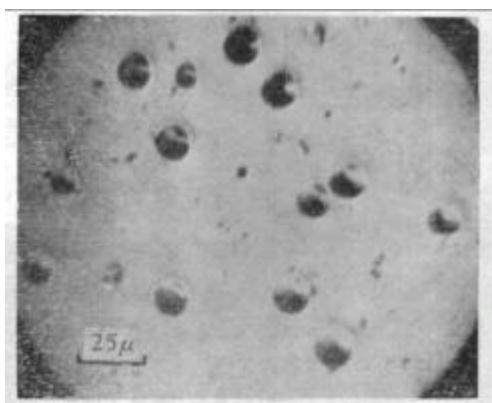


图 2 图 1 的球晶的反射光照明的照相

PPTA/浓硫酸的各向异性溶液经剪切后置于干燥空气中使其以极缓慢的速度凝固结晶时则得到更大的球晶结构(如图 4 所示),其大小可达 0.1 毫米。这种球晶结构与从各向同性溶液得到的球晶不同,它在偏光显微镜正交偏振片下没有黑十字叉消光图。但有意思的是每个球晶中都明显地看到在互相垂直的二个方向上具有不同的结构,例如在垂直于应力方向上具有周期性的层状结构,也就是说,它是由有序的微区结构单元按结晶生长的规律聚积在一起而成的。更详细的结构有待进一步探讨。

2. 串晶结构

所有浓度的各向异性溶液,经剪切后置于空气中缓慢凝固结晶时,可以得到单个分离



图 3 图 1 球晶的扫描电子显微镜照相



图 4 PPTA 各向异性溶液凝固结晶形成的球晶结构的偏光显微镜照相

的橄榄形的结晶和成串的结晶形态结构(图 5 所示),但从各向同性溶液(或各向异性溶液加热转变为各向同性溶液)剪切后在空气中缓慢凝固则观察不到橄榄形状和成串的结晶结构。因此可以认为这些结晶的产生是与各向异性溶液中所形成的有序微区结构有关,即这些有序微区结构在应力作用下产生取向后在松弛过程中凝固结晶聚集形成的。在切应力方向上,由于生成行核结构,晶核密度较大,因此在切应力方向上的生长受到阻碍,只

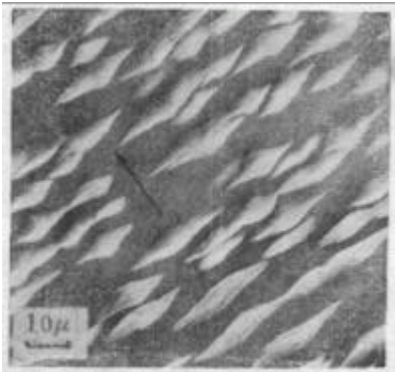


图 5 PPTA 各向异性溶液凝固结晶形成的橄榄形结晶的扫描电子显微镜照相

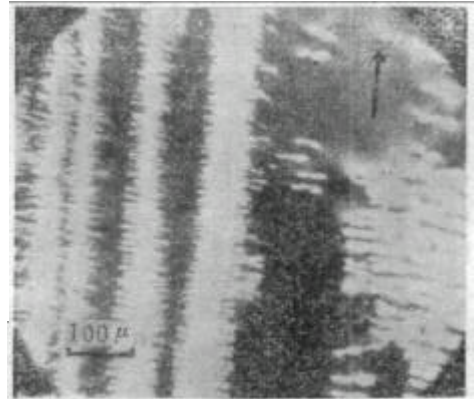


图 6 PPTA 各向异性溶液凝固结晶形成的串晶结构的偏光显微镜照相

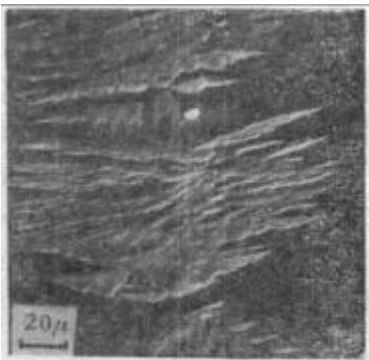


图 7 图 6 串晶结构的扫描电子显微镜照相

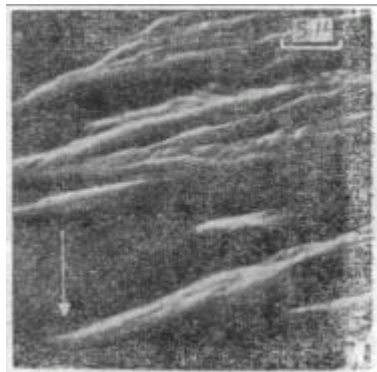


图 8 图 7 串晶结构的局部放大的照相

能朝垂直于应力方向扩展而成串晶形态结构(如图 6 所示)。从照片的形态看,它很类似于普通柔性链高聚物稀溶液在搅拌下或熔融体在高剪切应力下结晶所得到的串晶结构^[1],或者说更接近于熔体在应力下结晶的串晶结构,但这种串晶的中心似乎没有纤维状的串贯穿其中心。图 7、8 是图 6 所示的串晶结构的扫描电子显微镜照片。从中我们可以清楚地看到具有周期性的晶带,这些晶带结构就是有序微区结构的取向排列,说明以上所观察到的橄榄形状结晶和串晶结构是由这些有序的微区结构在凝固结晶时聚集而成的。

3. 草席晶

所有浓度的各向异性溶液经剪切后在水中快速凝固结晶时都可以得到草席晶结构(图 9)。从形态上看,PPTA 草席晶与从聚对苯二甲酰胺(PBA)液晶溶液剪切凝固形成的薄膜中所观察到的取向微区结构相类似^[5]。图 10 为图 9 所示的草席晶结构的扫描电

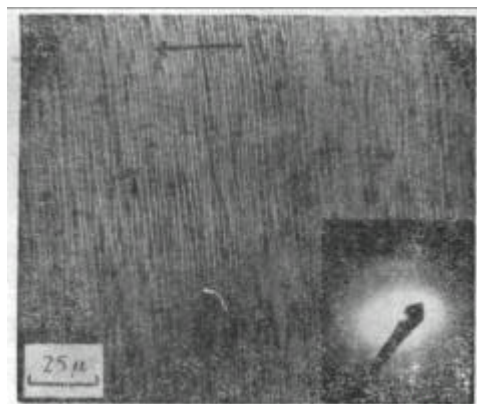


图 9 PPTA 各向异性溶液凝固结晶形成的草席晶结构的偏光显微镜照相和电子衍射图

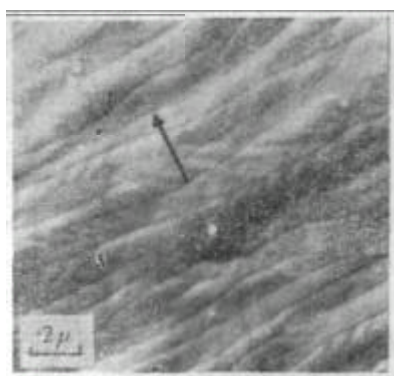


图 10 图 9 草席晶的扫描电子显微镜照相

子显微镜照相。从图中我们可以清楚地看到每条晶带都是由许多较小的结构单元组成,而且这些结构单元通常呈橄榄形状,与图 5 中所观察到的单个的橄榄形状结构相同。所以可以认为这些结构单元就是各向异性溶液中有序微区结构在切应力作用下取向排列形成的结晶聚集体(如图 11 所示)。

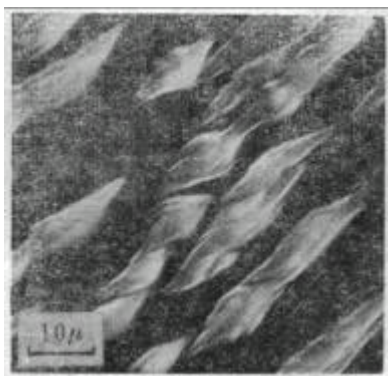


图 11 PPTA 各向异性溶液凝固结晶形成的中间状态结构的扫描电镜照相

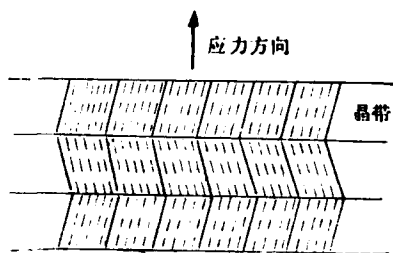


图 12 草席晶结构中区域结构排列模型 其中虚线表示分子链排列方向

从图 9 中草席晶薄膜的电子衍射图可以看出, 这种草席晶结构的薄膜中分子链具有较高的取向度, 同时也可以判明其分子链总的取向方向与切应力方向是相互平行的。但在偏光显微镜的正交偏振片下观察时, 可以看到相邻的两条明暗晶带的消光程度有很明显的差别, 旋转样品台时, 相邻两条晶带的明暗程度可以交替变化, 表明相邻的两条晶带中分子链排列方向稍有不同。同时, 在图 10 中, 我们还可以看到在相邻的两条晶带中橄榄形状的结构单元以晶带界面为轴互相成近似对称排列, 而且在这两条晶带中分子链取向排列的方向都偏离切应力方向成一较小的夹角, 从而使这两条晶带中分子链的方向交成大于 90° 的夹角。切应力越大, 相邻的两条晶带中分子链之间的交角越大, 因而分子链总的取向度越高。这种结构可以用图 12 所示的模型来描述。正是由于晶带中分子链偏离切应力方向成一定的角度, 所以在正交偏振光下可以观察到具有明暗程度不同的晶带, 即当某一条晶带与起偏振方向或检偏振方向成 45° 角时为最亮, 而相邻的另一条晶带则处于与偏振片成大于 135° 和 270° 角的方向上, 所以较暗。用光学投影显微镜测定每条晶带的平均宽度为 $6000 \text{ \AA}$ 左右, PPTA 的分子链比较刚硬, 在晶体中应为伸直链构象。我们所用试样的分子量为 33,200, 每条分子链伸直的长度应为 $1400 \text{ \AA}$, 因此在每条晶带的宽度方向上应排列 4—5 条分子链。晶带中分子链偏离纤维轴方向的角度大小与所施加的切应力大小和凝固结晶速度有关, 切应力越大和凝固速度越快时, 偏离纤维轴的角度越小, 即分子链取向程度越高。Dobb^[8,9]的工作证实了在 Kevlar 纤维中也具有类似的周期性晶带结构, 其相邻的晶带中分子链的排列方向, 经电子衍射数据证明为偏离纤维轴方向 $\pm 6^\circ$ 左右。

从以上结果可以看出, PPTA/浓硫酸体系的各向异性溶液经剪切后在不同的松弛阶段凝固结晶成膜时可以形成球晶、串晶和草席晶结构, 从这些不同形态的结构中, 我们可以找到它们之间的共同点, 即它们都存在有周期性的晶带结构, 这说明组成这些不同形态的结构单元是各向异性溶液中所形成的有序微区结构。在静态下, 用偏光显微镜观察可以看到各向异性溶液中存在的有序微区结构是无规取向的, 当溶液被施加切应力时这些有序区域结构朝垂直于切应力方向排列取向形成草席状取向的微区结构, 当应力去掉后草

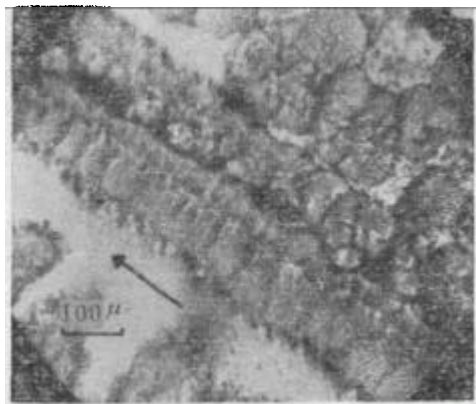


图 13 PPTA 各向异性溶液凝固结晶形成的球晶串结构的偏光显微镜照相

席晶结构又松弛成无规取向的微区结构。由于有序微区结构是由许多分子链排列组成的结构单元, 它的松弛时间较长(一般为几分钟), 所以在水中凝固时凝固结晶速度要比松弛时间快, 因而取向的微区结构还来不及松弛就被凝固结晶固定下来, 而得到具有高度取向晶带结构的草席晶。

当取向的各向异性溶液置于空气中吸湿凝固结晶时, 由于凝固速度较为缓慢; 取向的有序微区结构产生松弛而部分解取向, 凝固结晶时首先在应力方向上形成线核, 因成核密度较大, 所以结晶只能朝垂直于应力方向扩展, 而形成

串晶结构。如凝固速度更慢, 由于松弛而解取向的微区结构更多, 在应力方向上形成线核

的密度更小,因而形成的结晶形态更接近于球晶结构,即为球晶的串(图 13 所示),甚至得到完整的球晶结构(如图 4 所示)。总之 PPTA/浓硫酸体系的各向异性溶液的微区结构经剪切取向后,在不同的松弛阶段凝固结晶时可以形成不同核密度的行核结构^[10]而生成草席晶、串晶以至完整的球晶等不同的形态结构。

致谢: 本工作所用样品由我所 4 室提供,清华大学工化系电镜室同志协助拍摄电镜照片,并承蒙钱元元教授热心指导,特表谢忱。

参 考 文 献

- [1] Pennings, A. J. and Kiel, A. M., *Kolloid-Z. Z. Polymer*, **205**, 160 (1965).
- [2] Pennings, A. J., Van der Mark, J. M. A. A. and Kiel, A. M., *Kolloid-Z. Z. Polymer*, **237**, 336 (1970).
- [3] Keller, A. and MaChin, M. J., *J. Macromol. Sci. B1*, 41 (1967).
- [4] Hill, M. J. and Keller, A., *ibid*, **B3**, 41 (1969).
- [5] Платонов, В. А., Ханчич, О. А., Белоусова, Т. А., и др. *Высокомолекулярное Соединение*, **17** Б, 726 (1975).
- [6] Васильева, Н. В., Платонов, О. А. и Куличихин, В. Г., *Хим. Волокна*, **1975** (5), 71.
- [7] 陈寿羲、龙程奋、胡世如、徐慧, *高分子通讯*, **1979**(1), 1.
- [8] Dobb, M. G., Hindleah, A. M., et al., *Nature*, **253**, 189 (1975).
- [9] Dobb, M. G., Johnson, D. J., et al., *J. Polymer Sci.*, **B15**, 2201 (1977).
- [10] Keller, A., *Pure and Appl. Chem.*, **39**, 195 (1975).

SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF POLY-P-PHENYLENE TEREPHTHALAMIDE FILMS

Chen Shou-xi and Long Cheng-fen

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The supermolecular structure of poly-p-phenylene terephthalamide (PPTA) films has been studied by optical and scanning electron microscopy. The samples were prepared by coagulating crystallization from anisotropic solution of PPTA in 100% H₂SO₄ which were sheared and then relaxed for different time. Three kinds of morphological structures, spherulitic, shish-kebab and mat like domain aggregates were observed from sheared anisotropic solutions.